

称号及び氏名 博士（農学）朴 商夏

学位授与の日付 平成 17 年 3 月 31 日

論文名 「Application of Pseudocereals, Quinoa and Amaranth as
New Functional Ingredients for Food Processing」
(擬穀類、キヌアとアマランスの新機能性食品素材としての
食品加工への応用)

論文要旨

第 1 章 諸論

近年、我々は食物を身体の活動源としての働きだけではなく、健康維持・増進への役割を更に求めるようになってきた。特に米、小麦、大豆等の主要穀類を中心とした食生活への変化により生活習慣病が増加していることから、食品に含まれる第三次機能が見直され、低利用穀類に含まれる機能性物質が注目されるようになってきた。中南米原産の擬穀類キヌア (*Chenopodium quinoa*) やアマランス (*Amaranthus hypochondriacus*) はアメリカの科学アカデミー (NAS) や航空宇宙局 (NASA) より食品の、栄養的特性が高く評価されて以来、栄養生理学的に重要な有効成分を含み、かつアレルギー反応を起こさないことにより 21 世紀の穀類として期待されている。そこで、小麦粉加工品として日常食されているパンに、栄養価の高い食糧であるキヌアやアマランスを用いることは、栄養バランスやアレルギーの改善に繋がると考えられる。しかしながら、キヌアとアマランスは外皮に由来する多量食物繊維を含み、かつ製パンには必要不可欠なグルテンを形成しないため製パンへの利用が非常に制限されているのが現状である。そこで本研究では、擬穀類のキヌアやアマランスの一般

成分を明確にすると共に、高い栄養成分、機能性物質の付与及びアレルギー改善を目的とし、これらを小麦粉に一部代替しその製パン性を検討した。更に製パンの改良剤としてリパーゼ、ヘミセルラーゼ、および両酵素を併用して製パンおよびドウの物性に及ぼす効果について検討した。また、キヌアの栄養成分を体内に吸収させやすく、かつその向上を目的とし、発芽キヌアを調製し一般成分即ち、脂質、蛋白質、澱粉等の成分変化を詳細に検討するとともに、小麦粉に一部代替してドウの物性と製パン性の改良効果について検討した。

第2章 アマランス、キヌアの成分特性及び製パンへの利用

1、アマランス、キヌアの成分特性について

アマランス、キヌアの全粒粉の蛋白含量はそれぞれ 14.9%、12.1%、脂質は 7.7%、6.0%、炭水化物は 60.2%、61.5%であり、特に食物繊維 (3.5%と 4.8%) と灰分 (5.3%と 2.2%) は小麦粉と比較して非常に多く含まれていた。アマランス、キヌアの澱粉粒子は円形或いは多角形で、その平均粒径は $1.5\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ であった。小麦、キヌア、トウモロコシ澱粉の糊化開始 (68.2°C)、ピーク (73.6°C)、終了温度 (80.5°C) を示した。この結果はアマランスの澱粉がアミロペクチンからなるワキシ型によると考えられた。アマランス、キヌア澱粉の糊化エンタルピーはよく類似していたが小麦デンプンに比べ高く、トウモロコシ澱粉に比べ低い値を示した。一方、アマランスとキヌアの澱粉の老化傾向は小麦とトウモロコシ澱粉に比べ遅いことがわかった。更に、アマランスとキヌアの澱粉粒の X線回折図形は小麦や米の澱粉粒と同様で、アミロペクチンの平均単位鎖長が短い A 図形であった。

2、アマランス粉、キヌア粉代替小麦粉の生地物性および製パン特性

製パンにはグリアジン (プロラミン) とグルテニン (グルテリン) からなる

グルテンが最も重要であることより、市販強力小麦粉カメリア（蛋白 13.6%）、アマランス粉（14.9%）、キヌア粉（12.1%）に含まれる上記の両蛋白質の割合を調べた。アマランス粉中のグルテンに相当する蛋白質は全蛋白量の 30%で、キヌア粉では 6%であった。しかしながらアマランス粉ではプロラミン 2%、グルテニン 28%と小麦での 22%と 31%に比べプロラミンの割合が非常に少ないため、安定したグルテン形成が困難と考えられた。このことは、アマランス粉とキヌア粉の小麦粉 30%までの代替により比容積の減少（最大値の 60%）が著しいことを示唆するものである。

