

RAISIO OYJ:N TUTKIMUSSÄÄTIÖN SEMINAARI  
RAISIO 21.4.2015

# GLUTEENITTOMUUS JA JÄÄNNÖSGLUTEENIN ELIMINOINTI PROSESSEISSA

**Päivi Kanerva**  
Viljateknologia  
Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos  
Helsingin yliopisto



UNIVERSITY OF HELSINKI

# SISÄLTÖ

- Gluteenittomuus
- Gluteenittomia tuotteita säätelevä lainsäädäntö
- Gluteenin eliminointi prosesseissa



# GLUTEENITTOMUUS

- Tuote on gluteeniton, kun se ei sisällä vehnän, ohran tai rukiin prolamiineja joko luonnollisesti tai ne on poistettu.
- Gluteenittomia tuotteita koskevan standardin 118-1979 on asettanut Codex Alimentarius Commission
- Codex Alimentarius Commission on FAO:n ja WHO:n alainen, ja asettaa mm. elintarvikestandardeja sekä antaa toimintaohjeita
- Gluteenittomien tuotteiden standardi sisältää
  - gluteenittomien tuotteiden määritelmän
  - sallitut raja-arvot gluteenipitoisuudelle
  - suosituksen gluteenipitoisuuden määrittämisessä käytettäväksi menetelmäksi

# EU:N GLUTEENIASETUS

KOMISSION ASETUS N:O 41/2009

- Asetus gluteenille intoleranteille henkilöille soveltuvien elintarvikkeiden koostumuksesta ja merkitsemisestä
- Tuli voimaan vuonna 2009 ja sovelletaan kaikissa EU jäsenvaltioissa
- Asetuksen perustana on Codex Alimentarius -standardi
- Asetus kumoutuu 20. heinäkuuta 2016, kun sen korvaa Elintarviketietoasetus 1169/2011, artikla 46, kohta 3  
KOMISSION TÄYTÄNTÖÖNPANOASETUS (EU) N:o 828/2014



UNIVERSITY OF HELSINKI

Seminaari 21.4.2015 / Raisio / Päivi Kanerva

# KOMISSION TÄYTÄNTÖÖNPANOASETUS EU 828 / 2014

- Asetus kuluttajille annettavia tietoja koskevista vaatimuksista kun elintarvike ei sisällä gluteenia tai kun gluteenia on vähennetty
- Annettu heinäkuussa 2014, tulee voimaan 20.7.2016
- Codex Alimentarius -standardi 118-1979 edelleen asetuksen perustana



UNIVERSITY OF HELSINKI

# KAHDENLAISIA GLUTEENITTOMIA TUOTTEITA

**Gluteenilla** tarkoitetaan *vehnäessä, rukiissa, ohrassa, kaurassa* tai niiden risteytetyissä lajikkeissa ja niiden johdannaisissa esiintyvää *valkuaisainetta, jolle jotkut henkilöt ovat intolerantteja* ja joka on liukenematon veteen ja 0,5 M natriumkloridiliuokseen

## Merkinnot

Gluteeniton  
< 20 mg/kg

Erittäin  
vähägluteeninen  
20-100 mg/kg

### **Kauraa sisältäville elintarvikkeille lisävaatimus:**

Jos elintarvikkeessa merkintä ”gluteeniton” tai ”erittäin vähägluteeninen”, kauran puhtaus muista viljoista on varmistettava ja sen gluteenipitoisuus saa olla enintään 20 mg/kg.

# GLUTEENIN ELIMINOINTI PROSESSEISSA

Gluteenia eli prolamiiniproteiineja voidaan vähentää

- Idätyksen aikana syntyvien entsyymien avulla
- Mikrobiperäisillä entsyymeillä
- Hapetusreaktion aikaansaaman proteiiniketjun katkeamisen avulla



