牛乳、乳製品に含まれる各種形態のカルニチン量

浜 本 典 男, 下 田 幸 三

松 浦 法 夫, 松 浦 弘 明

雪印乳業(株)分析センター

Determination of Free-, Short-chain Acyl and Long-chain Acyl Carnitines in Milk and Milk Products

Michio HAMAMOTO, Kousou SHIMODA, Norio MATSUURA
and Hiroaki MATSUURA

*Food Research Laboratory, Snow Brand Milk Products Co., Ltd.,
Kawagoe-shi, Saitama 350*

Nippon Eiyō Shokuryō Gakkaishi (*J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*) 41, 397~404 (1988)

Carnitines in milk and milk products were analyzed and the changes in their distribution during the manufacturing process were investigated. Raw milk contained 166 nmol/g total carnitine, pasteurized milk contained 164 nmol/g, and UHT sterilized milk contained 159 nmol/g. The carnitine contents of yoghurt and cream were almost the same as in milk, twice as high in evaporated milk, about ten times higher in powdered milk, and markedly lower in butter or cheese. Carnitine contents of five commercially available infant formulas varied from 590 to 1,300 nmol/g. The major proportion of carnitine in milk and milk products, except for butter and cheese, consisted of free- and short-chain acyl carnitines, while butter and cheese contained appreciable amounts of long-chain acyl carnitine. With regard to the heat treatment of milk or cream, a marked increase of free carnitine and a decrease of acyl carnitine were observed after holding for 15 min at 115°C, while no change was observed after heating for 2 s at 120°C. A small increase of free carnitine was observed by heating for 2 s at 140 or 150°C. Short-chain acyl carnitine was hydrolyzed by heating more easily than long-chain acyl carnitine. In the process of cream separation, a significant decrease in the contents of free- and short-chain acyl carnitines was observed in cream, while no significant change was observed in skim milk. The low carnitine content of butter was due to the low content of carnitine in butter oil, although butter serum contained almost the same amount of carnitine as milk. No visible change was observed in the distribution of carnitine during the manufacture of whole milk powder or lactic fermentation of yoghurt.

(Received February 15, 1988)

動物組織、血液などのカルニチン（以下Cと略記）については、脂肪酸代謝と関連して比較的古くから研究例が少ないが、C必要量の一部が食品を通じて補給される¹⁾²⁾と考えられているにもかかわらず、食品についての研究例は必ずしも多くはない。

Cは近年、乳児に必須の栄養成分と考えられ、人乳や乳児用調製食品の測定例^{3)~5)}が増加しているが、いずれも遊離-Cのみの測定であったり、研究者によってC測定値に大差を生じていたりするなど、十分に解明されているとはいえない。また乳児栄養分野を除くと、本邦では多田ら⁶⁾が広範な食品のC含量を測定しているが、牛

乳、乳製品については、海外で生乳⁷⁾、殺菌乳⁸⁾、 Cottage チーズ⁹⁾ など、ごく少数の測定例が散見される程度であり、乏しい知見しかえられていない。

著者らは前報¹⁰⁾で、牛乳、乳製品を対象としてCの分画定量法を確立した。ここでは牛乳、乳製品における各種形態のC含量を測定するとともに、一部の製品ではCの形態分布に影響を及ぼす工程要因を検討した結果について報告する。

実 験 方 法

1. 試 料

1) 生乳は、関東地方の工場に搬入された合乳を試料とした。

Table 1. Carnitine contents of milk and milk products.

 $\bar{X} \pm SD$ (nmol/g)

