

ビタミン B₁ の定量条件及び食品中の B₁ 形態

佐 藤 雅 子

The Determination of the total Thiamine and Forms of Thiamine in Animal and Plant Tissues

Masako SATO

序 論

アノイリナーゼを含む試料の総 B₁ 浸出には、メタリン酸浸出により除蛋白する方法¹⁾²⁾があり、血液など蛋白質の多い試料では、硫酸酸性下で沸騰浸出後、メタリン酸で除蛋白する方法¹⁾³⁾⁴⁾⁵⁾が報告されている。結合型 B₁ は組織ではアポ蛋白が結合した酵素の形で存在しており、蛋白質沈澱剤の中には、蛋白質と B₁ を結合したまま沈澱させるものがあり⁶⁾、メタリン酸も蛋白質沈澱剤であるのでその危険性が考えられる。本実験ではアノイリナーゼ活性の強さと B₁ 含量の関係を検討中、メタリン酸浸出は硫酸浸出よりも B₁ 含量が低かったので、B₁ 浸出に及ぼすメタリン酸の影響を検討した。

食品の B₁ 形態は遊離型と結合型の二形態で存在しており、B₁ の生理機能や生合成の問題と関連を持っている^{7)~11)}。穀類、豆類の種子の B₁ 形態は遊離型が大半を占め結合型 B₁ の割合は少く⁷⁾¹¹⁾本実験でも米、えんどう、そらまめなどは遊離型が70%以上であったが、豆類の種子の中、枝豆の B₁ 形態は、遊離型は20%前後であり、残りの80%は結合型 B₁ が占め B₁ 形態に相異がみられたので、大豆の種子形成から完熟して大豆になるまでの成育中の B₁ 形態を検討した。貯蔵による B₁ 形態の変化を併せて検討したので報告する。

実 験 方 法

1. 定量方法

B₁ の定量は BrCN 酸化によるチオクロム法¹⁾ により行い、測定は島津製、八木式微量蛍光光度計 UM-S 型を用いた。

アノイリナーゼ活性¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ は、pH 6.8, 50°C で15分間に B₁ 10 γ を分解する量を組織湿量 1 g について求めた。

2. 試 料

試料はいずれも採取後、直ちに分析を行った。

3. 成育実験

大豆の成育中の B₁ 形態の検討は I 期 6 月上旬~下旬及び II 期 8 月下旬~10 月中旬、2 回行った。

4. 貯蔵条件

豚肉, コイ肉, 枝豆の貯蔵による B₁ 形態の変化はいずれも冷凍貯蔵を行った。コイ肉は対照に 20°C 貯蔵, 春菊は 10°C 貯蔵を行った。

結果および考察

I. 総 B₁ の浸出条件

1) アノイリナーゼを含む試料の B₁ 浸出条件

コイやフナなどの淡水魚には An I が含まれているが¹⁶⁾, 組織によりアノイリナーゼ活性が異なるので, アノイリナーゼ活性の強さと B₁ 浸出条件の関係を次の浸出方法により比較検討した。①硫酸浸出法; 組織に水を加え磨碎し 0.1 N H₂SO₄ を加え 30 分間沸騰浴を行い pH 調整, タカジアスターゼで加水分解後ろ過する。②メタリン酸浸出法; 10% 氷冷メタリン酸中に組織を投入磨碎し, 0.1 N H₂SO₄ を加え 30 分間沸騰浴を行い, pH 調整, ろ過後タカジアスターゼによる加水分解を行う。③組織に水を加え磨碎, pH 4.5 に調整, 80°C, 15 分間加温浸出, ろ過後タカジアスターゼを加える。試料はアノイリナーゼ活性が異なり, B₁ 含量が比較的多いもの(肝臓, 眼球, 卵巣, 筋肉)について行い, その一例を表 1 に示した。比率は硫酸浸出を 100 として表わした。

表 1 アノイリナーゼを含む試料の B₁ 浸出条件

組織	浸出条件		I 硫酸浸出		II メタリン酸浸出		III pH 4.5 浸出		An (u/g)
	A	B	B ₁ (r%)	比率(%)	B ₁ (r%)	比率(%)	B ₁ (r%)	比率(%)	
肝臓	A		105	100	80	76	1	1	118
	B		123	100	87	71	2	2	84
眼球	A		5,190	100	6,590	126	2,670	52	89
	B		4,520	100	6,060	134	2,450	54	64
卵巣	A		139	100	107	77	113	82	37
	B		169	100	139	82	130	88	14
筋肉	A		744	100	535	72	654	88	18
	B		700	100	448	64	650	93	14