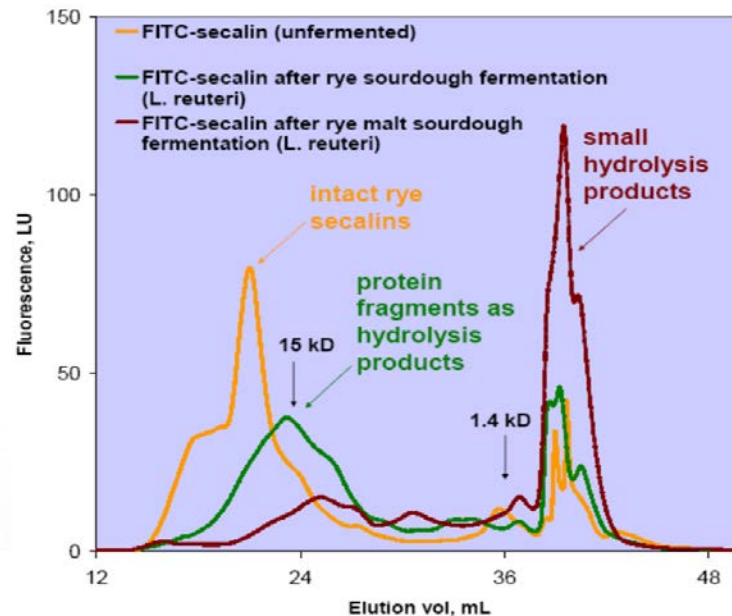
UNIVERSITY OF HELSINKI

# ENTSYMAATTINEN GLUTEENIN ELIMINOINTI

- Prolamiinit ovat vaikeasti pilkkoutuvia johtuen proliinin aikaansaamista erikoisista käännöksistä proteiinien rakenteessa sekä prolamiineille tyypillisestä tiiviistä pakkautumisesta
- Viljan omat endogeeniset peptidaasit pystyvät kuitenkin pilkkomaan prolamiinit lähes täysin
- Idätetyn rukiin peptidaasien avulla saatiin rukiin prolamiineista 99,5 % pilkkoutumaan.



Loponen ym 2009





# HAPANTAIKINAPROSESSI

Hapantaikina = jauho + vesi + startteri + fermentaatio

Aromien määrä kasvaa

Säilyvyys paranee

- Startteri tyypillisesti maitohappobakteeri ja hiiva
- Taikina sisältää runsaasti vettä, jolloin biokemiallisilla reaktioilla on hyvät edellytykset
- Fermentaation seurauksena pH laskee noin 6:sta 3.5:een

