

# 牛乳のビタミン B<sub>2</sub> に関する研究

林 ミキ子・佐藤 雅子

Studies on the riboflavin content of milk

Mikiko HAYASHI and Masako SATO

## 序 論

牛乳のビタミン B<sub>2</sub> は日光に破壊されやすく、<sup>1)</sup> 日光照射により B<sub>2</sub> はかなり分解されるという報告<sup>2)3)</sup> はあるが、詳細な報告はみられない。そこで日光による B<sub>2</sub> の変動について種々の条件を比較検討したので、ここに報告する。

## 実 験 方 法

### 1) 照射実験

日光照射は晴の日を選び、試料を容器に入れ蓋をした状態で戸外の日の当る場所に置き、正午を中心にその前、2時間30分即ち9時30分から5時間照射し、一定時間毎に充分攪拌後、一定量を取り分析を行った。紫外線照射は、箱の上部に、反射鏡のついた紫外線燈 (14 w) を取付け、照射を行った。

### 2) 試 料

牛乳は市販の牛乳 (ディリー牛乳)、調製粉乳は森永ドライミルク、B<sub>2</sub> はリボフラビン結晶を用いた。

### 3) 定量方法

B<sub>2</sub> の定量はルミフラビン蛍光法<sup>4)</sup> により、測定は八木式微量蛍光光度計を用いた。

## 結 果 及 び 考 察

### 1) 照射場所と B<sub>2</sub> の関係

牛乳ビン入りを戸外の日の当る場所に置き、午前 9.00 から午後 6.00 まで9時間日光照射し、3時間毎に B<sub>2</sub> を測定した。対照として牛乳ビン入りを、室内の戸棚、冷蔵庫へ置き、同様の実験を行い比較検討した。

その結果は表 1 に示したが、冷蔵庫に置いた牛乳の B<sub>2</sub> は9時間後、変化はみられなかったが、戸外で日光照射したものは、時間の経過と共に B<sub>2</sub> は減少し、照射6時間で10%以下に減少した。室内の戸棚においたものは B<sub>2</sub> の変化はみられなかった。

表 1 照射場所による B<sub>2</sub> の変動 (試料: 牛乳ビン入り)

放置場所 放置時間(時)	冷 蔵 庫		室 内		室 外	
	ビタミンB <sub>2</sub> (mg %)	残 存 率 (%)	ビタミンB <sub>2</sub> (mg %)	残 存 率 (%)	ビタミンB <sub>2</sub> (mg %)	残 存 率 (%)
0	0.137	100	0.137	100	0.137	100
3	0.137	100	0.136	99	0.049	36
6	0.136	99	0.137	100	0.012	9
9	0.137	100	0.137	100	0.007	5

測定: 12月15日

牛乳, 紙容器 (テトラパック) 入りについて同様の実験を行い, 表 2 に示した。

紙容器入り牛乳の放置場所による B<sub>2</sub> の変動は, ビン入り牛乳と同じような傾向がみられ, 冷蔵庫, 室内に置いたものは B<sub>2</sub> の変化はみられず, 一方戸外に置いたものは B<sub>2</sub> は徐々に減少していった。B<sub>2</sub> 減少率はビンと紙容器ではかなり異なっており, 紙容器はビンよりも B<sub>2</sub> 残存率は高かった。

本実験では室内の戸棚においたものは B<sub>2</sub> の変化はみられなかったが, 同じ室内に置いた場合でも, 窓際近く置いた場合には, B<sub>2</sub> の変化はみられるかもしれない。

表 2 照射場所による B<sub>2</sub> の変動 (試料: 牛乳紙容器入り)

放置場所 放置時間(時)	冷 蔵 庫		室 内		室 外	
	ビタミンB <sub>2</sub> (mg %)	残 存 率 (%)	ビタミンB <sub>2</sub> (mg %)	残 存 率 (%)	ビタミンB <sub>2</sub> (mg %)	残 存 率 (%)
0	0.148	100	0.148	100	0.148	100
3	0.147	99	0.148	100	0.074	50
6	0.147	99	0.147	99	0.042	28
9	0.147	99	0.147	99	0.037	25

