

# 食品のビタミン B<sub>2</sub> の日光照射に対する安定性

佐 藤 雅 子

## The stability of the flavin compounds under the sunlight irradiation

Masako SATO

### 序 論

前報<sup>1)2)</sup>で牛乳の B<sub>2</sub> の日光に対する安定性について、照射時間、日光の強さ、容器による影響などを比較検討し、牛乳の B<sub>2</sub> が日光に対してきわめて不安定である<sup>1)2)3)4)</sup>ことを知ったが、調理による B<sub>2</sub> の安定性は食品の種類により異なることが報告されており<sup>5)</sup>、他方、食品の B<sub>2</sub> 形態に相異がみられること<sup>6)7)8)</sup>などから、B<sub>2</sub> の日光に対する安定性に及ぼす因子を検討し、併せて食品の B<sub>2</sub> の日光に対する安定性、FAD\*、FMN\*\*、FR\*\*\* の安定性を比較検討したので報告する。

### 実 験 方 法

#### 1. 定量方法

総 B<sub>2</sub> の定量はルミフラビン蛍光法<sup>9)</sup>により、測定は島津八木式微量蛍光光度計 UM-S 型を用いた。B<sub>2</sub> の分別定量はロ紙クロマトグラフィー、ルミフラビン蛍光法併用による分別定量法<sup>7)10)11)</sup>から求めた。即ち試料の一定量を 10 倍以上の水で温浸し、上澄液の一部は総 B<sub>2</sub> 定量に用い、残部は硫酸飽和させ除蛋白後フェノール抽出を行ない、少量の水へ移行させ、その一部をロ紙 (東洋ロ紙 No. 51A) に塗付し、n-ブタノール：酢酸：水=4:1:5 を溶媒とし上昇法により、FAD、FMN、FR の比率を求め各々の含量を FR 量として算出した。対照には FAD、FMN、FR 結晶を用い同様に処理した。

#### 2. 照射実験

日光照射は快晴の日を選び、試料をビン又はシャーレに入れ、戸外の日の当る場所に置き、照射時間は正午を中心にその前後とした。一定時間毎に液体のものは充分攪拌後、固体のものは照射面に対し直角に試料を切断しその一部を分析に使用した。

#### 3. 試 料

調製粉乳は森永ドライミルク、その他は市販のものをを用いた。FAD は協和醸酵工業製、FMN は Sigma 社を使用した。

\* FAD=flavin adenine dinucleotide

\*\* FMN=flavin mono nucleotide

\*\*\* FR=free flavin

## 結果及び考察

### 1. 溶液の状態と日光照射に対する B<sub>2</sub> 安定性

牛乳の B<sub>2</sub> は日光に対してきわめて不安定であり、日光の強い夏期、正午近く照射すると 1～2 時間で B<sub>2</sub> はほとんど分解されてしまう。FR 水溶液は牛乳の B<sub>2</sub> よりも更に不安定であり、照射 20～30 分で B<sub>2</sub> は分解され残存率は 0 となる。これら牛乳の B<sub>2</sub> と FR 水溶液の B<sub>2</sub> の安定性の違いをみるために表示のように、FR 水溶液のほかに FR を牛乳に溶解したもの、牛乳：水＝1：1 混液に溶解したものについて、その安定性を比較検討した。FR 添加量は牛乳の B<sub>2</sub> と大体同じ濃度になるように添加し、FR 無添加の牛乳のみ、及び牛乳：水＝1：1 混液を対照とし同時照射実験を行った。照射は夏期と冬期に行い、夏期は正午 1 時間前から 2 時間、冬期は計 2 時間 30 分前から計 5 時間行った。残存率はそれぞれの溶液の照射前の B<sub>2</sub> を 100 として表わした。

その結果は表 1, 2, 図 1, 2 に示したが、FR を水に溶解したもの、牛乳に溶解したもの、牛乳：水＝1：1 混液に溶解したものでは分解率に大きな差がみられた。

