

グルテンフリー米粉パンの紹介と開発の経緯



やの・ひろゆき
東京理科大学大学院薬学研究科薬学専攻博士課程修了。
株式会社資生堂研究員、北陸農業試験場研究員、カリフォルニア大学客員研究員、作物研究所主任研究員を経て、現在、独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所・食品素材科学研究領域蛋白質素材ユニット・ユニット長。薬学博士

矢野 裕之

1. はじめに

「パンの原料は？」と訊かれれば、ほとんどの方が「小麦粉」と答えるだろう。小麦蛋白質はグリアジン、グルテニンという2種類の主要な蛋白質を含むが、小麦粉に水と食塩を加えて生地を練っていると両者が絡み合ってグルテンができる。この生地に砂糖と酵母を足してさらに練ると発酵がおこり、炭酸ガスが生じる。グルテンは無数の蛋白質分子がネットワークを形成したもので、粘りのある、細かなメッシュ状になっている。これが、発酵で生じる炭酸ガスを逃がさず閉じこめるため、生地は風船のように膨らむ。

長男が3～4歳の頃、待ち時間にこの生地で遊ばせてくれるレストランがあった。発酵中の生地は不思議だ。柔らかいのに手にべたべたくっつくこともなく、押しつぶしてもまた膨らむ。長男は「ごはん、まだこないの～？」とぐずることなく、飽きずにこれで遊んでいた。そしてこの生地は、焼くと香ばしい、ふんわりしたパンになる。

戦後、メリケン粉は我が国の食文化に大きなインパクトを与えた。学校給食に提供されたコッペパンにはじまり、それまでご飯とうどんが主流だった食生活は大きく変化した。「朝はパンとコーヒー、それにハムエッグとサラダ」というご家庭も多い。私が子供の頃、昭和40年代は3世代で大き

なちやぶ台を囲み、朝食はご飯とみそ汁、卵焼きと焼き魚が当たり前だった。みんなでぐるぐる納豆をかき混ぜる姿はもう、セピア色に変わってしまった……。食生活の変化は、我が国の農業事情にも影響を与える。昭和40年に生産額ベースで86%、カロリーベースで73%を示した食料自給率は年々徐々に低下し、平成21年にはそれぞれ70%、40%にまで下落している。国内で自給可能な米の消費量も一貫して減少傾向にあり、最近では1人あたり年間60kgと、昭和40年代から半減した。ランドセルを背負って学校に通った頃、まわりには田圃が広がっていた。田植え、稲刈り、天日干しなど、季節ごとの風景があった。また、そこではおたまじゃくしや蛙、オケラ、運が良ければヒバカリに遭遇した（手のひらに乗せると両手で一生懸命掘り進もうとするオケラが今でも大好きです）。その水田がどんどん減りつつある。寂しさと同時に、これで大丈夫なんだろうか？と、不安な気持ちになる。

一方、不思議な魅力をもつグルテンであるが、アレルギー性疾患の原因になることがある。乳幼児期に多くみられる卵や乳アレルギーと違い、小麦アレルギーは幅広い年齢で発症することが知られている。食物依存性運動誘発アナフィラキシー等、重篤な症状を引き起こすこともある。小麦の製粉や製パンなどに携わる方々の間では、職業性

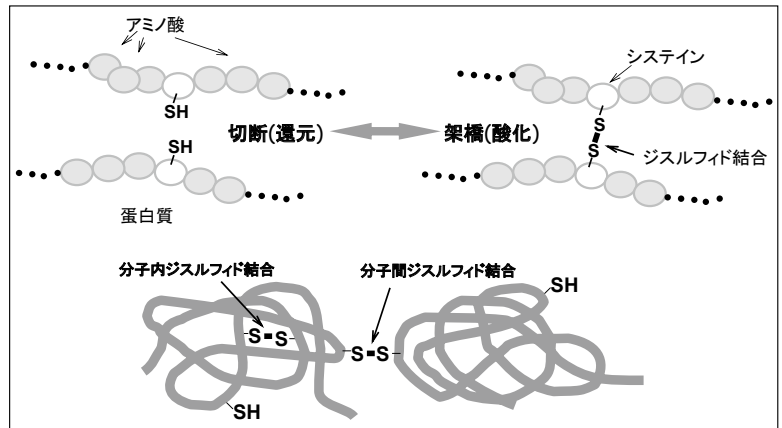
ぜん
喘息の一つであるBaker's asthmaも報告されている。また、日本では症例が少ないようであるが、欧米では、やはりグルテンに起因するセリアック病が問題視されている。いずれの場合も現在のところ、グルテンを含まない食品の摂取が最も有効な対処法とされている。そこで、小麦粉を使わず、米粉を原料にパンを作りたいと考えた。本稿では現在進行中の研究について紹介する。

