クッキーの酸化安定性におよぼすトコフェロール 及び甘味料の影響

越智知子*・土屋京子*・大塚洋子*・青山 稔**
丸山武紀**・新谷 勲**

Effects of Sweetener on Fat Stability of Cookies

Tomoko OCHI*, Kyoko TSUCHIYA*, Youko OHTSUKA*
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 effects of palatinose, fructo-oligosaccharides, coupling sugar, linear gluco-oligosaccharides, branched gluco-oligosaccharides, maltitol, hydrogenated linear gluco-oligosaccharides and lactulose on the stability of oils in cookies containing δ -tocopherol (δ -Toc) were investigated. The stability was evaluated by the changes of peroxide value (PV) of the oil fraction after baking and storage at 40°C. PV of oils in cookies blended with palatinose, maltitol and lactulose remained low after baking and storage for 7 months. On the other hand, PV of those blended with fructo-oligosaccharides, coupling sugar, linear gluco-oligosaccharides, branched gluco-oligosaccharides and hydrogenated linear gluco-oligosaccharides remained low just after baking but rapidly rose after 4 months storage. The addition of δ -Toc was effective for prevention of deterioration of oils in the cookies blended with fructo-oligosaccharides, coupling sugar, linear gluco-oligosaccharide, branched gluco-oligosaccharides and hydrogenated linear gluco-oligosaccharides. (Received Feb. 13, 1991)

トコフェロール (Toc) の加工食品における抗酸化力は、素材、製造及び保存方法等に影響されるので、食品の形態で評価することが望ましい。そこで、著者らは焼き菓子における効果を知るために、クッキーを試作し種々検討を重ねてきた¹⁾。その結果、クッキーでは Toc 同族体間の抗酸化力は、 α -Toc は微弱であるが、 δ -Toc は油脂単一系の場合と同様に優れていることを見いだした。

菓子類は甘味嗜好食品であり、原料には砂糖、ブドウ糖、水飴等が用いられている。これらは製品に甘味をつ

けるとともに、形状、色沢、テクスチャー、防腐性等を向上させる機能も有している。

近年、甘味料としていろいろな糖類が創製され、大量、安価に供給されるようになってきた。これら糖類は低エネルギー性、低甘味性、難う蝕性、ビフィズス菌増殖因子など、それぞれ独自の機能を持っているため食品に広く用いられてきている²⁾。そこで、これらをクッキーの素材に用いた場合、油脂の酸化安定性及び Toc の抗酸化力にどのような影響を与えるか検討した。

* 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

クッキーの原材料に用いた小麦粉、砂糖、食塩、ベーキングパウダー、全粉乳、ラード及 δ -Toc は前報¹⁾と同一銘柄のものである。糖類にはパラチノース（三井製糖, ICP）、フラクトオリゴ糖（明治製菓, メイオリゴ P）、カップリングシュガー（林原, カップリングシュガー）、直鎖オリゴ糖（三菱化成食品, オリゴトース）、分岐オリゴ糖（昭和産業, イソマルト 900）、ラクチュロース（森永乳業, LACTULOSE SYRUP）、マルクトール（林原, 粉末マビット）及び直鎖オリゴ糖アルコール（三菱化成食品, オリゴトース H-70）の 8 種類を用いた。これらはいずれも市販品である。

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²⁾に準じた。糖類の配合割合は砂糖の 22.5%（乾物換算）と全量、置き換えた。なお、シロップ状のものは水分を補正して配合した。 δ -Toc の添加量は無水物換算でクッキーの生地 100 g あたり 10 mg である。これ

はあらかじめラードに溶解した後添加した。

クッキーの生地は 50×50×5 mm の大きさに型抜きし、電気パン菓子焼き窯（佐々木製作所）で 150℃, 20 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、40℃ の恒温器中に保存し、経日的に過酸化価値（PV）を測定した。

4. 分析方法

PV は分取した油脂について測定した³⁾。 δ -Toc はクッキーにアルカリを加え、含有油脂を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で分析した⁵⁾。糖類は水で抽出した後高速液体クロマトグラフィーで分析した。分析条件はカラム；（株）エルマ ERC-NH-1811, 移動層；アセトニトリル：水（70：30）、検出器；RI である。なお標準品はクッキーの調製に使用した各糖類をそのまま用いた。色調は色差計（日本電子工業製, ND-1001 DP 型）により L , a , b 値を測定した。分析値は毎回 3 枚ずつ測定し、その平均値で表した。

