ナタネ種実の Goitrogenic Substance に関する研究

(第3報) 除毒法としてのオートクレービングがナタネ全粒種実

および油粕の品質に及ぼす影響

箕口重義* 福沢美喜男*

Studies on Goitrogenic Substance in Rapeseed

Part III. Effect of autoclaving on the quality
of whole rapeseed and rapeseed meal

SHIGEYOSHI MIGUCHI and MIKIO FUKUZAWA

Effects on the quality of whole rapeseed and rapeseed meal by autoclaving employed for destruction of oxazolidinethione-yielding thioglucosides were investigated using whole seed and defatted meal of *Brassica napus* and meal of *B. campestris*. When the whole seed was treated, autoclaving resulted in browning and high acid value of the oil, although the yield of the oil was increased. On the contrary, autoclaving of the seed meals improved the flavour of the meal with a slight loss of dry-matter. Although a marked decrease of the water-solubility of protein was noted, the autoclaving increased the digestibility of the protein in the meal by pancreatin and pepsin. The digestibility of *B. napus* meal generally lower than that of *B. campestris* meal. (Received Dec. 5, 1968)

菜種油粕は大豆粕に匹敵するほどの蛋白含量とアミノ酸組成を有しながらその飼料化がさまたげられていたおもな要因として goitrogenic substance としての oxazolidinethiones や volatile isothiocyanates を生成する thioglucosides の存在が挙げられる。筆者ら^{5,6)}は前報において加熱処理による thioglucosides の破壊を試み、菜種の全粒種実およびミールのオートクレービングにより完全に thioglucosides の破壊の目的を達することを知ったのであるが、今回はこのような除毒のためのオートクレービングが油の収量、品質や油粕の加熱処理による歩留り、外観香味、窒素分布の変化、蛋白質の消化率に及ぼす影響などを明らかにした。

材 料 と 方 法

1. 供試料とそのオートクレービング

供試料と試料中の thioglucosides の破壊分解の目的で行なうオートクレーブ処理は第2報の場合と同様である。すなわち *Brassica napus* (国内産) および *Brassica campestris* (カナダ産) の全粒種実およびミール (*B.*

napus の場合は実験室的な方法で調製した脱脂ミール *B. campestris* では常法による圧抽油粕) を用い、蒸熱処理は小型オートクレーブを用い、器内の試料の厚さは 20 mm を超えない厚さに拡げて処理した。

2. 油の抽出法と抽出油の酸価、夾雑物、色の測定法

全粒種実をオートクレーブ処理した場合は 80°C で約 1 時間通風乾燥してウィレー式粉碎機で破碎したのち、ソックスレーによるエチルエーテル抽出を 8 時間行なったのち、ボールミルで細粉に至るまで粉碎し、再びエーテル抽出 (8 時間) を行ない、前後のエーテル抽出物を合して抽出油分とした。油粕の場合はボールミルで粉碎したのち 8 時間エーテル抽出を行なった。

抽出油は常法により酸価および夾雑物の測定をし、さらにロビボンダ法による色の測定を行なった。

3. 一般分析および窒素分布の測定

ミールの一般組成は常法によって測定し、窒素分布は高橋¹¹⁾ (1956) の実験例を参考にした次の方法によった。試料を水、0.5 N 食塩、80% エタノール、0.05 N NaOH の順序で各 5 倍量の抽出剤で各 4 回ずつ抽出を

* 聖徳栄養短期大学 (葛飾区西新小岩 1-4-6)

Seitoku Junior College of Nutrition, Katsushika, Tokyo

くり返した。それぞれの抽出には振盪機を用い、30分ずつ振盪抽出後遠沈した。各フラクションはケルダール法により窒素量を求めた。ただし水抽出液にはさらに20%トリクロール酢酸を5%濃度に達するように加えて80°Cに加熱後遠沈し、蛋白態窒素と非蛋白態窒素を区分して測定した。

4. 蛋白質の人工消化率の測定

脱脂ミールおよび油粕の蛋白質人工消化率の測定は次の方法によった。

(1) パンクレアチンによる人工消化試験

MELNICK ら (1946)⁴⁾、林ら (1957)⁵⁾ の方法を一部改変して実施した。すなわち 1g の試料に 40 ml の水を加え N/10 NaOH で pH 8.4 にガラス電極 pH メーターで調節し、イオン強度 0.29 M 磷酸緩衝液 pH 8.4, 50 ml にパンクレアチン (イワキ製) を加え 100 ml にメスアップし、さらにトルエン 5 ml を加え 37°C の回転組織培養装置で毎時 6 回転の速度で回転させながら、48 時間消化したのちフォルモール法によりアミノ態窒素の定量を行なった。

