報 文

トコフェロールの酸化防止効果向上に関する研究 (第26報) クッキーにおける数種の乳化剤のトコフェロールに対する相乗効果

越智 知子^{*1}・大塚 洋子^{*1}・青山 稔^{*2}・丸山 武紀^{*2}・新谷 勲^{*2}^{*1} 東京家政大学家政学部 (〒173 東京都板橋区加賀 1-18-1)^{*2} 財団法人日本食品油脂検査協会 (〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

Studies on the Improvement of Antioxidant Effect of Tocopherols. XXVI. Synergistic Effects of Several Emulsifiers in Cookies on Tocopherol

Tomoko OCHI^{*1}, Youko OTSUKA^{*1}, Minoru AOYAMA^{*2},
Takenori MARUYAMA^{*2}, and Isao NIHYA^{*2}^{*1} Faculty of Home Economics and Science, Tokyo Kasei University
(1-18-1, Kaga, Itabashi-ku, Tokyo, 〒173)^{*2} Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo, 〒103)

Abstract : An evaluation was made on antioxidative and synergistic effects of several emulsifiers on cookie by storage test at 40°C for 12 months after baking. Emulsifiers were added to cookie dough at 0.5%, and effects were evaluated by sensory test and measuring peroxide value of lipid fraction of cookie to compare inhibition of increase of peroxide. Lecithin showed a strong antioxidant effect on cookie. Sorbitan monostearate and sucrose fatty acid ester (hydroxyl value : 362) showed a less effect than that of lecithin. In the case of emulsifiers in combination with a mixed tocopherols concentrate, sorbitan monostearate showed a synergistic effect, and propylene glycol monostearate showed an additive effect. Synergistic effect of lecithin, however, could not be observed obviously because of their strong antioxidant effect.

Key words : Emulsifier, Antioxidant effect, Cookie, Tocopherol

1 緒 言

乳化剤はその界面活性作用により油と水のような互いに混じり合わない物質のエマルションを作る目的で油脂利用食品に多用されている。乳化剤の油脂単独における酸化防止効果及びトコフェロール (Toc) との相乗効果についてはレシチン, L-アスコルビン酸及び Toc の3者の併用効果が著しいこと¹⁾, ベーカリー製品の老化防止に用いられるショ糖脂肪酸エステルが Toc の酸化防止効果向上に有効なこと²⁾, 硬化ヤシ系油脂の低温劣化に対して Toc とレシチンの併用が効果的なこと³⁾などについてすでに報告した。また, ポテトチップの酸化安定性試験ではレシチン単独ではほとんど無効だが Toc との併用で著しい効果を示すこと⁴⁾を報告した。乳化剤

のうちレシチンは分別した各リン脂質成分の効果が異なること^{5),6)}が報告されているが, 実用的にはそれらの混合物である市販品の効果を知ることが望ましい。一方, 乳化剤は品質改良や機能改善等の目的で, クッキーのような焼き菓子類にも添加されている⁷⁾が, 原材料由来の鉄 (Fe) などの微量金属が存在するとともに炭水化物, タンパク質及び塩類も共存するので前述の油脂及びポテトチップにおける結果をそのまま焼き菓子類に適用することはできない。

そこで, 本報告では実際に市販されており, 油脂で比較的效果があった数種の乳化剤を選び, クッキーにおける酸化防止効果及び Toc との相乗効果を検討した。

2 実 験

2・1 試験及び試薬

クッキーの原材料は日本製粉(株)製の小麦粉 (ハー

前報 : 油化学, 43, 719 (1994)

連絡者 : 青山 稔

Table 1 General Properties and Fatty Acid Composition of Lard.

