クッキーのビタミン E 強化に有効な α - 及び δ - トコフェロールの配合比について

越智知子*・土屋京子*・青山 稔**・丸山武紀**・新谷 勲**

Study on the Mixing Ratio of α - and δ -Tocopherol for Enrichment of Vitamin E in Cookies

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

The stability of α -tocopherol (α -Toc) and antioxidative effect of δ -tocopherol (δ -Toc) in cookies, were studied. (1) α -Toc was decomposed by about 20~30% during baking cookies. This decrease was not related to the added amount of α -Toc. Peroxide value (PV) of the lipid fraction of baked cookies increased with an increase in the added amount of α -Toc. However, the value was lowered with an increase in the added amount of δ -Toc. (2) The loss of α -Toc in cookies during storage became higher with an increase in the added amount of α -Toc, and this decrease was not protected with an increase in the added amount of δ -Toc. PV of the lipid fraction in the cookies rose with an increase in the added amount of α -Toc during storage. However, a rise of the value was reduced with an increase in the added amount of δ -Toc.
(Received May 23, 1988)

トコフェロール (Toc) はビタミン E としての生理活性と油脂の抗酸化性とは、同族体間では異なることは良く知られている¹⁾。従って、加工食品で Toc を利用するにはその目的によって、同族体を使い分けると効果的である。しかし、Toc の安定性及び抗酸化性は調理、加工方法や食品原料などの影響を受けるのでモデル食品を試作して、これらの性質を確かめなければならない。

そこで前報²⁾ではクッキーに α -及び δ -Toc をそれぞれ単独で添加し、その有効性について検討した。その結果、 α -Toc はばい焼による損失率が少ないので、ビタミン E を強化する目的を十分に達し得た。しかし、ばい焼時及び保存中における油脂の酸化防止には不十分であった。一方、 δ -Toc はビタミン E としての生理活

性は低いがクッキーのばい焼時及び保存中における酸化防止力に優れていることが判明した。このことから本研究ではクッキーにおいてビタミン E を強化し、さらに油脂の酸化を防止するに最適な α -と δ -Toc との混合比及びその添加量について検討したので、その結果を報告する。

実験方法

1. 試料

クッキーの原材料に用いた小麦粉、砂糖、食塩、ベーキングパウダー、全粉乳及びラードは前報²⁾と同一銘柄のものである。 α -及び δ -Toc は前報²⁾と同様にエーザイ (株) 製の α -トコフェロール及びイーミックス D を

* 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)

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³⁾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。Toc の添加総量はクッキーの生地 100 g 当り無水物換算で 50, 25, 10 及び 5 mg の 4 濃度とし、各添加濃度において α と δ との組成比を (10:1), (2:1), (1:1) 及び (1:2) の 4 段階とした。従って、調製したクッキーは 16 種類である。Toc は、原材料のラードにあらかじめ溶解した後クッキーに添加した。

クッキーの生地は 50×50×5 mm の大きさに型抜きし、電気パン菓子焼窯 (佐々木製作所製) 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, ユニパック) に入れ、所定の温度に調節した恒温器中に保存し、経日的に 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⁴⁾により、酸価 (AV), PV は分取した油脂について測定⁵⁾した。Toc はアルカリでケン化後、エーテルで抽出し、高速液体クロマトグラフィーで分析⁶⁾した。

結 果

1. ばい焼による α - 及び δ -Toc の残存と油脂の酸化安定性

クッキーの一般成分は各クッキー間での差異は少なく平均値 (%) で水分: 2.8, 脂質: 21.7, たん白質: 5.9, 炭水化物: 68.4, 灰分: 1.2% であった。Table 1 はばい焼直後の α -, δ -Toc の残存率及び分取脂肪の AV, PV である。 α -Toc の残存率は 71.0~79.4%, 平均で 74.8% であり、 δ -Toc の場合は 73.1~81.0%, 平均で 77.7% であった。これらの残存率は α -及び δ -Toc の添加量並びにその組成比による差異を示さなかった。このことは、クッキーはばい焼時に多数の小気胞ができるため、空気との接触面積が広くなりさらに高温にさらされているので表面近傍の Toc が一様に酸化及び熱分解

