

菓子パンの容積におよぼすカリウムイオンとカルシウムイオンの効果

吉 田 千 秋

The Effect of Potassium and Calcium Ions on Sweet Bread of Wheat Flour

要旨 カルシウムは製パン性改良に効果があることは知られていたがカリウムも同程度に効果があることがわかった。したがって、これまで効果があまりないとされてきた軟水でもカリウムが100ppm程度含まれていれば製パン性を改良することができる。また、菓子パンをつくる時は焼成前に溶き卵を塗るより焼成した後でショートニングで艶出しした方がソフト感のあるパンに仕上がる。グルテンタンパク質の定量の結果、これらのミネラルによる製パン性の改良はSDSに不溶性の高分子グルテンタンパク質の生成と関連性があることが判明した。

Key words: Breadmaking, Potassium ion, Calcium ion, Wheat flour

The effect of minerals on the volume of sweet bread was studied. A natural water containing higher level of calcium and magnesium ions such as Contrex (hard mineral water made in France) was effective in improvement of the bread volume. A natural water containing lower level of these minerals such as a soft water in Japan was also found to be effective. Accordingly, the soft water containing appropriate amount of potassium ion has the improving effect on the breadmaking. The breadmaking test showed that potassium and calcium ions were effective in the increase in the bread volume below 100 ppm level. Both ions caused the insolubilization and polymerization of gluten proteins insoluble in sodium dodecyl sulfate. The author suggested that bread improving effect of potassium and calcium ions was related to the formation of the macromolecule of gluten proteins.

小麦粉の製パン性を判定する方法の1つとしてパン容積の大きさがある。パン容積を決定するファクターは多くあり、混ねつによるグルテンの形成度、発酵の程度、成型の仕方などによって微妙に膨れ方が変化する。臭素酸カリウムやアスコルビン酸のような酸化剤、ショートニングやラードのような脂質がパンのふくらみに大きな効果があることはよく知られているところである。一方、水は小麦粉、イースト、食塩と並んで製パン性に欠かせない基本原料であり、使用量は小麦粉基準で約65%と多いが水質のよい日本では製パン性に与える影響はあまり大きくないとされ、ほとんど考慮されていない。しかし、水質は製パン性に大きく関わっており、軟水よりもカルシウムやマグネシウムを多く含む硬水の方が適していることもよく知られている。このため日本と比べてアメリカの製パン業者は水質にかなり神経を使っており水質の変動を抑えるためこれまでいろいろな塩や酵素類を含むイーストフードと称されるドウコンディショナーが生まれている。日本ではよけいな添加物を避けるため、できるだけイーストフード

の使用を抑える傾向がある。しかし、カルシウムやカリウムのような無機塩類は身体にとって必要なミネラルであり、それらが製パン性の改良に効果があれば適度の添加はむしろ望まれるところである。これまでカルシウムについては多くの研究があるがカリウムについてはほとんどない。本研究ではこれらの無機塩類、特にカリウムの製パン性に与える影響を調べ、グルテニンタンパク質への効果を考察した。

材料と方法

小麦粉は日清カメリア(強力粉)を使用した。ドライイーストは日清のスーパーカメリアを、天然水および他のパン材料は市販のものを使用し、試薬は半井化学の特級を使用した。水道水中のカルシウムとマグネシウム量はEDTAによるキレート滴定法で求めた。硬度はカルシウム量を CaCO_3 量に換算して mg/l (ppm) で表示した。天然水中のミネラル量、硬度およびpHは市販品の値を記載した。

グルテニンタンパク質の調製

グルテニンタンパク質は団野の方法にしたがって調製した(Danno 1981)。すなわち、脱脂小麦粉10gに0.05%ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)を含む0.05Mリン酸ナトリウム緩衝液、pH 6.8を200ml加えて50分間穏やかに攪拌して遠心し、残渣を得た。残渣のタンパク部分に5mlのSDSを加えてWaring blenderでホモジナイズし、遠心で上澄を集めてグルテニン溶液とした。濁度は島津分光光度計UV-120-02型を用い412nmで測定した。

SDS不溶性グルテニンタンパク質(SDS-ISG)の調製

SDSに不溶性のグルテニンタンパク質の調製は吉田らの方法にしたがって行った(Yoshida et al. 2001)。小麦粉30gに20mgの無機塩を含む水16mlを加え5分間生地がスムーズになるまで手で捏ねた。生地を30℃で2時間保温後、凍結乾燥して乳鉢で粉末状にすりつぶし試料とした。