	Number of samples	Free carnitine	Short chain acyl carnitine	Long chain acyl carnitine	Total carnitine	
Raw milk	10	78.8± 2.7 (47)	82.6± 5.4 (50)	4.9± 0.4 (3)	166± 4.0	
LTLT Pasteurized ^{a)} and UHT pasteurized milk ^{b)}	14	79.1± 3.3 (48)	76.5± 7.0 (47)	8.8± 1.3 (5)	164± 8.6	
UHT sterilized milk ^{c)}	14	83.2± 4.4 (52)	70.2± 6.2 (44)	5.2± 0.7 (3)	159± 4.9	
Yoghurt	plain type	8	91.7±17.3 (49)	86.2±12.5 (46)	9.9± 4.1 (5)	188±30.7
	flavored type	5	76.7±11.2 (49)	72.1± 8.0 (46)	8.4± 0.7 (5)	157±16.8
Evaporated milk	4	236±16.5 (72)	84.8± 6.5 (26)	8.5± 0.2 (3)	329±10.2	
Cream	portion type	9	59.7± 6.0 (46)	62.3± 5.7 (48)	7.9± 2.7 (6)	130± 7.1
	canned type	2	87.2 (62)	45.9 (33)	7.1 (5)	140
Butter	8	11.6± 1.4 (42)	6.9± 0.9 (25)	9.2± 1.8 (33)	27.7± 3.1	
Natural cheese ^{d)}	14	10.5± 8.5 (22)	20.4± 5.7 (42)	17.9± 4.0 (37)	48.8±13.0	
Skim milk powder	8	800±42.9 (47)	892±51.5 (52)	27.1± 3.4 (2)	1,720±89.3	
Whole milk powder	6	680±63.2 (55)	528±33.1 (43)	36.6± 9.9 (3)	1,240±74.3	
Whey powder	1	1,160 (49)	1,140 (49)	52.4 (2)	2,350	
Butter milk powder	6	744±26.8 (47)	786±82.8 (50)	36.0± 0.9 (2)	1,570±66.5	

() : % to total carnitine.

^{a)} heated for 30 min at 65°C. ^{b)} heated for 2 s at 120~130°C. ^{c)} heated for 2~3 s at 140°C. ^{d)} All samples tested were semi-hard type natural cheese.

2) 牛乳試料は市販品を購入したが、通常の殺菌牛乳(低温殺菌: 62~65°C-30 分間処理, または UHT 殺菌: 120~130°C-2 秒間処理)と常温保存可能品(UHT滅菌: 140°C-2~3 秒間処理, 以下 LL 牛乳と略記)に区分した。

3) ヨーグルト, 無糖れん乳, クリーム, バター, ナチュラルチーズ, 乳児用調製粉乳(以下調粉と略記)などは, 市販品を購入して試料とした。ナチュラルチーズは, いずれも半硬質の種類の異なるものを採取した。

4) 脱脂粉乳, 全粉乳, ホエイパウダー, バターミルクパウダーなどは, 業務用製品を試料とした。

5) 牛乳, LL 牛乳, クリームなどの製造工程中の試料は, それぞれの工程で適宜採取した。

2. 標準物質

加熱試験に用いた各種の結合型-C は, いずれもシグマ

社の DL 型塩酸塩を用いた。

3. C の分画ならびに定量方法

前報¹⁰⁾に述べた方法により, L 型-C を測定した。

遊離-C, 短鎖結合型-C, 長鎖結合型-C, 全-C の測定結果は nmol/g として示した。なお長鎖結合型-C は, 前報では酸不溶性-C として表記したものである。

結果ならびに考察

1. 牛乳, 乳製品の各種形態 C の含量

牛乳, 乳製品の各種形態 C の測定結果を Table 1 に示す。測定結果は平均値と標準偏差で示し, また全-C に対する各種形態 C の割合を括弧内に示した。製品の種類による C 含量, 構成割合の差は, 分散分析による検定を行った。

生乳 10 試料の平均値では, 遊離-C が 78.8, 短鎖結

合型-C が 82.6, 長鎖結合型-C が 4.9 で, 全-C として 166 nmol/g が含まれており, 試料間のばらつきは比較的小さかった。全-C に対する遊離-C, 短鎖結合型-C, 長鎖結合型-C の割合は, それぞれ 47, 50, 3% であり, したがって生乳には長鎖結合型-C は少なく, 遊離-C と短鎖結合型-C がほぼ同量存在するのを認めた。

殺菌牛乳と LL 牛乳の全-C を生乳と比較すると, これら 3 種の液状乳の間に差は認められなかった。しかし全-C に対する各種形態 C の割合では, 生乳と殺菌牛乳では差がないが, LL 牛乳では遊離-C がやや多く, 短鎖結合型-C がやや少ない点で有意の差を生じており, この点については別途検討することとした。

