

Food Technology Chemical Center
University of Lund, Lund, Sweden
Amm-Charlotte Eliasson Kåre Larsson

〈文献〉 Cereals in Breadmaking

〈文献紹介者〉 瀬口正晴神戸女子大学教授

製パンに於ける小麦(17)

5. パン⑤

4. パンの老化

パンをオーブンから取り出すと、その時点から最終的な品質の低下をもたらす一連の変化がスタートする。これらの変化はひとまとめにして「老化」と称し、そこでは微生物による悪変を除いた貯蔵中に起こるすべてのプロセスを含む。消費者はテクスチュア同様の味の変化からこの老化を感じとれる。新鮮なパンの典型的な香りはなくなり、「ひからびた」匂いが時間とともにでてくる。クラムは乾燥し、かたくなり、それに対してクラストは柔らかく、しなやかで革のようになる。これらの変化をパンのかたさの測定や熱分析 (DSCやDTA) から得た結果を基礎にして詳しく述べる。老化を説明するいくつかのメカニズムについても述べ、老化をさけるいくつかの方法、又は多少老化をおくらせることのできる方法を考えてみた。

(1) 老化は、どうしてあらわれるか

クラムとクラストは両方とも時間がたてば老化するが、その老化の理由は各々で異なり、悪変も異なった方法で表れる。老化でクラムはかたくなるが、クラストは柔らかくなる。クラストの老化は単なる水の吸収の結果と思われるが、文献ではこの過程の報告がほとんどない。一方、クラムの老化はそんなに容易には説明されず、いくつかのレビューを含め、非常に多くの研究がある。

① クラストの老化

パンを貯蔵している間、そのクラストの中の水分含量は、クラムからの水移動の結果増加する。

100時間という貯蔵時間の間に、パンクラストの水分含量は約15%から28%に増えるとわかったが、クラムの水分含量の減少は非常に少なく約45%から43.5%であった。しかし、クラスト付近のクラムでは、その減少ははっきりして約45%から32%だった。

クラストの水分含量の増加は、そのレオロジー的性質を変えてしまう。新鮮なパンでは、クラストはカリカリしていてもろいが、老化したパンでは柔らかくて皮やゴムのようである。このもろいものからゴムのようになる変化は、ポリマー素材がガラス温度 (T_g) を通過する時レオロジー的性質にみられる典型的な変化である。

クラストの変化は温度変化なしで確かに引き起こされるが、デンプンゲルのT_gは水分の含量にとっても敏感に反応することが知られている。水は可塑剤 (軟化剤) のような働きをし、その素材のT_gを下げる。クラストでは新鮮なパンのT_gが室温よりかなり上であるが、多少高い水分含量ではT_gは室温より下であり、テクスチュアの変化もそれにもとづいて起こる。

オーブンでパンを焼いている間、多くのフレーバー物質が形成されるが、それらは集合して典型的なパンの香りになる。フレーバー物質の形成は、クラムよりもクラストのところではほとんど行われる。クラムと比べてクラストは高い表面温度にさらされ、非酵素的褐色反応が起こるが、クラムの香りは発酵によって生じたものである。

これらのフレーバー物質は、揮発性で時間が経

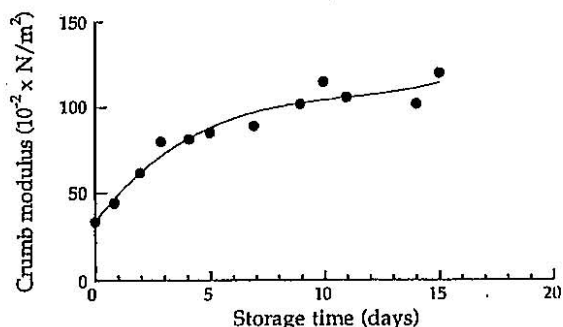


図22 小麦パンを21℃で貯蔵した時のかたさの変化

つと失われる。冷ましている時でさえ、かなりのパンの香りが失われる。各フレーバー物質の比率は変わる。時間が経つと老化があらわれる。パンのフレーバー物質のいくつかは蒸発するが、他のものはデンプンと複合体をつくる。このことは、パンを温め直すことによってパンの香りのあるものが再び再現することからもわかる。

② クラムの老化

クラストの老化は、水分含量の変化と関係があるが、クラムの老化は水分含量と関係なくすすむ。それでもテクスチュアの変化や香りの喪失を引き起こす。老化の間に起こる変化のあるものは、パンが50～70℃の温度に再加熱されたら可逆的に元にもどる。