測定: 12月10日

## 2) 照射時間と B<sub>2</sub> の関係

牛乳をビン及び紙容器に入れたもの, 調製粉乳, リボフラビン牛乳と大体同じ濃度になるように水で溶解してビンに入れたもの 4 種を 9.30 から 4 時間日光に照射し, 照射時間と B<sub>2</sub> の関係を検討した。

その結果は表 3, 図 1 に示したが, 4 試料の B<sub>2</sub> はいずれも照射の初期に大きく減少しその後は, ゆっくりと減少していく傾向がみられた。減少率はそれぞれ異っており, B<sub>2</sub> 水溶液の減少率はもっとも大きく, 1 時間後は 100 % 分解された。牛乳ビン入り, 調製粉乳の減少率は, 大体同じであり, 1 時間で約 70 % 分解されその後は徐々に減少し, 4 時間後は 90 % 以上分解された。紙容器では B<sub>2</sub> 減少は緩慢であり, 分解率は 1 時間で 26 %, 2 時間で 60 %, 3 時間で 80 % であった。

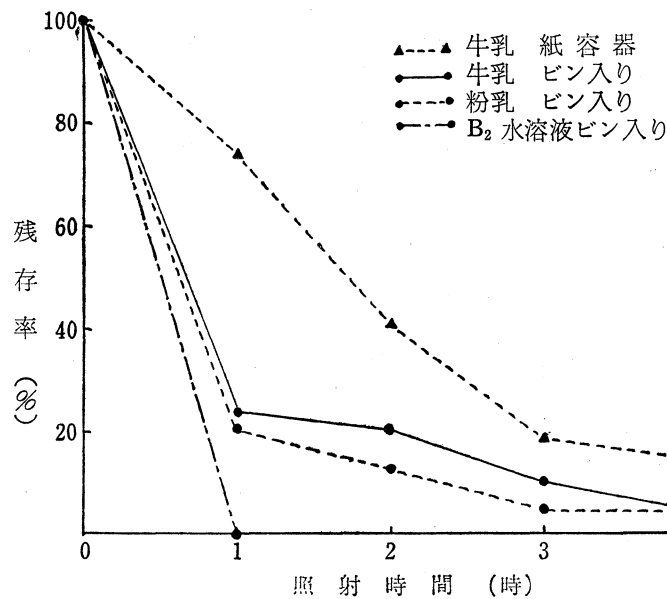
日光照射に対し分解率の大きかった B<sub>2</sub> 水溶液ビン入り, 及び牛乳ビン入りについて, 照射時間を短くして B<sub>2</sub> 減少の動向を検討した。

その結果を表 4, 図 2 に示したが, B<sub>2</sub> 減少率/分は照射 10 分後でもっとも大きく, その後はゆっくりと減少していった。

表 3 照射時間による B<sub>2</sub> の変動

試料 照射時間(時)	牛乳紙容器入り		牛乳ビン入り		調製粉乳ビン入り		B <sub>2</sub> 水溶液ビン入り	
	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)
0	0.148	100	0.152	100	0.172	100	0.160	100
1	0.110	74	0.050	33	0.053	31	0	0
2	0.060	41	0.033	22	0.025	14	0	0
3	0.028	19	0.017	11	0.009	5	0	0
4	0.023	15	0.007	5	0.008	5	0	0

測定：8月1日

図 1 照射時間による B<sub>2</sub> の変動

B<sub>2</sub> 水溶液はこの現象が顕著であった。B<sub>2</sub> 水溶液と牛乳の B<sub>2</sub> の分解率の相異については、B<sub>2</sub> 水溶液は B<sub>2</sub> 形態は遊離型であるのに対し牛乳では遊離型は 7 割近くを占め、残りは FAD, FMN の形であり、B<sub>2</sub> 形態が異なること、<sup>5)</sup> 高木<sup>6)</sup> によると牛肝臓は蛍光燈照射を行うと、遊離型は結合型よりも幾分不安定であることを報告しており、これらのことから B<sub>2</sub> 水溶液と牛乳の B<sub>2</sub> の日光照射による分解率の相異は、B<sub>2</sub> 形態の相異によるものではないかと考えられ、あるいは牛乳はコロイ