生乳の C 含量については, Erfle ら⁷⁾はホルスタイン, エアシャー, ジャージー, ガーンジー種から構成された乳牛群の合乳を測定し, 飼料の影響などを検討しているが, 正常乳の平均値は遊離-C で 62, acetyl-C が 57, 全-C では 121 nmol/g であったとしている。全-C 量は Table 1 の測定値より少ないが, 遊離-C や短鎖結合型-C の割合はほぼ一致した。

殺菌牛乳については, Sandor ら⁸⁾は全-C として 158~200, 平均 160 nmol/g の測定値をえており, Table 1 の結果とよく一致したが, 多田ら⁹⁾の測定値とは特に短鎖結合型-C でかなりの差が認められ, この原因については不明である。

ヨーグルトには, 生乳に近い組成の原料をそのまま乳酸発酵させたプレーンタイプと, 甘味を付与したり果肉を添加したフレーバードタイプがある。いずれのタイプでも全-C は, 生乳との間に有意差はなかったが, 試料間のばらつきは比較的大きかった。また各種形態 C の割合は, 殺菌牛乳に類似するものであった。

無糖れん乳の全-C は, 生乳や殺菌牛乳の 2 倍程度存在し, また遊離-C の割合が著しく多く, 短鎖結合型-C の割合が少ない点で特徴的であった。無糖れん乳は生乳を 2.3 倍くらいまで濃縮して作られるので, 全-C が多い理由は容易に肯けるのであるが, 各種形態 C の構成割合については別途検討することとした。

クリーム類としては, 5 ml 程度のプラスチック容器に入ったポーショントタイプと, 100 ml 程度の金属缶に入った缶詰めタイプを測定対象として選んだ。いずれも脂肪率が比較的低いコーヒー用クリームであったが, 前者は瞬間滅菌した後に無菌充填し, 後者は容器充填後に保持滅菌したものである。ポーショントタイプの全-C 量と各種形態 C の割合は, 生乳や殺菌牛乳との間に有意の差は認められなかった。しかし缶詰めタイプでは, 全-C 量では差がなかったが, 遊離-C の割合が多く, 短鎖結合型-C の割合が少ないなど, 各種形態 C の割合はポーショントタイプとの間にも差が生じていた。

バターの全-C は, 生乳や殺菌牛乳の 1/5 以下, ナチュラルチーズの平均値では 1/3 以下で, いずれも著しく少なかった。各種形態 C の割合は, 他種製品と比較すると長鎖結合型-C の割合がともに著しく多く, またバターでは短鎖結合型-C, チーズでは遊離-C の割合が少ないのが特徴的であった。

Borum⁹⁾ は, カッテージチーズの C 含量が少ないのは, ホエイ排出によって水溶性 C が流亡することによると推定している。Table 1 の結果は, 半硬質のナチュラルチーズでえられた測定値であるが, 水溶性 C のなかでも遊離-C の損失がとくに大きいものと推察された。

脱脂粉乳, 全粉乳, ホエイパウダー, バターミルクパウダーの全-C の平均値は, それぞれ 1,720, 1,240, 2,350, 1,570 nmol/g で, 試料間のばらつきは比較的少なかった。全-C に対する各種形態 C の割合は, 遊離-C と短鎖結合型-C がほぼ 1:1 の割合で存在するなど, いずれも生乳や殺菌牛乳の構成に類似するものであった。

これらの粉乳類は, 原料を濃縮, 乾燥するだけの比較的単純な工程で作られるので, 当然のことながら工程内で C の損失がなければ, 製品の全-C は原料の C がたんに脱水濃縮されたと考えてよいはずである。また脱脂乳, ホエイ, バターミルクなどの粉乳原料を生乳から分離する工程では, C の大部分を占める遊離-C や短鎖結合型-C などの水溶性 C は, 他の水溶性成分たとえば乳糖と同一の去就を示すと考えられた。標準的な脱脂粉乳の乳糖含量は 53.3%, 全粉乳は 39.3%, ホエイパウダーでは 72.3%, バターミルクパウダーでは 48.5% であるが, これら粉乳類の全-C 量は乳糖含量の多寡とよく一致した。

