

新解説

グルテンフリー食品への米の利用 (2)

瀬口 正晴 (SEGUCHI Masaharu)^{1, 2}

竹内 美貴 (TAKEUCHI Miki)³ 中村 智英子 (NAKAMURA Chieko)³

Key Words : グルテンフリー 米

本論文「新解説 グルテンフリー食品への米の利用 (2)」は “Gluten-Free Cereal Products and Beverages” (Edited by E. K. Arendt and F. D. Bello) 2008 by Academic Press (ELSEVIER) の第4章 Rice by Crisina M. Rosell and Cristina Marco の一部を翻訳紹介するものである。

米ベースにしたグルテンフリー穀物製品の製造と特徴

米は主に精米として消費されるが、繊維とミネラルは製粉加工処理過程の間に失われる。食品成分として、米は最終製品にクリーム性、カリカリ性、および堅さを与える。テーブルライスとして一般に用いられるものに続いて、ベーカリー製品同様、米はビール製造、ベビーフード、朝食用セリアル、スナック、菓子、デザート製造に用いられている。食品加工における米利用の増加は、伝統食品への興味の増加とともにより健康的、より便利製品として消費者の要求による結果でもある。さらに、米ベースの製品は、アレルギー問題を持つ消費者への解決にもなる。さらに、穀、外皮、ふすまはエネルギー源、ポリマー成分のフィラー (つなぎ) 材、さらに、栄養補助食品と濃縮タンパク質材の原料となる。

乾燥した米朝食用セリアルには米フレーク、オーブンで炊いたご飯、ポン菓子あるいはエクストールドパフ米、シュレッドライスセリアル、マルチグレインセリアルを含む。これらの製品は砂糖、塩、フレーバーと十分な水で加圧調理される。米フレークは、小麦やコーンフレーク同様のやり方で作る：米は調理し、栄養成分 (脱脂ミルク) でコートし、続いて一部乾燥し、加熱、フレークロールを通し、オーブンでローストする (Wolkinson and Champagne,

2004)。

米スナックはグラノラ、ブレックファスト、エネルギーバーに入る (Juliano and Hieks, 1996)。また、いくつかのスナックは機能性食品 (例えばコレステロールレベルを低下できる) として作られている。

これら多くの製品は子供、女性用、その他、特別なグループ用に作られている。米粉は主に多くのアジアのスナックに用いられ、それはこれらの国々で最も栽培されている穀物のためである。米ヌードルは押出成形で加工され、米粉は高アミロース含量のものが一般に用いられる。この加工は一部ドウの料理、捏ね、起泡、最後に調理、乾燥のステップからなる。米ヌードルは主食、スープ、スナックに使われる。製品加工によると、ケーキはペーストリー、未膨化、乾燥あるいは発酵ケーキに分けられる (Rosell and Gomez, 2006)。最後にクラッカーは非もち米 (せんべいなど)、または、もち米 (あられなど) を用いてつくられる。米粉は大変広く幼児用食品仕込みの生産に用いられるが、それは消化性と低アレルギーの性質のためである。一部、酸あるいは酵素 (デンプン分解酵素を用いて) で加水分解した米粉は、遊離糖の濃度増加のために用いられ、甘味、粘着性に貢献する (Cantoni, 1967)。

米粉は小麦の代わりにベーキング利用として増え

¹ 神戸女子大学, ² 日本穀物科学研究会前会長, ³ 神戸女子短期大学

ており、それは小麦不耐性の人々あるいはセリアック病を持つ人々に対して製品を調製するためである。米粉は、グルテンフリー製品の調製に最も適している穀物粒粉であるのは、柔らかい味、白色、消化性、低アレルゲンの性質のためである (Neumann and Bruemmer, 1997)。さらには、低タンパク質含量、低Na含量、低レベルのプロラミンと消化しやすい炭水化物の存在がアレルギーで苦しむ患者にとって米をベストの穀物にした。しかしながら多くの米粉の長所にも関わらず、米タンパク質は食品加工上相対的に貧弱な機能性しかない。疎水的な性質のために米タンパク質は不溶性で、イースト膨化パンのような発酵時生成のCO₂を保持するのに必要な粘弾性ドウ形成ができない。米粉中の低プロラミン含量は、米粉を水で練った際のタンパク質ネットワーク形成を欠く。その結果、炭酸ガスが発酵中に発生してもそれを保持できず、その結果、低比容積で非常にコンパクトなクラムを持つものとなり (Plate4.1)、普通的小麦パンのようなソフトでオープンな構造とは違うものになる (He and Hosney,1991)。

