

# 蓖麻粕の利用に關する研究 (第一報) 蓖麻粕より作れるアミノ酸醬油の品質に及ぼす各種處理の效果に就て

農産製造學研究室 清水純夫・戸田伊佐夫

Studies on the Utilization of Caster-bean-cake

【I】 Effects of various treatments on the qualities of "Amino acid Shoyu" produced from Caster-bean-cake

Sumio SHIMIZU and Isao TODA

蓖麻の栽培は最近下火になつてゐるけれどもその油は減磨劑として優秀であるばかりでなく、醫藥用として或はポマード等の香粧品原料として缺くべからざる用途を有してゐる。然しなから大豆粕その他の粕類と異り蓖麻粕は有毒成分を含有するために飼料として用ふることが不可能である。従來の分析によると研究者によつて多少の相違があるが、蓖麻粕の風乾物中の窒素含量は大抵5~6%に相当し窒素成分は尠くないばかりでなく他の成分も一例を挙げれば<sup>(1)</sup>第一表の如くで、磷酸加里ともに大豆に匹敵してゐるから有機質肥料に屬する極めて良好な

第一表 風乾

肥料成分種類	窒素	磷酸	加里
ヒマ粕	4.98	2.03	1.9
大豆粕	6.1~7.0	1.4	1.9

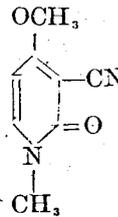
ものである。窒素成分から粗蛋白を求めると平均35%内外である。

滿洲の大豆を失つて國內に蛋白資源の乏しい今日に於ては年産1,600屯<sup>(2)</sup>と稱せられる蓖麻粒の蛋白質も亦有効な利用法が痛感される。開拓地や空地等に於て比較的栽培容易な作物であるから粕の新しい利用法が開かれれば農業經營の面からみても有利な作物となるであらう。

蓖麻粕を蛋白資源として利用する方法としては、鹽酸分解によるアミノ酸醬油の製造と、簡単な處理による飼料化にあると考えられる。然しこの場合には有毒成分の除去されること及び異味異臭を有しないことの二條件が解決されねばならない。

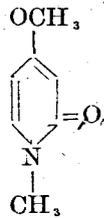
蓖麻の中に一種のアルカロイドである Ricinine 含有在することは1864年 Tuson 氏の発見した所であるかこのものの構造はその後 Maquenne の

研究及び Späth<sup>(3)</sup>の見事な合成に依つて N-methyl-3-cyano-4-methoxy-2-pyridon 【I】であることが確定された。然しこのものの毒性はあまり強くなく蓖麻種子の中毒の本態はもう一つ別に存在する有毒蛋白質 Ricin であるとされてゐる。Ricin は水溶性蛋白 Albumine に屬する<sup>(4)</sup>と云はれるもその構造の詳細は不明である。Ricin は單に100°Cに加熱しただけでも無毒となると云はれるから通常のアミノ酸製造法に於ては完全に分解されてゐるものと考へられる。Ricinine の方は酸分解により N-methyl-γ-methoxy-α-pyridone 【II】と炭酸ガス及びアンモニアとなることが報告されてゐるけれども<sup>(5)</sup>長時間の加熱により【II】は更に分裂するかどうかは確定してをらずそのものの毒性も知られてゐない。



【I】

最近この問題に關して東大の松山氏等は白鼠による詳細な動物實驗を行いヒマ粕の鹽酸分解によつて得られるアミノ酸液が全く無毒であることを立証された。<sup>(6)</sup>即ち氏等に依ると馬と人体とが Ricin に対して感受性が等しく人体重平均50kgとすればその徑口的致死量は5gであつて之はヒマ粕330gに相当する。蓖麻子粕アミノ酸醬油は我國に於ける一人一日の醬油使用量にては全く無害たるのみならずたとへ何等かの事由によりその10倍乃至数10倍を攝取するも Ricin 及び Ricinine に起因する有害作用はなきものと結論された。<sup>(6)</sup>



【II】

以上によつてヒマ粕のアミノ酸液製造に於ける有毒成分の問題は解決されたのであるが實際之を食用

とし或は食料とする場合には香氣や味の問題を検討しなくてはならない。筆者等は各種の処理法が風味に及ぼす影響を知るべく二三の実験を試みた。

【I】 実験試料

本実験に使用したヒマ粕は昭和23年長野農専中の原農場産のものを伊那町搾油工場にて委託し通例の方法により搾油した粕である。之を粉碎して風乾し乳鉢で成るべく均一に磨碎したもので分析の結果は次の如くであつた。