Table 2 に, ロットの異なる各社の調粉それぞれ 4 検体について, 各種形態 C を測定した結果を示す。

全-C の平均値は, A 社が 969, B 社が 586, C 社が 757, D 社が 1,300, E 社が 1,090 nmol/g で, 製造者によってかなりの差が認められたが, 各種形態 C の測定値のばらつきは, 同一製造者の製品では比較的少なかった。Table 2 の結果では, 製造者によって全-C 量が 2 倍以上異なり, 各種形態 C の一部に差を認めたものがあったが, この原因は, 調粉では乳由来原料以外にも各種の糖類や植物油脂を配合することがあり, また C 含量が異なる粉乳類の配合割合など, 配合設計の違いによると考えられた。

大谷ら⁴⁾は人乳の C 量は平常乳で 40~54 nmol/ml, Sandor ら⁸⁾は 35 nmol/ml 程度と報告しているが, 全-C 量が際立って少ない B 社の製品でも, 14% 固形分として調乳した場合, C 濃度は 80 nmol/ml となり, 人乳の 2 倍程度の濃度がえられることになる。

なお, 生乳に存在する C の形態については, 著者らは Novak ら¹¹⁾の方法による薄層クロマトグラフィーを試

Table 2. Carnitine contents of infant formulas.^{a)} $\bar{X} \pm SD$ (nmol/g)

Formulas	Number of samples	Free carnitine	Short chain acyl carnitine	Long chain acyl carnitine	Total carnitine
A brand	4	468 $\pm$ 6.4 (48)	450 $\pm$ 30.3 (46)	50.0 $\pm$ 7.2 (5)	969 $\pm$ 36.8
B brand	4	260 $\pm$ 7.8 (44)	275 $\pm$ 30.5 (47)	51.1 $\pm$ 10.2 (9)	586 $\pm$ 40.6
C brand	4	316 $\pm$ 20.2 (42)	395 $\pm$ 15.7 (52)	45.9 $\pm$ 2.2 (6)	757 $\pm$ 14.0
D brand	4	655 $\pm$ 45.3 (50)	602 $\pm$ 45.3 (46)	46.4 $\pm$ 4.0 (4)	1,300 $\pm$ 53.9
E brand	4	568 $\pm$ 31.1 (52)	477 $\pm$ 18.6 (44)	48.9 $\pm$ 7.5 (4)	1,090 $\pm$ 19.5

() : % to total carnitine.

^{a)} All formulas tested were based on milk.

Table 3. Changes of carnitine contents in milk by heating.

(nmol/g)

Sample	Heat treatment	Free carnitine	Short chain acyl carnitine	Long chain acyl carnitine	Total carnitine
Raw milk ↓ UHT pasteurized milk	120°C-2 s	69.4 ↓ 69.6 (100.3)	70.7 ↓ 72.7 (102.8)	5.7 ↓ 5.7 (100.0)	145.8 ↓ 148.2
Raw milk ↓ UHT sterilized milk	140°C-2 s	71.7 ↓ 74.2 (103.5)	81.0 ↓ 79.0 (97.5)	4.7 ↓ 4.8 (102.1)	157.4 ↓ 158.0
Raw cream ↓ UHT sterilized cream	150°C-2 s	60.7 ↓ 65.1 (107.2)	87.1 ↓ 84.6 (97.1)	19.0 ↓ 18.0 (94.7)	166.8 ↓ 167.7
Raw milk ↓ Sterilized milk	115°C-15 min	73.3 ↓ 96.1 (131.1)	60.8 ↓ 40.9 (67.3)	4.5 ↓ 3.9 (86.7)	138.6 ↓ 140.9

() : % to initial amounts.

み、遊離-C と acetyl-C は検出したが、他の結合型-C は確認することができなかった。この原因はおそらく、他の結合型-C が少量しか存在しないためと思われる。

2. 製造工程における C の変化

前項では、無糖れん乳や缶詰タイプのクリームなどでは、遊離-C の割合が著しく多いこと、バター、チーズの全-C 量が少なく、かつ長鎖結合型-C の割合が目立って多いことなどを述べたが、これらはいずれも製造工程中で C の形態分布に変化が生ずることによってと考えられた。加熱処理やクリーム分離など、牛乳、乳製品の処理工程における各種形態 C の挙動について検討し、変化を生ずる原因を解明した。

