燻蒸剤による穀物成分の変化について

Action of Fumigants on the Components of Cereals

(昭和 31 年 6 月 16 日受理)

岩 田 伊 平

(Ihei Iwata)

桜 井 芳 人

(Yoshito Sakurai)

穀類、豆類その他の食品の貯蔵に当つては、微生物或は害虫等による被害を防ぐために、燻蒸剤で処理するのが普通である。現在主に使用される燻蒸剤にはクロールピクリン、二硫化炭素、メチールブロマイド、シアンガス等があり、之等の燻蒸剤で処理することにより、殺虫殺菌の目的は達せられるが、この処理により穀物成分が如何なる影響を受けるかについては未だ不明の点が多い。よつて本実験に於ては、この影響の有無を明かにするため大豆粉、蛋白質類、澱粉類、並びに油脂類にメチールブロマイドを作用せしめ、各々の性状の変化を比較した。

実 験 の 部

1. 大豆粉に対するメチールブロマイドの作用

油脂及び蛋白質含量の比較的多いものとして大豆を選び、昭和 30 年神奈川県産の大豆を粉碎し、80 メシのものを試料とした。大豆粉約 600 g を真空用デシケーター中に出来るだけ薄くひろげ、減圧にして液状メチールブロマイド 10 cc を気化導入せしめ、48 時間放置後残存するメチールブロマイドを吸引除去し、1 週間エーテル抽出し、油脂及び脱脂大豆粉を調製した。別に粉碎し

た大豆粉より、メチールブロマイドを作用せずに油脂及び脱脂大豆粉を分取した。何れの場合も油脂収量は 17.9 %であつた。かくて得たメチールブロマイド作用、及び非作用大豆粉からの油脂及び脱脂大豆粉の性状の比較は第 1 表、第 2 表の通りである。

第 1 表中臭素含量の定量は Stepanon 氏等の方法を準用した。即ち試料に無水アルコールを加え、之に金属ナトリウムを小片にして徐々に添加し、反応が緩かになつてから湯浴中で僅に加熱しつつ金属ナトリウムを添加し終り、尚 1 時間熱し冷却後水を加え、更に温度の上昇を避けつつ 25% 硝酸にて酸性とし、規定硝酸銀一定量を加え、1 時間加熱し、冷却後規定チオシアン酸アンモニウムにて鉄明礬を指示薬として未反応硝酸銀を滴定する。別に盲検を行い之より臭素量を算出した。

粘度はオストワルド氏粘度計により試料 10cc の 20°C に於ける標線間の通過時間で表わした。

第 2 表の脱脂大豆粉の溶解性の比較は次の様にして定めた。即ち脱脂大豆粉 6 g に水 100 cc 加え 3 時間攪拌後 3,000 回転で 30 分遠心分離し、上液を分ち 200 cc とし、之より一定容とりキエルダール氏法により全窒素を

第 1 表 大豆粉抽出油、CH₃Br 作用大豆粉抽出油の性状

	酸 価	沃 素 価	鹼 化 価	粘 度	屈 折 率 (20°C)	臭 素 量 (%)
大 豆 粉 抽 出 油	3.5	117	188	3'42"/9	1.4740	0.06
CH ₃ Br 作用大豆粉抽出油	3.4	114	191	3'44"/6	1.4739	0.21

第 2 表 脱脂大豆粉、CH₃Br 作用大豆粉脱脂物の溶解性

	水 分	臭 素 量	全 窒 素	窒 素 量				
				水 溶 性	10%食塩 可 溶 性	N/10 苛 性ソーダ 液可溶性	残 渣	計
脱 脂 大 豆 粉	11.71	0.04	8.86	5.05	1.63	1.22	0.62	8.52
CH ₃ Br 作用 大豆粉脱脂物	10.15	0.88	8.78	2.92	2.79	1.82	0.90	8.43

(水分以外は乾物に対する % で示す)