パンの品質を改良するため、構造材料、例えばキサントガム、CMC (カルボキシメチルセルロース) といったものがグルテンフリーパンの仕込みに加えられた (Kulp *et al.*, 1974)。また最近では、ペクチン、CMC、アガロース、キサントンのほか大麦β-グルカンが米粉、コーンデンプン、Na-カゼイネートがグルテンフリー仕込みに用いられた (Lazaridou *et al.*, 2007)。キサントガムを除くと、これらのヒドロコロイドの存在はパンにより高い容積を与えることがわかる。最終的には、2%CMC添加がパンに最大の官能テスト結果を与えた。セルロース誘導体の中で、HPMC (ヒドロキシプロピルメチルセルロース) が米パン仕込み中で、ガス保持能とクラム構造材としての性質に良いとされグルテン代替に用いられた (Nishita *et al.*, 1976; Ylimaki *et al.*, 1988; Gujral *et al.*, 2003a)。HPMC添加で、米ドウの粘弾性、レオロジーの性質が小麦ドウのそれらにしっかり類似した物となった (Plate4.2) (Sivaramakrishnan *et al.*, 2004)。4% HPMC (米ベース) の存在は、パン容積とパン構造に顕著な増加を導いた (Plate4.3)。他のガム、例えばローストビンガム、グアガム、カラギーナン、キサントガム、アガー等は、米パ

ンでグルテン代替としてテストされた (Kang *et al.*, 1997; Cato *et al.*, 2004; Lazaridou *et al.*, 2007)。一般に米パンの容積はキサントン以外のヒドロコロイド添加で増加する；しかしながらパン容積で1%から2%にヒドロコロイドレベルが増加するとパン容積はペクチン以外は低下する。クラム気孔率 (porosity) の高い値は1%のCMCおよびβ-グルカンあるいは2%ペクチン添加で得られ、一方、高クラム弾力性はCMCあるいはペクチン添加で生じた。

ヒドロコロイド添加は、米パンの生産に効果的で、パン比容積は小麦パンに比較できるほどのものであるが、官能的外観とクラム食感はまだ低い。ク



Plate 4.1 無添加米粉パン (CONTROL)



Plate 4.2 4% HPMC 添加米粉パン

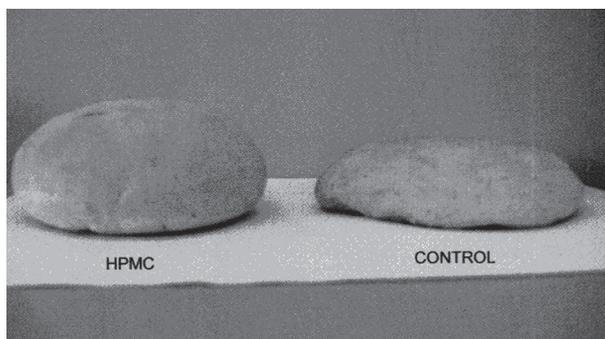


Plate 4.3 無添加米粉パン (CONTROL) と4% (粉ベース) ヒドロキシプロピルメチルセルロース添加パン (HPMC)