硫酸浸出, メタリン酸浸出, pH 4.5, 80°C 加温浸出と B₁ 浸出条件が異なると B₁ 含量に大きな差がみられ, アノイリナーゼ活性の強い肝臓では硫酸浸出で B₁ はもっとも高く, メタリン酸浸出は硫酸浸出の 70~80% であり, pH 4.5, 80°C 加温浸出ではほとんど B₁ は検出されなかった。アノイリナーゼ活性の比較的弱い筋肉, 卵巣では硫酸浸出の B₁ がもっとも高く, pH 4.5, 80°C 加温浸出がこれにつき, 硫酸浸出の約 80%, メタリン酸浸出はそれよりも低かった。眼球は硫酸浸出, メタリン酸浸出は高く, pH 4.5, 80°C 加温浸出の B₁ は硫酸浸出の約半分であったが, 筋肉などよりアノイリナーゼが強いため, 分解されたものと思われる。

コイのアノイリナーゼの至適条件は¹⁴⁾, pH 6.8, 至適温度 50°C, 熱に対する安定性は組織により幾分異なり, 筋肉のアノイリナーゼは熱に対して不安定であり, 80°C の加温浸出で酵素活性を失

うが、肝臓アノイリナーゼは熱に対してかなり強く、80°C 加温では酵素は作用し、アノイリナーゼ活性が強いこともあって、pH 4.5, 80°C の加温浸出で肝臓の B₁ はほとんど分解されるものと思われる。

肝臓、筋肉、卵巣の硫酸浸出で B₁ 含量が高いが、硫酸添加により pH 1~2 となり、この pH ではアノイリナーゼは作用せず、その後 30 分間の沸騰浴により酵素活性を失うため¹⁴⁾、アノイリナーゼの影響をほとんど受けないためと考えられる。

メタリン酸浸出では pH 1~2 となり、アノイリナーゼは作用せず、メタリン酸がアノイリナーゼ蛋白を除蛋白するためアノイリナーゼの影響は受けませんが、メタリン酸がアノイリナーゼ蛋白と同時に B₁ と結合した酵素蛋白の一部を除蛋白するため、結合型 B₁ の一部は浸出されず、その結果 B₁ は低くなるものと考えられる。

耐熱性アノイリナーゼを含むワラビでは、加温浸出後、口過せずにタカジアスターゼによる加水分解を行うと B₁ が分解されるが²⁾¹⁷⁾、同様の実験をコイ筋肉について検討した。浸出は硫酸、メタリン酸、水浸出後、沸騰浴を行い、(I) 口過してタカジアスターゼを作用させる、(II) タカジアスターゼを作用後口過する、について検討した。

表 2 アノイリナーゼを含む試料の B₁ 定量条件

浸出条件		硫酸浸出		メタリン酸浸出		水浸出	
		$\frac{N}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{N}{30} \text{H}_2\text{SO}_4$	10% HPO_3	2% HPO_3		
I	B ₁	(r%)	181	205	121	151	126
II	B ₁	(r%)	240	238	149	194	156
I/II × 100		%	76	86	81	78	81

その結果は表 2 に示したが、(II) は (I) よりも B₁ 値はやや高く、易熱性アノイリナーゼを含むコイでは、30 分間の沸騰浴でアノイリナーゼは酵素活性を失ったものと思われ、耐熱性アノイリナーゼを含むワラビとは異っていた。

2) メタリン酸濃度と B₁ 浸出条件

コイの総 B₁ 浸出はメタリン酸浸出を行うと B₁ 含量が低くなるので、メタリン酸の濃度を変え、浸出に及ぼすメタリン酸の影響を比較検討した。加水分解は (I) ビタミン B₁ 定量用タカジアスターゼ B と比較のために (II) 市販のタカジアスターゼを使った。比率は 0.5N 硫酸浸出を 100 とし、てあらわした。

その結果は表 3 に示したが、硫酸浸出は硫酸濃度が変化しても B₁ 含量に大きな違いはみられなかったが、メタリン酸浸出についてはメタリン酸濃度が高くなる程 B₁ 値は低くなり 10% メタリン酸浸出では硫酸浸出の約半分であった。タカジアスターゼ B よりもホスファターゼ力の弱いタカジアスターゼではこの傾向は更に顕著であり、10% メタリン酸浸出は B₁ 含量が低くなり、硫酸浸出の 10% 程度であった。水浸出で B₁ 量が幾分低かったが、これはアノイリナーゼ作用を受け、B₁ は一部