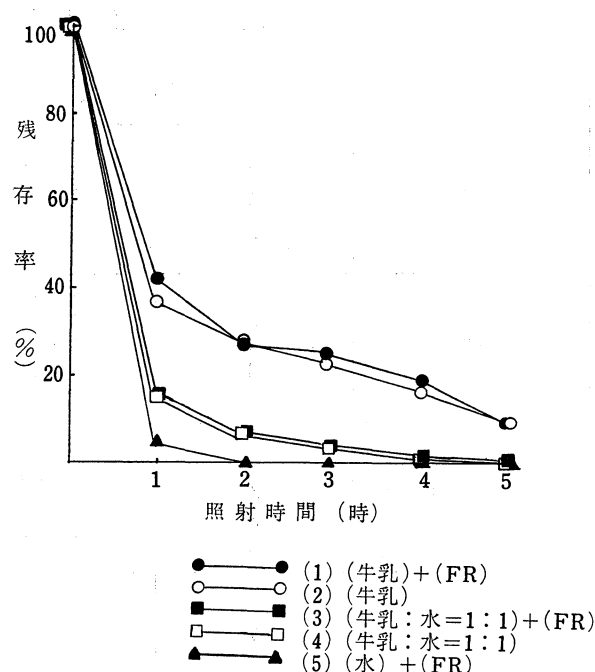
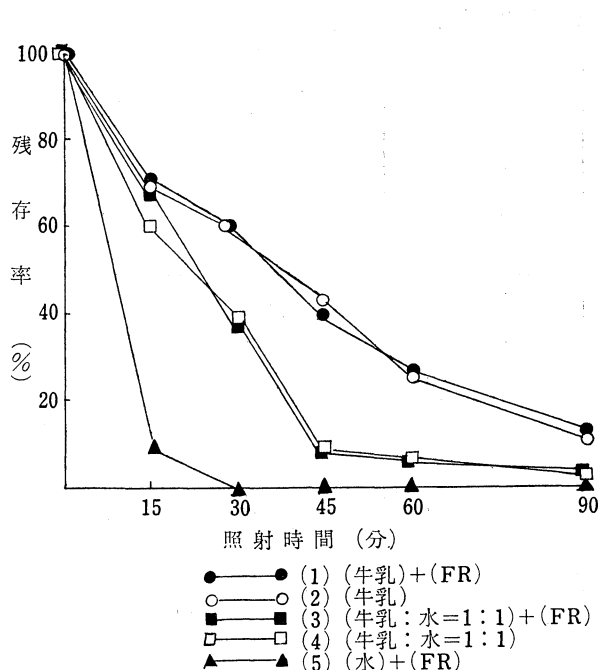
夏期には照射 30 分後の残存率をそれぞれ比較すると FR を水に溶解したものは残存率 1% であり B<sub>2</sub> はほとんど分解されてしまったが、同じ照射時間で牛乳：水＝1：1 混液に溶解したものでは残存率 37%, 牛乳に溶解したものでは残存率 60% であった。B<sub>2</sub> 残存率曲線で比較すると、FR を

表 1 溶液状態と日光照射に対する B<sub>2</sub> 安定性 (夏期)

No	1		2		3		4		5	
牛乳(ml)	200		200		100		100		0	
水(ml)	0		0		100		100		200	
10mg% F R (ml)	3		0		3		0		3	
照射時間(分)	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率
0	0.313	100	0.167	100	0.237	100	0.084	100	0.141	100
15	0.224	72	0.116	69	0.156	68	0.050	60	0.013	9
30	0.188	60	0.101	60	0.084	37	0.033	39	0.001	1
45	0.127	39	0.072	43	0.039	8	0.007	9	0	0
60	0.083	27	0.041	25	0.018	7	0.005	7	0	0
90	0.039	13	0.018	11	0.006	3	0.003	4	0	0

表 2 溶液状態と日光照射に対する B<sub>2</sub> 安定性 (冬期)

No	1		2		3		4		5	
牛乳(ml)	200		200		100		100		0	
水(ml)	0		0		100		100		200	
10mg% F R (ml)	4		0		4		0		4	
照射時間(時)	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率	B <sub>2</sub> (mg%)	残存率
0	0.351	100	0.187	100	0.264	100	0.090	100	0.185	100
1	0.149	42	0.068	37	0.043	16	0.013	15	0.006	5
2	0.094	27	0.053	28	0.018	7	0.007	7	0	0
3	0.086	25	0.043	23	0.008	3	0.003	3	0	0
4	0.065	19	0.029	16	0.004	2	0.001	1	0	0
5	0.031	9	0.017	9	0.003	1	0.001	1	0	0

図1 溶液状態と日光照射に対する $B_2$ 安定性(夏期)図2 溶液状態と日光照射に対する $B_2$ 安定性(冬期)

牛乳に溶解したものがもっとも残存率曲線はゆるやかであり、水に溶解したものでは短時間で曲線は下降し、牛乳：水=1：1 混液に溶解したものは、両者の大体中間位に残存率曲線を示した。