2. 開発の経緯～米粉からグルテンを作ることができるか？～

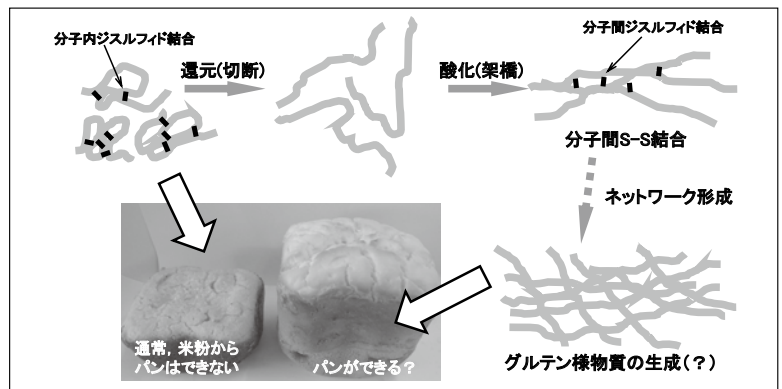
小麦粉からはグルテンができる。これは、小麦粉に含まれるグリアジン、グルテニンという2種類の蛋白質が、ジスルフィド結合により絡み合っ
てネットワークを形成するからだ。蛋白質はアミノ酸が数十から何百個、あるいはそれ以上つながってできる、本来は1本の長い鎖だ。ところがシステインというアミノ酸はちょっと変わっていて、もう1つのシステインと手をつなぐことができる。これがジスルフィド結合と呼ばれる架橋である(第1図上)。1つの蛋白質分子のなかで2つのシステイン同士が架橋するものは分子内ジスルフィド結合、別々の蛋白質にあるシステイン同士が架橋するものは分子間ジスルフィド結合と呼ばれる(第1図下)。グリアジンとグルテニンは多くの分子同士の間でたくさんの分子間ジスルフィド結合を形成する。このため、細かいメッシュのようなネットワークが作られる。一方、米粉に水を加えて練ってもグルテンはできない。これは、米粉の蛋白質の場合には分子内ジスルフィド結合の割合が多いことなど、蛋白質の性質の違

いによる。それなら、米粉に含まれる蛋白質のジスルフィド結合を分子内型から分子間型に変換させればいいのではないか?(第2図) そう考えて実験を開始した。

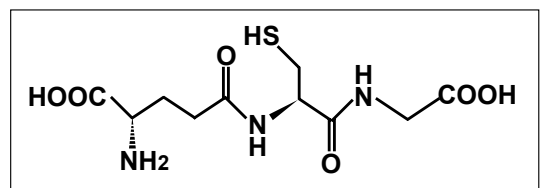
グルタチオンはグルタミン酸、システイン、グリシンの3つのアミノ酸がつながったトリペプチドである(第3図)(ここでは重要ではないが、システインのアミノ基とグルタミン酸のカルボキシル基との間で特殊なペプチド結合が生じている)。グルタチオンはシステインをもっているので、米粉の蛋白質のジスルフィド結合に働きかけて分子



第1図 ジスルフィド結合には、1つの蛋白質のなかで起こる分子内型と複数の蛋白質分子が架橋する分子間型がある

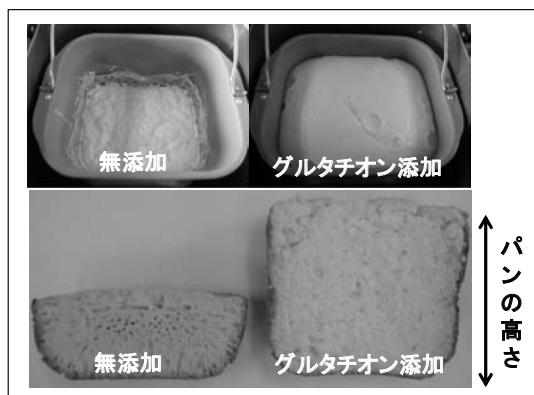


第2図 米粉からグルテンをつくる戦略(模式図)

