クッキーの品質安定性におよぼすトコフェロールの 効果と粉乳及び卵の影響

越智知子*・土屋京子*・青山 稔**・丸山武紀**・新谷 助**

Effects of Tocopherols on Qualitative Stability of Cookies and Influence of Powdered Milk and Egg

Tomoko OCHI*, Kyoko TSUCHIYA*, Minoru AOYAMA**,
Takenori MARUYAMA** and Isao NIYA**

* Faculty of Home Economics and Science, Tokyo Kasei University 1-18-1,
Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 173

** Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation 3-27-8,
Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103

Stabilities and antioxidant effects of α and δ -tocopherol (Toc) in cookies were investigated. (1) Both α and δ -Toc were decomposed by ca 20% during the baking process of cookies. The loss of α -Toc in cookies during the storage at 25~60°C was considerably greater than that of δ -Toc, but the losses of α - or δ -Toc were reduced with an increase in amounts of added whole milk powder or egg. (2) In the case of the cookies added α -Toc, peroxide value (PV) of lipid fraction was relatively high just after the baking. However that value decreased with an increase in added amounts of whole milk powder or egg. Then, the addition of whole milk powder or egg protected against oxidative degradation of lipids in cookies. (3) δ -Toc showed a remarkable effect on the cookies toward oxidation. PV of lipid fraction in the cookies was 0 just after baking, and only about 1.0 even after the storage at 40°C for 5 months.
(Received Aug. 14, 1987)

トコフェロール (Toc) には α , β , γ 及び δ の 4 同族体が自然界で見出されている。これらは動、植物界に広く分布し、特に高等植物の種子に多く含まれている。Toc はビタミン E 作用物質で、生体内では膜を構成する不飽和脂肪酸の酸化防止や代謝における特異的な作用を有することが知られている¹⁾。一方、生体外では油脂に可溶で抗酸化作用を示すため、油脂食品の酸化防止剤として広く使用されている²⁾。

Toc の以上の効果は同族体間で異なり、生物活性は α -Toc を 100 とすると β : 30, γ : 10 で δ は 1 以下であり³⁾、また油脂に対する抗酸化力は $\alpha < \beta < \gamma < \delta$ の順

といわれている⁴⁾。従って、Toc を食品の品質改善に利用する場合、ビタミン E としての強化を目的とする場合と、酸化防止剤としての使用では同族体の種類を使い分ける必要がある。しかし、 α -Toc の安定性及び δ -Toc の抗酸化性は、食品の原料や調理方法さらに保存条件などの影響を受けるので、食品の種類によって異なることが考えられる。そこで本研究では焼菓子類における Toc の添加効果を知るために比較的脂質の多いクッキーを取り上げた。そして、ビタミン E として添加する場合の α -Toc の残存量及び油脂の酸化防止に対する δ -Toc の効果を検討したので報告する。

* 東京家政大学家政学部 (〒173 東京都板橋区加賀 1-18-1)

** 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)

実験方法

1. 試料

クッキーの原材料は、日本製粉(株)製の小麦粉(ハート：薄力一等粉)、大洋漁業(株)製の砂糖(④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、雪印乳業(株)製の全粉乳、月島食品工業(株)製の精製ラード(酸化防止剤無添加)及び市販の鶏卵(全卵)を使用した。

Toc はエーザイ(株)製のイーミックス-80 (α -Toc)及びイーミックス-D (δ -Toc)を用いた。

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¹⁾に準じた。ただし、油脂はショートニングに換えてラードを用いた。原料のうちで、全粉乳は油脂の酸化防止にも有効²⁾なので配合割合を0, 1.0, 3.0, 5.0%の4段階に変えた。これに対応する配合割合は小麦粉で調整した。全粉乳の油脂に対する作用は全卵にも期待し得るので、全粉乳と同様に配合した。