表 3 メタリン酸濃度が B₁ 浸出に及ぼす影響 (コイ肉)

浸出条件		硫酸浸出			メタリン酸浸出			水浸出
		濃度	0.1N	0.05N	0.03N	10%	5%	
I	B ₁ (r%) 比率(%)	209 100	214 100	194 91	87 41	135 63	173 81	150 70
	B ₁ (r%) 比率(%)	290 103	281 100	272 97	129 46	225 80	239 85	194 69
II	B ₁ (r%) 比率(%)	405 99	409 100	414 101	36 9	133 33	185 45	330 81
	B ₁ (r%) 比率(%)	243 100	240 100	217 91	12 5	51 21	97 41	156 65

表 4 メタリン酸濃度が B₁ 浸出に及ぼす影響 (豚肉)

浸内条件		総 B ₁						遊離型 B ₁	
		硫酸浸出			メタリン酸浸出				水浸出
濃度		0.1N	0.05N	0.03N	10%	5%	1.5%		
A	B ₁ (r%) 比率(%)	269 98	275 100	274 100	18 7	86 32	130 48	281 103	18 7
B	B ₁ (r%) 比率(%)	1,030 100	1,031 100	996 97	671 66	719 70	799 78	974 95	308 30
C	B ₁ (r%) 比率(%)	328 92	357 100	339 95	337 95	326 91	326 91	325 91	353 99

分解されたものと考えられる。

同様の実験をアノイリナーゼを含まない試料, 豚肉について行った。加水分解にはタカジアスターゼを用いた。

表4のように豚肉の場合はコイと同じように, 硫酸浸出は硫酸濃度が変化しても B₁ はほとんど同じであるが, メタリン酸浸出ではメタリン酸濃度が高い程, 又総 B₁ に占める遊離型 B₁ が少なく結合型 B₁ の割合が高いもの程, B₁ 値は低くなった。豚肉では水浸出の B₁ は硫酸浸出と大体同じであったが, これはコイと違いアノイリナーゼを含んでいないためだと思われる。

枝豆や春菊, ほうれん草などの緑葉についても同様の実験を行ったが, 豚肉と同じような傾向がみられ, 硫酸浸出で B₁ はもっとも高く, 水浸出はやや低く, メタリン酸浸出では B₁ 値は低くなった。

浸出条件による B₁ 量の違いについて結合型 B₁ は蛋白質と結合して存在しているので, 浸出時, 硫酸, メタリン酸により変性するが, 硫酸とメタリン酸ではその機構が異なることが考えられる。硫酸浸出は硫酸濃度が変化しても B₁ は大体同じ値であり, これらは水浸出の B₁ と大体同じであることから, 硫酸による変性は一時的なものであり, 少なくとも結合型 B₁ の浸出を妨げないようなものであるが, メタリン酸による変性はかなり強いものであり, 結合型 B₁ の浸出を妨げるものと思わ

れる。

次にメタリン酸と硫酸の組み合わせが B₁ 浸出に及ぼす影響を検討した。試料はコイ肉を用い、次の浸出条件で浸出し口過後、タカジアスターゼで加水分解を行った。

- I 試料を水 10cc 中に入れ磨碎, 0.1 N H₂SO₄ 20cc を加え沸騰浴を行う。
- II 試料を水 10cc 中に入れ磨碎, 0.1 N H₂SO₄ 20cc を加え沸騰浴を行い冷却後 10%メタリン酸 10cc を加える。
- III 試料を 10%メタリン酸 10cc 中に入れ磨碎, 0.1 N H₂SO₄ 20cc を入れ沸騰浴を行う。
- IV 試料を 10%メタリン酸 30cc 中に入れ磨碎し, 沸騰浴を行う。

表 5 B₁ 浸出条件 (コイ肉)

浸出条件		I	II	III	IV
A	B ₁ (r%) 比率(%)	263 100	211 80	204 78	155 65
B	B ₁ (r%) 比率(%)	356 100	280 79	228 64	178 50

その結果は表 4 のように, I の硫酸のみの浸出で B₁ はもっとも高く, 次いで, 硫酸浸出後, メタリン酸処理を行ったもの, 次にメタリン酸処理後, 硫酸を加え浸出したものであり, IV のメタリン酸のみの浸出では, B₁ は硫酸浸出の約半分であった。これらの実験から結合型 B₁ の浸出条件としては硫酸浸出が望ましいと考えられる。