SDS-ISGの定量

試料2gを2%SDS溶液20mlで3時間、室温で穏やかに攪拌した。懸濁液を12,000rpmで30分間遠心し、上澄(SDS可溶性画分)を注意深く除き、残渣に1%の2-メルカプトエタノールを20ml加えて1時間室温で放置した。上澄を12,000rpmで遠心して集めSDS-ISG画分とし、タンパク量をマイクロケルダール法($N \times 5.7$)で定量した。

製パンテスト

製パンに用いる材料は次のような配合で行った。

小麦粉	150 g
砂糖	9.0 g
食塩	2.3 g
スキムミルク	6.0 g
ドライイースト	2.0 g
ショートニング	4.0 g
水	95 ml
ミネラル	67 ppm, 667 ppm

ショートニングを除く材料に無機塩（カリウム塩、カルシウム塩）10mgまたは100mgを含む水を加えて4分間手で捏ねた後、ショートニングを加えてさらに4分間捏ねた。生地を30℃で60分間一次発酵後ガス抜きし、60gずつ4個成型して15分間ねかし36℃で60分間二次発酵を行った。発酵後180℃で20分間焼成し、パン容積をナタネ種子置換法で測定した。

製パンテストでは通常AACC method 10-10Bにしたがって発酵した生地を容量約360ccの小型パンケース（AACC型）に成型して焼成する。焼成時には溶き卵は塗らない。菓子パンでは発酵を終えた生地を焼成する際に溶き卵を塗ったり、霧吹きしたり、蒸気を入れたりする。これらはすべてオーブンの熱によって生地の表面がすぐに乾くのを遅らせ、パンのボリュームを充分に出すことが目的である（江崎 修 1996）。しかし、溶き卵を塗ると焼き上がったあんパンやクリームパンなどの表面にしわが寄ることが多くみられるという。その原因の1つとして焼成前に塗る溶き卵の濃度が濃いとクラストが固くなり、柔軟性がなくなってしまい、焼成後柔らかく戻り切れなくなってしわになると考えられる。したがって、卵黄を牛乳で薄く溶いて使うとクラストは上品な艶に焼き上がり、しわも寄りにくくなる（江崎 修 1996）。溶き卵によるパン容積の減少度を知るため卵黄を3倍量の牛乳で溶いた溶き卵を塗ったときと塗らないときのパン容積の違いを調べた。その結果を表Iに示す。

表I 溶き卵によるパン容積の減少

溶き卵 塗布	パン比容積 (cm ³ /g)
—	4.21 (100)
+	3.25 (77)

数値は4回の実験の平均値である。

カッコ内の数字は塗布しないときの値を100としたときの値である。

表に示すように薄めた溶き卵を使用してもパン容積は20%以上減少することがわかった。肉眼で見た場合、3%の違いがあると膨らみの違いが確認できるので20%以上の減少は著しい減少である。これは焼成中生じた溶き卵のタンパク質の皮膜がパンの膨らみを抑えたためと考えられる。山型パンのように比較的長時間焼成する場合は後で艶出しのためショートニングを塗る場合が多い。これは長時間かけるとパン表面に塗った卵に含まれるタンパク質などの物質が焦げてしまうからである。この焦げを避ける意味で卵を塗らずに焼いてオープンから出した後に艶出しの油脂なり卵を塗る(吉野精一 1998)。しかし、今回の結果から、短時間の焼成でも焦げを避ける目的以外にソフト感触のあるパンをつくるには焼成後に塗った方がよいことがわかった。