溶液の組成が同じものについてFR添加のものと無添加のものを比較すると、牛乳にFRを添加したものはFR無添加の牛乳のみの残存率曲線とほとんど同じであり、牛乳：水=1：1 混液にFRを添加したものはFR無添加の牛乳：水=1：1 混液の残存率曲線と大体同じであった。

冬期は夏期に比べ日光が弱いため、照射時間に対する $B_2$ 分解量は少ないが、夏期と同様の現象がみられ、FRは水よりも牛乳に溶解したもので安定性は高く、又同一溶液であれば、FR添加のものも無添加のものも残存率はほとんど同じであった。

牛乳にFRを溶解したものが、水に溶解したものよりも安定であるのは、牛乳がコロイド溶液であるためだと思われる。

## 2. 液体と固体の日光照射に対する $B_2$ 安定性

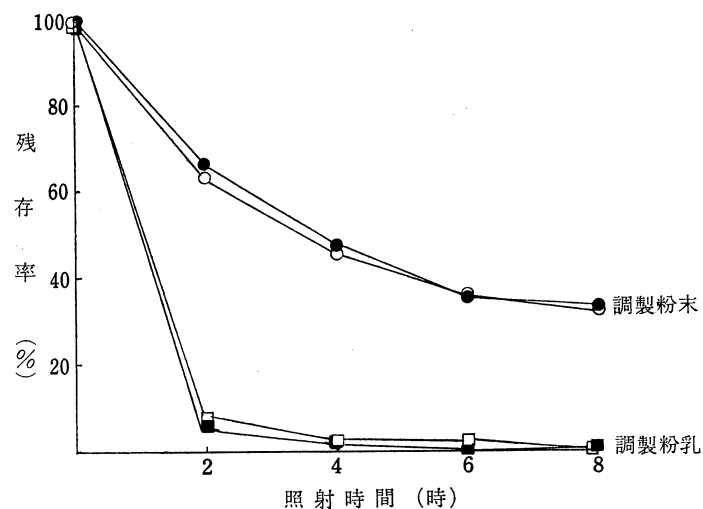
同一試料について液体と固体の違いによる日光に対する $B_2$ 安定性を検討した。試料は調製粉乳を用い、一方は粉末のままシャーレに入れ、他方は牛乳と大体同じ $B_2$ 量になるように水で溶解して液体(粉乳)とし、シャーレに入れ、8時から16時まで照射を行い、2時間毎に残存 $B_2$ 量及び照射による重量変化を測定した。

重量変化は粉末では吸湿してやや増加がみられ、液体の粉乳では逆に減少したが、いずれの場合もこれらの増減量は小さく、照射前を100として重量換算率を求めたが補正の必要はみられなかった。

その結果は表3、図3に示したが同一試料でも粉末と液体の粉乳では $B_2$ 安定性に大きな相異がみ

表 3 液体と固体の日光照射に対する B<sub>2</sub> 安定性

試料	照射時間 (時)	I B <sub>2</sub> (mg)	II 重量換算率(%)	III B <sub>2</sub> (mg%)	IV 残存率(%)
調製粉末 I	0	1.120	100	1.120	100
	2	0.741	100	0.741	66
	4	0.529	100	0.529	47
	6	0.387	100	0.387	35
	8	0.368	100	0.368	33
調製粉末 II	0	1.120	100	1.120	100
	2	0.706	100	0.706	63
	4	0.504	100	0.504	45
	6	0.400	100	0.400	36
	8	0.355	100	0.355	32
調製粉乳 I	0	0.228	100	0.228	100
	2	0.014	100	0.014	6
	4	0.007	100	0.007	3
	6	0.001	100	0.001	0
	8	0.003	100	0.003	1
調製粉乳 II	0	0.207	100	0.207	100
	2	0.017	100	0.017	8
	4	0.003	100	0.003	3
	6	0.002	100	0.002	2
	8	0.001	100	0.001	1

図 3 液体と固体の日光照射に対する B<sub>2</sub> 安定性 (夏期)

られ、粉末では照射により B<sub>2</sub> は徐々に分解され、残存率でみると 2 時間後 70 %, 4 時間で 50 %, 6 時間 40 %, 8 時間 35 % であるが、水で溶解して液体にすると、照射 2 時間で残存率は 10 % 以下となりきわめて不安定であった。