結合型 B₁ については, 総 B₁ と遊離型 B₁ との差を結合型としこの結合型 B₁ が TDP* 量をあらわすものと推定されているが^{18) 19) 20)}, TDP 以外の結合型 B₁ が存在することが考えられており, 又結合型 B₁ と蛋白質の結合機構について報告があり⁶⁾, 結合型 B₁ の定量には種々の問題が関係していることが考えられる。

II. 食品の B₁ 形態

食品の B₁ 形態は結合型が 80~90% を占め遊離型 10~20% のものと, 逆に遊離型が大半を占め結合型は 10~20% のものとの二つに大別される。一般に筋肉組織, 緑葉など B₁ が酵素として働く組織には結合型が多く, 穀類や豆類の種子, 根菜類の根などには遊離型が多いと報告されている^{4) 7) 11)}。本実験でもこれと同じような結果が得られた。(表 6, 表 7)

ところが豆類では, えんどう, そらまめは遊離型が 70~80% であるが, 枝豆は遊離型約 10%, 残りの 90% 前後は結合型であり B₁ 形態が異っていた。魚眼は B₁ 含量が高いが^{22) 23)}, 形態は遊離型であった。

III. 貯蔵による B₁ 形態の変化

貯蔵による B₁ 変化について, 豚肉では冷凍貯蔵では B₁ の損失は比較的少いという報告^{24) 25)} があるが, 市販の豚肉の B₁ 形態をみると試料により異なり (表 4), 遊離型が 10% 程度のもの, ほ

* TDP Thiamine di phosphate

表 6 食品の B₁ 形態

B ₁ 形態 食品の組織	遊離型 B ₁ (r%)	結 合 型 B ₁ (r%)	総 B ₁ (r%)	$\frac{\text{遊離型 B}_1}{\text{総 B}_1} \times 100$ (%)
大葉	3	169	172	2
ほれ	5	137	142	4
うん	3	154	157	2
ぱみ	3	208	211	1
みつ	1	20	21	5
みり	86	3	89	97
かし	3	11	14	21
せせ	15	154	169	9
じさ	2	33	35	9
ご	41	13	54	75
い	32	0	32	100
そ	34	4	38	91
え	315	26	341	92
え	115	47	162	71
え	236	77	313	75
え	40	461	501	8
え	11	115	126	9
え	53	270	323	16
え	19	37	56	34

表 7 食品の B₁ 形態

B ₁ 形態 食 品	遊離型 B ₁ (r%)	結 合 型 B ₁ (r%)	総 B ₁ (r%)	$\frac{\text{遊離型 B}_1}{\text{総 B}_1} \times 100$ (%)
コ イ	3	443	446	1
	3	109	112	3
	5	345	349	1
	2,520	0	2,400	100
	5	19	23	20
フ ナ	2	89	91	2
	7	339	346	2
	6	199	205	3
	5	374	379	1
豚 筋 肉	7,890	0	7,540	100
豚 筋 肉	69	838	907	8

とんどすべてが遊離型であるもの、その中間のものなどがみられたので、貯蔵により B₁ 形態が変化するのでないかと考え実験を行った。試料は豚肉、緑葉として春菊、アノイリナーゼを含むコイについて検討した。

表 8 貯蔵による B₁ 形態の変化 (豚肉, 春菊)

試 料 貯蔵日数 (日)	豚 肉			春 菊		
	総 B ₁ (r%)	遊離型 B ₁ (r%)	$\frac{\text{II}}{\text{I}} \times 100$ (%)	総 B ₁ (r%)	遊離型 B ₁ (r%)	$\frac{\text{II}}{\text{I}} \times 100$ (%)
0	907	69	7	68	3	4
2	998	123	13	71	2	3
4	942	334	35	69	4	5
6	962	459	49	77	9	12
8	941	603	64	69	19	25
10	925	735	78	73	36	47
12	946	942	100	76	60	79

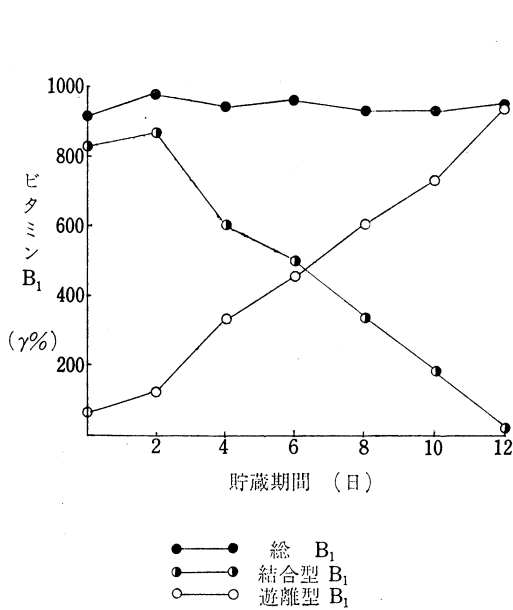


図1 貯蔵による B₁ 形態の変化 (豚肉, 冷凍貯蔵)