定量し水溶性窒素とした。遠心分離した沈殿には 10% 食塩水 50 cc 加え 3 時間攪拌前回同様遠心分離し、上液より全窒素を定量し、食塩水可溶性窒素とした。更に之の残渣に 1/10 規定苛性ソーダ液 50 cc 加え、同様にして苛性ソーダ可溶性窒素を定量した。

第 2 表の臭素含量の定量は M. K. Zachel, H. G. Kr-anick の方法に準じて、試料に重クロム酸カリ及び重クロム酸銀同量混合物を加え、之に濃硫酸を加えて 115 ~ 120°C に加熱し、1.5 時間酸素を通じてハロゲンを揮発せしめ、之を 30% 過酸化水素を加えた規定苛性ソーダ液に吸収せしめ、このアルカリ液を硝酸酸性とし、硝酸銀溶液一定量加え 30 分間湯浴上に加熱し、規定チオシアン酸アンモニウムにて滴定し、盲検との差より臭素量として算出した。

2. 蛋白質、澱粉類に対するメチルブロマイドの作用

蛋白質としてはカゼイン、グリテン、アルブミンを又澱粉は小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、米澱粉を用い、各試料 2 g を 100 cc 容フラスコに入れ減圧にしメチルブロマイドを気化導入せしめ、48 時間後残存するメチルブロマイドを吸引除去し脱脂大豆粉の場合と同様に臭素含量を測定した。その結果は第 3 表の通りである。

3. 脱脂大豆粉に対するメチルブロマイドの作用

脱脂大豆粉各 10 g を 100 cc 容フラスコに入れ、減圧

にして液状メチルブロマイドを気泡を数えつつ導入せしめ、飽和、2/5 飽和、1/5 飽和に分け、同時に放置時間を 5 時間、72 時間の 2 区に分け、夫々前述の方法に従つて窒素の溶解性及び臭素量を測定した。その結果は第 4 表の通りである。

4. 油脂に対するメチルブロマイドの作用

大豆原油、アマニ油、椰子油及び大豆粉抽出油を夫々洗気瓶に入れ、油脂 150 g 当りメチルブロマイド 15 cc を気化導入せしめた後 48 時間密閉し、一部は開放し他は CO₂ を通じつつ吸引し、残存するメチルブロマイドを除去し各性状を比較した。その結果は第 5 表に示す通りである。

実験結果及考察

本実験に於けるメチルブロマイド処理の条件は、実際の燻蒸操作に比してかなり激しいものである。燻蒸により穀物成分の変化があれば、本実験のメチルブロマイド作用前後に於ける各性状に相当の差異がみられる筈である。

大豆粉成分中油脂の変化は第 1 表に示す如く、その特数に僅かの増減がみられるだけで臭素量も僅かに増加しているに過ぎない。油脂に直接メチルブロマイドを気化導入せしむれば相当量のメチルブロマイドを溶解するが、之を空气中に放置すれば漸次揮散減少する。メチ

第 3 表 CH₃Br 作用前後における蛋白質、澱粉の臭素量 (%)

	蛋白質			澱粉		
	カゼイン	グルテン	アルブミン	小麦粉	馬鈴薯	米
原物臭素量 (%)	0.02	0.06	2.45	0.05	0.08	0.02
CH ₃ Br 作用後臭素量 (%)	1.25	0.73	4.09	0.04	0.09	0.05

第 4 表 脱脂大豆粉に対する CH₃Br 作用量、作用時間と溶解性

CH ₃ Br 量	反応時間	臭素量 (%)	窒 素 量 (%)				
			水溶性	10% 食塩可溶	N/10 苛性ソーダ可溶	残 流	計
0	0	0.04	4.65	1.44	1.35	0.42	7.86
1/5 飽和	5	0.04	4.66	1.37	1.23	0.45	7.71
2/5 飽和	5	0.05	4.49	1.54	1.24	0.48	7.75
飽和	5	0.05	4.73	1.41	1.10	0.39	7.63
1/5 飽和	72	0.09	4.24	1.73	1.39	0.47	7.83
2/5 飽和	72	0.24	3.52	2.14	1.69	0.53	7.88
飽和	72	0.84	2.23	2.35	2.34	0.53	7.45

