

## 食品加工におけるリポキシゲナーゼの活用

安部 智子

リポキシゲナーゼは、EC 1.13.11に属するジオキシゲナーゼで、不飽和脂肪酸に分子状酸素を添加する。リポキシゲナーゼが不飽和脂肪酸の特定のメチレンから水素原子を立体特異的に引き抜くと共役ジエンが形成され、続く酸素の添加によって脂肪酸ヒドロペルオキシド（過酸化ラジカル）が生成される。リポキシゲナーゼは動物から植物、真菌類に至るまで幅広く存在する酵素で、活性には非ヘム鉄あるいはマンガンが必要とする。基質特異性などが異なる複数のアイソザイムが存在することが知られており、動物組織では、アラキドン酸への酸素の導入位置が異なる複数のアイソザイムが存在する。リポキシゲナーゼの働きによりアラキドン酸からはロイコトリエン類が合成され、これらは炎症反応の維持など、種々の生理活性を示す。また、植物体内のリポキシゲナーゼは、植物が傷害や病原菌感染などの環境ストレスを受けた時に合成され応答シグナルとなるジャスモン酸<sup>1)</sup>の合成に関与している。

リポキシゲナーゼは、大豆や小麦、米など穀物に多く存在することが知られており、リポキシゲナーゼの活用は特に穀物加工の分野において注目度が高い。本稿では穀類の食品加工におけるリポキシゲナーゼの利用についてご紹介したい。

リポキシゲナーゼの中でももっとも活発に研究がなされてきたのは、大豆のリポキシゲナーゼである。大豆リポキシゲナーゼがリノール酸や $\alpha$ -リノレン酸などの脂肪酸と反応して生成する過酸化物は大豆の青臭いにおいの原因物質であり、これを軽減するためにリポキシゲナーゼ活性の低い大豆品種なども作られている。しかしながら、小麦粉の製パンや麺類の加工においては、生地の改良目的としてリポキシゲナーゼが添加される場合がある。たとえば、パン生地へのリポキシゲナーゼの添加は生地を膨らませ焼き上がりのパンの体積を増大させる。麺生地へのリポキシゲナーゼの添加は麺の弾力性を向上させたり、麺の色を白くしたりする効果がある。白くなるのは、生地に黄味があった色を与えるフラボノイド類などの色素がリポキシゲナーゼの過酸化反応により漂白されるためであり、白い色が好まれるうどんなどの麺類を製造する場合や、また、色の悪い小麦粉から製パンする場合にも効果的である。麺の弾力性が増すのは、リポキシゲナーゼが小麦粉中の脂肪酸を酸化する際に連鎖的に小麦粉タンパク質の大部分を占めるグルテニンタンパク質中のシステインのチオール基が酸化されることによりグルテニン分子間のジスルフィド架橋が形成され

る<sup>2)</sup>ためと考えられている。加えて、小麦粉中の還元作用を阻害することによりジスルフィド結合が切断されるのを防ぐ効果もある。また、リポキシゲナーゼの作用により生成した過酸化物は青臭さの原因になると前述したが、過酸化物がさらにヒドロペルオキシドリナーゼにより分解されるとヘキサナールなどのアルデヒド類が生成し、さらにこれらをもとに種々のアルデヒド類やケトン類などの芳香成分が加工工程で生成されていくことが示唆されている<sup>3)</sup>。リポキシゲナーゼの有無や量により加工品の香りがどのように変わるのには興味深い。リポキシゲナーゼの活性を制御することにより、より好まれる香りに改良することもできるかもしれない。

穀物加工におけるリポキシゲナーゼの効果について述べてきたが、これまでに報告されてきたリポキシゲナーゼの反応だけでは説明できない現象もある。たとえば、小麦パン生地ではもともと小麦に含まれる小麦リポキシゲナーゼの活性が発酵中に上昇し、その結果、前述したように、酸化によってグルテニン分子間のジスルフィド架橋が増えるためにグルテニン全体の疎水性が増し、不溶化グルテニンが増える。ところが、生地のタンパク質表面の疎水性は逆に減少して起泡性が増すことがわかった<sup>4)</sup>。リポキシゲナーゼがグルテニンの構造を変化させたことによって溶解性が部分的に変化した可能性が考えられるが、これまでにリポキシゲナーゼにそのような活性は報告されていない。ちなみに、大豆リポキシゲナーゼをパン生地に添加してもタンパク質表面の疎水性がさらに減少するような効果は見られないため、これは小麦リポキシゲナーゼに特有の活性と考えられる。この機構解明のため、3種類存在する小麦リポキシゲナーゼアイソザイムを用いた分子レベルでの詳細な研究が進められている<sup>5)</sup>。

このように食品加工過程におけるリポキシゲナーゼの作用メカニズムにおいても未解明な点が多く残されている。今後より詳細なメカニズムの解明が進むことにより、本酵素のさらなる用途拡大が期待されるだろう。

- 1) Takahashi, F. *et al.*: *Plant Cell*, **19**, 805 (2007).
- 2) Hosney, R. C. *et al.*: *Cereal Chem.*, **57**, 163 (1980).
- 3) Narisawa, T. *et al.*: *J. Food Process. Technol.*, **8**, 700 (2017).
- 4) 椎葉 究ら：シリアルサイエンス，東京電機大学出版局 (2014).
- 5) 白石 玲ら：日本農芸化学会大会講演要旨集，3B08a02 (2018).