アマランス、キヌアの胚芽中には多量の脂質および食物繊維が存在するためリパーゼとヘミセルラーゼの酵素分解による製パン性の改良を検討した。アマランス粉とキヌア粉それぞれ 10%代替した小麦粉へのリパーゼ（*Aspergillus niger*由来）ヘミセルラーゼ（*Aspergillus niger*由来）の添加によりそれぞれ 2,250U、 1×10^4 U/kg粉の酵素でその比容積は最大となり、コントロールに比べアマランス粉は 1.18 倍と 1.24 倍、キヌア粉では 1.23 倍と 1.26 倍増加であった。しかし、両者の併用により比容積はアマランス粉では 1.24 倍、キヌア粉では 1.28 倍となったものの顕著な併用効果は認められなかった。一方、パンクラムの 3 日間保存後の硬さは、アマランスおよびキヌア粉それぞれ 10%代替によりリパーゼ単独、ヘミセルラーゼ単独および両者の併用とも、いずれも酵素無添加のコントロールに比べ有意に軟らかくなった。アマランス粉とキヌア粉それぞれ 10%代替小麦粉の吸水率はコントロールに比べ若干増大し、到達時間は長くなったが、最適ドウ形成時間、安定度はいずれも短くなり、生地の弱化が認められた。アマランス粉 10%代替により最高粘度、セットバックは減少したが、澱粉の損傷に起因するブレイクダウンは増加した。キヌア粉の 10%代替小麦粉はコントロールと比べ最高粘度は高くなりブレイクダウンとセットバックは減少した。この結果よりアマランス粉の α -アミラーゼ活性が強く、またキヌア澱

粉の熱安定性が良いことが示唆された。以上、アマランス粉およびキヌア粉の代替によりパンの比容積は減少するが、リパーゼの添加によりモノおよびジグリセロールが生成することにより乳化作用は改良し、更に不溶性ヘミセルロースの分解は保水性を増大することによりパンの比容積やクラムの保存性も良好となった。

第3章 発芽によるキヌアの成分変化

キヌア発芽実験を明所の 10℃、20℃、30℃、40℃で行ったが、いずれの温度においても発芽は3日目で、その発芽率は93%、91%、98%、86%となり、30℃での発芽がより最適であった。30℃にて各々0、24、48、72時間後の発芽キヌアを凍結乾燥し、その粉末試料を調整し、遊離脂質、蛋白質、澱粉量を測定すると、いずれもその含量は徐々に減少する傾向が見られた。しかし、結合脂質を含む総脂質含量は7.2~8.4%で、発芽72時間が最も多く、48時間が最少であった。また、遊離脂質の含量は、発芽時間の増加に伴い6.0~4.0%と減少したが、結合脂質は2.4~4.8%と増加した。なお、結合脂質中の非極性脂質と糖脂質は増加したが、リン脂質は減少した。遊離脂肪酸は、リノール酸・オレイン酸・パルミチン酸・リノレン酸で、大豆油の脂肪酸組成にかなり類似しており、 $\omega 6$ に対する $\omega 3$ の比率は0.19で比率的にバランスがとれていることがわかった。非極性脂質中の主要な脂肪酸はオレイン酸、リノール酸、パルミチン酸で、発芽によりオレイン酸は有意に増加したが、リノール酸では減少した。また、糖脂質中の $\omega 3/\omega 6$ の比は発芽72時間で0.25となり、最も良い比率を示した。発芽72時間後のリン脂質中の飽和:一価不飽和:多価不飽和脂肪酸の比は29.3:42.4:28.3で、第六訂栄養所要量の3:4:3に非常に近い値を示した。この結果から、キヌア72時間の発芽により、総脂質含量、オレイン酸およびリノール酸の増加のみならず、 $\omega 3/\omega 6$ の比、飽和脂肪酸/不飽和脂肪酸の比が改善され