栄 養 と 食 糧

第 5 表 CH_3Br 作用前後に於ける油脂の性状

		酸 価	沃 素 価	鹼 化 価	粘 度	臭素量(%)
大 豆 油(A)	原 油	2.2	131	190	3'38''/9	0.04
	CH_3Br 作 用	2.2	126	200	2'30''/1	4.1
	同 上 吸 引	2.2	131	189	3'31''/9	0.09
	同上アルコール洗	0.6	130	191	3'31''/5	0.04
大 豆 油(B)	原 油	2.3	133	189	3' 4''/5	0.04
	CH_3Br 作 用	2.3	132	190	1'48''/2	2.5
	同 上 吸 引	2.3	133	191	3' 8''/8	0.07
大豆粉抽出油	原 油	3.6	117	188	3'42''/9	0.06
	CH_3Br 作 用	4.1	117	191	2'50''/7	2.9
	同 上 吸 引	4.0	117	192	3'38''/4	0.05
ア マ = 油	原 油	0.4	183	192	—	0.05
	CH_3Br 作用後吸引	0.4	182	192	—	0.05
椰 子 油	原 油	37.5	9	255	—	0.06
	CH_3Br 作用後吸引	39.5	9	260	—	0.08

ルブロマイドが油脂中に溶存する時には、著しく粘度が減じ、沃素価は減少し鹼化価は増大の傾向を示す。然し乍ら炭酸ガスを通じつつ吸引し可及的にメチールブロマイドを去つたものは原油と比較して、各性状とも特別の差異が認められず、臭素含量の増加も吸引不十分のためによる増加程度のものである。よつてメチールブロマイド処理による油脂性状の変化は殆どないものと考えられるが、二重結合の転位その他異性化等については後日の研究にまつべきである。

脱脂大豆粉中の臭素量は明かに増加が認められ、且その溶解性に於ても明かに差異が認められた。即ちメチールブロマイドの作用十分と思われる大豆粉脱脂物の水溶性窒素量は、非作用大豆粉脱脂物のそれに比べ著しく減少し、同時に食塩水可溶性窒素が増加している。然し乍らこの変化も第4表にみる通り、メチールブロマイドの作用量、及び作用時間の差により相異が認められる。

大豆粉成分中メチールブロマイドの作用により影響を受けるのは蛋白質であると考えられるので、第3表に示す如く数種蛋白質にメチールブロマイドを作用せしめ各臭素含量を定量した結果、何れにもその増加が認められた。一方澱粉類は何れも臭素含量の増加は殆どなかった。然し乍ら蛋白質変性の機構その他の詳細は更に今後

の研究に待たねばならない。

要 約

燻蒸処理による穀物成分の変化の有無を明かにするため大豆粉、油脂、蛋白質、及び澱粉にメチールブロマイドを作用せしめ各性状の変化を測定比較して次の結果を得た。

1. 脱脂大豆粉はメチールブロマイドの作用により臭素含量は増加し、且水溶性窒素量は減少した。メチールブロマイドの作用時間が短い時は脱脂大豆粉の臭素量及び溶解性に変化はみられないが、作用時間が長い時は変化を受けた。

2. メチールブロマイドの作用によりカゼイン、グルテン、アルブミンは臭素含量が増加するが、小麦、馬鈴薯、米の各澱粉は臭素含量に変化を認めなかつた。

3. 油脂類はメチールブロマイドの作用による性状の変化を認めなかつた。

終りに本実験に御便宜を戴いた農林省食糧研究所の諸氏、ならびに御協力いただいた鎌田定雄、高橋哲郎両氏に深謝する。なお本研究の費用の一部は食糧庁よりの援助により行つた。

(東大農・農芸化学・食糧化学教室)