第二表

水分	10.90%
全窒素	6.44%

【II】 酸分解の処理条件に就て

(a) 分解時間の影響

深井氏(6)が脱脂大豆につき分解を行った結果では可溶性窒素の量は分解時間4時間にして最高に達してゐるがアミノ態窒素の量は時間とともに徐々に増加しその最大に達するのは12時間後である。ヒマの場合分解が大豆より容易であるかどうかを知るべく、試料10gにHCl(18%)30ccを加へて各時間別に加熱分解しその分解液を定容としその一部につき全窒素はKjeldahl法によりアミノ態窒素をSørensenのFormol法により定量して得た結果は第三表第一図の通りであつた。

第三表

分解時間	18% HCl 可溶性窒素 (試料全N) に対し		アミノ態窒素 (試料全N) に対し		アミノ態窒素 / 可溶性窒素
	%	%	%	%	
1	5.32	82.6	2.23	34.6	41.9
2	6.23	96.7	2.83	43.9	45.5
4	6.07	94.2	3.04	47.2	50.1
5	5.53	85.8	3.16	49.1	57.1
6	5.49	85.2	3.45	53.5	62.8
8	5.33	82.7	3.47	53.8	65.1

この結果によれば可溶性窒素となる時間は大豆に比て早いのであるがアミノ酸にまで分解する時間は大豆同様に8時間以上の長時間を要する。且又ヒマの全窒素中に於けるアミノ酸の割合は大豆の場合より小さくこの結果はヒマ中に非アミノ態窒素の比較的に多く存在するためと考へられる。

(b) 鹽酸濃度の影響

大豆の場合では鹽酸濃度が高い程アミノ態窒素の得量が良好であることは従來の諸家の多くの研究の一致した結果であるが、ヒマに就て我々が行つた結果は第四表の通りである。但し試料10gに対し各濃

度のHClを30cc加へ2時間分解を行つた結果である。

第四表

鹽酸濃度	試料100gあたりの可溶性窒素量	試料100gあたりのアミノ態窒素量	全Nに対する可溶性窒素	全Nに対するアミノ態窒素
	g	g	%	%
18%	6.16	2.83	95.6	43.9
14%	4.76	2.12	73.9	33.9
10%	4.76	1.88	73.0	29.1

第四表は2時間分解の比較であるけれども鹽酸濃度が14%以下になれば可溶性アミノ態窒素とも急激に分解率が減少することを示してゐる。

(c) 鹽酸液量の影響

試料10gに対し鹽酸30ccの割合で加熱すると相当量のフミン化が見られるので液量の変化がヒマ蛋白の分解にどの様な影響を及ぼすかを知るため試料10gにつき鹽酸濃度を18%と14%とを用い液量を30cc, 50cc, 100ccと三区に分けて2時間分解を行つた結果は第五表の通りである。

第五表

鹽酸濃度	鹽酸液量	試料100g中の可溶性窒素	試料100g中のアミノ態窒素	可溶性窒素 / 全N	アミノ態窒素 / 全N
		g	g	%	%
18%	30cc	6.16	2.83	95.6	43.6
	50cc	5.91	2.56	91.7	39.7
	100cc	5.95	2.81	92.4	43.6
14%	30cc	4.76	2.12	73.9	32.9
	50cc	5.74	2.66	89.1	41.3
	100cc	5.77	2.48	89.6	38.5

第五表の結果によれば液量の増加は鹽酸濃度が低い場合には可溶性窒素は増加するけれども鹽酸濃度程には影響力を有しない。此の点は既に大豆に於て明らかにされてゐる事実とも相違しない。次に上述の様な各種の条件のもとに製造したアミノ酸液の香味を見るに、大豆アミノ酸とは異なるヒマ特有の異臭異味を感じる。就中味は最初悪くないけれども後にくどく残る感じがやゝ強い。之等の点を改良するため【III】項の実験に示す様な各種の処理法を試みた。然しながら本項の実験により明らか様にヒマは容易に可溶性窒素になすことが出来るから飼料として利用することが出来る。即ち粗飼料に混じてその蛋白價を高めることが考へられるがこの場合には