ラム食感の改良は最近植物種子のオイル添加でできるようになった (Gujral *et al.*, 2003a)。小麦粉に比べ、米粉はドウコンデショナー、あるいは酵素の存在には対応しない (Nishta *et al.*, 1976) が、おそらく米タンパク質の疎水性の性質のためであろう。しかしながら最近の研究から、米ベースの製品の製造にある酵素の有用性が示された。例えば、CGTase (サイクロデキストリン グルコシル トランフェゼラーゼ) の添加は、米パン用に用いると非常にソフトなクラムを持つパンにする (Gujral *et al.*, 2003a, 2003b)。この酵素は α -アミラーゼの様に働き、加水分解されたものがサイクロデキストリンを作り、いろいろな固形、液状、ガス状の物質と複合体を作る事ができる。米パンでの CGTase 改良効果は、脂質とタンパク質間のサイクロデキストリンによる複合体形成によるためである。CGTase の添加は米パンの貯蔵寿命を伸ばすのに有効で、加水分解およびそれに伴うサイクルを通じて抗老化材のような働きがある (Gujral *et al.*, 2003b)。他の酵素で抗老化活性のあるものは α -アミラーゼである。これはエンド酵素であり、多糖類中でランダムに α -1,4 グルコシド結合を切り、その結果、短い鎖を作りイーストが発酵できる。 α -アミラーゼによる中間熱安定性は、グルテンフリーパンの貯蔵寿命を改良する事ができ、パンのクラムソフト化と弾性を増加する (Novozymes, 2004)。ラッカーゼ (p-diphenol oxygen oxidoreductase) は酸化酵素で、フェルラ酸エステルの 2 量化によってフェルラ化アラビノキシランの酸化的ゲル化を触媒するものである (Figuroa-Espinoza *et al.*, 1998; Labat *et al.*, 2001)。小レベルのラッカーゼ添加 (1.5U/g flour) は米パン比容積を改良するが、酵素レベルを上げると特にクラムの堅さに関して悪い効果となる (Gujral and Rosell, 未発表結果)。

他の酵素で米パン仕込みに良好な可能性を持つものは、グルコースオキシダーゼとトランスグルタミナーゼである (Gujral and Rosell, 2004a, 2004b)。これらの酵素は、米タンパク質の分子間、分子内架橋を触媒しタンパク質ネットワークの形成を促進するものである。しかしながら米タンパク質の酵素処理によって触媒されるタンパク質ネットワークは、完全にグルテンの機能をカバーするものではなく、ハイドロコロイドの減った分はまだ必要である (Gujral and Rosell, 2004a, 2004b)。トランスグルタミナーゼ

の応用を考えたとき、外部からのタンパク質源添加はリジン残基量が増加するためであり、それは架橋反応のための限界要因になる (Moore *et al.*, 2006)。外因性タンパク質源、例えば大豆粉、脱脂ミルク粉、あるいは卵粉のようなもの (合成粉ベースの 12.5%) が、トランスグルタミナーゼのレベルを上げた存在下でグルテンフリーパン仕込み (米粉、ポテトデンプン、コーン粉、キサントガムを含む) に対し添加された。パンクラムの共焦点レーザー操作電頭は、乳タンパク質の架橋をはっきり示し、そのときはトランスグルタミナーゼの高い量 (10U/g タンパク質) が必要であったが、多分それはミルクタンパク質の極性、および無極性表面間の熱学的非互換性のためであろう (Moore *et al.*, 2006)。米粉タンパク質と異なったタンパク質分離物 (豆、大豆、卵アルブミン、ホエータンパク質) 間のトランスグルタミナーゼ触媒による架橋反応の適合性は、小さな変化が米ドウ性質の研究で評価された (Marco and Rosell, 2007)。振動試験で記録された弾性係数は、顕著にタンパク質分離物とトランスグルタミナーゼ両方で影響された。効果の程度はタンパク質源によった；豆と大豆タンパク質は弾性係数を増加し、一方で卵アルブミンとホエータンパク質はそれを低下した。

大豆タンパク質存在下では、異なった電気泳動的技術を用いて、架橋のより深い評価をすると、これらの相互作用に入り込む主なタンパク質区分は米粉のグルテリン同様、大豆の β -コングリシニンとグリシニンであるが、アルブミンとグロブリンも架橋はする (Marcio, Perez, Leon, Rosell, 未発表データ)。米、大豆タンパク質の間の相互作用は、トランスグルタミナーゼ触媒された新分子間共有結合形成で強化され、さらには、タンパク質間の間接のジスルフィド結合の形成によっても強化される。豆タンパク質に関しては、相互作用に取り込まれる主タンパク質区分は分離豆タンパク質と米粉からのアルブミンとグロブリンであるが、グルテリンも架橋した (Marco *et al.*, 2007)。結論として、異なったタンパク質源で薦められる研究は、ネットワーク形成酵素とのコンビネーションで、グルテンフリー製品の構造を強める大きな可能性となる。最近、米粉の化学修飾により生産された米パンが小麦パンと類似のテクスチャを持つようになった (Nabeshima