Table 1 Residual amounts of α - and δ -tocopherol added to cookie dough by various proportions, and acid and peroxide values of the lipid fraction in the cookies after baking

No.	Tocopherol			Lipid fraction			
	Added	mg/100 g ^{a)}		Remnant (%) ^{a)}		AV ^{b)}	PV ^{c)}
		α	δ	Total	α		
1	45.5	4.5	50.0	77.8	79.1	0.4	8.0
2	33.3	16.7	50.0	79.4	77.4	0.4	7.8
3	25.0	25.0	50.0	73.5	73.1	0.5	6.1
4	16.7	33.3	50.0	78.6	78.8	0.4	3.2
5	22.8	2.2	25.0	77.9	81.0	0.6	7.8
6	16.7	8.3	25.0	72.3	77.2	0.5	7.0
7	12.5	12.5	25.0	73.1	78.2	0.4	4.9
8	8.3	16.7	25.0	75.9	76.1	0.4	1.7
9	9.0	1.0	10.0	73.3	80.0	0.5	4.4
10	6.7	3.3	10.0	73.4	77.4	0.6	4.1
11	5.0	5.0	10.0	75.0	77.1	0.6	2.5
12	3.3	6.7	10.0	71.0	78.1	0.4	1.6
13	4.5	0.5	5.0	73.9	80.0	0.5	1.4
14	3.3	1.7	5.0	72.8	75.6	0.4	0
15	2.5	2.5	5.0	73.0	76.0	0.6	0
16	1.7	3.3	5.0	76.0	78.8	0.6	0

^{a)} On an dry basis

^{b)} Acid value

^{c)} Peroxide value

を受けるためと考える。

分取脂肪の AV は 0.4~0.6 で前報²⁾と同様の値であった。PV についてみると、試料 No. 1, 2, 5 及び 6 が比較的高い値であった。これらのクッキーでは Toc の総添加量が 50, 25 mg/100 g で、 α -と δ -Toc との比が (10:1), (2:1) である。一方、PV の低い試料は No. 8, 11, 12, 13, 14, 15 及び 16 であった。これらの Toc の総添加量は No. 8 を除いて、10.0, 5.0 mg/100 g である。また α と δ との組成比は No. 13 と 14 を除いて (1:1), (1:2) である。このことから、 α -Toc を高濃度で添加した場合は添加量が増えるにつれて PV を増加させ、一方、 δ -Toc は添加量が増えるほど、PV を抑制する傾向が見い出された。

2. α -, δ -Toc 及び油脂の保存安定性

Table 2 は 40°C 保存における 30 日後の Toc 残存率 (ドウの無水物換算に対する) 及び PV である。 α -Toc の残存率は 35.1~43.6%, 平均 40.2% であった。この残存率は α -Toc の添加量及び δ -Toc との組成比による影響が認められない。一方、 δ -Toc の残存率は 55.6

Table 2 Remnant percentages of α - and δ -tocopherol added to cookie dough by various proportions and peroxide value of the lipid fraction in the cookies during storage at 40°C

No.	PV ^{a)}		Tocopherol (%) ^{b)}	
	1	3 (month)	α	δ
1	70.0	—	40.4	55.6
2	61.1	—	41.4	58.1
3	50.5	—	42.5	56.0
4	34.8	98.7	37.9	57.1
5	53.3	—	35.1	63.6
6	51.2	—	37.7	57.8
7	31.8	86.2	39.6	56.8
8	21.9	51.3	36.6	59.9
9	34.2	—	42.2	60.0
10	21.8	67.7	41.8	60.6
11	18.7	37.2	40.0	58.0
12	8.0	26.9	43.6	59.7
13	9.1	24.9	39.2	61.6
14	8.5	17.4	40.1	59.3
15	1.7	4.3	43.3	60.5
16	0.9	1.8	41.8	62.1