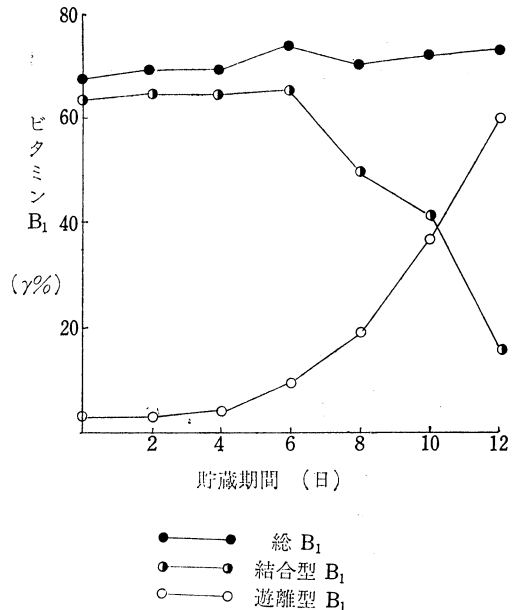


図2 貯蔵による B₁ 形態の変化 (春菊 10°C 貯蔵)

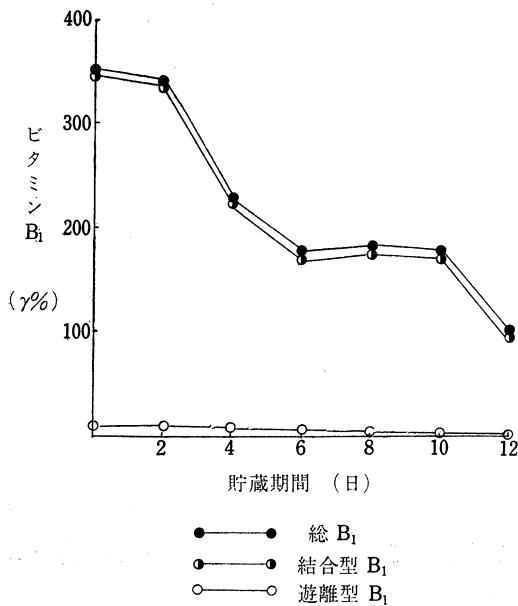


図3 貯蔵による B₁ の化 (コイ肉, 冷凍貯蔵)

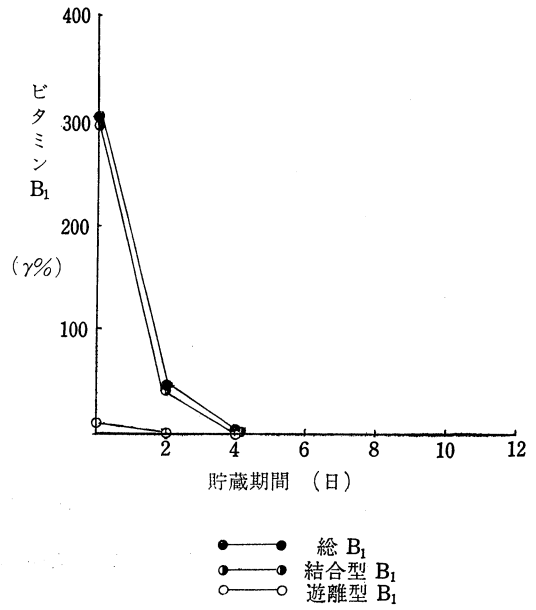


図4 貯蔵による B₁ の変化 (コイ肉, 20°C 貯蔵)

豚肉については、この貯蔵期間中に総 B₁ の変化はみられないが、B₁ 形態に変化がみられ遊離型 B₁ は徐々に増加し、貯蔵約 2 週間で総 B₁ と同じ値になった。冷凍貯蔵 1 年後の総 B₁ の残存率は約 70%，その B₁ 形態は遊離型であった。これらのことから貯蔵により結合型は比較的短期間に遊離型へ移行し、その後は遊離型の状態で貯蔵されるものと思われる、試料による B₁ 形態の相異は貯蔵期間と関連を持っていることがわかった。