and El-Dash, 2004)。

あるパンの特異性がグルテン不耐性の人々に朗報となるようなグルテンフリー製品を得るために適用された。これはチャパティの場合で、膨化しないインドの全粒小麦で作るパンである。各種ハイドロコロイド (HPMC, グアガム, キサンタン, あるいはローストビンガム) と α -アミラーゼを米粉チャパティの仕込みで用いられ、貯蔵中に伸展性を保持する事でテクスチャーの改良をした (Gujral *et al.*, 2004c)。さらに、ハイドロコロイドと α -アミラーゼはアミロペクチンの老化を遅らせ、より長い期間のチャパティの新鮮さを保った。

グルテンフリーパン生産への異なったアプローチとして、米粉を他の粉や異なったデンプンとブレンドして行う (Gallagher *et al.*, 2004)。コーンデンプン、玄米、大豆とソバ粉を含む複合した仕込みが提案された (Moore *et al.*, 2004)。これらの仕込みを用いたパンは貯蔵2日後もろくなかったが、この効果は乳製品例えば脱脂ミルクのようなものを仕込み中に入れると低下した。さらに、米粉 (45%)、コーン (35%)、キャッサバデンプン (2%) のコンビネーションで均一で良好なグルテンフリーパンができ、十分均一なセルがクラム全体に行き渡り、好ましい香りと見た目も同様にできた (Lopez *et al.*, 2004)。グルテンフリーパンの良品質のものが、少量の米粉 (約 17.2%)、コーンデンプン (74.2%)、キャッサバデンプン (8.6%) を用いても得られた (Sanchez *et al.*, 2002)。最後に、ソバ粉、米粉のブレンドと水素添加した植物油脂とで良好な官能属性を持つグルテンフリーパンが得られた (Moreira *et al.*, 2004)。

今後の傾向

米は文明国でとられる全エネルギーの僅か 4% のみではあるが、発展途上国では重要なエネルギー源としてとられる全エネルギーの 26% である。また、発展途上国では毎日の摂取タンパク質の 20% を米からとるが、その不完全なアミノ酸プロファイルと微量栄養素 (特に製粉した米) の制限レベルのために、米だけを主食とすることは栄養失調の原因となる。セリアック病を持つ患者は既に栄養失調であり、免疫学的反応は、グルテンの取り込みによって引き起こされるが、小腸の絨毛膜にダメージを与え、栄養価の吸収能を低下させる。さらに、殆どの

グルテンフリー製品は微量栄養素が低く、それは欠乏症の危険を増加する。米に基づいてグルテンフリー製品の栄養的品質を改良するためには、他のタンパク質源を加える必要がある。乳製品、大豆タンパク質は最も有用である。豆類タンパク質は穀物ベース食品への良い供給源であり、豆類および穀物タンパク質の両方は不可欠アミノ酸を補完する。最近では粒に不可欠アミノ酸と金属を加えるために、米強化の異なった技術が進んでいる (Nunes *et al.*, 1991; Hoffpauer and Wright, 1994; Rosell, 2004)。それとは別に特別な金属は製造工程で製品に加える事ができる。例えば、Kishini *et al.*, (2007) は鉄強化 (ピロリン酸第 2 鉄) したグルテンフリーパンを作ると、官能試験と栄養的特徴が良好のものとなった。しかし、これらの成分は製品の官能品質に影響するであろう。特に添加した成分の形と量には関心を持たねばならない。

玄米は栄養価値はあるが、米は主に米飯 (精米) として消費される。玄米は外皮を除いて得られ、茶色はふすま層の存在により、金属、ミネラルが豊富である。玄米は普通の精米粒よりも栄養物質 (例えば食物繊維、フィチン酸、ビタミン E, B, γ -アミノブチル酸 (GABA)) をより多く含む。これら全ての成分はふすま層と胚芽に存在するが、搗精あるいは製粉の間に落とされる (Champagne *et al.*, 1991, 2004; Champagne and Grimm, 1995)。栄養的価値がその残渣に結び着いているのだが、玄米が適当な卓上米に適しているとは思われないのは、加圧米調理器で調理せねばならぬことやその茶色の見た目、堅いテクスチャーのためである。さらに、皮が米から除去されると、ふすま層は悪臭を放ちはじめ、玄米の苦い味に貢献する。これが主に玄米の発酵目的に用いられる理由か、あるいは食品加工の材料に用いられる理由である。