結果と考察

1. 天然水の製パン性におよぼす効果

パンをつくるのに一番適した水は、中位の硬度の水、すなわち、グルテンの力を強くする(生地のダレを防ぐ)作用をなし、また酵母の栄養源として役立つ塩類を適量を含む水である。非常に軟水の水では生地がべとつくようになるので、かえってパンをつくるには不適である。また、水硬度の製パン性への影響を詳しく解説した松本と田中の共著(製パン材料の科学 1992)によると50~100ppm位の無機塩の存在する水がよいとされている。硬水はグルテンに影響を与えて生地を硬くし、ガスの包蔵性を増す。一方軟水の場合、グルテンが柔軟になって生地が粘つく。これはグルテン強化作用をもつ無機成分が少ないためである。イーストフードの使用も有効でその中のカルシウム塩がこの点を改良してくれるし、食塩も多目に使用する方がよい。軟水を使用した場合、ガスの包蔵性は損なわれやすく、パン内相の色やテクスチャーが劣ったものになる。水の硬度に関する一般的な見解は以上の通りであるが、一方、軟水でも硬水でも良いパンができるという見解がある(Bennion, E. B:1967)。また、逆にCaSO₄を加えて500ppmまで硬度を高めた人工硬水で製パン試験を行ったが、製パンのどの段階でも特に差は見られず、パンの品質、老化の点でも違いは認められなかったという報告もあり(花田信次郎 1963)、水質の製パンにおよぼす影響についてはまだ研究の余地が残されている。本研究では軟水と硬水に分類されている天然水を用いて製パン性に与える効果を詳細に検討した。日本では水の硬度分類はCaCO₃の含量(ppm)として表し、きわめて軟水(硬度0~15ppm)からきわめて硬水(硬度200ppm以上)まで5段階に分類している。表IIに示すように製パンに使用した水として除菌のためPFフィルター model III(オルガノ社製)を通した水道水(硬度25ppmの軟水)、軟水として甲斐駒ヶ岳(山梨県北巨摩郡白州町)の南アルプス天然水(硬度30ppm)、きわめて硬水としてフランスのContrex(硬度1551ppm、採水地 コントレックスブイ

表Ⅱ 天然水中のミネラル量 (mg/100ml)

水	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	硬度(mg/ℓ)	pH
南アルプス天然水	0.97	0.14	0.28	0.49	30	7.0
Contrex	48.6	8.4	0.32	0.91	1551	7.3
水道水	0.99	0.30	—	—	25	6.8

ル) を用いた。表Ⅱにはそれぞれに含まれるミネラル量およびpH値も示した。

水道水では1価の陽イオン、K⁺とNa⁺の定量は行っていないので南アルプス天然水との含量の違いはわからないが二価の陽イオン、Ca²⁺とMg²⁺および硬度の違いはほとんど認められない。一方、Contrexは硬水であることを示すようにCa²⁺とMg²⁺の量はともに軟水、水道水より20倍以上多い。なお表には示していないがContrexにはこれらのミネラルのほか、サルフェートを118.7mg/100mlも含有している。表Ⅲに天然水による製パン性改良の結果を示す。

溶き卵を塗らないパンでは両天然水とも明らかな容積の増加がみられた。カルシウム塩の製パン性におよぼす効果についてはいくつかの研究報告があり、Haasらはグルテンを強化する作用を生じて生地プラスに働くことを示した(Haas, L. W. 1927)。また、Bayfieldら(1965)はパン容積はカルシウム塩存在で増加するがマグネシウム塩では効果がないことを、Brownは炭酸カルシウムの100～1000ppm、硫酸カルシウムの50～300ppmが生地発酵にもパン生地にも好影響を与えパン生地は硬さを増しパン容積は増大したと報告している(Brown, E. B.

表Ⅲ 天然水による製パン性の改良効果

水	パン比容積 (cm ³ /g) 溶き卵塗布	
	—	+
水道水	4.21 (100)	3.26 (100)
南アルプス天然水	4.49 (107)	3.21 (98)
Contrex	4.41 (105)	3.19 (98)

数値は4回の実験の平均値である。

カッコ内の数字は水道水を使用したときの値を100としたときの値である。

1939)。これらの報告の通りContrexによる改良効果は多量のカルシウム含有によるところが大きいと思われる。一方、南アルプス天然水ではカルシウム量が少なく水道水とほぼ同じにもかかわらずパン容積は著しく増大した。これまで軟水による改良効果はほとんど報告されていないが今回の結果から軟水でも改良効果があることが判明した。溶き卵を塗ったパンではミネラルの効果はなくパン容積はむしろ減少した。ミネラル存在でグルテンが強化されるという報告にもかかわらずなぜ溶き卵の抗張力で膨らみが抑えられるか疑問が残る。

南アルプス天然水による製パン性改良効果はカルシウムによるのではなくそのほかのミネラルによる可能性が考えられた。マグネシウム塩は改良効果が報告されておらず、また天然水中のナトリウム量、4.9ppmは製パン材料として加えられおり、改良効果がある食塩量である1～2%（藤山ら 1955）と比べて微量であるのでナトリウム塩の可能性は考えられない。