表 4 照射時間による B<sub>2</sub> の変動

試料 照射時間(分)	牛乳ビン入り		B <sub>2</sub> 水溶液ビン入り	
	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)
0	0.183	100	0.160	100
5	0.138	75	0.112	70
10	0.117	64	0.076	48
20	0.097	53	0.028	18
30	0.077	42	0.009	6
40	0.064	35	0	0
50	0.057	31	0	0
60	0.044	24	0	0

測定：9月18日

ド溶液の状態が存在しているので、それが関係していることも考えられるが、これは今後研究を進めていきたい。

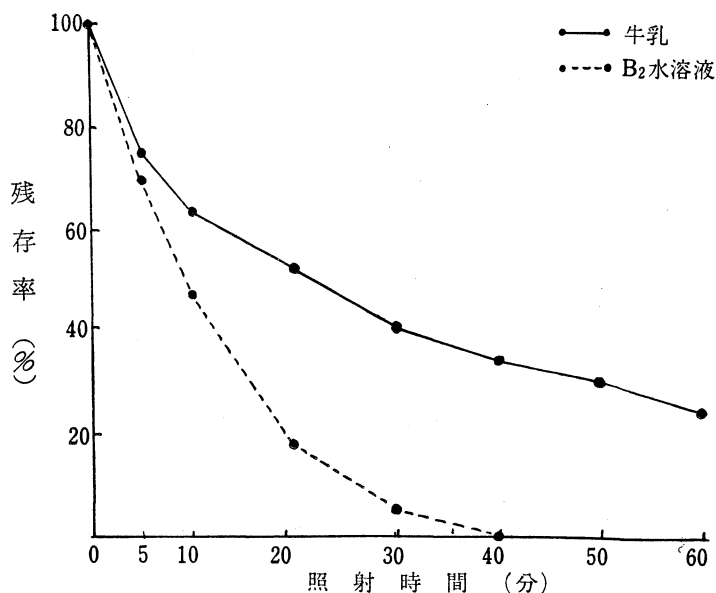


図 2 照射時間による B<sub>2</sub> の変動

3) 容器と B<sub>2</sub> の関係

表 3 に示したように 4 種の試料の分解率の相異の一因は容器による影響が大きいのではないかと考え、同一試料 (牛乳) を二分し、一方はビンに入れ、他方は紙容器に入れ、日光照射を行い、容器による B<sub>2</sub> 分解率を比較検討した。

その結果は表 5、図 3 に示したが、ビンは紙容器よりも B<sub>2</sub> 分解率は高く、照射 1、2 時間後はビンと紙容器の分解率の差は約 50% であり、3 時間では 30% 位であり、その後は両者の差は小さくなるが、いずれの場合もビンの方が紙容器よりも B<sub>2</sub> 分解率は高く、同一試料でも入れる容器により B<sub>2</sub> 分解は大きく影響を受けることがわかった。練乳や粉乳などの乳製品は缶容器がよく使われているが、缶容器の B<sub>2</sub> 分解率についても検討した。

粉乳の保存の実験<sup>7)</sup> で、プラスチック容器 (タッパーウェア) は、密閉出来、水分の変化が少なく品質の低下がみられず、粉乳保存には望しいと思われるが、長期保存により B<sub>2</sub> の減少が観察

表 5 容器による B<sub>2</sub> の変動

試料 照射時間(時)	牛乳紙容器入り		牛乳ビン入り	
	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)
0	0.146	100	0.146	100
1	0.111	76	0.043	29
2	0.073	50	0.013	9
3	0.050	34	0.007	5
4	0.027	18	0.007	5
5	0.024	16	0.007	5

測定：9月1日

されたので、プラスチック容器の B<sub>2</sub> 分解率も併せて検討した。

その結果は表 6, 図 4 に示すように、缶では B<sub>2</sub> 減少は認められず、缶は日光に弱い乳製品の容器として望ましいと思われる。プラスチック容器は 1 時間で 50%, 2 時間で 80% の B<sub>2</sub> が分解され、この分解率は紙容器よりも大きかった。