ヒトの感覚を頼ったパネルテストは、多分老化に関係のある変化を見つける最も良い方法である。また、パンの老化を調べるためにいくつかの装置を用いた方法もある。

a. かたさの測定

クラムのかたさ測定では、薄切りのパン一枚を押しつけ、前もってきめられた圧縮にまで到達するのに必要な力が記録される。その測定は、弾性率あるいは計測されたヤング率を使っても行われる。レオロジーの測定結果は直接には各々タイプの違う装置では比較できないであろう。一定の重さの下での変形は、老化の実際的な評価とよく相関ある結果を与えるように見える。これらの測定は、クラムのかたさが時間とともに増加することをしめしており、その一例が図22に示されている。

最初の日の変化は最もはっきりしていて、その後、ずっと遅い速度ですすむことがみられる。この結果は、いくつかの要因によってきまる。例

えばはじめのパンの容積がこれらの計測結果に影響する。即ち、はじめのパンの比容積が小さいほどそのパンの弾性率、ヤング率、かたさといったものは大きくなる。そこで、この種の計測法を使って異なったタイプのパンの老化を比較することは難しい。かたさの測定によって得られた最も柔らかいパンが必ずしも最も新鮮なパンではない。

かたさの値は温度により変化し、-20℃ではかたくなるのを止められる、最も早くかたくなるのは-2℃近辺の温度であり、パンはそれより高い温度を保てばより長い時間、柔らかさを保てる。老化したパンを60～100℃の温度に加熱すると、新鮮さを回復し、ほとんど元と同じくらい柔らかくなるだろう。しかし、このパンはずっと速い速度でかたくなる。5日間保存したパンを80℃まで加熱し、さらに2日間保存しておく、7日間保存しておいたパンと同じかたさの値を示した。

b. 可溶性デンプン

もし、パンのクラムを蒸留水中で抽出すると、ある量の水溶性物質が抽出される。その抽出物は粉のタンパク質含量、貯蔵温度及びクラムの放置時間等によって決まる。あるタイプの新鮮なパンでは可溶性デンプン量は3.34%だったが5日後には1.22%にまで低下した。可溶性デンプン中の成分も時間と温度で変化する。可溶性デンプン中のアミロースは、新鮮なパンでは15.6%だったが5日後には8.2%にまで低下した。したがって、可溶性デンプン中のアミロペクチンの割合は増加する。もっと詳細な分析によると、可溶性デンプン中アミロース含量は、室温で0.1時間後には23.9%だったのが2時間後には16.7%まで低下し、5時間後にはおよそ12%に低下したが、それから先は長時間貯蔵してもアミロース含量は減少しなかった。別の研究では、炭水化物の抽出量は2日目の0.47 gから4日目の0.41 gまで低下した。可溶性デンプン中のアミロース含量は1日後には変化なかった。それはタンパク質-デンプン間の相互作用のためであると解釈されている。

c. X線測定

新鮮なパンのX線散乱パターンは非結晶構造(以下述べるV-型を除く)を示すが、時間とともにB型のX線回折パターンがあらわれてくる。よ

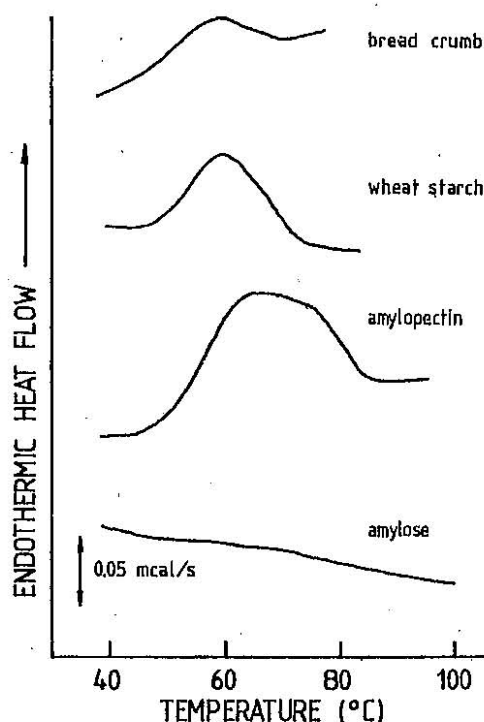


図23 結晶化したアミロペクチンの融解吸熱のパンクラム、デンプンゲル、アミロース比較

く似た結果はデンプン糊でもみられ、デンプンの老化で結晶化がすすむことを示している。パン中の糊化デンプンもまた、アミロース-脂質複合体形成のためにV型のX線回析パターンを与える。そのパターンはパンの貯蔵中には変化しない。乳化剤の添加は確かに結晶化に影響を与える。