Table 1 Analytical data of the cookies blended succharides before storage

δ -Tocopherol	Saccharides ^{a)}	Sugar (%)	PV ^{b)}	δ -Toc (mg/100 g)
No addition	Sucrose	22.3	1.3	—
	Palatinose	17.6	0.9	—
	Fructo-oligosaccharides	21.4	2.0	—
	Coupling sugar	21.0	2.0	—
	Linear gluco-oligosaccharides	21.7	1.8	—
	Branched gluco-oligosaccharides	21.1	2.3	—
	Maltitol	22.4	1.0	—
	Hydrogenated linear gluco-oligosaccharides	21.3	1.5	—
	Lactulose	19.6	0.9	—
Addition (10 mg/100 g)	Sucrose	21.8	0.7	7.7
	Palatinose	16.8	0.6	8.2
	Fructo-oligosaccharides	21.8	0.6	7.0
	Coupling sugar	20.4	0.8	7.2
	Linear gluco-oligosaccharides	21.4	0.7	8.2
	Branched gluco-oligosaccharides	21.3	0.6	7.8
	Maltitol	21.9	0.5	6.9
	Hydrogenated linear gluco-oligosaccharides	21.6	0.5	7.2
	Lactulose	19.3	0.5	7.4

^{a)} Added 22.5% dry base of cookie dough

^{b)} Peroxide value (meq/kg)

結果および考察

1. ばい焼による油脂の酸化に対する影響

ばい焼直後のクッキー中の糖類、 δ -Toc の含有率および油脂画分の PV を Table 1 に示した。パラチノース配合クッキーではばい焼直後でその含有率が 22.5% から約 17% へ減少した。フラクトオリゴ糖配合ではばい焼による減少が起きなかったが、HPLC でのピークパターンが単純になり、糖組成に変化が認められた。ばい焼によるこれらの熱分解は、パラチノース及びフラクトオリゴ糖では耐熱性が劣るためである⁶⁾⁷⁾。また、ラクチュロース配合ではパラチノースの場合ほどではないが、ばい焼により含有率が約 3% 減少した。従って、ラクチュロースも耐熱性がやや劣ることが考えられる。しかし、その他のクッキーでは、ばい焼前後で糖含有率及び組成に顕著な差異は生じなかった。

脂質画分の PV についてみると、 δ -Toc 無添加クッキーでは 0.9~2.3 の範囲で、糖類の種類による相違はあらわれなかった。また、これらの PV はショ糖配合のものと同様なので、いずれの糖類もクッキーのばい焼

時において、油脂の酸化を促進或いは抑制的に作用しないことが判明した。

δ -Toc 添加クッキーでは、PV はいずれも 1.0 以下であり、 δ -Toc 無添加クッキーのそれよりも明らかに低い。このことは、 δ -Toc がいずれのクッキーにおいても抗酸化的に作用しているもので、その効力は、原料に用いた糖類に影響されないことを示している。

δ -Toc の残存率は、いずれの糖類配合クッキーにおいても、ショ糖配合クッキーの場合と同等であった。

2. 保存安定性

クッキーの 40°C 保存における PV の経日変化を Table 2 に示した。 δ -Toc 無添加クッキーでは、パラチノース、ラクチュロース及びマルチトール配合のものの PV は、ショ糖配合のものよりも低く、これらの糖類は油脂に対して抗酸化的に作用している。特に、ラクチュロース及びマルチトール配合では 7 カ月保存後でも PV が約 14 であり、油脂の酸化が著しく抑制されていた。しかし、フラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、直鎖オリゴ糖、分岐オリゴ糖及び直鎖オリゴ糖アルコール配合クッキーでは保存期間中の PV はショ糖配合の

Table 2 Effects of blended saccharides with δ -tocopherol on peroxide value of oils in cookies stored at 40°C