春菊についても、豚肉と同様の傾向がみられ結合型は遊離型へ移行した。

アノイリナーゼを含むコイでは、貯蔵により総 B₁ の減少がみられ、貯蔵前の硫酸浸出の B₁ を 100

表 9 貯蔵による B₁ 形態の変化コイ肉 (冷凍貯蔵)

浸出条件	総 B ₁				遊離型 B ₁		アノイリナーゼ活性 (u/g)
	水浸出		硫酸浸出		B ₁ (r%)	比率 (%)	
貯蔵日数 (日)	B ₁ (r%)	比率 (%)	B ₁ (r%)	比率 (%)			B ₁ (r%)
0	230	65	357	100	4	1	13.8
2	213	60	346	97	5	1	11.8
4	150	42	237	66	5	1	6.1
6	137	38	189	53	5	1	6.6
10	111	31	185	52	5	1	4.6
13	129	36	182	50	6	2	4.4
15	98	28	100	28	5	1	2.9

表 10 貯蔵による B₁ 形態の変化コイ肉 (20°C 貯蔵)

浸出条件	総 B ₁				遊離型 B ₁		アノイリナーゼ活性 (u/g)
	水浸出		硫酸浸出		B ₁ (r%)	比率 (%)	
貯蔵日数 (日)	B ₁ (r%)	比率 (%)	B ₁ (r%)	比率 (%)			B ₁ (r%)
0	294	96	308	100	4	1	12.0
2	22	7	43	14	3	1	8.3
4	4	1	6	2	1	0	4.0
6	0	0	0	0	0	0	0

として比較すると、2週間の冷凍貯蔵で残存率は約30%となり、20°C貯蔵ではB₁減少は著しく2日後に残存率は10%以下となった。いずれも貯蔵中アノイリナーゼの作用を受けB₁は分解されたものと思われる。B₁形態をみると遊離型B₁は貯蔵前とほとんど変化せず総B₁の約1%であり、結合型から貯蔵型への移行はみられなかった。

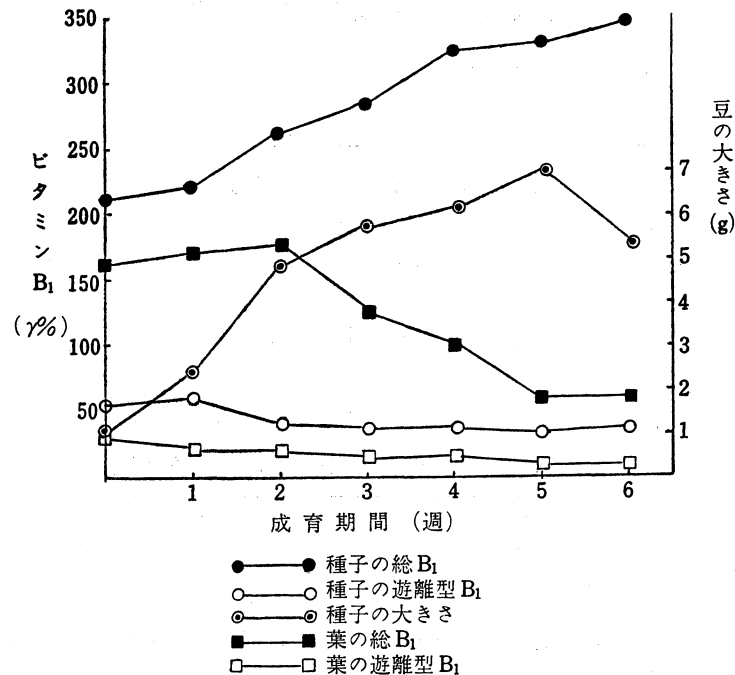
IV. 大豆の成育中の B₁ 形態の変化

豆類の中で総B₁のうち遊離型B₁が少なく、結合型B₁の割合が高かった大豆について成育中のB₁形態、捕獲後貯蔵中のB₁形態の変化を検討した。その結果はⅡ期8月下旬から10月中旬に行ったものについて種子の重量変化、葉のB₁形態の変化を併せて表11に示した。

成育とB₁含量の関係をみるとⅡ期のものはⅠ期よりも種子の大きさは小さくB₁量も少なかった

表 11 大豆の成育と B₁ 形態

成育期間 (週)	種 子				葉		
	Ⅰ 総B ₁ (r%)	Ⅱ 遊離型 B ₁ (r%)	Ⅱ/Ⅰ×100 (%)	種子の大きさ (g)	Ⅰ 総B ₁ (r%)	Ⅱ 遊離型 B ₁ (r%)	Ⅱ/Ⅰ×100 (%)
0	211	62	29	0.12	164	26	16
1	224	62	28	0.34	168	18	11
2	264	45	17	0.48	177	18	11
3	285	35	12	0.57	126	11	9
4	328	38	12	0.62	100	12	12
5	331	31	9	0.71	59	9	14
6	345	34	11	0.54	63	9	15
7	650	98	7	0.21	—	—	—