Properties		Fatty acids (%)	
AV	0.02	16 : 0	23.9
IV	61.3	16 : 1	3.2
PV (meq/kg)	0.3	18 : 0	13.8
CV	3.0	18 : 1	45.0
SV	196.1	18 : 2	8.9
mp (°C)	30.0	18 : 3	0.8
		Others	4.4

AV : Acid value CV : Carbonyl value
 IV : Iodine value SV : Saponification value
 PV : Peroxide value mp : Melting point

ト：薄力粉一等粉），マルハ(株)製の砂糖（パールエース：グラニュー糖），日本たばこ産業(株)製の食塩（KITCHEN：精製塩），愛国産業(株)製のベーキングパウダー，月島食品工業(株)製の精製豚脂を使用した。豚脂の一般特性及び脂肪酸組成は Table 1 のとおりである。混合トコフェロール濃縮物 (m-Toc) は市販品〔エーザイ(株)，含量：総 Toc, 64.8 g/100 g, 組成： α , 12.5% ; β , 1.0% ; γ , 40.9% ; δ , 45.6%〕を使用した。乳化剤は味の素(株)製のレシチン（大豆リン脂質 65%，組成：ホスファチジルコリン 21%，ホスファチジルエタノールアミン 21%，ホスファチジルイノシトール 11%，ホスファチジン酸 7%，その他 5%），花王(株)製のソルビタンモノステアレート (SMS) 及びプロピレングリコールモノステアレート (PGMS)，第一工業製薬(株)製のヒドロキシル価 (OHV) の異なる 2 種類のショ糖脂肪酸エステル (SE 1 : OHV 91 及び SE 2 : OHV 362) を使用した。また，レシチンと併用した有機酸はクエン酸，L-アスコルビン酸及び L-アスコルビン酸パルミテート (AP) を使用したが，これらはいずれも食品添加物適合品である。

2・2 クッキーの調製

クッキーの原材料配合割合は四訂日本食品標準成分表の記載例⁸⁾に従ったが，全粉乳は使用しなかった。クッキー生地への添加量（無水物換算）は，m-Toc が純分として 0.01%，乳化剤が 0.5%，レシチンと併用した有機酸は 0.05% である（豚脂に対し m-Toc が 0.05%，乳化剤が 2.6%，有機酸は 0.26%）。なお，m-Toc，レシチン及び AP は豚脂に溶解して，SMS，PGMS，SE 1 及び SE 2 は小麦粉に混合して，クエン酸及び L-アスコルビン酸は少量の水に溶解して添加した。こうしてそれぞれ単独，m-Toc と各成分の併用及び一切無添加のクッキー生地を調製した。なお，レシチンについては添加濃度 0.1% の生地も調製した。

クッキーの生地は 50×50×5 mm の大きさに型抜き

し，電気パン菓子焼き窯〔(株)佐々木製作所製〕で 170 °C，12 min ばい焼した。ばい焼直後のクッキーの成分組成は水分 2.6～5.1%，脂質 20.1～24.0%，タンパク質 6.1～7.2%，灰分 1.1～1.6% の範囲であった。

2・3 方 法

調製したクッキーはポリエチレン製の袋〔(株)生産日本社製，ユニパック〕に入れ，40 °C の恒温器中に保存し，経日的に過酸化価 (PV) 及び Toc 量を分析し，同時に酸化臭を調べた。

PV はクッキーから抽出した脂肪分について測定した⁹⁾。Toc はクッキーをアルカリけん化後，エチルエーテルで抽出し，高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した¹⁰⁾。酸化臭は熟練した 5 人のパネリストによる官能試験¹¹⁾の平均スコアで評価し，ばい焼直後と同様に酸化変敗臭のしないものを 5 点，酸化により生じた強い刺激臭のするものを 1 点のように 5 段階とした。