δ -Tocopherol Saccharides		PV ^{a)}					storage
		1	2	3	4	5	7 months
No addition	Sucrose	2.5	3.4	5.7	8.0	18.2	75.0
	Palatinose	1.7	1.8	4.2	4.5	4.8	44.9
	Fructo-oligosaccharides	4.6	6.3	11.0	17.9	43.6	—
	Coupling sugar	3.0	4.3	8.1	11.6	36.4	—
	Linear gluco-oligosaccharides	2.4	8.0	8.0	19.7	74.0	—
	Branched gluco-oligosaccharides	3.2	9.0	14.9	40.1	—	—
	Maltitol	1.5	2.3	4.2	4.2	8.1	13.6
	Hydrogenated linear gluco-oligosaccharides	2.2	2.9	3.8	36.0	—	—
	Lactulose	1.1	1.9	3.7	3.8	6.8	13.8
Addition (10 mg/100 g)	Sucrose	0.6	0.5	1.6	2.0	2.4	2.9
	Palatinose	0.7	0.7	2.1	2.2	2.6	2.6
	Fructo-oligosaccharides	0.9	0.8	2.2	2.4	2.5	2.6
	Coupling sugar	0.8	0.8	2.0	2.3	2.6	3.5
	Linear gluco-oligosaccharides	0.9	0.8	2.4	2.5	2.8	3.8
	Branched gluco-oligosaccharides	0.9	0.9	2.4	2.5	2.6	5.7
	Maltitol	0.4	0.4	1.5	2.0	2.1	2.8
	Hydrogenated linear gluco-oligosaccharides	0.7	0.6	1.8	2.0	2.5	2.9
	Lactulose	0.5	0.4	1.9	1.8	2.2	2.4

^{a)} Peroxide value (meq/kg)

ものよりも常に高いので、油脂の酸化を促進させる傾向を示した。

δ -Toc 添加クッキーの PV は、いずれの糖類配合のものでも著しく低い。これは、 δ -Toc の抗酸化作用が十分に機能しているためである。 δ -Toc 無添加クッキーで抗酸化作用を示したパラチノース、ラクチュロース及びマルチトールと δ -Toc との相乗作用は、保存中の PV が低いことを見いだすことはできなかった。しかし、油脂の酸化を促進させるフラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、直鎖オリゴ糖、分岐オリゴ糖及び直鎖オリゴ糖アルコール配合のものの PV は低いので、 δ -Toc によりこれらの酸化促進作用が著しく抑制されている。

3. 色調

ばい焼直後の色調を Table 3 に示した。直鎖オリゴ糖、マルチトール及び直鎖オリゴ糖アルコール配合では、 L , a , b 値はいずれもショ糖配合のそれと同程度であり、淡黄色であった。一方、パラチノース、フラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、分岐オリゴ糖及びラクチュロース配合クッキーではショ糖配合のものよりも L 値が低く、 a , b 値が高く、褐色を呈していた。これらの色調は δ -Toc 添加の場合も同様であった。また、その色調は保存中に変色しなかった。

糖類はアミノ酸やたんぱく質との共存状態で加熱されると、メイラード反応を起こして褐色化することは周知の通りである。クッキーにおいて、褐色化に要する遊離アミノ酸は、キシロースの場合には少量で十分なことを先に報告した⁸⁾。カップリングシュガー及び分岐オリゴ糖はアミノ酸と容易にメイラード反応をするので⁹⁾¹⁰⁾、これらを配合したクッキーの褐色化は、原材料に由来する遊離アミノ酸とからメラノイジンが生成したためであ

ろう。

パラチノース、フラクトオリゴ糖及びラクチュロース配合のものでは、糖含有率の減少や糖組成が変化したので、これらの糖類では、メイラード反応のほかにカラメル化も想定できる。直鎖オリゴ糖も還元基を有するので褐色化するはずであるが、これを配合したクッキーが淡黄色であったのは、メイラード反応の速度が遅いためであろう。マルチトール及び直鎖オリゴ糖アルコールの場合は、これらは還元基を有しないので、メイラード反応が起こらないためである。

甘味料のうちで単糖及び二糖類は油脂の酸化にほとんど影響を与えず¹¹⁾、また、糖類を加熱して得られるカラメルも抗酸化作用を示さない¹²⁾。しかし、還元糖と遊離アミノ酸とから生成するメラノイジンは、強い抗酸化作用を示す。

カップリングシュガー及び分岐オリゴ糖配合クッキーでの褐色化は、メイラード反応による着色化と見なせるが、これらの糖から生成したメラノイジンは、抗酸化作用を示さなかった。

このことはオリゴ糖より生成するメラノイジンは、抗酸化作用が弱いものと考ええる。

一方、パラチノース、フラクトオリゴ糖、ラクチュロースではばい焼により、これらの含有率の減少や組成の変化が起きているので、メラノイジンのみならず、これらの加熱分解物も抗酸化的に作用しているものであろう。