フォルモール滴定は電気滴定法 pH 9.5 を終点として行ない、次式によって消化率を算定した。

$$\text{消化率(\%)} = \frac{a-b}{c-b} \times 100$$

a…パンクレアチン消化試料溶液の滴定値

b…加熱して不活性化したパンクレアチンを加えた試料溶液滴定値 (盲検値)

c…不活性化したパンクレアチン液を加えた試料を 8N H₂SO₄, 24h 加水分解したものの滴定値

(2) ペプシンによる人工消化試験法^{8,9,10)}

オートクレービングにより試料抽出液の pH がかなり低下することを知ったので試料 1g に水 40 ml を加え、N/10 NaOH で一たん pH 値を 8.4 に調整したのち、ペプシン (メルク製) 2g を含む N/10 HCl 50 ml を加えよく攪拌して 100 ml にメスアップして 24 時間パンクレアチンの場合と同じように 37°C の回転培養器内に装着して消化作用を受けさせた。

作用時間を経過したものは 20% トリクロール酢酸を濃度 5% に達するように加え 80°C に加熱したのち濾過し、濾液中の窒素をケルダール法により測定した。

いっぽう、同一試料について総窒素量と非蛋白態窒素 (5% トリクロール酢酸で沈澱しないものを非蛋白態窒素とした) を測定し、純蛋白態窒素量を算出した。

$$\text{消化率(\%)} = \frac{a-(b+d)}{c-d} \times 100$$

- a…消化後の試料濾液中の窒素量 (試料 1g 当たり)
b…試料を加えず酵素液のみを用いる場合はすべて a と同一処理を施した場合の濾液中の窒素量 (試料 1g 相当量当たり)
C…総窒素量 (試料 1g 当たり)
d…試料中の非蛋白態窒素 (試料 1g 当たり)

実験結果と考察

1. 全粒種実のオートクレービングと抽出油の収量および品質

前報で全粒種実中の thioglucosides を完全に破壊するには 120°C, 150 min のオートクレービングを必要とすることを明らかにしたのであるが、このような条件下でオートクレーブ処理した *B. napus* 全粒種実からの抽出油の収量、品質を無処理試料の場合と比較すると次のとおりである。

(1) 抽出油の収量

無処理試料の総エーテル抽出物の平均値は 39.77% であり (第1表) オートクレービングしたものはいずれも有意に大きな値を示し、処理時間による差はみられなかった。エーテル抽出油中の石油エーテル不溶の夾雑物は処理試料のほうがやや多い傾向を示したが有意差を示したものは 12°C, 150 min 処理区 だけであった。結局総エーテル抽出物から夾雑物を除いた油分の収量も処理区と無処理区との間に有意差が認められた。

以上のことは本実験のオートクレービングが製油工程の焙炒などと同様、細胞蛋白質を凝固させ、油を抽出されやすくする効果を有することを示すものと考えられる。

(2) 色

ロビボンド法で着色度の比較をした結果は第2表のごとくであり、熱処理時間に比例して着色が増加することが認められた。ただし実際の搾油工程での原油の着色

第1表 全粒種実のオートクレービングと抽出油の収量 (国内産 *B. napus* 種子)

処理条件	油の収量			
	総エーテル抽出物 (a) (%)	夾雑物 (b) (%)	(a)-(b)	
	無処理区 平均値	無処理区 平均値	無処理区 平均値	無処理区 平均値
	との有意差の有無*	との有意差の有無*	との有意差の有無*	との有意差の有無*
無処理	39.77	0.23	39.54	
120°C, 50min	41.44	+	0.21	- 41.23 +
120°C, 100min	41.42	+	0.37	- 41.05 +
120°C, 150min	41.38	+	0.30	- 41.08 +

注: *p=0.01

第2表 全粒種実のオートクレーピングと抽出油の品質 (国内産 *B. napus* 種子使用)