最近、牛乳の紙容器入りが多くなってきているが、B<sub>2</sub> の安定性の点からはビンよりも望ましい。しかし紙容器でも、日光に対して B<sub>2</sub> は不安定であり、照射時間が長くなると B<sub>2</sub> 分解も大きくなるので、乳製品の容器については、更に工夫が望まれる。

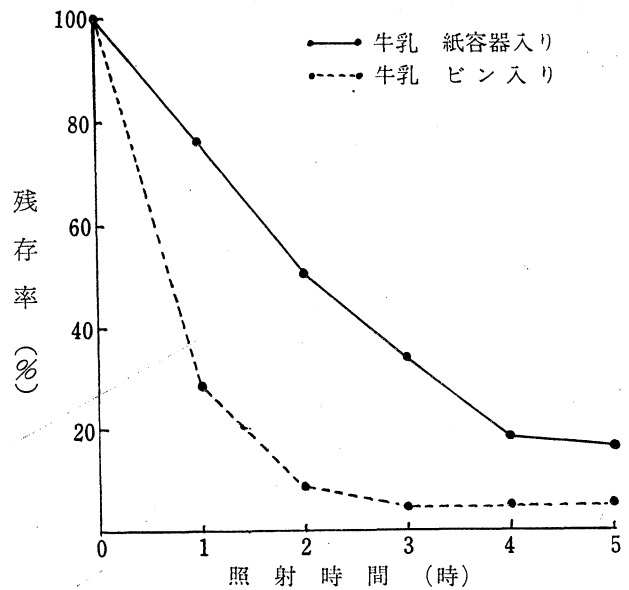


図 3 容器による B<sub>2</sub> の変動

表 6 容器による B<sub>2</sub> の変動

試料 照射時間(時)	牛乳紙容器入り		牛乳プラスチック容器		牛乳缶入り	
	V. B <sub>2</sub> (mg%)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg%)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg%)	残存率 (%)
0	0.153	100	0.153	100	0.153	100
1	0.134	88	0.076	50	0.155	101
2	0.107	70	0.034	22	0.153	100
3	0.067	44	0.018	12	0.153	100
4	0.055	36	0.011	7	0.153	100
5	0.048	31	0.009	6	0.155	101