1) 加熱処理による結合型-C の加水分解 殺菌牛乳 (120°C-2 秒間処理)、LL 牛乳 (140°C-2 秒間処理)、ポーシェンタイプのクリーム (150°C-2 秒間処理) のそれぞれの製造工程から、加熱処理前後の試料を採取し、また生乳を実験室内で 115°C-15 分間加熱して、処理前後の各種形態 C を測定した。結果を Table 3 に示す。

120°C-2 秒加熱乳では、加熱前後の遊離-C に差は認められず、また短鎖結合型-C、長鎖結合型-C、全-C にも、ほとんど変化はみられなかった。140°C-2 秒あるいは 150°C-2 秒の UHT 滅菌処理では、わずかではあるが遊離-C の増加、結合型-C の減少傾向がみられた。これに対し 115°C-15 分間の保持加熱では、処理後の試料で遊

Table 4. Hydrolysis of carnitines added into phosphate buffer and milk by heating.

(nmol/g)

	Heat treatment	Free carnitine	Total carnitine	% of hydrolysis
In phosphate buffer (pH 7.0)				
Acetyl carnitine	115°C-15 min			
	before heating	0.4	43.9	
	after heating	8.8	43.2	19.3 ^{a)}
Octanoyl carnitine	before heating	0.3	44.9	
	after heating	4.0	44.9	8.3
Stearoyl carnitine	before heating	0.2	43.5	
	after heating	2.9	42.1	6.2
In raw milk (pH 6.8)				
Milk	115°C-15 min			
	before heating	75.7	146.4	
	after heating	98.8	145.5	32.7
+Acetyl carnitine	before heating	76.0	230.7	
	after heating	128.1	229.8	34.4 ^{b)}
+Octanoyl carnitine	before heating	75.7	228.8	
	after heating	110.7	227.1	14.4
+Stearoyl carnitine	before heating	74.6	226.7	
	after heating	107.1	223.3	11.7

^{a)} $[(8.8-0.4)/(43.9-0.4)] \times 100 = 19.3\%$.^{b)} $\{[(128.1-76.0)-(98.8-75.7)]/(230.7-146.4)\} \times 100 = 34.4\%$.

離-C の明瞭な増加, 短鎖結合型-C と長鎖結合型-C の減少が認められた。

Table 1 の結果では, 生乳と比較すると無糖れん乳と缶詰タイプのクリームは, C の構成割合に明瞭な差が認められたが, この原因は保持加熱工程で結合型-C の一部が分解して, 遊離-C を生じたことによると考えられた。瞬間加熱による結合型-C の分解は, 120°C では分解せず, 140°C 以上の加熱によって分解するが, その分解割合は比較的小さく, たとえば Table 1 の LL 牛乳(140°C-2~3 秒) では, 分散分析によっては生乳との間に有意差が認められたものの, 各種形態 C の分布の変化が加熱処理によるのか, 試料のばらつきによるのか, 判然としない程度であった。

Table 3 の 115°C-15 分加熱では, 長鎖結合型-C より短鎖結合型-C の分解割合が大きかった。結合する脂肪酸の種類によって分解割合が異なるか否かを確認するため, リン酸緩衝液と生乳に acetyl-C, octanoyl-C, stearoyl-C をそれぞれ添加して, 115°C-15 分間加熱した。加熱前後の C 測定値から算出した分解率を Table 4 に示す。

acetyl-C をリン酸緩衝液中で加熱した実験では, 加熱前には遊離-C が 0.4, 全-C は 43.9 nmol/g であったので acetyl-C 量は 43.5 nmol/g であった。加熱後には

遊離-C が 8.4 nmol/g 増加し, これは acetyl-C が分解して生じたと考えられ, 分解率は $[(8.8-0.4)/(43.9-0.4)] \times 100 = 19.3\%$ と計算された。また生乳に acetyl-C を添加した実験では, 加熱前の全-C のうち 146.4 nmol/g は生乳に由来し, 添加した acetyl-C は 84.3 nmol/g であった。加熱後に遊離-C は 52.1 nmol/g 増加したが, 生乳のみの加熱で増加した 23.1 nmol/g を差し引いて, 29.0 nmol/g が添加した acetyl-C の加熱分解による増加分として計算したところ, 分解率は $\{[(128.1-76.0)-(98.8-75.7)]/(230.7-146.4)\} \times 100 = 34.4\%$ であった。