シャーレの大きさ、試料の容量を変えて比較したが (I, II), 残存率に相異はみられなかった。

### 3. 固体の日光照射に対する B<sub>2</sub> 安定性

豚肝臓、鶏肉、チーズ等、固体のものについて日光に対する B<sub>2</sub> 安定性を比較した。試料はいずれも大体 1 cm の厚さになるように切断しシャーレに入れ、夏期と冬期に照射実験を行った。一定時間毎に残存 B<sub>2</sub> 量及び重量変化を測定した。

これらの試料は照射による重量の減少が大きくみられ、照射前を 100 とし重量換算率を求め、残存  $B_2$  量はこの換算率から補正し、その結果は表 4, 5, 図 4 に示した。表 4, 表 5 のⅢの  $B_2$  は重量補正したものの値である。

固体では、試料により  $B_2$  安定性に大きな相異がみられた。

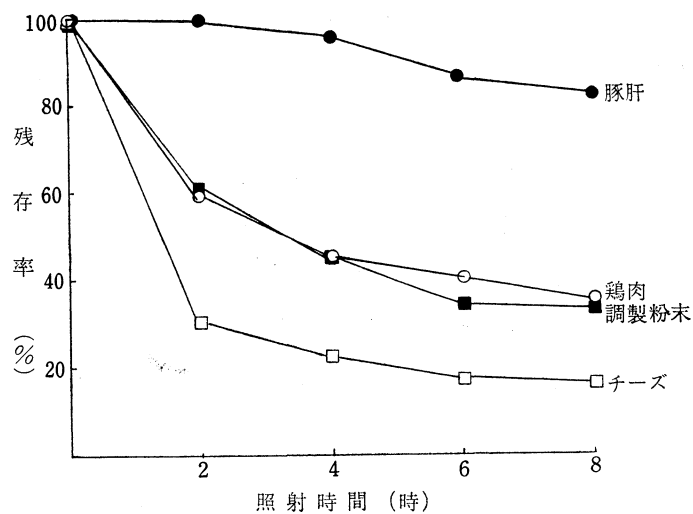
チーズの  $B_2$  は照射に対しきわめて不安定であり、夏期には照射 2 時間で残存率 30 %, その後徐々に減少し 8 時間後は残存率 15 % であった。鶏肉の  $B_2$  は照射に対し比較的安定であり、夏期には照射 2 時間で残存率 60 %, 8 時間後は 35 % であり、冬期には照射 9 時間で残存率は 70 % 程度であった。調製粉末は鶏肉と残存率は大体同じであった。豚肝臓はもっとも安定しており、夏期では 8 時間照射で残存率 80 %, 冬期には 9 時間照射で残存率 99 % であり  $B_2$  はほとんど分解されなかった。

表 4 固体の日光照射に対する  $B_2$  安定性 (夏期)

食 品	照 射 時 間 (時)	I $B_2$ (mg%)	II 重量換算率(%)	III $B_2$ (mg%)	IV 残 存 率(%)
豚 肝 臓	0	3.293	100	3.293	100
	2	3.310	99	3.260	99
	4	3.226	97	3.126	95
	6	2.959	96	2.841	86
	8	2.825	95	2.687	82
鶏 肉	0	0.078	100	0.078	100
	2	0.046	99	0.046	59
	4	0.037	98	0.036	46
	6	0.032	97	0.031	40
	8	0.028	96	0.027	35
調 製 粉 末	0	1.045	100	1.045	100
	2	0.637	100	0.637	61
	4	0.469	100	0.469	45
	6	0.360	100	0.360	34
	8	0.345	100	0.345	33
チ ー ズ	0	0.285	100	0.285	100
	2	0.088	99	0.087	31
	4	0.064	98	0.063	22
	6	0.051	98	0.050	17
	8	0.047	97	0.046	16

表 5 固体の日光照射に対する  $B_2$  安定性 (冬期)

食 品	照 射 時 間 (時)	I $B_2$ (mg%)	II 重量換算率(%)	III $B_2$ (mg%)	IV 残 存 率(%)
肝 臓	0	3.561	100	3.561	100
	3	3.771	95	3.590	101
	6	3.805	95	3.615	102
	9	3.789	93	3.528	99
鶏 肉	0	0.085	100	0.085	100
	3	0.075	98	0.074	87
	6	0.067	96	0.065	77
	9	0.063	96	0.061	72

図4 固体の日光照射に対する B<sub>2</sub> 安定性 (夏期)

## 4. FR, FMN, FAD の日光照射に対する安定性

FR, FMN, FAD をそれぞれ B<sub>2</sub> 量として約 0.3 mg % になるように 1 % 酢酸 200 ml に溶解し,

表 6 FR, FMN, FAD の日光照射に対する安定性 (夏期)