測定：9月27日

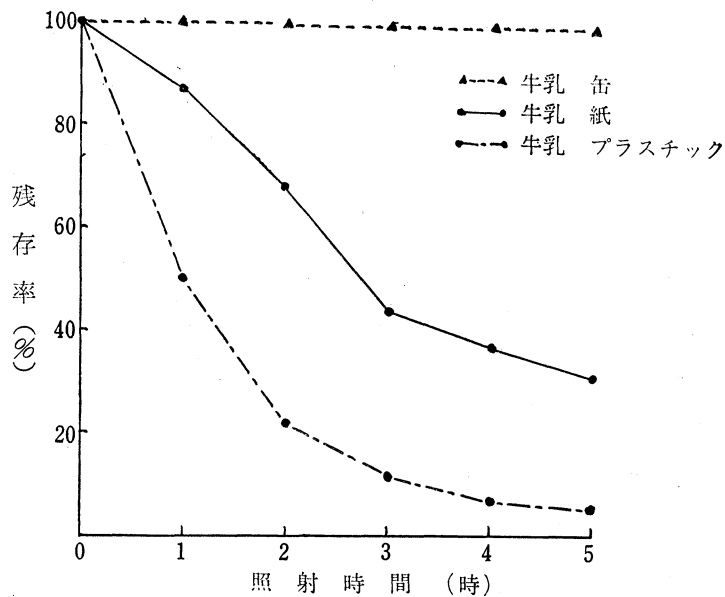


図 4 容器による B<sub>2</sub> の変動

4) 日光の強さと B<sub>2</sub> の関係

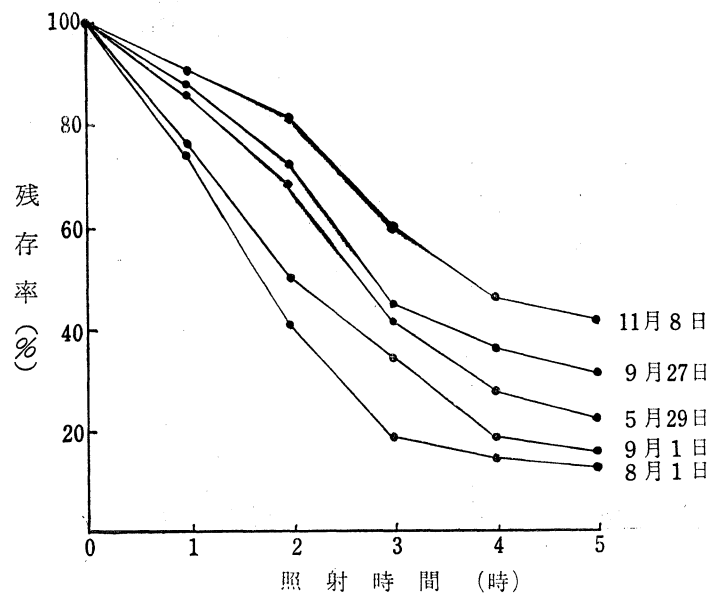
日光照射による B<sub>2</sub> の減少は冬季と夏季で異なることが報告されており<sup>3)</sup>、本実験でも測定時期により B<sub>2</sub> 減少率が異なる現象がみられたので、種々の時期に日光照射し B<sub>2</sub> 減少率を比較した。試料はいずれも牛乳紙容器入りを使用し、測定は 9.30 から 5 時間行った。

その結果は表 7、図 5 に示すように、測定時期により B<sub>2</sub> 減少率は異なることがわかる。夏季の 8 月 1 日測定したものが B<sub>2</sub> 減少率はもっとも大きく、9 月 1 日、5 月 29 日、9 月 27 日、11 月 8 日の順に減少率は小さくなる。照射時の正午の照射場所の温度を比較すると、8 月 1 日は 44°C、9 月 1 日：40°C、5 月 29 日：39°C、9 月 27 日：37°C、11 月 8 日：30°C であり、温度の高い程 B<sub>2</sub> 分解は大きい傾向がみられた。

次に一日を、朝の日の出後、日中の正午前後、夕方の日の入り前にわけ、それぞれ 1 時間ずつ日光照射を行い、1 時間照射による B<sub>2</sub> の変化を検討した。試料は牛乳ビン入りを試用し、測定は 9 月 3 日、10 月 6 日に行った。

表 7 日光の強さと B<sub>2</sub> の関係 (牛乳紙容器入り)

測定日 照射時間(時)	5 月 29 日		8 月 1 日		9 月 1 日		9 月 27 日		11 月 8 日	
	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)
0	0.158	100	0.148	100	0.146	100	0.153	100	0.181	100
1	0.137	87	0.110	74	0.111	76	0.134	88	0.162	90
2	0.107	68	0.060	41	0.073	50	0.107	70	0.147	81
3	0.066	42	0.028	19	0.050	34	0.067	44	0.109	60
4	0.044	28	0.023	15	0.027	18	0.055	36	0.084	46
5	0.035	22	0.018	12	0.024	16	0.048	31	0.076	42

図 5 日光の強さと B<sub>2</sub> の関係

その結果は表 8, 図 6 に示したが, 日中の 10, 12, 14 時からそれぞれ 1 時間照射による B<sub>2</sub> の変化は大体同じであり, 9 月 3 日は約 90%, 10 月 6 日は約 65% 分解され, 朝, 夕の 1 時間照射よりも大体 20~50% 多く分解された。日光が強い場合は, 短時間照射でも B<sub>2</sub> 分解は大きく, 9 月 3 日の日中の 1 時間照射では B<sub>2</sub> はほとんど分解された。

B<sub>2</sub> 分解と照射時の照射場所の温度との関係を見ると, 9 月 3 日と 10 月 6 日比較では, 温度の高い 9 月 3 日の B<sub>2</sub> 分解率は, 朝, 夕, 日中いずれも 10 月 6 日の分解率よりも高く, 温度の高い程, B<sub>2</sub> 分解は大きい傾向がみられた。しかし同日では日中の 10, 12, 14 時から 1 時間の照射を比較すると, B<sub>2</sub> 分解率は温度がもっとも高い 14 時から 1 時間の照射よりも 12 時から 1 時間の照射の方が B<sub>2</sub> 分解率はやや高く, 又朝は夕よりも温度は 5~10 度低いが, B<sub>2</sub> 分解率は約 20% 高く, 温度と B<sub>2</sub> 分解率は幾分異った傾向がみられたが, これは太陽の高度と温度がずれているためと思われる。日光照射による B<sub>2</sub> 分解は温度よりもむしろ太陽の高度即ち日光の強さと密接な関係をもっていると考えられる。