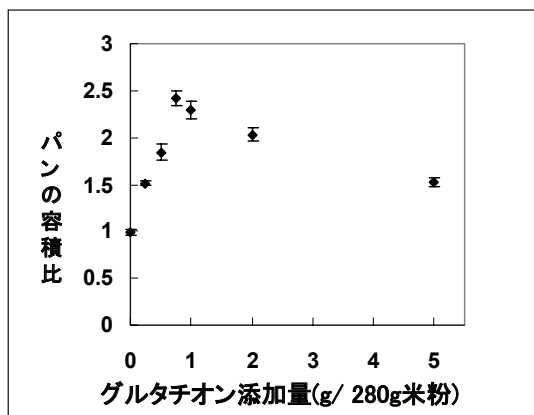


第3図 グルタチオンの構造式

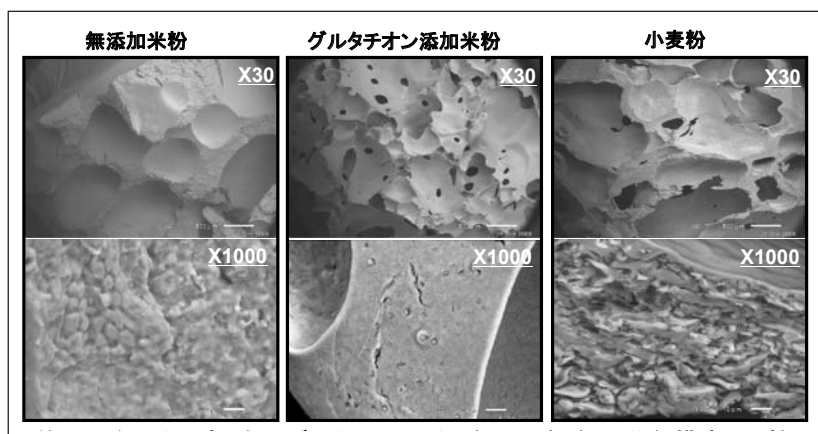
内型から分子間型に変える可能性もある。そこで、これを米粉生地に添加・混合し、酵母と砂糖を加



第4図 グルタチオン添加の有無による発酵中生地とパンの外観(切断面)の違い
©アメリカ化学会



第5図 グルタチオン添加量に対するパンの容積比
©アメリカ化学会



第6図 無添加米粉パン、グルタチオン添加米粉パン、小麦パンの微細構造の比較
©アメリカ化学会

えて発酵させたところ、生地が膨らんだ¹⁾(第4図上右)。一方、グルタチオンを加えない生地は膨らまず、ぶくぶくと泡を立てるだけである(同上左)。これは、酵母が発酵により出した炭酸ガスを閉じこめることができないからだ。この方法では、米粉と水、グルタチオンと酵母、砂糖のみを原料に、市販されているホームベーカリーで簡単にパンを膨らませることができる(第4図下)。後述するように、小麦パンを作るのに一般的に必要とされる食塩の添加は不要である。必要なグルタチオンの量は、280gの米粉に対して0.75g程度であった(第5図)。

ところで、当初の目的であったように、米粉からグルテンを作ることにはできたのか? どうもうまくいかなかったようである。まず、グルタチオンを添加した米粉生地の性質は、小麦粉の生地とは全く違う。発酵中の小麦粉生地は柔らかいが、全体がしっかりとつながっている。丸ごと片手でもちあげることができる。片やグルタチオンを添加した米粉の発酵生地は、ドウというよりはバターでメレンゲのようにふわふわしている。スプーンで一部をさくっとすくい取ることができる。顕微鏡でパンの微細構造を見てみよう(第6図)。30倍の観察では小麦粉パン、グルタチオン米粉パンは同じように見える。両者とも小さな孔がたくさんあいているのは、酵母が出した発酵ガスを閉じこめていた証拠だ。ところが、1,000倍で観察すると、両者の見た目に違いができる。小麦粉パ