本項の実験結果から明らか様の様に18% 塩酸を3倍量加へて2時間分解するとき可溶性窒素は最大となる。

【Ⅲ】異味異臭物の除去目的に対する各種処理法の効果

ヒマ粕を何ら前処理することなく塩酸分解に附して得られるアミノ酸液は稍異味異臭を感じるので前処理法として試料の水浸出、各種濃度の塩酸浸出及びソーダ浸出処理を行つた後アミノ酸液となした製造につきその効果並びに此等前処理法に於ける損失窒素の歩止りを測定した。亦後処理法としては酸分解液の活性炭処理及び水蒸気吹込み処理を行つたので以下項目別にその効果を記述する。

(a) 濃度を異にした塩酸浸出処理の効果

Ricinine そのものは強烈な苦味を有するとされてゐるけれどもその酸分解物が異味異臭の原因であるとは確定されてゐない。我々が水及び0.5, 1.0, 2.0, 4.0の各濃度を有する塩酸200ccを用いて室温にて試料50gを1時間浸出した其の後Nutzeで濾過し100ccを用いて洗滌した後合せて500ccに定容としこの50ccにつきKjeldahl法にて浸出窒素を定量した結果は第六表の通りである。

第六表

浸出塩酸濃度	試料100g当りに浸出全窒素g	試料全窒素に対する浸出窒素歩合%
0	0.656	10.1
0.5	0.658	10.2
1.0	0.699	10.8
2.0	1.118	17.3
4.0	1.304	20.2

右表から明らか様の如く浸出に依る窒素の損失は鹽酸1%までは原成分の1割位であるが2%以上では急激に増加する。鹽酸処理後のものを18% HCl3倍量を加へ

て分解し得られるアミノ酸液の呈味を比較してみた所著しい効果は感ぜられないが無処理のものより処理のものの方がやゝ香氣が改良される程度である。

試料の水浸及び鹽酸浸出液の浸出時間20分に就きAlkaloid Ricinineを定性すべく昇汞反應を試みるといずれの場合も顯著に白沈を生ずる。従つて水浸による一割の損失窒素中には非アミノ態窒素が含まれる、故にそれだけ蛋白質が精製されたことになりアミノ酸としては窒素の損失は一割よりはるかに少量の筈である。脱脂大豆に就き喜多氏の行つた実験では抽出点には変化はないが鹽酸濃度が高い程抽出点が少なくなつてゐる。この点ヒマの場合と逆であるが浸出時間が24時間の爲の相違と考へられる。

(b) アルカリ浸出処理の効果

水浸及び塩酸浸出処理では充分に香味が改良されるに至らないのでアルカリ処理として0.2%及び1%の苛性ソーダ液で室温にて試料を浸出してみた。脱脂大豆に関するアルカリ抽出には多くの研究がある。高山氏は0.1-NaOH 100° 30分で抽出蛋白30% 沈液蛋白62%と報告してゐる。アルカリ処理物の場合は濾過は困難であるので遠心分離を行ひ、先づ浸出液についてKjeldahl法で窒素を定量して浸出歩合を算出してみるべく試料5gを次の濃度の苛性ソーダ100ccにて12時間浸出した結果を示すと第七表の通りである。

第七表

苛性ソーダ濃度%	試料100g当りに浸出窒素g	全窒素に対する浸出窒素歩合%
0.2%	5.765g	89.5%
1.0%	5.533	85.9

之によると0.2% NaOH抽出によつて実に9割近い窒素が浸出されることを示してゐる。従つてアルカ

リ法は前処理法としては水浸塩酸浸の場合と逆に浸出液中に残んど大部分の蛋白が溶解してゐるからこれをそのまま過剰の鹽酸を加へて分解する場合と、一旦中和点まで鹽酸を加へて蛋白を沈澱せしめて精製された蛋白を更めて鹽酸で分解する場合の二つが考へられる。兩者の方法で得られるアミノ酸液は無処理のものに比して呈味は相当に改良されてゐるけれども尙異臭を感じる。然しながらこのものに更に過熱水蒸氣を通すると異臭は殆んど除去され相当品質優良のものが得られる。勿論アルカリ浸出液を鹽酸で沈澱させた、即ち蛋白を精製したものがそのまま鹽酸分解したものより香味とも稍優れてゐるけれども窒素成分の損失を避け難い缺點がある。

(c) 活性炭及び過熱水蒸氣の効果

酸処理もアルカリ処理も操作が實際には複雑となるので無処理のままで鹽酸分解して得られるアミノ酸液を活性炭で処理して異味異臭の吸着を試みたけれども効果は認められず、色素のみ相当脱色されることを知つた。