ることがわかった。

一方、発芽によりキヌア蛋白質中のアルブミン、グロブリン、プロラミンは顕著に減少したが、グルテリンとアルカリ不溶性蛋白質は明らかに増加する傾向を示した。更に、遊離アミノ酸は発芽 48 時間で最大量を示し、無発芽の値に比べ約 2.5 倍で、必須遊離アミノ酸量は約 3.6 倍の増加となった。特に γ -アミノ酪酸は発芽 24 時間では 60mg/100g 粉となり、無発芽の約 6 倍、また強い殺菌作用持つアルキルレゾルシノールの含量は無発芽の小麦粉に比べ約 15 倍の値を、更に発芽 48 時間で 1.5 倍の増加となった。各発芽時間のキヌアの澱粉粒の糊化特性は糊化開始、ピーク、終了温度いずれも殆ど差が見られなかったが、糊化エンタルピー値は 24、48、72 時間発芽後では無発芽のそれぞれ 1.32 倍、1.21 倍、1.14 倍となった。このことは発芽の段階で活性化されたりパーゼにより分解された遊離脂肪酸の増加が、澱粉、蛋白質の取り巻く環境を変化させたと考えられる。

以上の結果から、キヌアは発芽により栄養価の上昇のみならず機能性の改善作用が期待された。

第 4 章 発芽キヌア粉代替小麦粉のドウ物性および製パン特性

発芽キヌアを 10%代替した小麦粉は、発芽時間と共に吸水率が増加したが、最適ドウ形成時間、安定時間はコントロールに比べ顕著に短くなった。発芽 24 時間の試料のみが発芽前のキヌアより長くなった。ドウ生地 of 総合的な評価を表すバロリメーターバリューはコントロールの 95 に対し、発芽時間と共に減少し生地の弱化を示した。アミログラフによる発芽キヌア 10%代替小麦粉の最高粘度、ブレイクダウンの値は、発芽前のキヌア代替粉が最も大きく、発芽時間とともにわずかに減少したが、このことは発芽により澱粉が一部分解され低分子化されたためと推測された。焼成したパンの比容積は無発芽に比べ発芽 24 時間

までは殆ど変化しなかったが、発芽 48、72 時間で若干減少した。発芽時間と比容積、および不溶性蛋白質と比容積の間には著しい負の相関が認められた。パンクラムの 3 日間保存後の硬さは発芽キヌア粉 10%代替によりコントロールに比べ硬くなった。これらの硬さの増加と比容積の減少はよく一致していることにより、硬化の主な原因としてはグルテンに相当する蛋白質量の減少と考えられた。以上の結果から、発芽キヌアの代替により比容積の増大及び保存性の改良効果は認められなかったが、発芽キヌアの添加による遊離アミノ酸と機能性物質の増加、脂肪酸組成のバランス向上等が認められ、発芽キヌアの製パンへの利用が有用であると考えられた。

審査結果の要旨

中南米原産の擬穀類キヌア(ヒユ科)やアマランス(アカザ科)は古代インカ帝国時代に栽培されていたがスペインによる征服により途絶えていた。近年に至り主要穀類の摂食の偏重による弊害から栄養学的、およびアレルギーレスの特性より再び見直されてきた。そこで本論文では上記擬穀類の一般成分を測定し、ついで機能性物質の付与およびアレルギー改善を目的とし、小麦粉にキヌア、アマランスを一部代替しその製パン性を検討した。また、製パンへの改良剤の効果、更に栄養成分の吸収促進、且つその向上を目的とし発芽キヌアを調製し、一般成分変化の詳細な検討とともに、小麦粉に一部代替してドウの物性と製パン性の改良効果についても検討した。その概要は以下のとおりである。

まず成分特性について検討し、アマランス、キヌアの全粒粉の蛋白含量はそれぞれ14.9%、12.1%、脂質は7.7%、6.0%、炭水化物は60.2%、61.5%であり、特に食物繊維(3.5%と4.8%)と灰分(5.3%と2.2%)は小麦粉と比較して非常に多く含まれていることを明らかにした。アマランス、キヌアの澱粉粒子は円形或いは多角形で、その平均粒径は1.5 μm と2 μm であった。小麦、キヌア、トウモロコシ澱粉の糊化温度はよく一致したが、アマランス澱粉は他の澱粉よりもかなり高い糊化開始(68.2 $^{\circ}\text{C}$)、ピーク(73.6 $^{\circ}\text{C}$)、終了温度(80.5 $^{\circ}\text{C}$)を示し、アマランスの澱粉がアミロペクチンからなるワキシ型であることを明らかにした。一方、アマランスとキヌアの澱粉の老化傾向は小麦とトウモロコシ澱粉に比べ遅いことを明らかにした。更に、アマランスとキヌアの澱粉粒のX線回折図形は小麦や米の澱粉粒と同様であり、アミロペクチンの平均単位鎖長が短いA図形であることを明らかにした。

