

調整粉乳の保存中のビタミン B₁, B₂, C の 含有量の消長について

佐 藤 雅 子, 林 ミキ子

A Study on the Vitamin B₁, B₂, C Contents in Modified Milk Powder During Storage

Masako SATO, Mikiko HAYASHI

最近のわが国の調整粉乳は、その製造技術にめざましいものがあり現在市販されている製品は栄養上からみて、哺育的調整粉乳として理想に近いものといわれている。調整粉乳（以下粉乳と記す）の調乳後におけるビタミンの消長については、荒井氏等¹⁾により報告がなされているが、本実験では、粉乳の保存中におけるビタミン B₁, B₂, C の含有量の消長について実験したので、その結果を報告する。

実験材料および実験方法

1. 実験材料：市販の森永ドライミルククラウン G で、製造年月日は、(S. 45.12.7), (S. 46.3.9), (S. 46.9.6) のものを使用した。

2. 実験方法：試料を開缶後、抹茶缶(5×6cm)とタッパ*¹(4.5×5.5cm) 各々 3 ケづつに入れ、①冷蔵庫内、②硝子戸棚、の 2 カ所にそれぞれ保存し、1 日 1 回各試料をまぜて 1 週間目毎に、2 カ所の保存場所の抹茶缶およびタッパ入り試料のビタミン B₁, B₂, C の含有量を測定した。試料を採った残りのミルク缶 (10×12cm) はそのまま冷蔵庫内（以下庫内と記す）に保存し、1 カ月目毎に前と同じようにビタミン B₁, B₂, C の含有量を測定した。又調乳温度によるこれらの変化も測定した。

ビタミン B₁ の定量方法は、チオクローム蛍光法²⁾により、光度計は、八木式微量蛍光光度計 U. M-S 型を用いて測定した。

ビタミン B₂ の定量方法は、ルミフラビン蛍光法³⁾により、光度計は、八木式微量蛍光光度計 U. M-S 型を用いて測定した。

ビタミン C の定量方法は、DPI*² 酸化によるヒドラジン法⁴⁾により、光度計は、島津スペクトロニック 20 光電比色計を用い、540 mμ で比色測定した。

水分は、常法により測定した。

*1 タッパ；ポリエチレン製の密封食品保存器

*2 DPI=2,6-Dichlorophenolindophenol

実験結果および考察

I. ビタミン B₁ について

1) 庫内および硝子戸棚（以下戸棚と記す）内の抹茶缶，タッパーの粉乳中のビタミン B₁ を1週間目毎に測定した結果は，表1のとおりであった。

表 1 調整粉乳の保存とビタミン B₁ の関係

保存期間 (週)	冷 蔵 庫						硝 子 戸 棚					
	缶			タッパー			缶			タッパー		
	V.B ₁ * (mg%)	残存率 (%)	水分 (%)	V.B ₁ (mg%)	残存率 (%)	水分 (%)	V.B ₁ (mg%)	残存率 (%)	水分 (%)	V.B ₁ (mg%)	残存率 (%)	水分 (%)
0	0.747	100	2.6	0.747	100	2.6	0.747	100	2.6	0.747	100	2.6
1	0.722	97	3.2	0.740	99	3.4	0.720	96	3.5	0.740	99	3.0
2	0.705	94	3.8	0.736	99	3.3	0.690	92	4.3	0.737	99	3.0
3	0.700	94	4.5	0.728	97	3.3	0.678	91	5.1	0.707	95	3.0
4	0.695	93	4.7	0.715	96	3.3	0.665	89	5.3	0.700	94	3.5
5	0.672	89	5.6	0.703	94	3.5	0.650	87	5.4	0.686	92	4.2

* V.B₁=ビタミンB₁

庫内に保存したタッパーが約1ヵ月後で，95%，戸棚のタッパー93%，庫内の缶91%，戸棚の缶が88%の残存率で，タッパーの方が缶よりもやや高い値を示したが，考慮する程の変化はなく粉乳中のビタミン B₁ は割に安定であった。又光を通すと思われるタッパー内の粉乳の残存率が高いという事は，光線に対しても安定であると云えよう。しかし性状においては，4週目頃より庫内および戸棚の缶の粉乳は，色の変化がおり，固まりも出来6週目には全くかたまり，色も淡クリーム色から茶色をおびてきた。これは実験期間が5月24日—6月30日迄で，この期間の平均湿度が75±5%で，又粉乳の水分含量も，はじめの2.6%に比べ1ヵ月後には5.5%になった。11月22日から約1ヵ月間行った実験では，1ヵ月間の湿度，65±5%で水分含量は3.5%以下であり，性状の変化はほとんど見られなかった。粉乳は水分含量が4%以下で，貯蔵温度40°C以下であれば性状の変化はほとんどない⁵⁾との報告があるが，湿度が高いと水分を吸収して性状に変化をおこすものと思われる。