図5 大豆の成育による B₁ 形態の変化

が両期間共に、種子の重量の増加、即ち成育に伴って B₁ 量は増加した。B₁ 形態をみると種子形成から成熟期、完熟期を通して結合型 B₁ が 70~90% を占め、稲⁷⁾ やとうもろこし、小麦¹¹⁾ の種子で遊離型が 60~70% と大部分を占める傾向とは対照的であった。葉の B₁ 形態は結合型が大部分を占め総 B₁ は種子の成長に伴って減少がみられこれは稲の葉と同様の現象であった。

とうもろこしや小麦¹¹⁾、そらまめ²⁷⁾ の種子形成過程における B₁ 形態の変化は、受粉後胚の形成が充分でない初期に結合型 B₁ が認められるが、その期間は短く量もわずかであり、その後胚の分化が進む頃から遊離型 B₁ が出現し成熟期、完熟期には B₁ 量の増加がみられその形態は遊離型 B₁ が大部分を占める。枝豆の種子は成育初期、遊離型 B₁ が 30% 近くを占める時期があるがその後はむしろ減少し、種子の重量が最高値に達する第 5 週目、完熟して大豆になる第 7 週目にも、遊離型 B₁ の増加は認められなかった。その後捕獲し 4 カ月貯蔵した乾燥大豆の B₁ 形態も遊離型は 20% 以下であった。

表 12 貯蔵による B₁ 形態の変化 (枝豆)

貯蔵日数 (日)	B ₁ 形態		III 結合型 B ₁ (r%)	II/I × 100 (%)
	I 総 B ₁ (r%)	II 遊離型 B ₁ (r%)		
0	277	38	239	14
3	265	76	189	29
7	265	88	177	31
9	271	148	123	53
13	276	175	101	63
16	291	178	113	61
19	268	177	91	66
23	280	181	99	65

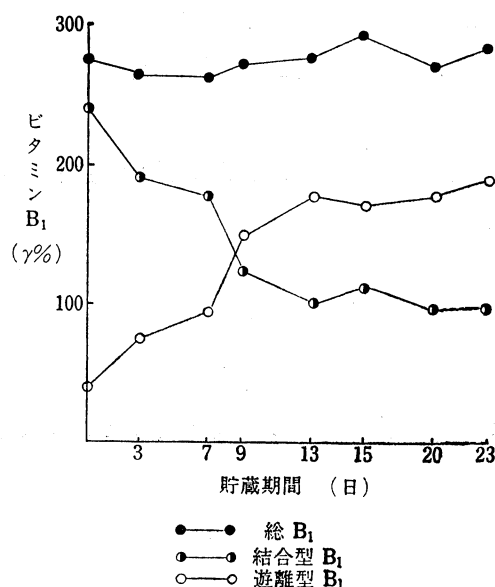


図6 貯蔵による B₁ 形態の変化 (枝豆, 冷凍貯蔵)

緑葉における B₁ 生合成⁹⁾¹⁰⁾ の実験で合成された B₁ 形態はほとんどが遊離型であったという報告もあり, とうもろこしや小麦¹¹⁾²⁸⁾, そらまめ²⁷⁾ の種子形成初期に結合型 B₁ が認められるがその後は遊離型の状態で存在しているが, 大豆の種子の場合, 成熟, 完熟期を通して結合型が大部分を占め, B₁ 代謝機構に相異があるのかもしれない。

成熟期の大豆の種子 (えだまめ) を捕獲し冷凍貯蔵を行い, B₁ 形態の変化を検討し表 12 に示した。

その結果は筋肉や緑葉などと同じように, 総 B₁ の変化はあまりみられず, B₁ 形態は遊離型 B₁ の増加がみられ結合型 B₁ は貯蔵により遊離型 B₁ へ移行した。