処理条件	抽出油の品質			
	色 (Lovibond, 1 inch)			酸価
	R	Y	B	
無処理	2.5	26.2	0	0.48
120°C, 50min	3.2	30.0	0	0.82
120°C, 100min	3.5	30.0	0	0.85
120°C, 150min	5.0	40.0	0.1	1.29

度は R 5~10, Y 60~80, B 0 (ロビボンダ法, 1 インチセル) 程度とされている点を考慮すれば 120°C, 150 min 処理のものでもとくに著しい着色とはいえない。

(3) 酸 度

熱処理試料は高い値を示し, 熱処理区間でも処理時間の延長に伴って酸価も増加する傾向がみられ, 120°C, 150 min 処理区のものとは実際の搾油工程の原油に比較してもかなり高い値を示すものと推定される。

以上のように全粒種実のオートクレーピングは抽出油の着色度, 酸価の増加などの影響を免れることはできなかった。しかし以上のような影響は焙炒のような乾熱処理の場合にも当然起こるものであり, EAPEN ら (1967¹¹) は全粒種子に各種の加熱処理を与えミロシナーゼの破壊効果と抽出油の着色度を調べているが, ミロシナーゼの完全失活をもたらす程度の蒸熱処理と高周波加熱法による乾熱処理とは後者の場合が抽出油の着色度 (とくにロビボンダ法による B ユニット) が著しく高いことを述べている。したがって全粒種実の予備焙炒を必要とするような製油工程では本研究の thioglucoside 破壊のためのオートクレーピングを焙炒と置きかえるのが有利な場合もあらうと考えられる。

2. 脱脂ミールおよび油粕のオートクレーピングとその歩留り品質などについて

前報では菜種油粕の飼料的利用を目的とする除毒の手段としてミール中の thioglucosides をオートクレーピングによる完全破壊の可能な条件を見出したのであるが, 本報ではこのような条件下で蒸熱処理を加えた場合の処理ミールの歩留り, 外観, 風味, 一般組成, 窒素分布, 消化率など菜種油粕の飼料化に関係の深い項目について無処理試料と比較した結果は次のごとくである。

(1) 歩留り (乾物減耗率)

B. napus 脱脂ミールおよび *B. campestris* 油粕について 120°C, 50~150 min または 100°C, 50~150 min 処理した場合の乾物減耗率を示したのが第3表であり, 一

第3表 脱脂ミールおよび油粕のオートクレーピングと乾物の減耗率

試料の種類と処理条件		乾物の減耗率 (%)
<i>B. napus</i> 脱脂ミール	120°C, 50 min	0.27
<i>B. napus</i> 脱脂ミール	120°C, 100 min	1.66
<i>B. napus</i> 脱脂ミール	120°C, 150 min	3.15
<i>B. campestris</i> 油粕	100°C, 50 min	0.61
<i>B. campestris</i> 油粕	100°C, 100 min	1.51
<i>B. campestris</i> 油粕	100°C, 150 min	1.30

第4表 脱脂ミール及び油粕のオートクレーピングと外観・香味

試料の種類と処理法	色	香 味
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 無処理	黄白色	激しい苦味あり なまぐさい
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 120°C, 100 min	濃褐色	苦味なし 穀粉のような香味
<i>B. campestris</i> 油粕 無処理	黄褐色	中等度の香味
<i>B. campestris</i> 油粕 100°C, 100 min	褐色	苦味なし 穀粉のような香味

般に処理温度が高く, 処理時間が延長されるほど歩留りが低下する傾向のあることがうかがわれるが, 処理による乾物減耗は概して僅少であり, 最適条件下の処理による歩留りは 98 % 以上に達するものとみてよい。

(2) 外観, 香味

第4表はオートクレーピング処理ミールの外観, 香味などを無処理試料と比較表示したものであり, *B. napus* 脱脂ミールと *B. campestris* 油粕とは多少の差はあるが処理後の色はコーヒー色に変わり, 処理前烈しい苦味を有していたものが苦味を失ない, 軽く焙炒した穀粉のような香味を生じ, 飼料用のみならず味噌, 醬油類の原料としても利用できると思われる。

(3) 一般組成

常法により組成の変化を測定した結果は第5表のとおりであり, 水分以外の各成分には大きな変動はみられなかったが乾物量に対する百分率において, 一貫して粗蛋白質減少がみられる点からオートクレーピングによる減耗は主として粗蛋白質区分に起こるものと推定された。