粒の発芽の利用は数十年前にスタートし、主に小麦、大豆に応用された (Finney, 1978; Thachuk, 1979)。発芽した玄米は次の研究へと進み、米から新しい価値のある製品が開発された。1994 年 Saikusa *et al.*, は、玄米を水に 40°C で 8-24 時間浸けると GABA レベルが顕著に増加することを見出した。食事からの GABA の取り込みの増加が、低血圧、睡眠促進、更年期または老年期に関連する自立神経障害改良、さらに、肝臓障害を抑制することも判った (Okada

et al., 2000; Tadashi *et al.*, 2000; Jeon *et al.*, 2003)。日本では発芽玄米が1995年マーケットに現れた。それ以来、日本では人気が増し、その生産に関係する多くの産業が日本に現れた。この10年間、発酵玄米に関わる49種の特許が現れた。未発芽玄米を得るための基本的な方法は、良好な玄米の選択であり、30–40°Cで約20時間水に浸けるといものである。この製品は料理前僅かに洗浄し、乾燥と湿ったもの（例えば各々15あるいは30%水分含量）両方がマーケットに出た。発芽プロセスの間、糖化で内胚乳を柔らかくし、休眠中の酵素が活性化し、分解物成分量の増加を導く（Manna *et al.*, 1995）。さら

に、金属含量が変化し、GABA、遊離アミノ酸、食物繊維、イノシトール、フェノール酸、フィチン酸、トコリエノール、Mg, K, Zn, γ -オリザノール、プロリルエンドペプチダーゼ阻害剤の増加に至った（Kayahara and Tsukahara, 2000; Ohisa *et al.*, 2003; Ohtsubo *et al.*, 2005）。発芽した玄米は、普通の米料理器で調理され、簡単に噛み砕かれるような柔らかい製品になる。さらに、いろいろな食品の製品中の原材料として用いられ、発芽玄米ボール、スープ、パン、ドーナツ、クッキー、米バーガーに用いられる（Ito and Ishikawa, 2004）。