Table 4 の結果から, リン酸緩衝液中でも, 生乳中で加熱した場合でも, 炭素数の少ない脂肪酸の結合型-C が分解しやすいのが認められた。しかしリン酸緩衝液中では, 生乳中で加熱するよりもかなり低い分解率を示した。また生乳に添加した場合, acetyl-C の分解率は Table 3 に示した 115°C 加熱の短鎖結合型-C の減少割合とよく一致し, 同様に octanoyl-C あるいは stearoyl-C の分解率は, 長鎖結合型-C の減少割合とほぼ一致した。

池田ら¹²⁾は, C 溶液を 100°C あるいは 125°C で加熱して, C の損失を検討し, 広範囲の pH 条件下できわめて安定であったと述べている。Table 3 あるいは Table 4

Table 5. Distribution of carnitine in cream and skim milk, obtained by cream separation of raw milk. (nmol/g)

	Free carnitine	Short chain acyl carnitine	Long chain acyl carnitine	Total carnitine
Raw milk ^{a)}	<u>86.0</u> (48.7)	<u>83.9</u> (47.5)	<u>6.6</u> (3.7)	<u>176.5</u>
(×100) ^{d)}	8,600	8,390	660	17,650
Cream ^{b)}	<u>41.8</u> (31.7)	<u>44.4</u> (33.7)	<u>45.5</u> (34.5)	<u>131.7</u>
(×7.85) ^{d)}	328 (3.8)	348 (4.1)	357 (54.1)	1,034 (5.9)
Skim milk ^{c)}	<u>88.8</u> (47.6)	<u>92.8</u> (49.8)	<u>4.8</u> (2.5)	<u>186.4</u>
(×92.15) ^{d)}	8,183 (95.2)	8,552 (102)	442 (67.0)	17,180 (97.3)

Figures underlined show determined values.

(): % to total carnitine. (): % of transferred carnitine from gross contents in raw milk.

^{a)} contained 87.7% moisture, 3.9% fat and 3.2% protein. ^{b)} contained 47.3% moisture, 48.0% fat and 1.7% protein. ^{c)} contained 91.1% moisture, 0.1% fat and 3.3% protein. ^{d)} 100 part of raw milk was separated to 7.85 part of cream and 92.15 part of skim milk.

の結果では、加熱前後の全-C 量に大きな差は認められず、したがって牛乳、乳製品の製造で、一般的に採用される加熱条件では、結合型-C が加水分解して遊離-C を生ずることはあっても、C そのものが分解してトリメチルアミンやクロトノベタインを生ずるなどの損失はないと考えられた。

2) クリーム分離による C 分布の変化 クリーム、バター、脱脂粉乳などの製造では、生乳をクリームと脱脂乳に分別する操作を行う。クリームの分離工程における各種形態 C の分布の変化について検討した。

3.9% の脂肪を含む生乳 100 部から、遠心分離法によって、脂肪率 48.0% のクリームを 7.85 部、脂肪率 0.1% の脱脂乳 92.15 部をえた。生乳、クリーム、脱脂乳試料のそれぞれについて各種形態 C を測定し、クリーム部分と脱脂乳部分に移行した C 量を算出した。結果を Table 5 に示す。

生乳試料には、全-C として 176.5 nmol/g が存在し、全-C に対する遊離-C の割合は 48.7%、短鎖結合型-C は 47.5%、長鎖結合型-C が 3.7% の構成であった。遠心分離によってえた脱脂乳試料では、各種形態 C 量に多少の増減はみられたが、生乳と大差ない C 含量、構成比率を示した。これに対しクリームでは、遊離-C 量と短鎖結合型-C 量がそれぞれ生乳のほぼ半分に減少し、逆に長鎖結合型-C 量が 7 倍に増加するなどの著しい変化が生じ、全-C 量は生乳の 3/4 程度に減少した。これに伴って各種形態 C の割合も、遊離-C と短鎖結合型-C と長鎖結合型-C の比率がほぼ 1 : 1 : 1 に近い構成となり、生乳に些少な割合でしか存在しなかった長鎖結合型-C が、遊離-C や短鎖結合型-C の比率を超えるなど、顕著な変化が認められた。