(4) 窒素分布

試料中の蛋白質および非蛋白質窒素化合物をその溶解性に基き水溶性, 中性塩可溶性, アルコール可溶性, アルカリ可溶性および不溶性の5つに区分し, 水溶性窒素のフラクションはさらに蛋白性窒素と非蛋白性窒素とに細分して窒素分布の状態を全窒素に対する百分率でオート

第5表 脱脂ミールおよび油粕のオートクレーピングと一般組成

試料の種類と条件	水 (%) 分	固 形 分 に 対 し て				
		粗蛋白質 (%)	粗脂肪 (%)	粗繊維 (%)	可溶無窒素物 (%)	粗灰分 (%)
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 無処理	14.08	41.74	3.96	13.13	34.17	7.00
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 120°C, 100 min	2.45	41.05	4.01	13.29	34.57	7.08
<i>B. campestris</i> 油粕 無処理	6.52	38.87	3.95	14.48	35.56	7.14
<i>B. campestris</i> 油粕 100°C, 100 min	3.57	38.28	3.99	14.62	35.90	7.21

第6表 脱脂ミールおよび油粕のオートクレーピングと窒素分布

試料の種類と処理法	窒 素 分 布 (%)*						
	水 溶 性 窒 素			0.5 N NaCl			不溶性窒素
	非蛋白質窒素	蛋白質窒素	計	可溶性窒素	80% アルコール 可溶性窒素	0.05 N NaOH 可溶性窒素	
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 無処理	29.53	18.20	47.73	21.60	1.45	3.09	26.13
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 120°C, 100 min	11.83	0.26	12.09	1.91	1.11	4.13	80.76
<i>B. campestris</i> 油粕 無処理	14.86	0.04	14.90	19.86	1.03	7.53	56.68
<i>B. campestris</i> 油粕 100°C, 100 min	8.36	0	8.36	5.09	1.09	8.00	77.46

注: * 総窒素量に対する百分率

クレーピング前後について比較すると第6表のごとくである。

無処理試料の水溶性窒素は加熱することなく調製された *B. napus* 脱脂ミールでは全窒素の半量近い量を占めているが、搾油の際にある程度の加熱を受けている *B. campestris* 油粕では15%程度であった。いずれの場合もオートクレーピングによって水溶性窒素は激減した。その原因は水溶性蛋白の減少によるものであるが、非蛋白態窒素もかなり減少していた。中性塩可溶性窒素の消長は水溶性窒素と同じようにオートクレーピングにより減少の傾向を示し、アルコール可溶性窒素はとくに変化はなく、アルカリ可溶性窒素はやや増加の傾向を示し、不溶性窒素は著しく増加し、オートクレーピング後は両試料とも総窒素の80%前後は不溶性窒素で占めるに至った。

以上の傾向は水溶性および中性塩可溶性のアルブミン、グロブリン態の蛋白が熱凝固して不溶性窒素のフラクションに移ることが知られ、アルカリ可溶性窒素の増加は熱変性蛋白の一部には稀アルカリ可溶のものもあるためと推定された。

(b) 蛋白質の消化率

パンクレアチン、ペプシンによる人工消化試験法によりオートクレーブ処理前後の蛋白質の消化率を比較した結果は第7表のごとくである、

第7表 脱脂ミールおよび油粕のオートクレーピングと人工消化率

試 料 と 処 理 法	消 化 率	
	Pancreatin (37°C, 48 h)	Pepsin (37°C, 24 h)
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 無処理	25.76	35.38
<i>B. napus</i> 脱脂ミール 120°C, 100 min	28.74	42.66
<i>B. campestris</i> 油粕 無処理	36.51	67.55
<i>B. campestris</i> 油粕 100°C, 100 min	36.88	83.64

脱脂ミールまたは油粕をパンクレアチン製剤を消化剤として48時間消化を行なった場合の消化率は同じ方法で MELNICK らおよび林らが大豆について行なったものとはほぼ同水準の26~36%前後の値を示したが大豆のようにオートクレーピングで顕著な消化率の向上はみられず、*B. napus* 脱脂ミールではオートクレーブ処理区は無処理区より3%前後消化率が高く、*B. campestris* 油粕ではオートクレーブ処理区は無処理区よりわずかに大きい値を示すにとどまっていた。