次に過熱水蒸氣を吹込んでみたところ100cc位のものでは15分位の処理で、味も香氣も相当に改良されることも知つた。單なる水浸或は酸アルカリ処理よりも過熱水蒸氣吹込法の方が優秀である。兩者を併用すれば製品は更に良好となる。実用的には過熱水蒸氣処理後のものを大豆アミノ酸又は醸造醬油の増量劑として混合する方法が考へられる。

【 摘 要 】

- (I) ヒマ粕に3倍量の18%塩酸を加へて8時間分解すると、試料中の82.7%が可溶態窒素、分解液全窒素の65.1%がアミノ態窒素であつた。
- (II) 塩酸濃度を減少すると分解率は著しく低下するが液量を増加しても著しい効果は認め難い。
- (III) 塩酸浸出は塩酸濃度が高まるにつれて浸出窒素量は増加する。1%までの鹽酸では浸出液量が試料の4倍量で室温1時間の場合浸出窒素量は試料成分の1割に近かつた。水浸塩酸浸出処理のみでは香味は大して改善さ

- れない。
- (IV) 0.2%苛性ソーダ液浸出を室温にて12時間行ふと試料窒素成分の9割近くまでが抽出される。此のものを鹽酸で中和して蛋白を沈澱させれば旨味は各種処理の中で最も良好であるが、香氣をよくするには過熱水蒸氣吹込処理によると好結果を得る。
- (V) 香味の改善には過熱水蒸氣吹込による処理が最も良好であつて、前記浸出処理と併用すれば更に良い。活性炭処理は効果が認められなかつた。（昭和23年12月）

参 考 文 献

- 1, 三 須 ; 肥科学 p.563 (昭17)
- 2, 野 口 ; アミノ酸及びグルタミン酸製造工業 p.28 (1948)
- 3, Späth ; Ber. 56 880 2454 (1923) 58 2124 (1925)
- 4, Karrer ; Organic Chemistry p.279 (1938)
- 5, 松山, 丸田, 福場 ; 農化 248 62 (1948)
- 6, 深井, 岩崎 ; 化学醬油製造法 p.80 (昭23)
- 7, Karrer ; Organic Chemistry p.781 (1938)
- 8, 喜 多 ; 酸学 14卷 2號 (昭11)
- 9, 佐 藤 ; 工化 28卷 1. 109, 219, 321, 425, 527, 811, 905, (大正9)
- 10, 高 山 ; 工化 30卷 791, (大正9)

正誤表

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
2	初表	区名全卸 (石灰区を除く)	+石灰区を加へ	31	左 22	才一園	正
3	"	例、窒素専用区	例、窒素専用+石灰区	32	" 10	抽出	るに抽出
5	初圖表	1/100 一体	秒/個	"	" 42	抽出	出量
5	表	----- 報告	----- 報告	34	題目	oa	oil
6	右	長野県立	長野県立	"	"	trees	trees
7	右	A Progress Report	A Progress Report	"	本右 2	Especially	Especially
10	右	冷害	冷害	"	" 5	Loeb	Loeb
12	左	Cillora	Cillora	"	" 7	Biale	Biale
13	右	Vexillum	Vexillum	"	" 10	(1637)	(1937)
"	"	Collara	Collora	"	" 24	(1936)	(1937)
14	右	朋木	朋木	"	" 7	Dalesie	Dalesie
"	"	Legumē	Legumē	"	" 24	(20)	(20)
26	題	See	Seed	35	" 29	Kanneth.	Keneth
22	本	削芽	幼芽	36	左 27	Thimann	Thimann
"	"	Siebol-	siebol-	37	右 2	湿度	湿度
"	"	Subcord formis	subcordiformis	38	左 27	Callus	Callus
23	"	Coliforma	California	39	右 2	G. 27	677
"	"	冬	冬	40	左 6	forest	forest
"	"	仁倉山	仁倉山	41	右 13	66 日	50 日
"	"	J. Sieboldiana var.	J. Sieboldiana var.	"	右 22	熱度	熱度
"	"	Cordiformis	cordiformis	42	" 3	20%	20%
24	右	J. Gon-	J. Gon	43	右 22	造林	造林局
30	題	Produce	Prepared	44	左 4	施肥	施肥区
"	"	Ribin	Ribin	45	" 5	年干	年干
"	"	met. xy	methoxy	51	"	あ	あ
"	"	(6)	削				