パン貯蔵中のデンプンの相対結晶性の変化は、0日目で0.32、1日目で0.51、7日目で0.62になると計算されている。パンが再加熱されるとき、B型のX線回析パターンは失われ、新鮮なパンに相応する非結晶性パターン（V-アミロースのパターンとともに）があらわれる。

d. 熱分析

新鮮なパンのDATやDSCの熱分析結果はアミロース-脂質複合体の熱遷移だけを示している。ベーキング中に起こるデンプンの糊化は、もちろん不可逆反応である。しかしながら、熱分析にかける前にパンをしばらく貯蔵すると、老化による吸熱性が認められる。この吸熱は図23に示すように、再結晶化したアミロペクチンの融解によるも

のである。吸熱性の大きさは時間と共に増し、その吸熱性から計算されるエンタルピー(ΔH_c)は、したがって再結晶化したアミロペクチンの融解に相応する。DSC技術の一つの有利な点は、パン容積の影響を受けないことだ。パンクラムを再加熱すると、DSCの分析から再加熱は吸熱性を減少させることがわかった。パンを5日間貯蔵してから80℃まで再加熱し、さらに2日間貯蔵すると、 ΔH_c 値は、わずか2日間貯蔵したパンに相当する値であった。

(2) 老化の原因

パンの老化のメカニズムとして一般に言われているのは、デンプンの老化（再結晶化）と、デンプン、グルテンの水の再分配である。これらの2つのメカニズムのうち、デンプンの老化は、実験的に簡単に追跡することのできるプロセスであり、そのために水の移動（水の再分配）に関する情報よりも情報量は多い。時間と共に変化するグルテンゲルのかたさについても長く研究され、パン老化により詳しい情報を与えてくれる。各成分間の相互作用も老化に影響を与えている。

① デンプンの老化

パンの老化とデンプンの老化は同じ方法で調べられてきた。パンの老化には、デンプンの老化が直接に影響を与えていると考えられてきた。デンプンの老化については既にも述べたが、ここではデンプンゲルで得られた結果とパンクラムで得られた結果を比較してみる。

a. X-線回析パターン

ネイティブな小麦粉デンプンの示すA型図形は糊化中に失われ、そのかわりV型があらわれる。その糊化デンプンを保持していると、B型のパターンがあらわれ、しかも、その強さは時間と共に大きくなる。B型は又、パンクラム中にも見られ、時間と共にその強さが大きくなる。このことは、パンの老化にはデンプンの老化が大きく関わっていることを暗示するものである。

b. 熱分析及びパンのかたさの測定

パンクラムをカロリーメーター中で加熱すると、60℃付近の温度で吸熱が認められる（図23）。この吸熱の大きさは、パンの老化同様、時間とともに増加する。50% (W/W) 濃度のデンプンゲル

ルは、20℃で約7日後に一定量の吸熱値に達する。小麦デンプンゲルをカロリメーター容器中に入れて再加熱すると、パンクラムとほぼ同じ温度域で溶融吸熱がみられた。小麦デンプンゲルは保存の間にゲル強度（かたさ・ヤング率で表す）が増加するが、そのゲルを再び加熱すると初期の値に戻ることが知られている。ヤング率の増加は、最初の24時間で最も大きくなるが、低濃度のデンプンゲルではその後は、それほど大きな変化を示さない。しかし、デンプン濃度が40～50%になると、この値は20℃で7日間以上増加を続ける。もちろん、このかたさの測定が、DSCやX線回析で測定される結晶性に直接関係あるのかどうか、あるいは他の変化にも関係するのかどうかについては疑問のある点である。

加圧測定値、及びDSC測定値の両方ともAvramiの式、 $\Phi = (A_L - A_t) / (A_L - A_0) = e^{-k t^n}$ によって解析されてきた。この式で Φ は全体の変化を示し、 k は速度定数、 n はAvrami指数である。 A_L 、 A_t 、 A_0 は、各々無限時間(A_L)、 t 時間(A_t)、0時間(A_0)の時の実験値である。Avrami指数 n

は理想的には整数であり、この値は核生成と結晶成長の型を示すものである。パンの老化とデンプンゲルの解析をすると、 $n = 1$ からかなり外れた値が測定されることがある。

DSCのデータ(ΔH_c)を4つの異なったデンプンゲルで求め、Avrami式にあてはめると、 $n = 0.1$ より $n = 0.62$ の方がより適合していた。DSC測定と加圧測定から計算された速度定数は、まったく一致した。しかしながら、Avramiモデルを用いる点で、非常に多くの不確実性があり、例えば、パンのような不均一系での限界値の測定や n 値の意味等が不確実である。そこで現在はこのモデルは、比較するだけのために用いられ、解析するためには用いられない。パンのかたさとDSCの速度定数の一致は、低温でしかも十分に貯蔵時間をとった時に見られる。しかしながら、それより高温では、老化スピードはデンプンゲルよりパンの方で大きかった。かたさは、パンよりもデンプンゲルの方が短時間のうちに安定化することもわかった。そのちがいはグルテンのエージングによる効果に基づいている。