α 及び δ -Tocの添加量は無水物換算でクッキーの生地100g当たり50mgとし、あらかじめラードに溶解した。

クッキーの生地は50×50×5mmの大きさに型抜きし、佐々木製作所製電気パン菓子焼窯で180℃、12分間ばい焼した。

3. 保存試験

調製したクッキーはポリエチレン製の袋(生産日本社製：ユニバック)に入れ、所定の温度に調節した恒温器

中に保存し、経時的にToc及び過酸化値(PV)を分析した。

4. 分析方法

クッキーの水分、たん白質、脂質、炭水化物及び灰分は常法³⁾により測定した。酸値(AV)、PVは分取した油脂について測定した²⁾。Tocはアルカリでけん化後エーテルで抽出し、高速液体クロマトグラフィー⁴⁾で分析した。

実験結果及び考察

1. α -Toc及び油脂の安定性におよぼす全粉乳、全卵の影響

ばい焼直後のクッキーの一般栄養成分、 α -Toc量及び脂質成分のAV、PVをTable 1に示した。一般栄養成分のうちで、たん白質及び脂質は、全粉乳及び全卵の配合割合が多くなるにつれて増加した。 α -Tocはいずれのクッキーにも約40mg/100g含まれ、試料間に相異はみられなかった。クッキー生地への α -Tocの添加量は、乾物量100g当たり50mgなのでばい焼時に約20%損失したことになる。脂質成分では、AVは0.4~0.6で、いずれのクッキーともほぼ等しかった。しかし、PVは全粉乳及び全卵無配合のクッキーが13.0で最も高く、全粉乳配合のクッキーでは、配合量が増えるほど低くなる傾向を示した。この傾向は全卵配合のクッキーにも認められた。これらの結果はクッキーのばい焼時に全粉乳及び全卵が油脂に対しての抗酸化作用、あるいは、 α -Tocの相乗剤として機能しているものと考えられる。

Table 2は60℃、15日保存後の α -Tocの残存量及

Table 1 Analytical data of the cookies added α -tocopherol^{a)}

Blending(%)		Water %	Protein %	Lipid %	Carbo- hydrate %	Ash %	α -toco- pherol ^{b)} mg/100g	Lipid fraction	
Milk powder	Egg							AV ^{c)}	PV ^{d)}
0	0	2.3	5.8	22.0	68.8	1.1	40.1	0.6	13.0
1.0	0	2.7	5.9	22.3	67.9	1.2	39.9	0.5	11.5
3.0	0	2.3	6.1	23.9	67.4	1.3	40.6	0.5	10.4
5.0	0	2.3	6.3	23.4	66.7	1.3	40.3	0.4	4.5
0	1.0	2.5	5.8	23.3	67.3	1.1	40.6	0.6	10.8
0	3.0	2.5	6.0	23.5	66.9	1.1	41.1	0.5	7.6
0	5.0	2.5	6.2	23.8	66.3	1.2	41.3	0.6	4.3

a: Added 50mg/100g dry base to cookie dough with dissolving to lard

b: Converted to dry base

c: Acid value

d: Peroxide value

び PV である。α-Toc の残存量は非常に少なく、また、ばい焼直後 (Table 1) に比べても著しく減少した。この減少は全粉乳を配合したクッキーでは、抑制された。また、全卵を配合したクッキーにも同様の効果が認められた。

PV はいずれのクッキーでも 15 日後で、すでに 100 以上に達した。しかし、全粉乳及び全卵を配合したクッキーでは、わずかながら PV の増加が抑制された。

Table 3 は 25℃ 保存の場合である。α-Toc の添加量に対する残存率は全粉乳及び全卵無配合のクッキーが最も低く 30 及び 60 日後では 72, 65% であった。全粉乳を配合したクッキーでは、その割合が多くなるにつれて α-Toc の残存率が向上した。この傾向は全卵にも認