2. カリウムおよびカルシウムによる製パン性改良効果

Cooper らは食塩の50%を塩化カリウムで置き換えて製パン性を調べたがパンの比容積への影響はなかったと報告している（Cooper, G. M. et al. 1982）。しかし、ミネラル量が過剰になるとむしろマイナスに作用する可能性があるので低レベルでのカリウムの改良効果を調べた。表IVに示すように溶き卵を塗布した場合パン容積の増加は認められないが塗布しなかった場合、カルシウム67ppmのレベルでパン容積の増加がみられた。Bailey（1940）はカルシウムは食塩同様パン生地を改良し、使用する水分中0.15 g / l（150ppm）の時最良の結果を得たと報告している。カリウムも同レベルでカルシウムより若干パン容積は少ないが改良効果があること

表IV 製パン性におよぼすカルシウム塩およびカリウム塩の効果

塩	レベル ppm	パン比容積 (cm ³ /g) 溶き卵塗布	
		-	+
対照 (水道水)		4.25 (100)	3.26 (100)
塩化カリウム	67	4.38 (103)	3.26 (100)
	667	4.41 (104)	3.23 (99)
塩化カルシウム	67	4.46 (105)	3.23 (99)
	667	4.53 (107)	3.35 (103)

数値は4回の実験の平均値である。

カッコ内の数字は対照（水道水のみ）のパン容積を100としたときの値である。

が判明した。したがって、南アルプス天然水による製パン性改良効果はカリウムによるところが大きいと思われる。Bennion, E. B (1967) は軟水でも改良効果があることを報告したが、軟水でも適度のカリウムを含む必要があり、Cooperら (1982) が報告しているように過剰存在すると効果が認められなくなるであろう。松本と田中も食塩以外のミネラルとしてその量が微量であれば製パンに影響はなく、むしろパン質を改良する作用があると推定している(松本、田中 1992)。

3. カリウムおよびカルシウムによるグルテニンタンパク質の不溶化

カリウムによる改良効果はグルテニンタンパク質に対して酸化剤とは異なった作用によると考えられるのでまず、グルテニンタンパク質におよぼす溶解性の変化について検討した。図 I に塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウムによるグルテニンタンパク質の不溶化の結果を示す。濁度は412nmにおける吸光度で測定した。図に示すようにカリウムはカルシウムより低い濃度でグルテニンタンパク質を不溶化させることがわかった。一方、ナトリウムによる不溶化は調べた範囲内では起こらなかった。

食塩は1～2%という高濃度で効果を発揮するので(松本、田中 1992)今回使用した1 mg/ml以下のレベルでは効果がみられないのは当然であろう。同じ1価のカチオンでもカリウムとナトリウムでグルテニンタンパク質への効果が非常に異なることは興味深い。

今回判明したカリウムによるグルテニンタンパク質の不溶化は製パン性における生地硬化と関連性があると考えられるので、製パン性の判定によく用いられるSDSに不溶性のグルテニンタンパク質の定量を行った(Sapirstein and Suchy 1999)。