3 結果及び考察

3・1 酸化安定性

乳化剤を 0.5% 添加したクッキーの 40 °C 保存試験における PV の変化を Fig. 1 (上) に示した。試験した乳化剤では特にレシチンの酸化防止効果が著しく，これを添加したクッキーは保存 10 か月後でも PV が 16 meq/kg しか上昇しなかった。次いで，SMS>SE 2>SE 1>PGMS の順となり，ショ糖脂肪酸エステルは前報²⁾と同様にヒドロキシル価が高いとクッキーにおいても酸化防止効果が強くなる傾向があった。これは OHV が高いと結合しているヒドロキシル基が多いことを示しており，そのメカニズムは不明であるがヒドロキシル基が酸化防止作用を示したものと考える。これらの効果の程度に差があるものの，いずれの乳化剤も無添加と比べて，クッキー中の脂質の酸化安定性を向上させることがわかった。m-Toc と併用した場合を同図 (下) に示した。この場合もレシチンが最も強く PV の上昇を抑制したが，レシチン自体の酸化防止効果が強いので m-Toc との併用効果は不明であった。これに対し，SMS は相乗的な効果を示したが，PGMS 及び SE 2 は相加的な効果を示したにすぎなかった。SMS 及びショ糖脂肪酸エステルはケーキ等に使用されており，いずれもクッキーにおいて単独で酸化防止効果を示すとともに m-Toc の効果を向上させたので，これらを用いたベーカリー製品には好都合なことと考える。

レシチンを 0.1% 及び 0.5% 添加したものにさらにクエン酸及び AP 0.05% を追加併用した 40 °C 保存試験の結果を Fig. 2 (上) に示した。レシチン添加濃度の違いによる酸化安定性への影響は PV が 30 meq/kg 未満を示し摂取可能な状態が継続された期間で比較すると，レシチン 0.1% が 6 か月，レシチン 0.5% が 10 か月

Fig. 1 Changes in Peroxide Value of Lipid Fraction in the Cookies Added Several Emulsifiers with and without a Mixed Tocopherols Concentrate during the Storage at 40°C.

Fig. 2 Changes in Peroxide Value of Lipid Fraction in the Cookies Added Lecithin and Organic Acid Derivative with and without a Mixed Tocopherols Concentrate during the Storage at 40°C.

で、添加濃度が高くなると安定性も向上した。しかし、これにクエン酸を追加しても無効であった。APを追加した場合はレシチン 0.1% では無効であったのに対し、レシチン 0.5% では保存 12 か月後まで PV が低く維持された。その作用機構は不明であるが、AP はレシチンと相乗効果を示すものと思われる。また、図には示さないがレシチンと L-アスコルビン酸を併用した場合は AP とほぼ同程度の PV 抑制効果を示すことが認められた。m-Toc と併用した場合は Fig. 2 (下) に示したように、レシチン 0.1% ではクエン酸を追加しても無効であったが、AP の追加により PV の上昇が強く抑制された。レシチンは複数のリン脂質で構成されており、これらは金属不活性化作用を持つと報告されている¹²⁾ので同様の作用を示すクエン酸が無効であったのであろう。これに対し AP は分子を構成する L-アスコルビン酸が Toc ラジカルを再生する¹³⁾と報告されており、そのため m-Toc との併用により効果を示したものと思われる。レシチン 0.5% ではクエン酸は同様に無効であった

Table 2 Remnant Ratio of Total Tocopherols in the Cookies Added Several Emulsifiers with a Mixed Tocopherols Concentrate after Storage of 8 Months at 40°C.

Emulsifier (0.5%)	Initial level (ppm)	Remnant ratio (%)
No addition	85	40
Lecithin	91	73
Sorbitan monostearate	86	67
Propylene glycol monostearate	82	43
Sucrose fatty acid ester (SE 1)	79	38
Sucrose fatty acid ester (SE 2)	83	50

SE 1 : Product of hydroxyl value 91

SE 2 : Product of hydroxyl value 362

Table 3 Intensities of Odor due to Oxidation of the Cookies Added Several Emulsifiers with and without a Mixed Tocopherols Concentrate during Storage at 40°C.