クリーム部分と脱脂乳部分に移行した各種形態 C 量の計算結果では、生乳に存在した遊離-C と短鎖結合型-C はそれぞれ 4% 程度がクリーム部分に移行し、大部分は脱脂乳に移行したが、一方生乳、クリーム、脱脂乳の水分値からは、生乳に存在した水分の約 4% がクリームに、96% は脱脂乳に移行する計算となった。したがってクリーム分離の工程における遊離-C と短鎖結合型-C の挙動は、生乳中の水の挙動と一致し、これら C の水溶液がクリーム部分と脱脂乳部分に、単純に分配されたと解釈されるものであった。

長鎖結合型-C は、クリーム部分と脱脂乳部分にそれぞれ半量程度が移行したが、脂肪量の計算では 97% の脂肪がクリームに、2% が脱脂乳に移行した計算となり、長鎖結合型-C の挙動と脂肪の移行量は一致しなかった。しかし脱脂乳の 10% 以下の量しかえられないクリームに、生乳中のほぼ半量が移行したことから、長鎖結合型-C はクリーム部分に濃縮される傾向があるといえる。

Table 5 の結果と Table 1 に示したクリームの C 分布を比較すると、長鎖結合型-C でかなりの差が認められる。この原因は長鎖結合型-C の割合が、分離するクリームの脂肪率に伴って高くなると考えられ、比較的低脂肪のコーヒー用クリームと、水分と脂肪をほぼ同量含む Table 5 の場合では、クリーム部分における長鎖結合型-C の濃縮割合が異なるためと考えられた。

3) バターにおける C の所在 無塩バターを加温溶解してえたバターゼーラムと、等量の熱水で 3 回洗浄したバターオイルの各種形態 C を測定し、またバターが 15% のゼーラムと 85% のオイルから構成されるとして、バター中の各種形態 C 量を算出した。結果を Table 6 に示す。

Table 6. Distribution of carnitines in butter.

(nmol/g)

	Free carnitine	Short chain acyl carnitine	Long chain acyl carnitine	Total carnitine
Butter serum	73.1 (49.8)	60.5 (41.2)	13.1 (8.9)	146.7
Butter oil	—	—	9.5	9.5
Butter ^{a)}	11.0 (36.4)	9.1 (30.1)	10.1 (33.4)	30.2

() : % to total carnitine.

^{a)} calculated from composition of 15% butter serum and 85% butter oil.

バターの各種形態Cの計算値は、Table 1 の測定結果とほぼ一致した。バターゼラムの全-C量は、Table 1 の生乳と比較しても極端に少ないものではなく、バター粒の水洗工程などで希釈されるとしても、生乳中のCがほとんどそのまま移行したものと考えられた。これに対しオイル部分のCは少なく、したがってバターのC含量が少ないのは、バター重量の大部分を占めるバターオイルのC量が少ないことによるものであった。

長鎖結合型-Cは、熱水洗浄後のバターオイルで測定されることから、一部は脂溶性と考えられるが、ゼラム部分にも検出されており、全部を脂溶性と考えることはできない。

4) 全粉乳、ヨーグルトの製造工程について 粉乳類については、全粉乳の殺菌、真空濃縮、噴霧乾燥の各段階で試料を採取し、各種形態Cを測定した。

結果は示さないが、工程段階が進むにつれて、遊離-Cの割合がわずかに増加する傾向を示したが、明瞭な変化ではなく、原料乳中に存在した各種形態Cが、そのまま脱水乾燥されたと考えて差し支えないと思われた。

また、乳酸発酵前の配合原料と発酵後のヨーグルトのCを測定した結果では、両者に差は認められなかった。Friedman¹³⁾は、*Pseudomonas* 属細菌によってL型-Cが消費されることを報告しているが、ホエイパウダーのC量と乳糖量の関係からは、チーズの乳酸発酵過程でもCに変化は生じないと考えられ、したがって発酵乳、チーズの製造工程で、Cが減少することはないと考えられた。