4. カリウムおよびカルシウムによるSDS不溶性グルテニンタンパク質(SDS-ISG)の生成

これまで臭素酸カリウムやアスコルビン酸のような酸化剤が製パン性改良効果があること

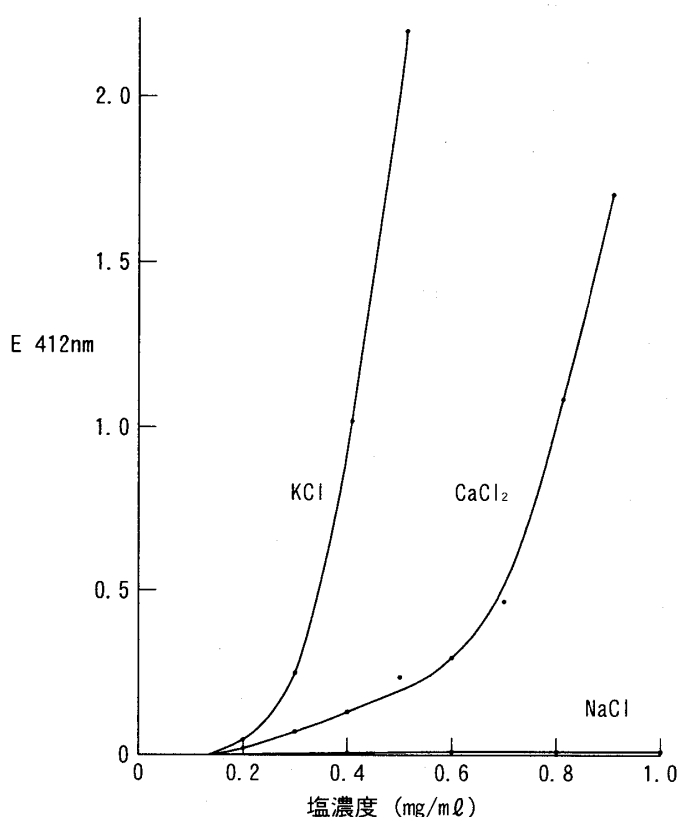


図 I 塩によるグルテニンタンパク質の白濁化
グルテン濃度 : 1.88mg/ml in 0.1% SDS solution

表V カリウムおよびカルシウムによるSDS不溶性グルテンタンパク質の生成

	レベル ppm	グルテンタンパク質 ^a	
		SDS-可溶性グルテン mg	SDS-不溶性グルテン mg
対照 (水道水)		119.3	15.5
塩化カリウム	667	103.9	25.1
塩化カルシウム	667	106.4	20.5
塩化ナトリウム	667	117.1	16.1

a 数値は凍結乾燥試料1g中のタンパク量で、4回行った実験の平均値である。

が知られており、吉田らはパン容積とSDS-ISGとの間に相関関係があることを報告した (Yoshida et al. 2001)。ミネラルは酸化剤とは異なった機構で製パン性を改良するはずであるが、カリウムとカルシウムがパン容積を増加させるとともにグルテンタンパク質を不溶化するのでSDS-ISGが生成されることが予想される。表Vに示すようにナトリウムを添加したドウ中のSDS-ISG量は増加しないがカリウムとカルシウム添加では増加することがわかった。この結果は先のグルテンタンパク質の不溶化の結果と符合するものであり、この不溶化によりグルテンタンパク質のゲル化が起これと考えられる。したがって、カリウムおよびカルシウムによる製パン性改良効果は酸化剤とは生成の機構は異なるがSDS-ISGの生成によることが示唆される。生成したSDS-ISGは2-メルカプトエタノールで可溶化するので生成にSS結合が関与していることは否定できない。

タンパク質は親水コロイド溶液をつくるので、多量の(NH₄)₂SO₄やMgSO₄などの電解質で沈殿する、いわゆる塩析が起こるがグルテンタンパク質のカリウムやカルシウムによる沈殿は微量で起こるので一般のタンパク質の塩析では説明できない。小麦グルテンタンパク質のカリウムとマグネシウムによるグルテン強化作用は、両性電解質であるタンパク質にこれらが作用して結合すると吸水が妨害され、その結果生地が硬くなると説明されているが、カリウムに関する研究はほとんどなくその特殊な効果は今後の研究課題である。

本論文の記述にあたり松本、田中の共著「製パン材料の科学」から一部を引用させていただいた。記して謝意を表します。なお、製パンテストの結果は二回生、嶋崎美香と高野有希子の卒業研究の一部である。

引用文献

- Bailey, C. H.: Physical Tests of Flour Quality, p.289. Wheat Studies of the Food Res. Inst.,16(6) (1940).
- Bayfield, E. B. et al.: Baker's Digest, 39,58 (1965).
- Bennion, E. B: Breadmaking, Its Principles and practice: Oxford University Press. p.45 (1967).
- Brown, E. B.: Bakery Engrs.,88 (1939).
- Cooper, G. M., Kulp, K. and Lekman, T.: Performance Evaluation of NaCl/KCl Mixture in Bread, In Sodium Intake-Dietary Concerns, Am. Assoc. Cereal Chemists, St. Paul. MN (1982).
- Danno, G. Cereal Chem.,58,311 (1981).
- Haas, L. W.: Proc. Am. Soc. Bakery Engrs.,80 (1927).
- Sapirstein, H. D., and Suchy, J., Cereal Chem.,76,164 (1999).
- Yoshida, C., Kirimura, M. and Danno, G. Food Sci. Technol. Res.,7,99 (2001).
- 江崎 修『わかりやすい製パン技術』柴田書店 (1996年)
- 藤山論吉、宇野浩平、善本修二、神原邦子 Pain, 2,16 (1955)
- 松本博、田中康夫『製パン材料の科学』光琳 (1992年)
- 吉野精一『パン「こつ」の科学』柴田書店 (1998年)