アマランス粉中のグルテンに相当する蛋白質は30%で、そのうちでプロラミンは2%、グルテニンが28%である。これらの値は小麦での22%と31%に比べ、アマランス粉ではプロラミンの割合が非常に少ないため、安定したグルテン形成が困難であることを明らかにした。なお、キヌア粉においては、グルテンに相当する蛋白質は6%であった。

アマランス、キヌアの胚芽中には多量の脂質および食物繊維が存在するため酵素添加による品質改良を試みた。アマランス粉とキヌア粉それぞれ10%代替した小麦粉にリパーゼ(*Aspergillus niger*由来)2,250U/kg粉、ヘミセルラーゼ(*A. niger*由来)1 $\times 10^4$ U/kg粉を添加して製パンすると、その比容積は最大となり、コントロールに比べアマランス粉では1.18倍と1.24倍、キヌア粉では1.23倍と1.26倍であった。また、アマランスおよびキヌア粉をそれぞれ10%代替した小麦粉に、リパーゼ単独、ヘミセルラーゼ単独、両者を併用して焼成したパンの3日間保存後の硬さを測定すると、いずれも酵素無添加のコントロールに比べ有意に軟らかくなった。アマランス粉およびキヌア粉の代替によりパンの比容積は減少するが、リパーゼの添加によりモノおよびジグリセロールが生成することにより乳化作用が改良され、更に不溶性ヘミセルロースのヘミセルラーゼの分解による保水性の増大により、パンの比容積やクラムの保存性も良好となることを明らかにした。

ついで、発芽によるキヌアの成分変化を検討した。各種の温度で発芽率を検討した結果、30 $^{\circ}\text{C}$ で3日間の発芽が最適で発芽率は98%であった。発芽キヌア試料は30 $^{\circ}\text{C}$ にて各々0、24、48、72時間の処理をおこない凍結乾燥標品として調製した。発芽に伴ない遊離脂質、

蛋白質、澱粉量は減少するが、結合脂質を含む総脂質含量は7.2～8.4%で、発芽72時間が最も多かった。遊離脂質は、発芽時間の増加に伴い6.0～4.0%と減少したが、結合脂質は2.4～4.8%と増加した。遊離脂肪酸は、リノール酸・オレイン酸・パルミチン酸・リノレン酸で、大豆油の脂肪酸組成に類似し、 $\omega 3/\omega 6$ の比が0.19と良い値を示した。非極性脂質中の主要な脂肪酸はオレイン酸、リノール酸、パルミチン酸で、発芽によりオレイン酸は有意に増加した。また、糖脂質中の $\omega 3/\omega 6$ の比は発芽72時間で0.25となり、最も良い比率を示した。発芽72時間後のリン脂質中の飽和:一価不飽和:多価不飽和脂肪酸の比は29.3:42.4:28.3で、一般に良好とされる栄養所要量の3:4:3に非常に近い値を示した。

発芽によりキヌア蛋白質中のアルブミン、グロブリン、プロラミンは顕著に減少したが、グルテリンとアルカリ不溶性蛋白質は増加する傾向を示し、遊離アミノ酸は発芽48時間で最大量を示し、無発芽の約2.5倍、必須遊離アミノ酸量は約3.6倍であった。特に γ -アミノ酪酸は発芽24時間では60mg/100g粉となり、無発芽の約6倍となり、発芽キヌアを各種の食品の加工に利用することにより栄養価の上昇のみならず機能性の改善作用が期待された。

次いで発芽キヌア粉10%を代替した小麦粉のドウ物性および製パン特性について検討した。発芽キヌアの代替により比容積の増大および保存性の改良効果は認められなかったが、発芽キヌアの添加による遊離アミノ酸と機能性物質の増加、脂肪酸組成のバランス向上等が認められ、発芽キヌアの製パンへの利用が有用であると考えられた。

以上、本論文で明らかにされた擬穀類キヌア、アマランスの成分特性、機能特性は食品素材化学、食品加工学、食品物性学の分野の発展に貢献するものである。本論文の審査ならびに最終試験の結果と併せて、博士(農学)の学位を授与することを適当と認める。