ンの場合は澱粉粒の形がはっきり残っている。一方、グルタチオン米粉パンの場合は、澱粉粒の形が分かりづらくなっている。こうした生地の様子やパンの微細構造の違いから、どうやら両者が膨らむメカニズムは全く違うようである。

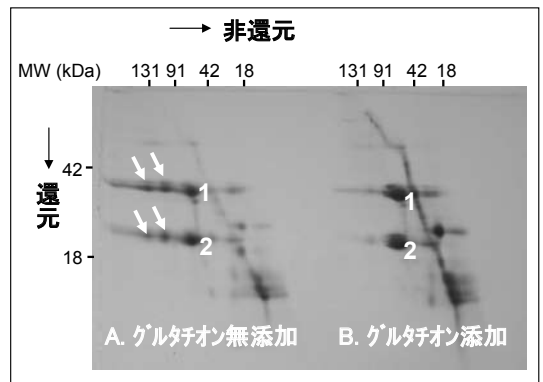
では、どうして膨らむのか? 実はまだよく分かっていないのであるが、

内外の研究者が発表していた「バリア理論」で説明できるのではと考えている。キッコーマンの竹内ら²⁾は、米蛋白質と米澱粉が相互作用することを見いだしていた。武田薬品工業の森高と安松³⁾は、古米にSH基が少なくS-S結合が多い傾向にあること、また、古米や、酸化剤を添加した米を炊飯すると、米飯が硬くなる傾向にあることなどから、SH基が少なくS-S結合の多い蛋白質はデンプンの周囲で強固に網状構造を作り、デンプンの膨潤をおさえる可能性があることを示唆している。Purdue大学のHamakerとGriffin⁴⁾は、ジチオスレイトール (DTT) など、ジスルフィド結合を切断する還元剤を用いて行った実験から、分子間ジスルフィド結合によって高分子化した蛋白質のポリマーが澱粉粒を取り囲み、これがバリアとなって澱粉の吸水を妨げることを裏付けるデータを得ている。DTTを添加すると、このバリアが壊され、吸水が促進されること、また、吸水の割合によって、糊化した米澱粉の粘度特性に変化が生じるとしている。すなわち、還元剤存在下でバリアが破壊された場合には、バリアが維持されている場合に対して、弱いシア（せん断応力）を与えた場合には粘度が高いが、ある程度以上のシアがかかると粘度が低くなることを報告している。グルタチオン米粉生地を材料として我々が行ったラビッドビスコアナライザー (RVA) 解析実験からも、粘度特性について同じ傾向が見られた¹⁾。グルタチオンを加えると、与えられるシアが低い場合には応力が高いが、シアが一定以上に高くなると応力が低下する。また、非還元/還元二次元電気泳動法で米粉蛋白質のジスルフィド架橋様態を調べると、グルタチオンを添加しない生地では、グルテリン分子の高分子化がみられるが（第7図中に矢印で表示）、グルタチオンを添加した場合には、分子間ジスルフィド結合をもつポリマーが減少し、もとのグルテリン分子（第7図中の1、2）が観察された。このため、グルタチオン米粉パンの膨らみには、グルタチオンが還元剤として働き、これが分子間ジスルフィド結合を切断することで起こったバリアの破壊が関係すると考えている。バリアが破壊されると澱粉の吸水が促進され、そ

の結果、粘度が高く均一な生地ができる。これが発酵ガスをうまく閉じこめるのではないかと推測されるが、あくまでもまだ仮説の段階であり、証明できていない。

3. 食塩の添加について

グルタチオンパンでは、食塩を添加する必要がない。食塩を添加すると膨らみが若干悪くなる。この特徴の利点・欠点について考えてみた。まず、小麦パンの場合にはどうか調べてみた。山崎パンのホームページには、パンに関する楽しい情報が満載されている。中でも、“PAN the world”では、パン研究の第一人者、パンザ博士がパン作りについて分かりやすく解説してくれる⁵⁾。パンザ先生は「塩は、パンの原材料として欠かせないものの1つで、ペストリーのような甘いパンにも必ず入っている」とし、「塩には、塩味をつけるだけでなく、隠し味として小麦本来の風味を引き出したり、甘みや風味を際立たせたりする役割がある。また、グルテンを強くしてダレやすい生地を引き締め、形の整った弾力のあるパンにしたり、雑菌の繁殖を防いだり、生地中のイースト発酵を適切に調節するといった効果もある」という。また、京都大学の裏出令子先生は「グルテンタンパク質のネットワーク形成における食塩の役割」という技術解説のなかで、「パンやうどんなどの小麦粉生地を用いる食品の加工において、食塩（塩化ナトリウム）は欠かすことのできない副材料である。例えばパンの場合、食塩によって塩味が整えられ、