要 約

牛乳、乳製品の各種形態Cを測定し、以下の結果をえた。

1) 生乳は全-Cとして166 nmol/g量を含んでいたが、長鎖結合型-Cは少なく、遊離-Cと短鎖結合型-Cの割合は、ほぼ1:1の構成を示した。

2) 殺菌牛乳、ヨーグルト類の各種形態Cは、含量、構成とも生乳に類似するものであった。

3) LL牛乳の全-C量は生乳と差がなかったが、遊離-

Cの割合がやや多く、短鎖結合型-Cがやや少ない点で有意差があった。

4) 無糖れん乳は、全-C量が生乳の2倍程度あり、また遊離-Cの割合が著しく多かったが、遊離-Cが多い原因は高温長時間加熱による結合型-Cの分解によると考えられた。

5) 低脂肪のコーヒー用クリーム類では、各種形態Cの割合は、ポーションタイプでは生乳と大差がないものであったが、缶詰タイプでは遊離-Cの割合が多く、この原因は加熱による結合型-Cの分解程度の差によると考えられた。

6) バターとチーズはいずれもC含量が著しく少なく、各種形態Cの割合はともに長鎖結合型-Cが多く、バターでは短鎖結合型-C、チーズでは遊離-Cが少ないのが特徴的であった。

7) 粉乳類ではC含量は多かったが、各種形態Cの割合は牛乳と大きく異なるものではなかった。C含量は粉乳の種類によって異なるが、原料乳中のCがそのまま脱水濃縮されたと思われ、乳糖含量との間に比例関係が成立した。

8) 調粉のC量は製造者によって大きく異なったが、配合設計の違いによると思われ、同一製造者の製品では、各種形態C量のばらつきは少なかった。

製造工程における各種形態Cの変化を検討し、以下の結果をえた。

9) 瞬間加熱(約2秒間保持)では、140°C以上の温度で結合型-Cが分解して遊離-Cを生ずるが、分解率は小さかった。

10) 保持加熱(15分間)では、比較的低い温度でも結合型-Cの分解が進むが、炭素数の少ない脂肪酸と結合したCが、容易に分解する傾向を示した。

11) クリーム分離によっては、Cの大部分は脱脂乳に移行し、脱脂乳の各種形態Cの割合は生乳と大差ない比率を示した。クリーム部分では、生乳と比較すると遊離-Cと短鎖結合型-Cが減少し、長鎖結合型-Cの割合が著しく増加して、全-C量がかなり減少するなどの変化が認められた。

12) バターのCは、遊離-Cと短鎖結合型-Cはゼーラム部分に存在し、長鎖結合型-Cはオイル部分とゼーラム部分の両方に存在した。バターのC含量が少ないのは、オイル部分のC量が少ないためであった。

13) 全粉乳、ヨーグルトの製造工程では、各種形態C量にほとんど変化が認められなかった。

本報の要旨は、第40回日本栄養・食糧学会（昭和61年、名古屋）で発表した。

文 献

- 1) Bach, A.C. : *Z. Ernährungswiss.*, **21**, 257 (1982)
- 2) Borum, P.R. : *Ann. Rev. Nutr.*, **3**, 233 (1983)
- 3) Borum, P.R., York, C.M. and Broquist, H.P. : *Am. J. Clin. Nutr.*, **32**, 2272 (1979)
- 4) 大谷宜伸, 東 明正, 松田一郎 : 日児誌, **88**, 1943 (1984)
- 5) 下泉秀夫, 児玉浩子, 岡部一郎, 鴨下重彦 : 日児誌, **89**, 503 (1985)
- 6) 多田真瑳子, 杉山 理, 小澤高将 : 栄養誌, **37**, 13 (1984)
- 7) Erfle, J.D., Fisher, L.J. and Sauer, F. : *J. Dairy Sci.*, **53**, 486 (1970)
- 8) Sandor, A., Pecsuvac, K., Kerner, J. and Alkonyi, I. : *Pediat. Res.*, **16**, 89 (1982)
- 9) Borum, P.R. : *Feder. Proc.*, **39**, 1046 (1980)
- 10) 浜本典男, 下田幸三, 松浦法夫, 松浦弘明 : 栄養誌, **41**, 389 (1988)
- 11) Novak, M., Monkus, E.F., Chung, D. and Buch, M. : *Pediatrics*, **67**, 95 (1981)
- 12) 池田伝市, 湯 子義 : ビタミン, **21**, 230 (1960)
- 13) Friedman, S., Galun, A.B. and Fraenkel, G. : *Arch. Biochem. Biophys.*, **66**, 10 (1957)

(1988年2月15日受理)