2) 試料を採った後のミルク缶の7月と9月に開缶したものを，冷蔵庫にミルク缶のまま保存して，1ヵ月毎に，ビタミン B₁ を測定した結果は，表2のとおりであった。

表 2 調整粉乳の保存期間とビタミン B₁ との関係

(冷蔵庫内)

保存期間 (月)	A (7月開缶)			B (9月開缶)		
	V.B ₁ (mg%)	残存率(%)	水分(%)	V.B ₁ (mg%)	残存率(%)	水分(%)
0	0.743	100	2.7	0.726	100	2.6
1	0.667	89	2.8	0.653	90	3.0
2	0.622	84	2.8	0.600	83	3.0
3	0.564	76	3.2	0.562	77	3.0
4	0.545	73	3.4	0.544	75	3.2
5	0.516	69	3.4			

7月, 9月の試料ともにビタミン B₁ の損失の傾向は同じで, 1カ月後で10%, 4カ月後で, いずれも約25%の損失であった。又1週間毎に測定した表1の庫内の缶の1カ月後のビタミン B₁ の残存率もほとんど同じ値であったが, 水分含量は, 抹茶缶の5.5%にくらべてミルク缶は約3%であった。又性状の変化も, いずれのミルク缶にも認められなかった。最近の粉乳は, 噴霧乾燥であるので, 粒子も小さく水によく分散するが, 水分含量, 貯蔵期間, 貯蔵温度等の影響で性状の変化をきたし分散性が悪くなる⁶⁾⁷⁾ のことであるが, これには保存の方法が影響するものと考えられる。実際問題としては, 密封性の容器にある程度の必要量を入れて冷蔵庫に保存すると性状の変化を防ぐことが出来ると思われる。保存による水分含量の変化とビタミン B₁ の損失との間には相関はみられなかった。

II. ビタミン B₂ について

1) 庫内, 戸棚の各場所に保存した抹茶缶およびタッパー内の粉乳のビタミン B₂ を1週間毎に測定した結果は表3のとおりであった。

表 3 調整粉乳の保存とビタミン B₂ の関係

期	保存期間 (週)	冷 蔵 庫				硝 子 戸 棚			
		缶		タッパー		缶		タッパー	
		V.B ₂ (mg%)	残存率 (%)	V.B ₂ (mg%)	残存率 (%)	V.B ₂ (mg%)	残存率 (%)	V.B ₂ (mg%)	残存率 (%)
I 期	0	1.09	100	1.09	100	1.09	100	1.09	100
	1	1.09	100	1.09	100	1.07	100	0.74	67
	2	1.07	98	1.06	97	1.05	97	0.61	55
	3	0.94	86	0.91	83	0.98	90	0.48	44
	4	0.90	83	0.91	83	0.95	87	0.24	22
	5	0.89	82	0.92	84	0.92	84	0.22	21
II 期	0	0.88	100	0.88	100	0.88	100	0.88	100
	1	0.83	94	0.81	92	0.86	98	0.62	70
	2	0.80	91	0.77	88	0.83	94	0.52	59
	3	0.75	85	0.75	85	0.76	86	0.45	51
	4	0.69	78	0.63	72	0.65	74	0.40	45
	5	0.65	74	0.60	68	0.65	74	0.34	39
III 期	0	0.83	100	0.83	100	0.83	100	0.83	100
	1	0.75	90	0.77	93	0.78	94	0.71	86
	2	0.75	90	0.76	92	0.78	94	0.64	77
	3	0.73	88	0.76	92	0.75	90	0.59	71
	4	0.72	87	0.74	89	0.71	86	0.53	64
	5	0.72	87	0.74	89	0.71	86	0.53	64

* I期;(7月8日—8月11日), II期;(9月22日—10月28日), III期;(11月22日—12月28日)