要 約

1. 易熱性アノイリナーゼを含むコイの浸出条件による B₁ 含量をみると, 筋肉, 卵巣, 肝臓では硫酸浸出で B₁ 量はもっとも多く, メタリン酸浸出は硫酸浸出の約 70% である。pH 4.5, 80°C 加温浸出はアノイリナーゼ活性の強さと関係があり, アノイリナーゼ活性の強い肝臓では B₁ はほとんど検出されなかった。
2. コイの筋肉のアノイリナーゼは 30 分間沸騰浴で酵素活性を失う。
3. メタリン酸浸出が B₁ 定量に及ぼす影響をみると, メタリン酸濃度が高く, 結合型 B₁ の割合が高いもの程, B₁ 含量は低くなり, 結合型 B₁ の一部はメタリン酸により浸出を阻害されるものと思われる。
4. 結合型 B₁ の多い試料を硫酸浸出後メタリン酸処理を行ったもの, メタリン酸中で磨砕し硫酸を加え浸出したものの B₁ 含量はいずれもメタリン酸単独で浸出したものの B₁ より多いが, 硫酸浸出したものの B₁ より少なく結合型 B₁ の浸出には硫酸浸出が望しい。

5. 食品の B₁ 形態は穀類, 豆類の種子は遊離型が 70 % 程度であるが, 枝豆では結合型が 80~90 % であり遊離型はわずかに 10~20% であった。魚眼は B₁ 含量が高いがその B₁ 形態は遊離型であった。
6. 結合型 B₁ の多い筋肉, 緑葉では貯蔵の比較的初期に結合型から遊離型へ移行し, その後は遊離型の形で貯蔵される。
7. アノイリナーゼを含むコイ肉は貯蔵により総 B₁ は減少し, これは冷凍貯蔵よりも 20°C 貯蔵で著しく, 又貯蔵による B₁ 形態の変化は認められなかった。
8. 大豆の種子の B₁ 形態は種子が形成され成熟期, 完熟期に至るまで結合型が大部分を占め遊離型は 10~30 % であった。成熟期に捕獲し冷凍貯蔵したものは貯蔵中に結合型から遊離型へ移行した。

参 考 文 献

- 1) 藤原元典: ビタミン, **9**, 148 (1955).
- 2) 渡辺弘: ビタミン, **1**, 91 (1948).
- 3) 日本ビタミン学会: 新ビタミン学, p. 474 (1969).
- 4) 満田久雄: 実験栄養化学, p. 208 (1961).
- 5) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之編: 食品分析ハンドブック, p. 296 (1969).
- 6) 藤原元典, ビタミン, **43**, 107 (1971).
- 7) Kinsuke Kondo, Hisateru Mitsuda & Kozuo Iwai: *J. Agr. Chem. Soc. Jap.*: **24**, 127 (1951).
- 8) 満田久輝, ビタミン, **15**, 419 (1958).
- 9) 満田久輝, 田中孝男, 河谷文雄: ビタミン, **38**, 248 (1968).
- 10) Hisateru Mitsuda, Toshito Hashhitani, Takae Fujii & Fumis Kawai: *J. Vitaminol.* **9**, 1 (1963).
- 11) 菊地正彦, 山根洋重: ビタミン, **46**, 291 (1972).
- 12) 藤田秋治: ビタミン, **7**, 1 (1954).
- 13) 藤田秋治, 小塚俊一, 山崎健子, 上西薫, 長谷山栄一: 生化学, **22**, 207 (1950).
- 14) 佐藤雅子: 鹿大教育学部紀要, **22**, 28 (1971).
- 15) 藤田秋治, 沼田勇: 生化学, **18**, 63 (1943).
- 16) 村田希久: 酵素研究法, **2**, 757 (1971).
- 17) 松井清夫: ビタミン, **5**, 594 (1952).
- 18) 島蘭順雄: ビタミン, **14**, 1 (1958).
- 19) ビタミンB研究委員会: ビタミン, **20**, 295 (1960).
- 20) 日本ビタミン学会: ビタミン, **8**, 90 (1955).
- 21) ビタミンB研究委員会: ビタミン, **10**, 380 (1956).
- 22) 高田亮平: 醸造学雑誌, **22**, 59 (1944).
- 23) 高田亮平, 永田年臣: 醸造学雑誌, **22**, 79 (1944).
- 24) B. D. Westerman, B. Oliver, D. L. Mackintosh: *J. Agr. Food. Chem.*, **3**, 603 (1955).
- 25) 広部リウ, 高木和男, 増田富江, 望月英男, 小峰みえ子: 栄養と食糧, **9**, 180 (1956).
- 26) 満田久輝: 化学と生物, **8**, 125 (1970).
- 27) 菊地正彦, 林孝三: 植雑, **82**, 28 (1969).
- 28) 菊地正彦: ビタミン, **47**, 351 (1973).