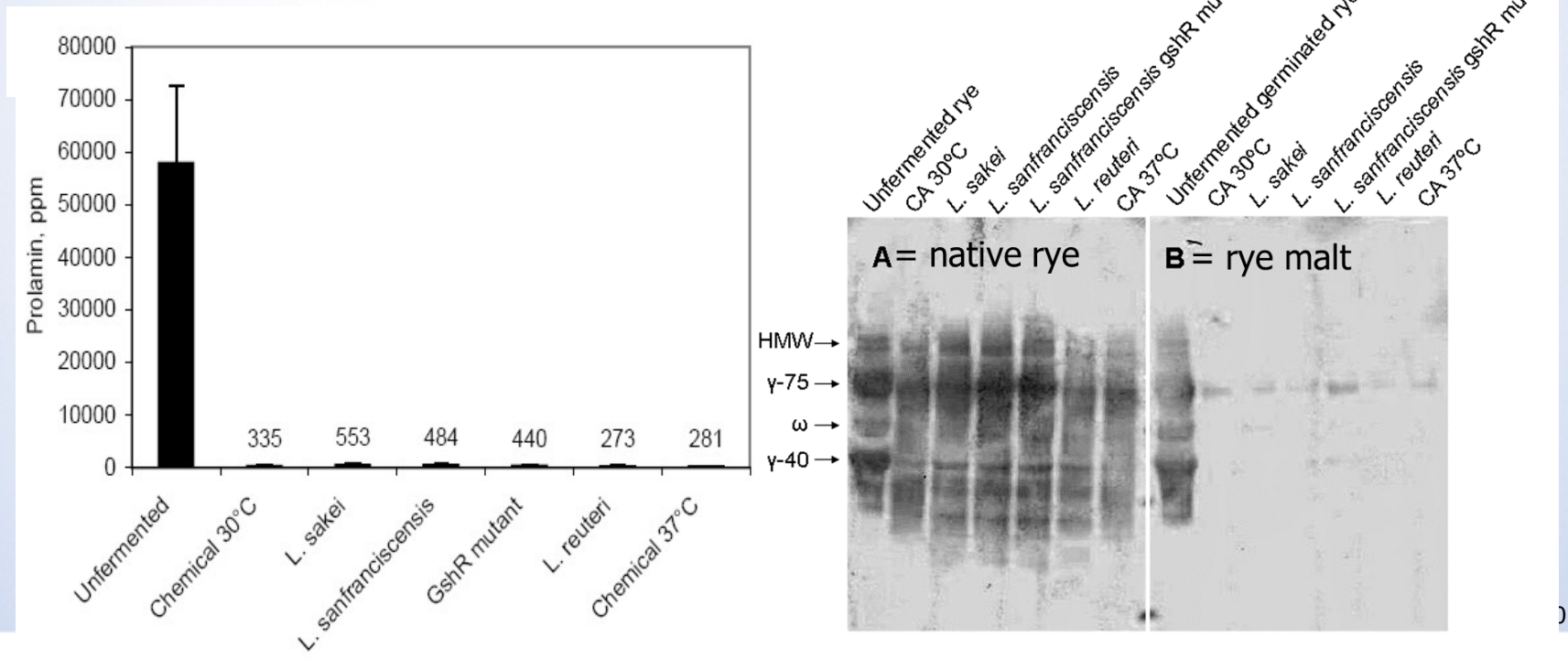


UNIVERSITY OF HELSINKI



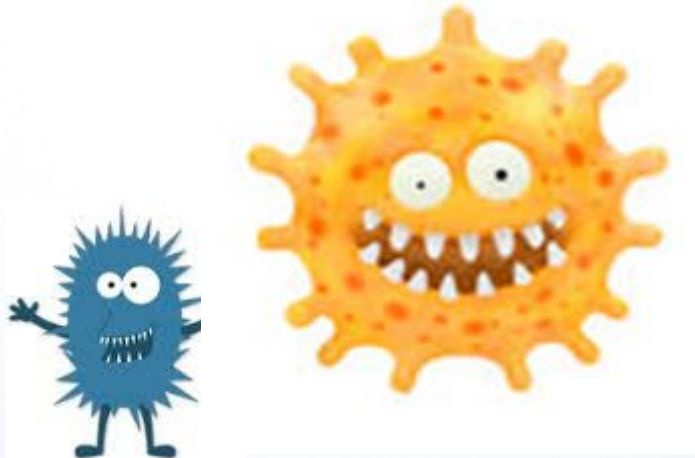
# GLUTEENIPITOISUUDEN MÄÄRITYS R5 VASTA-AINEELLA

- Yli 99.5% rukiin prolamiineista pilkkoutui ruismallashapantaikinoissa
- Prolamiinipitoisuus kuitenkin vielä 200-600 mg/kg (kuiva-aine)
- Loputkin prolamiinit voidaan pilkkoa mikrobiperäisen peptidaasin avulla, kuten AN-PEP (Luoto ym 2012)



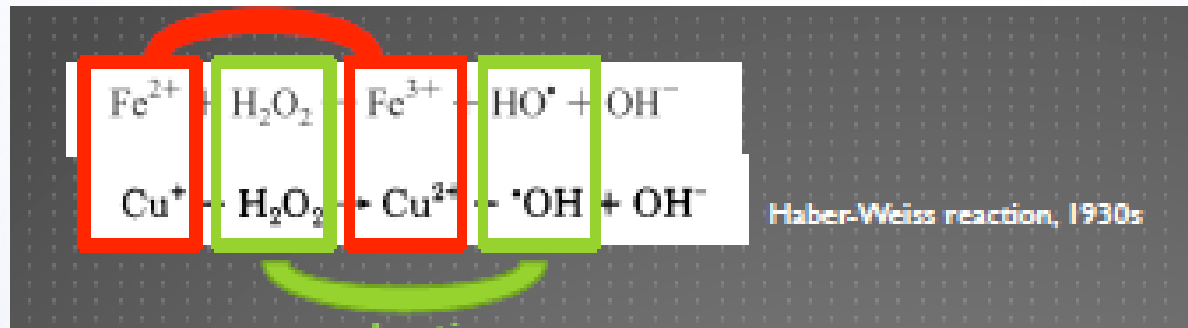
# MUITA MIKROBIPERÄISIÄ ENTSYIMEJÄ

- *Aspergillus niger* -homesienen tuottama prolyyliendopeptidaasi AN-PEP
- *Flavobacterium meningosepticum* -bakteerin prolyyliendopeptidaasi FM-PEP
- *Myxococcus xanthus* -bakteerin prolyyliendopeptidaasi MX-PEP
- *Tritirachium album* -homesienen tuottama seriiniendopeptidaasi Proteaasi K (ei elintarvikekelpoinen)