戸棚に保存したタッパーの粉乳中のビタミン B₂ は, 1期の実験では1カ月後に約80%, II期では約60%, III期では35%の減少を示したのにくらべて, 他の試料はいずれも20±5%の減少であった。ビタミン B₂ は光線により分解されやすいのでタッパーは光を通したものと思われる。ビタミン B₁ と同じように, ビタミン B₂ の変化は水分の含量に関係はなかった。戸棚に保存したタッパーの粉乳のI期(7月8日—8月11日), II期(9月22日—10月28日), III期(11月22日—12月27日)のビタミン B₂ の変化は, I期の1週間後の残存率とIII期の5週間後のそれとほとんど同じ位で, 約65%で, I期, II期にくらべてIII期の減少率は低い値であった。これは光線の強さの

差によるものと思われる。

2) 庫内に保存したミルク缶の粉乳 (A), (B) のビタミン B₂ の1ヵ月毎の変化は表4のとおりであった。

表 4 調整粉乳の保存期間とビタミン B₂ との関係 (冷蔵庫内)

保存期間 (月)	A (7月開缶)			B (9月開缶)		
	V.B ₂ (mg%)	残存率(%)	水分(%)	V.B ₂ (mg%)	残存率(%)	水分(%)
0	0.93	100	2.7	0.88	100	2.6
1	0.86	93	3.0	0.82	93	3.0
2	0.84	90	3.0	0.80	91	3.1
3	0.78	84	3.2	0.80	91	3.1
4	0.78	84	3.3			
5	0.78	84	3.3			

* V.B₂=ビタミン B₂

1ヵ月後で7%の減少で、3ヵ月では約10—15%の減少を示しそれ以後はほとんど変化はみられなかった。光線によるビタミン B₂ の破壊はかなり大きく、ビン入り牛乳では室内散光線に4時間あてたビタミン B₂ の破壊は、冬季で40—50%，夏季で60—100%の破壊で、これを褐色びん、テトラパック入り*³にすると6時間で5—10%以下である⁸⁾との報告があるが、本実験*⁴では室内においた市販のテトラパック入り牛乳では、6時間後で1%の減少となり9時間後でも同じ1%の減少であった。牛乳は天然食品のうちではビタミン B₂ のきわめて豊富な食品であるので、光線による損失に注意しなければならない。したがって粉乳の保存には、吸水をさけ、光線をさける方法として、密封性のある黒又は褐色のタッパーのような容器に入れて冷蔵庫に入れるのが適当と思われる。テトラパック入りの牛乳の保存によるビタミン B₂ の変化をみるために、冷蔵庫と暗室に10日間保存して実験した結果は表5のとおりであった。

表 5 テトラパック入り牛乳の保存とビタミン B₂ との関係

保存期間 (日)	冷 蔵 庫			暗 室		
	V.B ₂ (mg%)	残存率(%)	酸 度*	V.B ₂ (mg%)	残存率(%)	酸 度
0	0.155	100	0.114	0.149	100	0.114
2	0.161	104	0.096	0.150	101	0.682
4	0.161	104	0.114	0.132	89	0.732
7	0.139	90	0.155	0.132	89	0.734
10	0.148	95	0.594	0.132	89	0.717

* 酸度は乳酸量として表した。

保存による牛乳の酸度*⁴は、庫内で保存したものは1週間を経過して標準酸度の0.18以上になり、10日目で0.59を示したのにくらべて、暗室に保存した牛乳は、2日目で標準酸度以上となり0.68を示した。又庫内に保存した牛乳のビタミン B₂ の残存率は10日後で約95%，暗室に保存し