Emulsifier (0.5%)	Intensity of odor ^{a)}					
	2	4	6	8	10	12 months
(Without tocopherols)						
No addition	4.7	3.0	1.0 ^{b)}	—	—	—
Lecithin	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	1.0 ^{c)}
Sorbitan monostearate	2.8	2.0	1.0	—	—	—
Propylene glycol monostearate	4.7	4.8	1.0	—	—	—
Sucrose fatty acid ester (SE 1)	4.9	4.8	1.9	—	—	—
Sucrose fatty acid ester (SE 2)	4.9	4.8	1.0	—	—	—
(With mixed tocopherols concentrate 0.01%)						
No addition	4.7	4.5	4.1	1.0	—	—
Lecithin	5.0	4.8	4.8	5.0	5.0	3.3
Sorbitan monostearate	4.9	4.7	4.4	4.5	3.5	2.2
Propylene glycol monostearate	4.8	4.7	4.4	4.0	1.0	—
Sucrose fatty acid ester (SE 1)	4.9	4.8	4.2	4.0	1.0	—
Sucrose fatty acid ester (SE 2)	5.0	4.8	4.2	4.5	3.0	1.0 ^{c)}

a : Average of 5 persons. Intensity odor was rated on a 5 point scale, where 5=same as fresh odor and 1=extremely intense rancidity.

b : after 5 months.

c : after 11 months.

For other abbreviations, see **Table 2**.

が、AP の追加で 12 か月後でも PV の上昇は著しく抑制された。この場合は前報¹⁾と同様に m-Toc、レシチン及び AP の 3 者の相乗作用によるものとする。

3・2 Toc の安定性

Table 2 に m-Toc と乳化剤を併用したクッキーの初期の総 Toc 量及び 8 か月後の Toc 残存率を示した。ばい焼直後の総 Toc 量はいずれのクッキーも 79~91 ppm の範囲にあり、レシチン添加の場合が最も高かった。レシチンはばい焼時に Toc を保護する作用があるように思われる。また、8 か月後の Toc 残存率はレシチン>SMS>SE 2>PGMS>SE 1 の順に低下することを示し、これは前述の PV 上昇抑制効果の順と完全に一致していた [Fig. 1 (下) 参照]。乳化剤は程度の差はあるが保存中の Toc の減少を防止して残存率を高めることによって酸化防止効果を向上させるように思われる。

3・3 酸化臭の官能評価

経日的に測定した酸化臭の発生状況を **Table 3** に示した。乳化剤単独では、レシチンを添加したクッキーの評価が高く、保存 10 か月後でも食用として摂取可能であった。SMS を除き、他の乳化剤は 4 か月まで官能評価に問題はなかったが、それ以降は一切無添加のものと同様に急激に低下した。これに対し、レシチンに次ぎ強

い PV 上昇抑制効果を示した SMS は、保存初期からその評価が低かった。SMS を添加してばい焼したクッキーは味と香りに問題が生ずるのかもしれない。m-Toc との併用では、スコアが 3 点以上に評価された月数で比較するとレシチン>SMS>SE 2>PGMS=SE 1 となり PV 上昇抑制効果の順とほぼ一致した。また、単独では保存初期から評価が低かった SMS は、m-Toc との併用で高くなったので、Toc と組み合わせることによりばい焼時に生じる異味異臭を防止できたものと考えられる。

以上の結果、その程度に差はあるものの、乳化剤はそれ自体に酸化防止効果があり、m-Toc の効果を向上させるものもあるので、これらを使用したベーカリー製品の酸化防止に有用であると考えられる。

終わりに本研究の実験に協力を得た(財)日本食品油脂検査協会理事 木下葉子、検査主任 佐藤裕絵、東京家政大学学生 原 敦子、篠原 恵の諸氏に深謝する。

(受付：1996 年 7 月 29 日，受理：1997 年 2 月 12 日)

文 献

- 1) 青山 稔, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勲, 塚本正人, 東海林茂, 松本太郎, 油化学, 34, 470 (1985).
- 2) 青山 稔, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勲, 塚本正人,