# PROLAMIINIEN PILKKOMINEN HAPETTAMALLA

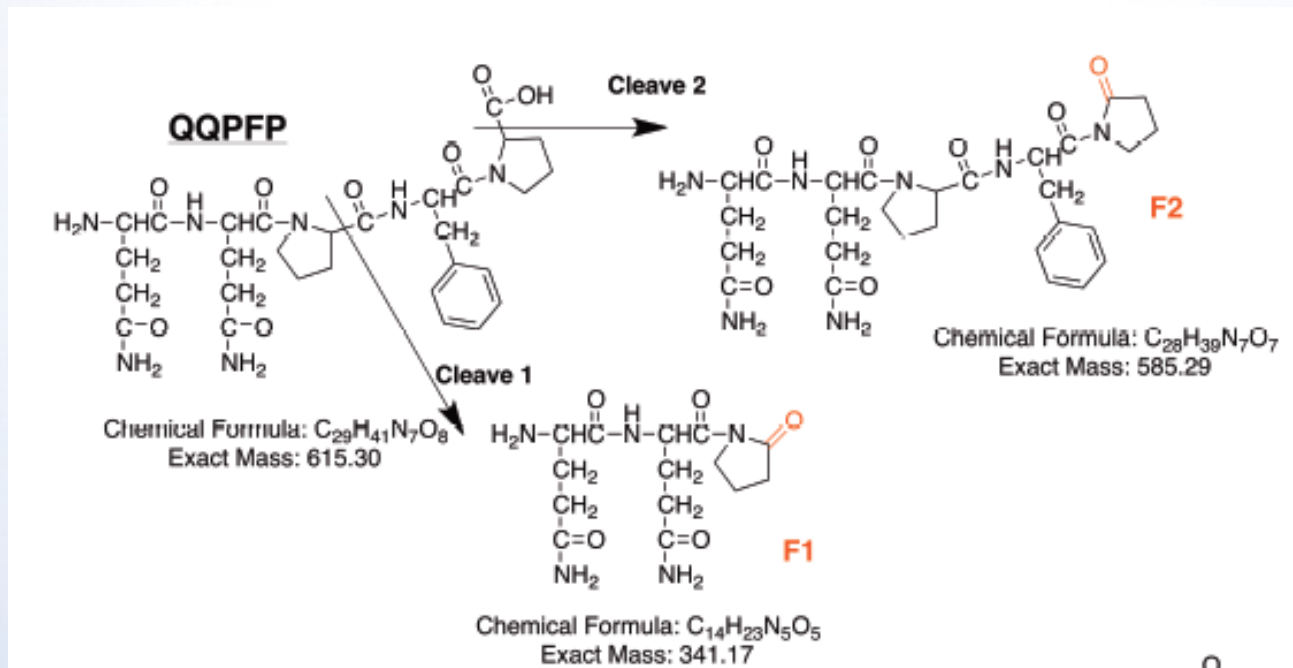
- Reaktiiviset happiyhdisteet ja muut radikaalit voivat vaikuttaa proteiinien rakenteeseen katkaisemalla aminohappojen välisiä sidoksia ja muokkaamalla sivuketjuja
- Radikaaleja saadaan aikaan mm. vetyperoksidista siirtymämetallien katalysoimalla reaktiolla



UNIVERSITY OF HELSINKI

# PROLAMIINIEN PILKKOMINEN HAPETTAMALLA

- Prolia sisältävät peptidit pilkkoutuvat radikaalin osuessa sopivasti proliinin 2-hiileen.
- Radikaali voi kuitenkin iskeä myös sivuketjuun katkaisten sen jättäen peptidin kokonaiseksi