表 8 日光の強さと B<sub>2</sub> の関係 (牛乳ビン入り)

測定日 照射時刻	9 月 3 日		10 月 6 日	
	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)	V. B <sub>2</sub> (mg %)	残存率 (%)
(照射なし)	0.148	100	0.173	100
7.00→8.00	0.052	35	0.100	58
10.00→11.00	0.013	9	0.058	34
12.00→13.00	0.012	8	0.056	32
14.00→15.00	0.013	9	0.062	36
16.00→17.00	—	—	0.118	68
17.00→18.00	0.085	57	—	—

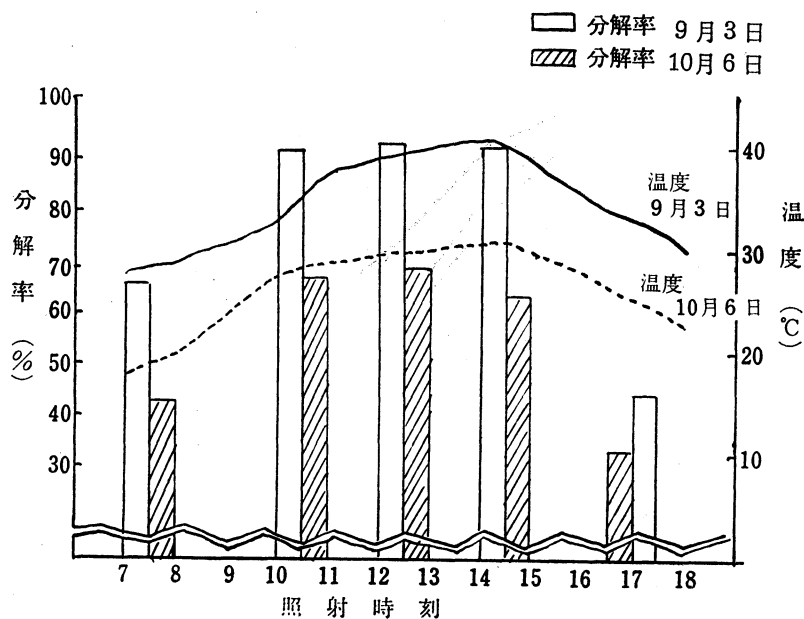


図 6 日光の強さと B<sub>2</sub> の関係

日常、朝配達された牛乳が戸外に出されたまま数時間放置されている光景がみられ、あるいは、牛乳の運搬、販売などの取扱いの折、不注意に牛乳が日光にさらされた状態になっているのが見受けられるが、短い時間でも、特に日光の強い場合には、 $B_2$  はかなり分解されるので、取扱いには、もっと配慮が望れる。

### 5) 紫外線照射と $B_2$ の関係

牛乳の紫外線照射はビタミンD強化のため行われているが<sup>8)</sup>、本実験では、太陽光線に含まれる紫外線は  $B_2$  分解に関与しているか検討した。

まず牛乳ビン入り、牛乳紙容器入り、及び  $B_2$  水溶液ビン入りについて日光照射と同条件で蓋をした状態で、上方から紫外線を照射し、4時間毎に  $B_2$  を測定した。 $B_2$  水溶液は紫外線照射せず暗室に置いたものについても同様の実験を行った。

その結果は表9に示したが、牛乳ビン入り、牛乳紙容器入りは、24時間紫外線照射後も  $B_2$  にほとんど変化はみられなかったが、 $B_2$  水溶液は紫外線照射したものは、 $B_2$  は徐々に減少し、24時間照射では約半分に減少した。