糖アルコールの抗酸化性について山口¹³⁾らはビスケットで検討し、グリセロール、キシロース、ソルビトール及びマルチトールはいずれも著しい効果を示すことを報告している。本研究においてもマルチトールは強い抗酸化性を示し、山口らの報告とよく一致した。しかし、

Table 3 Effects of saccharides on the color formation of cookies

Saccharides	L	Color ^{a)}	
		a	b
Sucrose	78.2	2.8	26.5
Palatinose	70.5	9.4	34.5
Fructo-oligosaccharides	70.1	8.4	31.5
Coupling sugar	74.5	4.8	26.9
Linear gluco-oligosaccharides	78.9	1.2	25.4
Branched gluco-oligosaccharides	70.5	7.7	34.9
Maltitol	79.9	2.0	27.2
Hydrogenated linear gluco-oligosaccharides	78.8	2.5	27.7
Lactulose	66.9	9.8	35.2

^{a)} HUNTER unit measured by a color difference meter

直鎖オリゴ糖アルコールは抗酸化作用を示さず、ショ糖配合の場合よりもむしろ酸化を促進させた。

糖アルコールの抗酸化力はソルビトールが最も強く、ついでマルチトール、キシロース、グリセロールの順であると報告¹³⁾されている。このことは抗酸化性を示す糖アルコールはその種類が限定され、オリゴ糖アルコール類では構成糖残基が増えるにつれて、油脂に対して酸化促進的に作用することを示唆するものと考えられる。

要 約

クッキーを調製する際にショ糖に代えてパラチノース、フラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、直鎖オリゴ糖、分岐オリゴ糖、マルチトール、直鎖オリゴ糖アルコール及びラクチュロースを配合し、油脂の酸化安定性に対するこれらの影響を検討した。

(1) ばい焼時においてパラチノース及びラクチュロース配合クッキーではそれらの含有率は減少し、また、フラクトオリゴ糖配合クッキーではオリゴ糖の組成が変化した。しかし、これらはばい焼時において油脂の酸化安定性及び Toc の残存率に影響を与えなかった。

(2) パラチノース、ラクチュロース及びマルチトール配合クッキーでは 40℃ 保存中における PV の増加が抑制された。しかし、フラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、直鎖オリゴ糖、分岐オリゴ糖及び直鎖オリゴ糖アルコール配合クッキーでは保存中の PV の増加はショ糖配合クッキーよりも高く、油脂の酸化を促進させた。

(3) δ -Toc 添加によりフラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、直鎖オリゴ糖、分岐オリゴ糖及び直鎖オリゴ糖アルコール配合クッキーの保存中における PV の増加が抑制された。

終わりに本研究に対してご協力並びに有益なご助言を賜った(財)日本食品油脂検査協会理事 兼末 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 木下 葉子、井上裕絵、桜井 傑、本学学生百瀬友里、盛重美帆の諸氏に深謝する。

文 献

- 1) 越智知子・土屋京子・青山 稔・丸山武紀・新谷 助：日食工誌, **35**, 259 (1988), **36**, 103 (1989), **37**, 39 (1990).
- 2) 小田恒郎：調理科学, **18**, 87 (1985).
- 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) 日本食品工業学会編：食品分析法 (光琳, 東京) p. 551 (1982).
- 5) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 (金原出版, 東京) p. 353 (1990).
- 6) 中島良和：日添協会報, **6**, (5) 13 (1987).
- 7) 日高秀昌・栄田利章：日添協会報, **6**, (6) 4 (1987).
- 8) 越智知子・土屋京子・大塚洋子・青山 稔・丸山武紀・新谷 助・古部健太郎・岡島孝彦：日食工誌, **37**, 894 (1990).
- 9) 菅野智栄：日添協会報, **6**, (1) 4 (1987).
- 10) 尾高悦二：日添協会報, **6**, (7) 16 (1987).
- 11) 山口直彦・山田篤美：日食工誌, **28**, 303 (1981).
- 12) 市川朝子・藤井 聡・河本正彦：日食工誌, **22**, 159 (1975).
- 13) 山口直彦・大島克巳・村瀬 誠：日食工誌, **21**, 131 (1974).

(平成 3 年 2 月 13 日受理)