*³ テトラパック；紙包装

*⁴ 実験；12月1日気温 13°C

た牛乳で約 90 % であり、乳酸量の変化はビタミン B₂ の損失には影響ないものと考えられる。

III. ビタミン C について

1) 庫内、戸棚に保存した缶およびタッパー内の粉乳のビタミン C を、1 週間目毎に測定した結果は表 6 のとおりであった。

表 6 調整粉乳の保存とビタミン C の関係

保存期間 (週)	冷 蔵 庫								硝 子 戸 棚							
	缶				タッパー				缶				タッパー			
	総 V.C (mg%)	残存率 (%)	酸化型 (mg%)	比率 (%)	総 V.C (mg%)	残存率 (%)	酸化型 (mg%)	比率 (%)	総 V.C (mg%)	残存率 (%)	酸化型 (mg%)	比率 (%)	総 V.C (mg%)	残存率 (%)	酸化型 (mg%)	比率 (%)
0	55.13	100	3.14	100	55.13	100	3.14	100	55.13	100	3.14	100	55.13	100	3.14	100
1	54.72	99	3.32	105	54.55	99	3.18	101	54.91	99	3.37	107	55.08	99	3.26	104
2	54.35	99	3.77	120	54.74	99	3.20	102	54.20	98	3.71	118	54.93	99	3.43	109
3	54.58	99	3.91	125	54.64	99	3.25	104	53.37	97	4.00	127	54.92	99	3.50	111
4	54.57	99	4.01	128	54.63	99	3.32	106	52.14	95	4.18	133	54.90	99	3.57	114
5	54.42	99	4.24	135	54.60	99	3.40	108	52.12	94	4.41	140	54.87	99	3.69	118

* V.C=ビタミン C, * 比率; 3.14 に対する比率

戸棚内に保存した缶入りの粉乳以外はほとんど損失はみられず、1 カ月後の残存率は 99 % であった。牛乳中のビタミン C は大部分が還元型で光線によって破壊されやすい。生乳を散光下で透明びんにいれて保存した場合は 5 時間後の C の残存率は 42.2 % であるが、褐色びんを使用した場合は 89.1 % であった。⁹⁾ 又テトラパック入りの牛乳を室内で散光にさらした場合は 12 時間後のビタミン C の残存率は 16 % であった¹⁰⁾ という報告にくらべて、粉乳中のビタミン C はほとんど安定していると思われる。これは粉乳中のビタミン C は約 87 % が強化されたものであるからだと考えられる。1 カ月保存した粉乳中の酸化型は缶の場合がはじめの酸化型の量の 30—35 % 増で、タッパーの場合は約 10—20 % 増であった。つまり総ビタミン C の変化はみられないが、還元型から酸化型への移行が見られ、この移行は缶よりタッパー、そして保存温度の低い程がおそかった。粉乳中の水分含量と酸化型への移行との間に相関はみられなかったが、水分含量が多くなると酸化型への移行が促進されやすい傾向はみられた。

2) 庫内に保存したミルク缶の粉乳の (A), (B) のビタミン C の 1 カ月毎の変化は表 7 のとお

表 7 調整粉乳の保存期間とビタミン C との関係 (冷蔵庫内)

保 存 期 間 (月)	A (7月開缶)					B (9月開缶)				
	V. C (mg%)	残存率 (%)	酸化型 (mg%)	比 率 (%)	水 分 (%)	V. C (mg%)	残存率 (%)	酸化型 (mg%)	比 率 (%)	水 分 (%)
0	54.5	100	2.2	100	2.6	54.6	100	2.1	100	2.6
1	—	—	—	—	—	52.1	95	2.2	105	3.0
2	53.3	98	2.8	127	2.8	50.7	93	3.0	138	3.0
3	52.8	95	3.1	141	3.2	50.3	92	3.0	138	3.0
4	52.4	95	3.7	177	3.2	50.2	92	3.0	138	3.2
5	52.1	95	4.0	182	3.4	—	—	—	—	—
6	50.3	92	4.2	192	3.4	—	—	—	—	—

* 比率; 2.2 に対して (7月), 2.1 に対して (9月)

りであった。

庫内に保存した ミルク缶内の粉乳の 総ビタミン C の 残存率は 1 カ月後で 95—98 %, 4 カ月後で 95—92 % で, 総ビタミン C はほとんど安定であると思われるが, 還元型から酸化型への移行は, 7 月開缶の粉乳で 4 カ月後に, はじめの酸化型の量の 77 %, 9 月開缶の粉乳で 38 % の増であった。又保存期間が長くなる程酸化型は多くなり, 気温の高い程が酸化型への移行も促進される傾向がみられた。酸化型への移行を抑制するには庫内に保存し, タッパーのような密封容器に入れてふたをあける回数を少なくするように工夫するのがよいのではないかと考えられる。

IV 調乳温度とビタミンについて

調乳温度とビタミン B₁, B₂, C の変化について実験した結果は表 8・9 のとおりであった。

表 8 調乳温度による V.B₁, V.B₂ の変化

試 料 種 類	No.	粉 乳 中 の (mg%)	50°C		90°C	
			(mg%)	残存率(%)	(mg%)	残存率(%)
V.B ₁	1	0.564	0.552	98	0.535	95
	2	0.478	0.453	95	0.438	92
	3	0.461	0.448	97	0.427	93
V.B ₂	1	0.883	0.875	99	0.832	94
	2	0.882	0.875	99	0.832	94
	3	0.878	0.871	99	0.833	95