なお、*B. campestris* 油粕のほうが処理、無処理を通じて *B. napus* 脱脂ミールより約10%前後消化度が高かった。

ペプシン消化の場合はパンクレアチン消化の場合と異なって *B. napus* 脱脂ミールおよび *B. campestris* 油粕

ともに蒸熱処理ミールは無処理ミールより8~16%程度消化率が高かった。またパンクレアチン消化の場合と同じように、*B. campestris* 油粕が *B. napus* 脱脂ミールより無処理試料、処理試料とも30~40%前後消化率が高かった。このように試料の種類によって消化率に差異がある理由は明らかでないが、分類学的な種の相違に基づく蛋白組成の質的な差異も一因であろうと推定された。

さらに秦ら(1967)³⁾はアブラナ科植物種子の *protease inhibitor* の性状と分布を調べ、カンラン、コマツナ、ダイコンなどにトリプシン、キモトリプシンなどを強く阻害し、ペプシンには全く作用しない *protease inhibitor* の存在を報告し、筆者ら(1968)⁷⁾も *B. campestris* および *B. napus* 種子中にも *trypsin inhibitor* が存在し、オートクレービングでは大豆の場合と異なって完全に失活しないことなどを確かめたのであるが、今回のパンクレアチン消化による消化率が大豆の場合のようにオートクレービングによって顕著な向上のみられないのは *trypsin inhibitor* の残存も一因とも考えられるがこの点に関してはさらに詳細な検討が必要である。

以上(1)~(4)の結果で明らかなように、菜種油粕類を *thiogluco*side 破壊による除毒の目的でオートクレーブ処理を施すことは処理による減耗も僅少であり、不溶性蛋白質は著しく増加するが、全蛋白質の消化率はかえって向上し、風味も改善され、一般組成上もとくに著しい不利な変化は認められずミールの飼料価値を低下させることなく除毒の目的を達し得るものと推定できるが、目下蒸熱処理油粕の鶏に対する長期の飼育試験を実施中である。

要 約

3種類の試料(*B. napus* 全粒種子、*B. napus* 脱脂ミールおよび *B. campestris* 油粕)に前報で述べた *Oxazolidenethione* を生成する *thiogluco*side 破壊のためのオートクレーブ処理、すなわち、除毒の手段として

のオートクレービングを施し、試料の品質に及ぼす処理の影響を調べ、次の結果を得た。

(1) 全粒種実をオートクレーブ処理した場合

抽出油の着色度(ロビボンダ法)や酸価が高い値を示すことでも明かなように、オートクレービングは抽出油の品質を低下させた。しかし、抽出油の収量は処理により増加した。

(2) ミールを処理した場合

供試ミールはいずれもオートクレービングで香味は著しく改善され、乾物のオートクレーブ処理に基く減耗は僅少であった。

ミール中の含窒素物の溶性に基く窒素分布において、オートクレービングは水溶性分劃の激減を招来しているが、パンクレアチンおよびペプシン消化法で測定した蛋白質の人工消化率はオートクレービングによりかえって向上した。なお、*B. napus* 脱脂ミールの消化率は *B. campestris* 油粕より概して低い値を示した。

稿を終るにあたり本実験を援助された本学礎谷、本田、吉田、阿部、大坂の諸嬢に謝意を表します。

文 献

- 1) EAPEN, K.E. TAPE, N.W. and SIMS, R.P.A.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **45**, 194 (1968).
- 2) 秦 忠夫・小川 正・林 力丸: 京大食研報告, **30**, 51 (1967).
- 3) 林 寛・有山 恒: 米養と食糧, **10**, 134(1957).
- 4) MELNICK, D. et al.: *Science*, **103**, 326 (1946).
- 5) 箕口重義・福沢美喜男・磯部徹三: 食品工誌, **15**, (4), 129 (1968).
- 6) 箕口重義・福沢美喜男: 食品工誌, **15**, (7), 301 (1968).
- 7) 箕口重義・福沢美喜男: 日本畜産学会, 第55回大会講演, (1968).
- 8) 大山嘉信: 日畜会報, **32**, (1), 11 (1961).
- 9) 大山嘉信: 日畜会報, **32**, (4), 250 (1961).
- 10) 大山嘉信: 日畜会報, **33**, (1), 32 (1962).
- 11) 高橋 清: 茨城醸造試, p. 26 (1956).

(1968年12月5日受理)