表 9 紫外線照射と  $B_2$  の関係

試料 照射時間(時)	紫外線照射箱						暗室	
	牛乳ビン入り		牛乳紙容器入り		$B_2$ 水溶液ビン入り		$B_2$ 水溶液ビン入り	
	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(%)
0	0.155	100	0.176	100	0.197	100	0.197	100
4	0.154	100	0.178	101	0.192	98	0.201	102
8	0.157	102	0.175	99	0.162	82	0.195	99
12	0.155	100	0.177	100	0.151	77	0.197	100
16	0.151	97	0.174	98	0.143	73	0.199	101
20	0.154	100	0.176	100	0.123	62	0.199	101
24	0.152	98	0.167	95	0.109	55	0.185	94

次にシャーレ(径15.6cm)に牛乳及び  $B_2$  水溶液をそれぞれ200cc入れ20cm上方から紫外線を照射し  $B_2$  の変動を検討した。

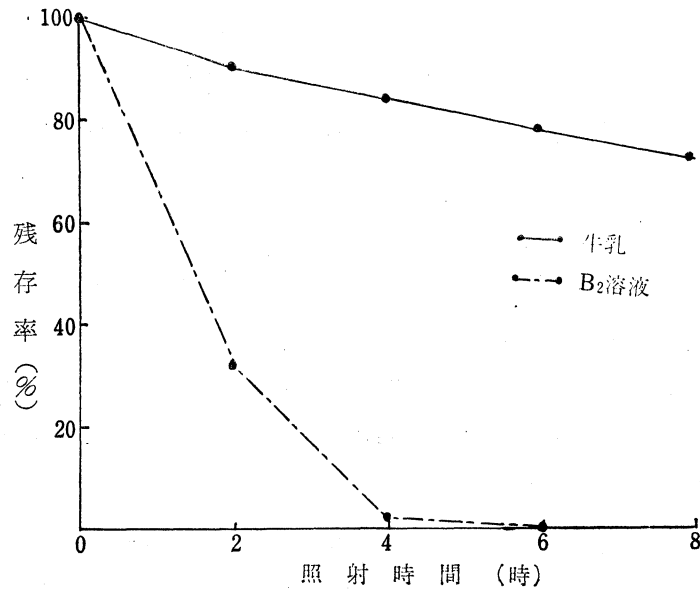
その結果は表10、図7に示したが、直接紫外線照射すると牛乳の  $B_2$  も徐々に減少していった。 $B_2$  水溶液は  $B_2$  の減少は更に著しく、2時間照射で残存率32%、4時間でほとんど分解された。

牛乳をシャーレに入れ、一方は20cm上方から、他方は5cm上方から紫外線を照射し、紫外線の強さと  $B_2$  の変動との関係を検討した。照度はそれぞれ60Lux、200Luxであった。

表 10 紫外線照射と  $B_2$  の関係

試料 照射時間(時)	牛乳		$B_2$ 水溶液	
	V. $B_2$ (mg%)	残存率(%)	V. $B_2$ (mg%)	残存率(%)
0	0.155	100	0.167	100
2	0.141	91	0.053	32
4	0.133	86	0.004	2
6	0.127	82	0	0
8	0.120	77	0	0



図7 紫外線照射と  $B_2$  の関係

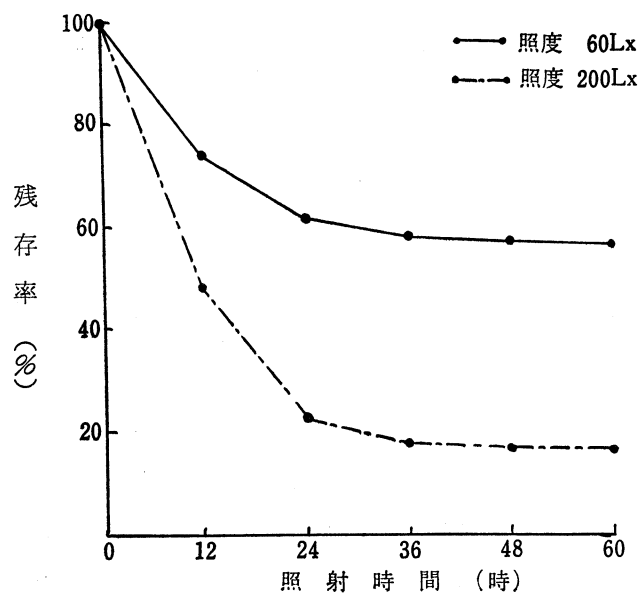
その結果は表11, 図8に示したが, 5 cm 上方から照射したものは,  $B_2$  減少率は高く, 12時間照射で半減し, その後ゆっくりと減少し, 60時間後は残存率15%であった。20cm 上方から照射したものは  $B_2$  の減少は比較的緩慢であり, 60時間照射で大体半分減少した。このことから紫外線が強ければ, それに応じて牛乳の  $B_2$  分解率も大きくなることがわかった。