表 9 調乳温度による V.C の変化

試 料 No.	粉乳中の V.C		50°C				90°C			
	総 V.C (mg%)	酸化型 (mg%)	総 V.C (mg%)	比 率 (%)	酸化型 (mg%)	比 率 (%)	総 V.C (mg%)	比 率 (%)	酸化型 (mg%)	比 率 (%)
1	52.5	3.4	50.6	96	3.3	97	43.4	83	4.3	127
2	48.5	3.3	46.6	96	3.2	97	45.7	94	6.8	206
3	50.7	3.4	48.3	95	3.1	91	47.3	93	6.0	176

調乳温度 50°C の場合はビタミン B₁ の残存率は粉乳中のビタミン B₁ の量に対して約 96 %, ビタミン B₂ は 99 %, ビタミン C は約 96 % でほとんど変化はなかった。調乳温度が 90°C になると 50°C にくらべていづれもやや低い値を示して 93±2 % であった。強化されたビタミン C は光, 熱, 空気に対して安定であると思われた。調乳温度が高くなると, ビタミン C 量はやや減少するが考慮を要する程の値ではないと考える。しかし還元型から酸化型への移行は温度の高い程が促進され粉乳中の酸化型の値にくらべて °C の場合で 97% を示し, 90°C の場合では 170—200 % の値であった。しかし実際問題として乳幼児の栄養食品としては, 飲用量を考慮するとこの程度の損失は問題にならないのではないと思う。

要 約

以上調整粉乳の保存とビタミン B₁, B₂, C との関係, テトラパック入り牛乳の保存期間とビタ

ミン B₂ との関係および調乳温度による粉乳中のビタミン B₁, B₂, C の変化を実験した結果は次のようであった。

①庫内、戸棚に保存した粉乳中のビタミン B₁ は、タッパ―中に保存したものでは1ヵ月後の残存率が約95%で缶内に保存したものでは約90%であった。

②庫内、戸棚に保存した抹茶缶内の粉乳は保存しはじめてから4週目頃から性状に変化が認められたが、保存量の多いミルク缶の冷蔵庫に保存した粉乳の性状は4ヵ月後でも変化はみとめられなかった。

③戸棚内に保存したタッパ―中の粉乳のビタミン B₂ の変化は他の試料にくらべて損失が大きく夏季で20%、冬季で65%の残存率を示した。又タッパ―容器は光を通すことがみとめられた。

④庫内のミルク缶内の粉乳のビタミン B₂ の変化は3ヵ月保存後で85—90%の残存率でその後の変化はみられなかった。

⑤牛乳中に含まれているビタミン B₂ の損失には酸度は影響なかった。

⑥粉乳中の総ビタミンCはほとんど安定しているが保存による酸化型への移行がみられ気温の高い程、保存期間の長い程酸化型の値は増加し又タッパ―より缶保存の方が酸化型への移行は促進された。

⑦調乳温度によるビタミン B₁, B₂, C 含有量の変化はほとんどみられなかったがビタミンCでは還元型から酸化型への移行が温度の高い程促進された。

⑧粉乳中のビタミン B₁, B₂, C の含有量は保存における性状の変化には関係なかった。

参 考 文 献

- 1) 荒井 基, 他: 食, **10**, 6 p. 61 (1962)
- 2) 藤原元典: ビタミン, **9**, 148 (1955)
- 3) 八木国夫: ビタミン, **9**, 349 (1955)
- 4) Joseph H. Roe, Mary B. Mills, M. Jane Qesterling & C. M. Damron: J. Biol. Chem. **174**, 201 (1948)
- 5) Belle, Lowe: Experimental Cookery 368 (1964)
- 6) 乳業技術講座委員会: 牛乳, **1**, 103 (1963)
- 7) Belle, Lowe: Experimental 369 (1964)
- 8) Kon, S. K.: Ann. Nutr. Alim., **5**, 211 (1951)
- 9) 中西武雄: 酪農化研, **9**, A82 (1960)
- 10) Zuliani, F. & Sbrozzi, M.: Il Latte, **30**, 497 (1956)