められ、その効力は全粉乳と同等であった。従って全粉乳及び全卵は保存中における α-Toc の消失を抑制するものと考ええる。

保存中における PV の増加は、全粉乳及び全卵無配合のクッキーが最も高く、30 日後で約 31 であった。全粉乳を配合したクッキーでは PV の増加はゆるやかになり、特に 5% 配合のものでは 60 日保存後でも 18.0 にすぎなかった。全卵を配合したクッキーでも PV の増加が著しく抑制された。そして、全粉乳と全卵との効力はほぼ同程度であった。

2. α-Toc の抗酸化効果

α-Toc 添加によるばい焼直後のクッキーの一般栄養成分は、α-Toc 添加の場合と同様であった。Table 4

Table 2 Residual amount of α-tocopherol and peroxide value of lipid fraction in the cookies added α-tocopherol after the storage at 60℃ for 15 days

Blending (%)		α-tocopherol		Lipid fraction
Milk powder	Egg	mg/100g ^a	% ^b	PV
0	0	13.2	26.4	123
1.0	0	17.3	34.6	122
3.0	0	17.9	35.8	121
5.0	0	19.5	39.0	106
0	1.0	15.4	30.8	122
0	3.0	18.7	37.4	105
0	5.0	20.9	41.8	99

a: Converted to dry base

b: Remnant percentage to the added amount

Table 3 Residual amount of α-tocopherol and peroxide value of lipid fraction in the cookies added α-tocopherol after the storage at 25℃ for 30 and 60 days

Blending (%)		After 30 days			After 60 days		
Milk powder	Egg	α-tocopherol		Lipid fraction	α-tocopherol		Lipid fraction
		mg/100g ^a	%	PV	mg/100g ^a	%	PV
0	0	35.9	71.8	30.6	32.3	64.6	40.5
1.0	0	37.3	74.6	22.2	36.0	72.0	31.2
3.0	0	38.0	76.0	22.3	36.8	73.6	29.2
5.0	0	39.3	78.6	13.5	39.1	78.2	18.0
0	1.0	37.0	74.0	23.7	35.5	71.0	29.5
0	3.0	39.9	79.8	15.6	37.2	74.4	27.8
0	5.0	40.1	80.2	10.9	38.4	76.8	22.8

a: Converted to dry base

b: Remnant percentage to the added amount

は、ばい焼直後の脂質成分の AV, PV 及び δ -Toc 含有量である。AV はいずれのクッキーとも 0.5~0.6 で、 α -Toc 添加のものとはほぼ同等であった。一方、PV は α -Toc 添加の場合とは異なり、全粉乳及び全卵配合の有無にかかわらず 0 であった。従って、 δ -Toc はばい焼時に強い抗酸化作用を示した。

ばい焼直後の δ -Toc 量は各クッキーとも約 41~43 mg/100 g で差はみられなかった。この残存量は α -Toc の場合とはほぼ同量である。

40 及び 25℃ 保存における PV の経日変化を Table 5 に示した。PV の増加は、 α -Toc 添加の場合よりも極めてゆるやかである。従って、 δ -Toc はばい焼時のみならず、保存中にも抗酸化機能が有効に作用したことを示している。11ヵ月保存後の PV を比較すると全粉乳及び全卵無配合のクッキーは、40 及び 25℃ 保存のいずれにおいても他のクッキーに比べてやや高い。一方、全粉乳を配合したクッキーでは、その割合が多いほど PV が低くなる。全卵を配合したクッキーでも同様であった。

Table 4 Analytical data of the cookies added δ -tocopherol^a

Blending (%)		δ -tocopherol mg/100 g ^b	Lipid fraction	
Milk powder	Egg		AV ^c	PV ^d
0	0	41.1	0.5	0
1.0	0	41.1	0.6	0
3.0	0	40.9	0.6	0
5.0	0	41.4	0.5	0
0	1.0	41.6	0.6	0
0	3.0	42.7	0.6	0
0	5.0	42.5	0.5	0

a: Added 50 mg/100 g dry base to cookie dough with dissolving to lard

b: Converted to dry base

c: Acid value

d: Peroxide value

Table 5 Peroxide value of lipid fraction in the cookies added δ -tocopherol after the storage at 40 and 25℃