^{a)} Peroxide value

^{b)} After 1 month

~63.6% 平均 59.2% であり、 δ -Toc の添加量及び α -Toc との組成比による相異が認められなかった。

40°C, 30 日後の PV は試料 No. 12, 13, 14, 15 及び 16 は低いものの、その他はいずれも高い値であった。これらの総 Toc の添加量は No. 12 を除いて、5.0 mg/100 g であり、特に α よりも、 δ の比率が高い No. 15, 16 の PV は低い値であった。

Table 3 は 25°C 保存の場合である。保存 1 カ月後の Toc の残存率についてみると、 δ -Toc はいずれのクッキーにおいても約 65% 以上であった。一方、 α -Toc では添加総量の最も多い No. 1, 2, 3, 4 の残存率は 52~60% で他のクッキーよりも低い値であった。そして添加総量が少なくなるにつれて残存率が高くなる傾向を示した。しかし、残存率と α -と δ -Toc の組成比とは明確な関連性を示さなかった。保存 3 カ月後の残存率もほぼ同様の傾向である。 α -Toc の残存率は添加量 10 mg/100 g 以下では 57.0% 以上であった。

25°C 保存における PV は α -Toc の添加量が多い No. 1, 2, 3 及び 5 で 1 カ月後に高い値を示した。一方、Toc 添加総量の少ない No. 13, 14, 15 及び 16 は保存 3 カ月後及び 6 カ月後とも低い PV であった。このことから保存中においても、 α -Toc の添加量が増えると PV が増加し、逆に δ -Toc が増えると PV を抑制する傾向が見られた。この傾向は、クッキーのばい焼時における酸化現象と同様である。

以上の結果から Toc をクッキーへ添加して、ビタミン E を強化し、油脂の酸化を防止するには、そのクッキーを食べるまでの期日により、 α -と δ -Toc との添加量及び組成比に配慮しなければならないことが判明した。すなわち、ばい焼後、数日以内に食す場合には α -Toc の添加量は 15 mg/100 g を上限とし、 δ -Toc をこの倍量加えると、油脂の酸化を防ぐことができる。また、常温で約 3 カ月間保存する場合には α -Toc の添加量を約 3 mg/100 g 以下とし、 δ -Toc を 1.5 mg/100 g 以上添加することが必要である。

このような Toc 添加量の使い分けは、その抗酸化力が添加量により異なるためと考える。Toc の最適添加量は油脂に対して 0.025~0.030% といわれ⁷⁾、これより多くなると油脂の酸化を速めることが報告されている。クッキーの脂質量を 20% とし、Toc のクッキーへの添加量 15 mg/100 g 及び 1.5 mg/100 g を脂質当りに換算すると前者は 0.225%, 後者は 0.023% になる。この 0.023% は Toc の最適添加量の範囲内であるが、0.225% はこの範囲から大きく逸脱するため酸化が早まるこ

Table 3 Remnant percentages of α - and δ -tocopherol added to cookie dough by various proportions and peroxide value of the lipid fraction in the cookies during storage at 25°C

No.	PV ^{a)}			Tocopherol (%)			
	1	3	6 (month)	1		3 (month)	
				α	δ	α	δ
1	35.4	70.6		53.8	71.1	50.0	68.2
2	34.4	66.3		59.5	68.3	50.7	65.1
3	27.7	55.5		52.4	68.2	47.8	66.8
4	20.3	39.9		60.1	68.8	53.6	66.3
5	26.6	49.5		59.2	71.8	57.3	69.6
6	24.9	48.7		63.5	69.9	54.4	68.0
7	22.3	38.1	53.3	62.4	68.8	55.6	65.6
8	14.1	21.0	33.5	61.4	67.1	56.8	64.9
9	19.8	38.9	53.7	69.8	70.0	65.9	65.5
10	16.1	25.5	39.0	65.7	72.7	63.3	68.1
11	11.8	19.2	25.4	65.0	70.0	63.4	67.2
12	7.1	10.9	16.4	63.6	68.7	60.3	63.9
13	6.1	10.8	12.7	68.9	70.0	66.8	68.6
14	6.0	7.5	9.0	67.8	75.6	65.2	72.5
15	0.6	2.5	5.9	68.0	76.0	67.0	75.4
16	0.6	1.3	1.6	66.0	73.8	64.2	70.8