References

- Cantoni, G., inventor and assignee Nov 22. Foodstuffs derived from rice. GB patent 1,092,245. 1967.
- Cato, L., Gan, J. J., Rafael, L. G. B., and Small, D. M.: *Food Aust.* **56**: 75-78. 2004.
- Figueroa-Espinoza, M. C., Morel, M. H., and Rouau, X.: *J. Agric. Food Chem.* **46**, 2583-2589. 1998.
- Finney, P. L.: *Adv. Exp. Med. Biol.* **105. Nutr. Improv. Food Feed Proteins**, 681-701. 1978.
- Gallagher, E., Gormley, T. R., and Arendt, E. K.: *Trends Food Sci. Technol.* **15**: 143-152. 2004.
- Gujral, H. S. and Rosell, C. M.: *Food Res. Int.* **37**: 75-81. 2004a.
- Gujral, H. S. and Rosell, C. M.: *J. Cereal Sci.* **39**: 225-230. 2004b.
- Gujral, H. S., Haros, M., and Rosell, C. M.: *Cereal Chem.* **80**: 750-754. 2003b.
- Gujral, H. S., Haros, M., and Rosell, C. M.: *J. Food Eng.* **65**: 89-94. 2004c.
- He, H. and Hoseney, R. C.: *Cereal Chem.*, **68**: 334-336. 1991.
- Hoffpaucer, D. W. and Wright III, S. L.: *Rice Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, pp. 195-204. 1994.
- Infocomm. Rice information (<http://rO.unctad.org/infocomm/>). 2007.
- Ito, S. and Ishikawa, Y.: *FAO Rice Conference 04/CRS.7*. 2004. <http://www.hatsuga.com/DOMER/english/en/GBRRB.html>.
- Jeon, T. I., Hwang, S. G., Lim, B. O., and Park, D. K.: *Biotechnol. Lett.* **25**: 2093-2096. 2003.
- Juliano, B. O. and Hicks, P. A.: *Food Rev. Int.* **12**: 71-103. 1996.
- Kang, M. Y., Choi, Y. H., and Choi, H. C.: *Korean J. Food Sci. and Technol.* **29**: 700-724. 1997.
- Kayahara, H. and Tsukahara, K.: 2000 *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies in Hawaii*. 2000.
- Kiskini, A., Argiri, K., Kalogeropoulos, M. *et al.*: *Food Chem.* **102**: 309-316. 2007.
- Kulp, K., Hepburn, F. N., and Lehmann, T. A.: *Bakers Digest* **48**: 34-37, 58. 1974.
- Labat, E., Morel, M. H., and Rouau, X.: *Food Hydrocolloids* **15**: 47-52. 2001.
- Lazaridou, A., Duta, D., Papageorgiou, M., Belc, N., and Biliaderis, C. G.: *J. Food Eng.* **79**: 1033-1047. 2007.
- Lopez, A. C. B., Pereira, A. J. G., and Junqueira, R. G.: *Brazilian Arch. Biol. Technol.* **47**: 63-70. 2004.
- Manna, K. M., Naing, K. M., and Pe, H.: *Food Nutr. Bull.* **16**: 1-4. 1995.
- Marco, C. and Rosell, C. M.: *J. Food Eng.* DOI:10.1016/j.jfoodeng. 2007.05.003. 2007.
- Marco, C., Pérez, G., Ribotta, P., and Rosell, C. M.: *J. sci. Food Agric.* 2007.
- Moore, M. M., Schober, T. J., Dockery, P., and Arendt, E. K.: *Cereal Chem.* **81**: 567-575. 2004.
- Moore, M. M., Heinbockel, M., Dockery, P., Ulmer, H. M., and Arendt, E. K.: *Cereal Chem.* **83**: 28-36. 2006.
- Moreira, R., Severo-Da-Rosa, C., and Miranda, M. Z.: *Alimentaria* **354**: 91-94. 2004.
- Nabeshima, E. H. and EI-Dash, A. A.: *Bol. Centr. Pesquisa Process. Aliment.* **22**: 107-120. 2004.
- Neumann, H. and Bruemmer, J. M.: *Getreide Mehl Brot* **51**: 50-55. 1997.
- Nishita, K. D., Roberts, R. L., and Bean, M. M.: *Cereal Chem.* **53**: 626-635. 1976.
- Novozymes: *Cereal Food* 2004-43278-01. 2004.
- Nunes, G. S., Gomes, J. C., Cruz, R., and Jordao, C. P.: *Arch. Biol. Technol.* **34**: 571-582. 1991.
- Ohisa, N., Ohno, T., and Mori, K.: *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol. Nippon* **50**: 316-318. 2003.
- Ohtsubo, K., Suzuki, K., Yasui, Y., and Kasumi, T. (2005). *J. Food Composition Anal.* **18**: 303-316.
- Okada, T., Sugishita, T., Murakami, T. *et al.*: *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi* **47**: 596-603. 2000.
- Rosell, C. M.: *Encyclopedia of Grain Science. Oxford: Elsevier Academic Press*, pp. 399-405. 2004.
- Sanchez, H. D., Osella, C. A., and De La Torre, M. A.: *J. Food Sci.* **67**: 416-419. 2002.
- Sivaramakrishnan, H. P., Senge, B., and Chattopadhyay, P. K.: *J. Food Eng.* **62**: 37-45. 2004.
- Sodchit, C., Kongbangkerd, T., and Weeragul, K.: *Food* **33**: 222-232. 2003.
- Tadashi, O., Sugishita, T., Murakami, T. *et al.*: *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi* **47**: 596-603. 2000.
- Tkachuk, R.: *J. Sci. Food Agric.* **30**: 53-58. 1979.
- Ylimaki, G., Hawrysh, Z. J., Hardin, R. T., and Thomson, A. B. R.: *J. Food Sci.* **53**: 1800-1805. 1988.