Blending (%)		Storage temperature(℃)	PV ^a						
Milk powder	Egg		1	2	3	5	7	10	month
0	0	40	0	0	0.9	1.1	1.8	9.1	
1.0	0		0	0	0.8	1.2	1.5	6.9	
3.0	0		0	0	0.7	0.9	1.4	4.0	
5.0	0		0	0	0.9	1.1	1.5	3.9	
0	1.0		0	0	0.9	1.2	1.5	6.2	
0	3.0		0	0	0.7	0.7	0.8	3.6	
0	5.0		0	0	0.5	0.6	0.8	2.4	
0	0	25	0	0	0.9	1.6	1.1	2.1	
1.0	0		0	0	0.7	0.9	0.9	1.3	
3.0	0		0	0	0.7	0.8	0.8	1.2	
5.0	0		0	0	0.9	0.9	1.0	1.4	
0	1.0		0	0	0.9	0.9	0.9	1.4	
0	3.0		0	0	0.8	0.8	0.9	1.3	
0	5.0		0	0	0.6	0.6	0.6	0.8	

a: Peroxide value

Table 6 Residual amount of δ -tocopherol in the cookies added δ -tocopherol after the storage at 40 and 25°C for 10 months

Blending (%)		Storage temperature(°C)	α -tocopherol	
Milk powder	Egg		mg/100g ^a	% ^b
0	0	40	36.0	72.0
1.0	0		36.7	73.4
3.0	0		37.8	75.6
5.0	0		37.5	75.0
0	1.0		36.5	73.0
0	3.0		37.9	75.8
0	5.0		39.1	78.2
0	0	25	35.8	71.6
1.0	0		37.0	74.0
3.0	0		37.6	75.2
5.0	0		36.3	72.6
0	1.0		37.1	74.2
0	3.0		37.9	75.8
0	5.0		39.3	78.6

a: Converted to dry base

b: Remnant percentage to the added amount

従って、全粉乳及び全卵は δ -Toc に対しても相乗性が認められた。

Table 6 は 10 カ月保存後の δ -Toc の残存量である。40 及び 25°C の保存条件では、どのクッキーも 70% 以上の残存率であった。この残存率は α -Toc の 20°C、2 カ月保存に相当する。全粉乳及び全卵の δ -Toc の残存率に及ぼす効果は、 α -Toc の場合ほど顕著ではないが、これらの配合割合が増えるほど高くなる傾向を示した。

α 及び δ -Toc のクッキーへの添加はばい焼時にいずれも約 20% 損失した。この損失率は、パンのばい焼時における α -Toc の場合と同等である⁹⁾。油脂の加熱中における Toc 同族体間の消失は、 α が最も速く、次いで γ 、 δ の順と報告¹⁰⁾ されている。クッキーのばい焼においても本質的には $\alpha > \delta$ の順に消失するものと考えられる。しかし、 α 及び δ -Toc の損失が同率であったことは、クッキーの場合、小気胞が多いため Toc と空気との接触面積が広く、さらに高温にさらされているので、酸化分解の反応速度が速くなり、これらに明確な差が生じなかったものと考えられる。一方、保存中における損失率は 25°C 保存で比較すると α -Toc 添加の 30 日後と、 δ -Toc 添加の 10 カ月後とは、ほぼ等しく、保存中では α の消失は δ -Toc よりもはるかに速い。この傾向はポテトチップの保存試験による結果¹¹⁾ と一致する。従って、