^{a)} Peroxide value

とになる。

わが国ではビタミン E の所要量は策定されていないが、日本人の摂取量に関する調査によると、生物活性計算値で 6~7 mg⁸⁾⁻¹¹⁾ と報告されている。国民 1 人、1 日の食品の摂取量は国民栄養調査¹²⁾によると全国平均で 1345.6 g このうち菓子類は 22.8 g といわれている。これに基づいて摂取食品 100 g 当りのビタミン E 量を求めると 0.45~0.52 mg になる。従って、本実験で得たクッキーへの α -Toc の適切な添加量はビタミン E の強化として、十分意味を持つものと考える。

要 約

クッキーに Toc を添加することにより、ビタミン E の強化と油脂の酸化防止とが期待できるので、その最適な α と δ との添加量及び組成比について検討した。

(1) クッキーのばい焼による α -Toc の残存率は 71.0~79.4% であった。この残存率は α -及び δ -Toc の添加量並びに組成比と関連しなかった。ばい焼による油脂の PV は α -Toc の添加量が少なくなるほど、逆に δ -Toc が多くなるほど低くなる傾向を示した。

(2) 保存中における α -Toc の消失率は、添加量が多いほど大きくなる。この消失率も α - と δ -Toc の組成比による相異は認められなかった。保存中における PV の変化は α -Toc の添加量が増えると高くなり、逆に δ -Toc の添加量が増えると低くなる傾向を示した。この傾向は、ばい焼時の油脂の酸化と同様である。

(3) Toc をクッキーへ添加してビタミン E を強化し、油脂の酸化を防止するには、そのクッキーを短時間日に食べる場合には α -Toc は 15 mg/100 g 以下とし、これ以上の δ -Toc の添加が必要である。常温で 3 カ月間保存後に食べる場合には α -Toc は 3 mg/100 g 以下で、これと等量以上の δ -Toc の添加が望ましい。

終りに、本研究に対してご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 寿昭氏並びに若松裕子、塩澤美佳 本学卒業生に深謝する。

文 献

- 1) 五十嵐脩: ビタミン E, 基礎と臨床, 福場博保・美濃 真・五十嵐脩編 (医歯薬出版, 東京),

- p. 537 (1985).
- 2) 越智知子・土屋京子・青山 稔・丸山武紀・新谷 勛：日食工誌, 35, 259 (1988).
 - 3) 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).
 - 4) 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).
 - 5) 厚生省環境衛生局長通知：環食第 248 号 (昭和 52 年 11 月 16 日).
 - 6) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 (金原出版, 東京) p. 206 (1980).
 - 7) 梶本五郎：抗酸化剤の理論と実際 (三秀書房, 東京) p. 34 (1984).
 - 8) 市川富夫・富岡和久：栄食誌, 37, 291 (1984).
 - 9) 井崎やえ子・日高公雄・吉田宏三・戸田和子：栄食誌, 38, 351 (1985).
 - 10) 古賀民穂・南部庸子・緒方尚子：栄食誌, 38, 177 (1985).
 - 11) 林 弘道・宮川あし子・原田行雄・一色賢司・加藤丈夫・神蔵美枝子・黒田弘之・後藤宗彦・坂部美雄・佐々木清司・白石由美子・西島基弘・深澤喜延・横山 剛・森口 裕・内山壽紀・城 照雄・四方田千佳子・伊藤誉志男：栄食誌, 40, 457 (1987).
 - 12) 厚生省保健医療局健康増進栄養課編：昭和 60 年国民栄養調査成績 (第一出版株式会社, 東京) p. 54 (1985).

(昭和 63 年 5 月 23 日受理)