- 東海林茂, 松本太郎, 油化学, 34, 554 (1985).
- 3) 青山 稔, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勲, 塚本正人, 東海林茂, 松本太郎, 油化学, 38, 72 (1989).
- 4) 青山 稔, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勲, 塚本正人, 東海林茂, 松本太郎, 油化学, 35, 162 (1986).
- 5) D.H. Hilderbrand, J. Terao, M. Kato, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 552 (1984).
- 6) S.Z. Dziedzic, B.J.F. Hudson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1042 (1984).
- 7) 渡辺隆夫, 食品開発と界面活性剤, 光琳 (1990) p. 155.
- 8) 科学技術庁資源調査会編, 四訂日本食品標準成分表 (大蔵省印刷局) (1982) p. 371.
- 9) 厚生省環境衛生局長通知, 環食第 248 号 (昭和 52 年 11 月 16 日).
- 10) 日本薬学会編, 衛生試験法・注解, 金原出版 (1990) p. 353.
- 11) 前田清一, 食品分析ハンドブック, 林 淳三, 印南 敏, 菅原龍幸編, 建帛社 (1982) p. 497.
- 12) 益山新六, 油化学, 14, 692 (1965).
- 13) J.E. Packer, T.T. Slater, R.L. Willson, *Nature*, 278, 737 (1979).
-

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

[報文]

トコフェロールの酸化防止効果向上
に関する研究 (第26報)

クッキーにおける数種の乳化剤のトコフェロールに対する相乗効果

越智 知子^{*1}・大塚 洋子^{*1}・青山 稔^{*2}・
丸山 武紀^{*2}・新谷 勲^{*2}^{*1} 東京家政大学家政学部 (〒173 東京都板橋区加賀 1-18-1)^{*2} 財団法人日本食品油脂検査協会 (〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

クッキーにおける数種の乳化剤の酸化防止効果及び相乗効果を12か月間の40℃保存試験で検討した。乳化剤はクッキー生地には0.5%添加し、その効果は官能試験及び過酸化物質増加の抑制を比較するためにクッキーの脂質画分の過酸化物質価を測定して評価した。レシチンはクッキーにおいて強い酸化防止効果を示した。ソルビタンモノステアレート及びショ糖脂肪酸エステル(ヒドロキシル価:362)はレシチンより弱い効果を示した。混合トコフェロール濃縮物と乳化剤を併用した場合は、ソルビタンモノステアレートが相乗的な効果を示し、プロピレングリコールモノステアレートが相加的な効果を示した。しかし、レシチンの相乗効果はそれ自体の強い酸化防止効果のために明確には観察されなかった。

(連絡者: 青山 稔) Vol. 46, No. 6, 635 (1997)

[報文]

高度不飽和リン脂質の自動酸化挙動 (第2報)

筋子リン脂質の自動酸化に対するアスタキサンチンの酸化防止効果

武内 将^{*1}・原 節子^{*1}・日比野英彦^{*2}・
田中 幸久^{*2}・戸谷洋一郎^{*1}^{*1} 成蹊大学工学部 (〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1)^{*2} 日本油脂株式会社筑波研究所 (〒300-26 茨城県つくば市東光台 5-10)

n-3系高度不飽和脂肪酸に富む筋子リン脂質とサケ油の自動酸化に対するアスタキサンチンの酸化防止効果について、30℃における自動酸化中の基質の過酸化物質価(PV)、カルボニル価(CV)、アスタキサンチン残存率、トコフェロール残存率およびドコサヘキサエン酸残存率を追跡することにより試験した。

トコフェロールを500 ppmおよびトコフェロール500 ppmとアスタキサンチン690 ppmを添加したリン脂質群の誘導期は無添加群よりも、それぞれ2.4倍と3.6倍に延長された。アスタキサンチンは高度不飽和トリアシルグリセリンよりも高度不飽和リン脂質に対して、効果的な酸化防止作用を示した。また、高度不飽和リン脂質の自動酸化はアスタキサンチンとトコフェロールを併用することにより、効果的に抑制できた。

(連絡者: 戸谷洋一郎) Vol. 46, No. 6, 641 (1997)