表11 紫外線照射と  $B_2$  の関係

照射時間(時)	60		200	
	V. $B_2$ (mg %)	残存率 (%)	V. $B_2$ (mg %)	残存率 (%)
0	0.147	100	0.147	100
12	0.109	74	0.072	49
24	0.091	62	0.034	23
36	0.086	59	0.027	18
48	0.085	58	0.025	17
60	0.083	57	0.022	15

いくつかの紫外線照射実験から, 紫外線照射は日光照射に比べて  $B_2$  の分解はきわめて緩慢であり, 分解率もきわめて小さいが, 照射時間を長くすると, ゆっくりと分解していき, 又紫外線を強くすると  $B_2$  分解率もそれに応じて大きくなることなどから, 紫外線は  $B_2$  を分解する一因子であると考えられる。日光照射に比べて紫外線照射の分解が小さかったのは, この実験で用いた紫外線はきわめて弱く, 日光の数百分の一の明るさでしかなかったことが大きな原因ではないかと思われる。従って紫外線は  $B_2$  分解の一因であるが, 日光照射にみられる  $B_2$  分解が紫外線だけによるものか, あるいはそれ以外のものが相関連しているのかは明らかではない。

以上牛乳の  $B_2$  分解と日光照射の関係を検討した結果, 日光が強いと  $B_2$  分解は大きく, 又照射時間が長くなると  $B_2$  分解は大きくなり, 日光は  $B_2$  分解に大きな影響を及ぼしていることがわか

図8 紫外線による B<sub>2</sub> の変動

った。照射時間 ( $x$ ) と B<sub>2</sub> 残存率 ( $y$ ) との関係を見ると、その変化は、大体  $xy=k$  なるパターンで示される関係で変化していくことがわかった。この  $k$  は、日光の強さ、牛乳を入れる容器によって異なる。紫外線は B<sub>2</sub> 分解に関係していることは明らかであるが、日光の中の紫外線のみが B<sub>2</sub> 分解に関係しているのか明らかでない。

## 要 約

- 1) 牛乳の B<sub>2</sub> は日の当る場所に放置すると分解される。
- 2) 日光が強い程、B<sub>2</sub> 分解率は大きく、1時間照射でも B<sub>2</sub> は90%以上分解される。
- 3) B<sub>2</sub> 分解は照射時間が長くなるほど大きくなり、照射時間 ( $x$ ) と B<sub>2</sub> 残存率 ( $y$ ) は  $xy=k$  なるパターンで示される関係で変化していく。
- 4) 牛乳を入れる容器の種類により日光照射に対する B<sub>2</sub> 分解は異なり、缶ではほとんど影響はみられないが、紙容器ではかなり影響を受け、ビンがもっとも不安定である。
- 5) 紫外線照射により B<sub>2</sub> は分解される。

## 文 献

- 1) 和田つる, 桜井芳人: 栄養と食糧, 5, 208 (1953)
- 2) Mainzer, I. H.: Milchwissenschaft, 13, 528 (1958)
- 3) Kon, S. K.: Ann. Nutr. Alim., 5, 211 (1951)
- 4) 八木国夫: ビタミン, 9, 349 (1955)
- 5) 満田久輝: 農化誌, 32, 847 (1958)
- 6) 高木節子: 栄養と食糧, 10, 288 (1958)
- 7) 発表予定: 林ミキ子, 佐藤雅子, 鹿大紀要
- 8) 牛乳, 乳業技術講座, 1, p. 103 (1968) 朝倉書店