照射時間 (分)	FR		FMN		FAD	
	B <sub>2</sub> (r%)	残 存 率 (%)	B <sub>2</sub> (r%)	残 存 率 (%)	B <sub>2</sub> (r%)	残 存 率 (%)
0	0.399	100	0.268	100	0.366	100
4	0.222	56	0.125	47	0.263	72
8	0.099	25	0.048	14	0.208	57
12	0.025	6	0.009	3	0.164	45
16	0.009	2	0.004	1	0.141	39
20	0.003	1	0.003	1	0.115	32
30	0.001	0	0	0	0.080	22

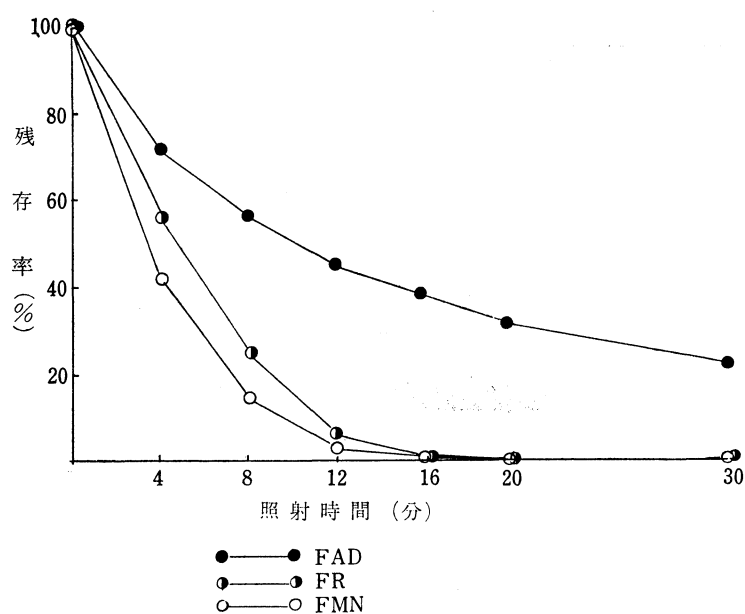


図5 FAD, FMN, FR の日光照射に対する安定性 (夏期)

照射実験を行った。その結果は表 6, 図 5 に示した。B<sub>2</sub> 量はいずれも FR 量で表わした。

FR, FMN, FAD 水溶液では FAD がもっとも B<sub>2</sub> 残存率は高く, 照射 12 分で残存率 50 %, 30 分で 20 % であった。FR は照射 12 分で残存率 10 % 以下となり FAD に比べるとかなり不安定であるが FMN は FR よりも更に不安定であった。冬期にも同様の実験を行ったが, FAD がもっとも照射に対して安定であり, FR は FMN よりやや安定であるが, いずれも FAD よりかなり不安定であった。

##### 5. 食品の FAD, FMN, FR の日光照射に対する安定性

調製粉末と豚肝臓について日光照射による FR, FMN, FAD の変化を検討した。照射 3 時間毎に試料の重量変化, 総 B<sub>2</sub> 量, FR, FMN, FAD の定量を行った。それぞれの残存率は, 照射前の総 B<sub>2</sub> を 100 として表わした。

表 7 食品の FAD, FMN, FR の照射による変化

食 品	照射時間 (時)	総 B <sub>2</sub>		FAD		FMN		FR	
		B <sub>2</sub> (mg%)	残 存 率	B <sub>2</sub> (mg%)	残 存 率	B <sub>2</sub> (mg%)	残 存 率	B <sub>2</sub> (mg%)	残 存 率
肝 臓	0	3.047	100	2.481	81	0.461	15	0.107	4
	3	2.716	89	2.241	74	0.370	12	0.109	4
	6	2.504	82	2.079	68	0.223	7	0.208	7
	9	1.995	66	1.598	53	0.244	8	0.156	5
調 製 粉 末	0	1.165	100	0.891	76	0.188	16	0.086	7
	3	0.973	84	0.644	55	0.325	28	0.060	5
	6	0.784	68	0.543	47	0.220	19	0.023	2
	9	0.628	46	0.400	34	0.229	20	0	0