第7図 ジスルフィド結合の架橋様態の比較
©アメリカ化学会

酵母などの微生物の増殖速度が抑制されることにより発酵調節が容易になる。しかし、最も重要な食塩の効用は生地物の改善である。食塩を入れずに作ったパン生地は腰が弱く、用具や手にべたべたとくっついて綺麗に成形することが困難である。すなわち、食塩を添加することにより生地が引き締まって弾性（伸展性と抗張力）が増し、粘着性が減少するのである」と記述されている⁶⁾。両者とも、小麦粉パンを作る際に食塩は欠かすことができないものであるとしている。一方、食塩を使わないパンの製法も知られている。例えばイタリアのトスカナ地方の塩なしパンは有名で、中世に高い塩税に抵抗したパン職人が製法を開発したという興味深い歴史をもつ。また、このパンの独特の硬さと味はこの地方特有の料理にも利用されている⁷⁾。こうした情報を勘案すると、一般的には小麦粉を原料とした製パンに食塩は欠かせないが、使わないパン作りの方法もあるということらしい。

食塩は高血圧の原因の一つであり、日本では1日1人あたりの摂取量が11～13gであることが報告されている。これは、欧州の5～6g、米国の8～10gと比較して高い値になっている。適切な塩分摂取について、厚生労働省は1日10g未満を目標とし、WHO（世界保健機関）と日本高血圧学会では6g未満を推奨している。小麦パンには、通常500gあたり4g程度の食塩が含まれ、食パンから摂取される食塩量は全食品の1/6であることが報告されている⁸⁾。

食塩を入れないパンは味気ない。しかし、塩のきいたバターを塗るなど、味は後からつけることができる。また、最近では、食塩と同等の風味をもつソルトテーストインブルーバー（小川香料）などの開発も進んでいるため、こうした研究成果をグルタチオンパンの実用化研究にも積極的に利用したいと考えている。一方、食塩無添加でパンができる利点も大きい。例えば腎臓病で入院されている方とお見舞いに来られたご家族が、同じパンを、味付けだけを変えて食べることができる。パンの食塩量をコントロールすることができれば、

健康増進にも役立つと考えている。

4. 実用化に向けて

現在のところ、克服すべきハードルは2つある。まず、グルタチオン。グルタチオンは動・植物、微生物の細胞に含まれる安全な化合物で、活性酸素や過酸化物を消去することが報告されている。解毒作用、抗老化作用があるとされ、二日酔いの予防や美白効果を謳ったサプリメントなどに配合されている。グルタチオンは酵母に作らせることができるため、こうした健康補助食品に配合されるグルタチオンには酵母エキスが使用されている。本研究においては、これを精製した純度の高いグルタチオンを用いたが、精製グルタチオンは日本では医薬品として取り扱われている。市販の酵母エキスを使用した場合にはパンの膨らみが十分でないため、同等の効果をもつ酵母エキスまたは代替品の開発が必要である。一方米国では、精製グルタチオンを食品に用いることができるため、現時点でもグルタチオン米粉パンを米国で販売することができる。将来的には、ユビキノン（コエンザイムQ10）のように、精製グルタチオンが日本でも食品に利用できるようになる可能性もある。

もう1つは、パンの品質の改良である。味や食感、香りについて現在改良研究を進めている。実際にパンの製造や研究に携わる方々にグルタチオン米粉パンの味を見ていただき、「これから食味や食感を向上させる原型としては十分」とのお墨付きをいただいている。小麦アレルギーの方用の特別なパンではなく、だれもが美味しいと感じて召し上がっていただけるようなパンの開発を目指している。

5. おわりに

グルタチオン米粉パンの研究は始まったばかりである。小麦アレルギーのお子さんがおられる方や、幼稚園の先生から「早く実用化を」との励ましをいただいている。現在、産・学からご協力を得ながら、精力的に実用化を進めている。