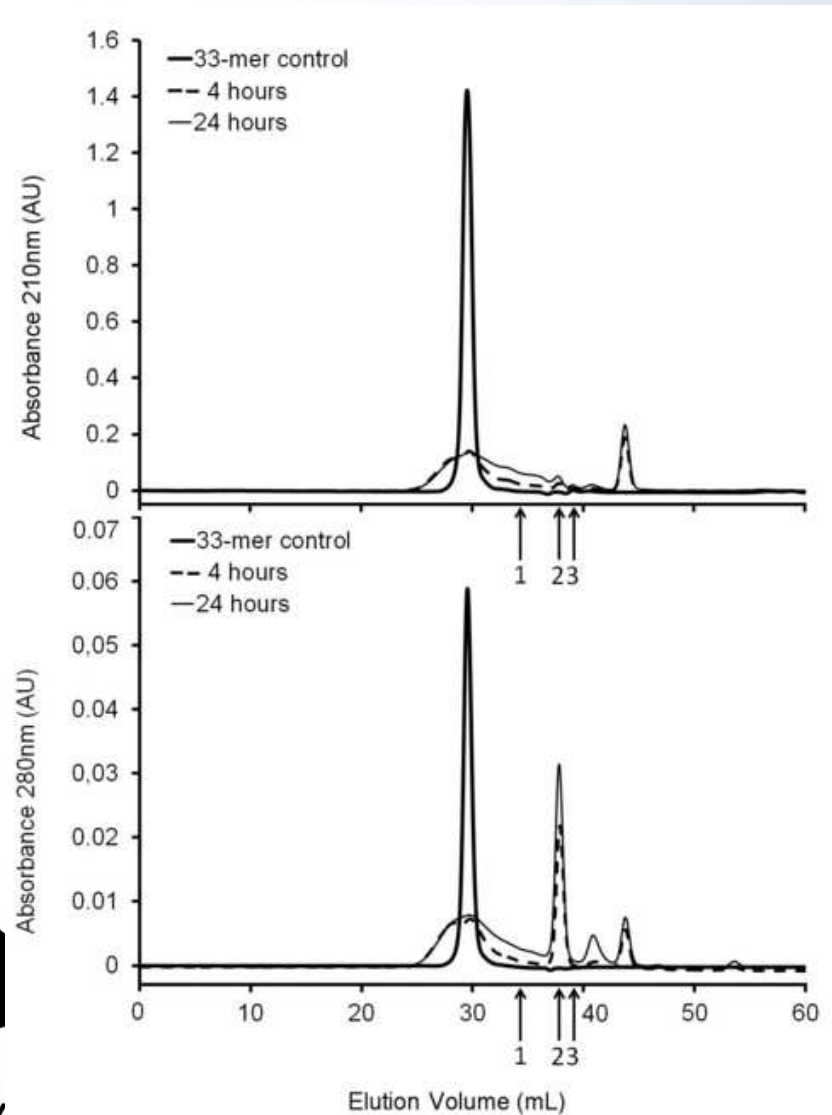
# 33-MEERIN PILKKOMINEN HAPETTAMALLA

(HUANG YM 2013)

- 33-meeri muokkautui voimakkaasti vetyperoksidilla aikaan saadun hapetuksen avulla, kun reaktiota katalysoitiin raudalla
- 33-meerin immunologinen aktiivisuus R5 vasta-aineella mitattuna väheni 18%:iin alkutilanteeseen verrattuna
- Hapettuminen sai aikaan myös karbonyyliryhmien ja dityrosiinien muodostumista



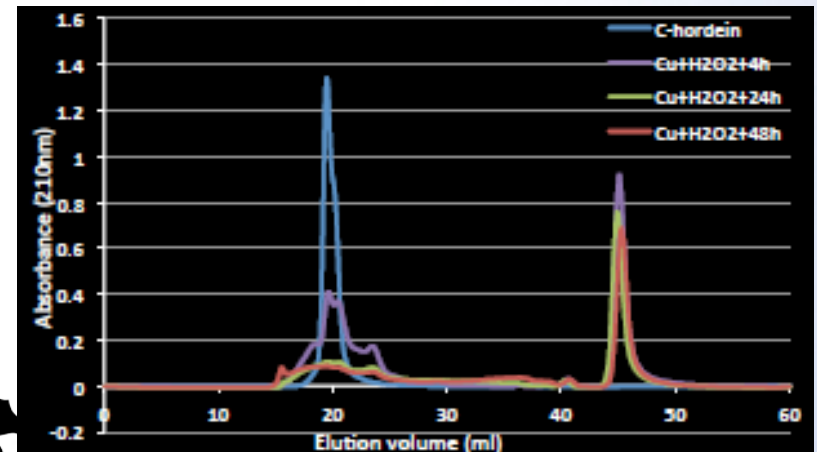
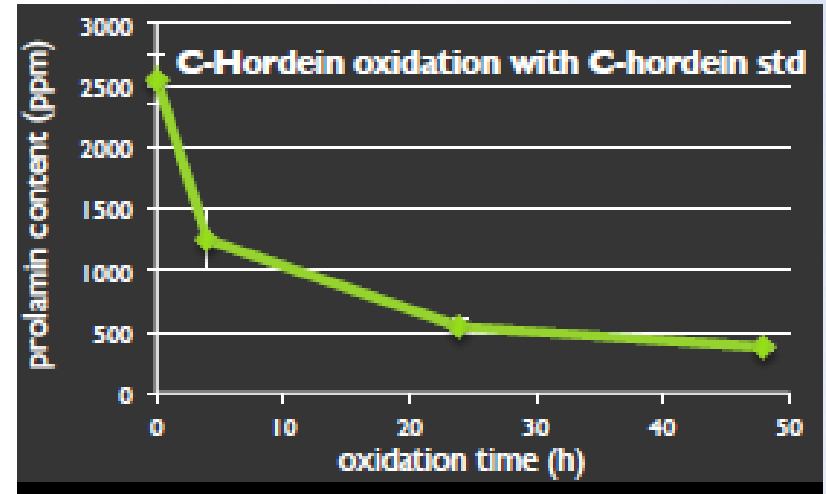
UNIVERSITY