その結果は表 7 に示したが調製粉末, 肝臓いずれも FAD の残存率は総 B<sub>2</sub> 量の残存率よりも幾分小さいが, 大体比例していた。調製粉末では FMN がわずかながら増加し肝臓でも FR の増加が認められ, FAD, FMN, FR の日光に対する安定性は FAD が最も高く, FMN, FR は FAD よりも不安定であることを考えると, FAD は日光照射により分解を受ける一方わずかながら一部は FMN, FR に変化していることが考えられる。FAD, FMN, FR 溶液について照射による B<sub>2</sub> 形態の変化を検討したが, FAD 溶液では FAD が 96 % 以上を占め, FMN, FR はほとんど認められず, FMN, FR 溶液についても同様の現象がみられた。これらのことから照射による B<sub>2</sub> 形態の変化はほとんどないものと考えられる。

B<sub>2</sub> 形態と日光照射に対する安定性の関係をみると FAD, FMN, FR 溶液の B<sub>2</sub> としての安定性は明らかに異っているが, 調製粉末, 肝臓はいずれも FAD は 70~80 % であり, B<sub>2</sub> 形態は比較的

表 8 食品の B<sub>2</sub> 形態

B <sub>2</sub> 形 態 (%)	肝 臓			牛 乳		調 製 粉 末	
	A	B	C	D	E	F	G
FAD	56.5	49.0	81.8	49.5	46.4	73.2	70.0
FMN	15.8	29.1	9.2	18.3	23.3	15.6	17.7
FR	29.2	20.1	9.0	32.4	30.4	11.3	11.4

類似しているにもかかわらず、照射に対する安定性は異っており、又表 1, 図 1 に示したが、牛乳に FR を添加したものと無添加のものでは B<sub>2</sub> 形態の組成は変化することが考えられるが、両者の残存率は大体同じであり、食品の B<sub>2</sub> の日光に対する安定性には、B<sub>2</sub> 形態以外に他の因子が関係していることが考えられる。食品の B<sub>2</sub> 形態は同じ食品でも試料によりかなり異っており<sup>8)</sup> 本実験でも表 8 に示したように異っていたので、これらのことも考慮して食品の B<sub>2</sub> 安定性について検討していきたい。

## 要 約

食品の B<sub>2</sub> の日光照射に対する安定性には種々の因子が関係しているが、

1. 同じ固体であるものについては試料により安定性は異なり、チーズの B<sub>2</sub> は不安定であり照射 2 時間で残存率は 30 % である。鶏肉、調製粉末はやや安定で照射 2 時間で残存率は 60 %, 肝臓の B<sub>2</sub> はきわめて安定であり 8 時間照射で残存率は 80 % 以上であった。
2. 同一試料について固体のものと水で溶解して液体にしたものでは安定性は異り、調製粉末は粉末のままでは 2 時間照射で残存率 60 % であるが、水で溶解して液体（粉乳）にすると、きわめて不安定である。
3. 同じ液体のものについては溶液の状態が関係し、FR を水に溶解したものはきわめて不安定であり照射 10~30 分で B<sub>2</sub> はほとんど分解されてしまうが、牛乳のようなコロイド溶液に溶解すると分解率は小さくなり安定である。
4. 牛乳に FR 添加したものと無添加のものとの残存率はほとんど同じであり、溶液状態が同じであれば B<sub>2</sub> 形態が異っても安定性は同じである。
5. FAD, FMN, FR の安定性は FAD がもっとも高く FMN, FR は大体同じであり、FAD よりも不安定である。
6. FAD, FMN, FR の照射による B<sub>2</sub> 形態の変化はほとんどみとめられない。

## 参 考 文 献

- 1) 林ミキ子, 佐藤雅子: 鹿大教育学部紀要, **24**, 40 (1972).
- 2) 佐藤雅子, 林ミキ子: 鹿大教育学部紀要, **24**, 50 (1972).
- 3) Mainzer, L. H.: *Milchwissenschaft*, **13**, 528 (1958).
- 4) Kon, S. K.: *Ann. Nutr. Alim.*, **5**, 211 (1951).
- 5) 高木節子: 栄養と食糧, **10**, 288 (1958).
- 6) 満田久輝, 河井文雄, 三好歳雄, 農化誌, **32**, 847 (1958).
- 7) Kunio, Yagi: *J. Biochem.*, **38**, 161 (1951).
- 8) 長沢太郎, 葛谷泰雄, 茂田信子: 日蓄会報, **32**, 240 (1961).
- 9) 八木国夫: ビタミン, **9**, 349 (1955).
- 10) Kunio Yagi: *J. Biochem.*, **43**, 635 (1956).
- 11) Kunio Yagi: *ibid.*, **51**: 231 (1962).
- 12) 満田久輝: 化学と生物, **8**, 125 (1970).