クッキーにビタミン E として α -Toc を加える場合には、ばい焼及び保存中における消失についての配慮が必要である。

全粉乳及び全卵の配合は、ばい焼における α 及び δ -Toc の損失を軽減させるには至らない。しかし、保存中においては α -Toc の減少を明らかに抑制し、また、油脂に対しては抗酸化的に作用した。全粉乳及び全卵のこのような抑制作用は、これらに含まれている遊離アミノ酸¹²⁾ 及びタン白質¹³⁾ の抗酸化性によるものと考えられる。全粉乳及び全卵の遊離アミノ酸を分析した結果、遊離アミノ酸の総量は前者は 65.8 mg/100 g であり、後者は 186.2 mg/100 g であった。全卵の含水率は全粉乳よりも多いにもかかわらず、同量の配合割合で、同程度の抗酸化効力を示したのは遊離アミノ酸量の違いによるものと推察する。

以上の結果から、クッキーに α -Toc を加えることはビタミン E の強化という目的を十分に達し得る。しかし、ばい焼及び保存中における α -Toc の消失及び油脂の酸化防止についての配慮が必要である。この一解決策として全粉乳及び全卵の配合が効果的なことが見出された。一方、 δ -Toc の添加は油脂の酸化防止に非常に有効である。ばい焼時における損失は α -Toc と同様であるが、保存中における消失は少ない。また全粉乳及び

全卵の配合は δ -Tocの抗酸化力を向上させることが認められた。

要 約

α 及び δ -Tocをクッキーの生地は無水物換算で50 mg/100 g 添加し、ばい焼及び保存におけるこれらの安定性及び抗酸化効果について検討した。

(1) α 及び δ -Tocは、いずれもばい焼により約20%損失した。保存中における損失率は、 α が δ -Tocよりも相当高かった。保存中における損失は、全粉乳の配合割合が増えるにつれて減少した。この傾向は全卵にも認められ、その効力は全粉乳と同等であった。

(2) α -Toc添加の場合、ばい焼直後の油脂のPVは高い。しかし、全粉乳及び全卵の配合割合が増えるにつれて、PVは低下した。また、保存中におけるPVの増加も全粉乳及び全卵の配合により抑制された。

(3) δ -Tocの抗酸化力は著しく、PVはばい焼直後では0であり、40℃5カ月保存後でも約1.0にすぎなかった。この場合でも全粉乳及び全卵の配合割合が増えるにつれて、PVの増加は抑制され、さらに δ -Tocの損失が軽減された。

終りに、本研究に対し協力ならびに有益なご助言を得た(財)日本食品油脂検査協会理事兼松弘博士並びに実験に協力を得た(財)日本食品油脂検査協会牛草寿昭氏、師田和美本学卒業生に感謝する。

文 献

- 1) 美濃 真: ビタミン学 [1], 日本ビタミン学会編 (東京化学同人, 東京), p. 177 (1960).
- 2) 梶本五郎: 抗酸化剤の理論と実際, (三聯書房, 東京), p. 76 (1984).
- 3) 福岡博保: ビタミン E, 基礎と臨床, 福岡博保・美濃 真・五十嵐修編 (医歯薬出版, 東京), p. 273 (1985).
- 4) 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), p. 371 (1982).
- 5) 太田静行: 食品と酸化防止剤, (食品資料研究会, 東京) p. 42 (1987).
- 6) 日本食品工業学会・食品分析法編集委員会編: 食品分析法, (光琳, 東京), p. 3, 87, 123, 239 (1982).
- 7) 厚生省環境衛生局長通知: 環食第248号 (昭和52年11月16日)
- 8) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解, (金原出版, 東京), p. 206 (1980).
- 9) 越智知子・土屋京子・青山 稔・丸山武紀・新谷 勲: 日食工誌投稿中.
- 10) SCHMIDT, H.E.: *Fette Seifen Anstrichm.*, 70, 63 (1968).
- 11) 青山 稔・丸山武紀・新谷 勲・赤塚慎一郎: 日食工誌, 33, 407 (1986).
- 12) 渡辺幸雄・綾野雄幸: 栄養と食糧, 25, 621 (1972).
- 13) 梶本五郎・吉田弘美: 油化学, 21, 842 (1972); 23, 83 (1974).

(昭和62年8月14日受理)