# C-HORDEIININ PILKKOMINEN HAPETTAMALLA

(HUANGYM LÄHETETTY)

- Myös C-hordeiinin immunologinen aktiivisuus väheni voimakkaasti hapetuksen aikana, n. 20 %:iin alkuperäisestä
- C-hordeiini eristettiin kationinvaihtokromatografialla
- C-hordeiini pilkkoutui voimakkaasti käytettäessä katalyyttinä kuparia



UNIVERSITY OF HELSINKI

# HAPETUSREAKTION HYÖDYNTÄMINEN

- Hapetusreaktion avulla keliaakikoille haitallisia prolamiineja voidaan pilkkoa.
- Hapetusreaktio iskee kuitenkin myös muihin molekyyliin eikä välttämättä aiheuta proteiineihin muutoksia tai aiheuttaa niitä hyvin vähän
- Prolamiinien eliminoinnissa hapetusreaktion käyttö soveltuu tuotteille, joissa proteiinien määrä on vähäinen ja ne ovat alttiita reaktiolle
- Tällainen tilanne on esimerkiksi tärkkelyksessä, jossa prolamiinit ovat tärkkelysjuvästen pinnalla ja siten helposti radikaalien kohteena



UNIVERSITY OF HELSINKI



# YHTEENVETO

- Gluteenia sisältävistä viljoista on mahdollista valmistaa tuotteita joiden gluteenipitoisuutta on saatu vähennettyä
- Tuotteiden haitattomuus keliaakikoille tulisi vielä varmistaa, koska on mahdollista, ettei vasta-aineiden kyvyttömyys tunnistaa prolamiineja välttämättä tarkoita, etteivät ne enää aiheuta oireita keliaakikoille.



UNIVERSITY OF HELSINKI

# KIRJALLISUUTTA

Huang, X., Kanerva, P., Salovaara, H., Loponen, J., Sontag-Strohm, T., Oxidative modification of a proline-rich gliadin peptide, Food Chemistry (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.066>

Huang, X., Kanerva, P., Salovaara, Sontag-Strohm, T., Degradation of C-hordein by metal-catalysed oxidation' Journal of Cereal Science (under review)

Loponen, J., Kanerva, P., Zhang, C., Sontag-Strohm, T., Salovaara, H. ja Gänzle M.G. 2009. Prolamin hydrolysis and pentosan solubilization in germinated-rye sourdoughs determined by chromatographic and immunological methods. J. Agric. Food Chem. 57, 746-753.

Luoto S, Jiang Z, Brinck O, Sontag-Strohm T, Kanerva P, Bruins M, Edens L, Salovaara H. ja Loponen J. 2012. Malt hydrolysates for gluten-free applications: Autolytic and proline endopeptidase assisted removal of prolamins from wheat, barley and rye. J. Cereal Sci. 56, 504-509.

Codex Standardi gluteenittomille tuotteille 118-1979

<http://www.codexalimentarius.org/standards/list-of-standards/>

Täytäntöönpanoasetus 828/2014

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0828&from=EN>

Elintarviketietoasetus 1169/2011

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R1169&from=en>

# KIITOS



UNIVERSITY OF HELSINKI

20.11.2014