参 考 文 献

- 1) Yano, H. Improvements in the bread-making quality of gluten-free rice batter by glutathione. J. Agric. Food Chem. 2010, **58**, 7949-7954.
- 2) 竹内五男, 島田潔, 中村清二. 清酒酒母の窒素成分の生因: (第2報) 米蛋白質と米澱粉の相互作用および澱粉ゲルによる溶解蛋白質の収着について. 日本醸酵工学会大会講演要旨集1966, 63-66.
- 3) 森高真太郎, 安松克治. 精白米のSH基と貯蔵中の品質劣化との関係. 栄養と食糧 1972, **25**, 59~62.
- 4) Hamaker, B. R.; Griffin, V. K. Effect of disulfide bond-containing protein on rice starch gelatinization and pasting. Cereal Chem. 1993, **70**, 377-380.
- 5) 山崎パンホームページ
<http://www.yamazakipan.co.jp/stylebook/world/index02.html>
- 6) 裏出令子. グルテンタンパク質のネットワーク形成における食塩の役割. 食品と技術 2008, **12**, 1-9.
- 7) Eric Treuille & Ursula Ferrigno. Ultimate Bread (DK出版)
- 8) Sharp, D. Labeling salt in food: if yes, how? Lancet 2004, **364**, 2079-2081.

別刷り合本をご利用下さい

食品加工における微生物・酵素の利用 ＜新食品編＞

本書は既刊の「食品加工における微生物・酵素の利用＜伝統食品編＞」の姉妹編としてまとめたものである。伝統食品編では、味噌、醤油、清酒、焼酎、納豆、漬物など伝統食品の製法や新しい機能などを紹介した。本新食品編ではアミノ酸、新甘味料、新たな機能性食品の生産や利用をはじめ、麹菌や酵母など発酵微生物の遺伝子解析、育種など、ポストゲノム時代へ向けた新たな研究開発についても紹介した。ご希望の方は下記あてにお申し込みください。

B5版/本文104ページ 定価1429円+消費税

《内容》監修に当たって(日本大学生物資源科学部教授 春見隆文)／アミノ酸の生産と利用(日本大学生物資源科学部教授 農学博士 森永 康)／シトルリン、オルニチン(協和発酵バイオ株式会社ヘルスケア商品開発センター学術研究企画室マネージャー 農学博士 柴崎 剛)／醸造調味料とみりん(キリン協和フーズ株式会社食品開発研究所主任研究員 井村聡明)／エリスリトールの特性と用途開発(三菱化学フーズ株式会社市場開発部第2グループマネージャー 内田 実)／エリスリトールの発酵生産と浸透圧ストレス応答(日本大学生物資源科学部農芸化学科教授 農学博士 春見隆文)／乳酸菌による保健効果(日本大学生物資源科学部専任講師 博士(農学) 阿部 申・日本大学生物資源科学部教授 医学博士 小田宗宏)／脱酸素低温発酵法による新たなヨーグルト製造法～伝統的なヨーグルトを科学することで誕生した新たな発酵方法～(明治乳業株式会社食品開発研究所発酵乳G堀内啓史)／食品とバイオフィルム(日本大学生物資源科学部専任講師 博士(農学) 古川壮一・日本大学生物資源科学部准教授 博士(農学) 荻原博和・日本大学生物資源科学部教授 農学博士 森永 康)／麹菌の遺伝子資源・遺伝子解析(東京農業大学応用生物科学部醸造科学科教授 博士(農学) 柏木 豊)／パン酵母のパン生地中での働きと製品特徴および育種・開発(オリエンタル酵母工業株式会社食品研究所所長代理 渡邊 肇)／醸造用酵母の多様性－ワイン酵母を中心に－((独)酒類総合研究所醸造技術基盤研究部門副部門長 農学博士 後藤奈美)／乳酸菌の育種と分類((独)農研機構畜産草地研究所 博士(農学) 鈴木チセ)／ポストゲノム時代の発酵産業－微生物の多様性と可能性(日本大学生物資源科学部農芸化学科教授 農学博士 春見隆文)

缶詰技術研究会 電話 03(3663)7251 ファックス 03(3663)7253