

米糠の油脂分解抑制について

小 西 末 子*
太 田 馨**

緒 言

白米を常食とする我国においては精白の際に副産する糠の量は莫大なものである。米糠は約20%の粗脂肪を含み、糠の年生産高約590,000 ㍑を油に換算すると約80,000㍑¹⁾に相当し、重要な食用油脂資源である。従つて製油工業資源として当然開発せらるべきはずにも拘らず、糠中の油脂は精米後急激な酸価上昇を示し、いわゆる高酸油となり食用油の製造には適さない。若しこの貯蔵中の酸価上昇をおさえることが出来れば年間約80,000㍑の米糠油の利用の道が開かれ、窮迫した国内油脂事情の緩和に資する所大である。

米糠中には油脂分解酵素米糠リパーゼが存在し、これが酸価上昇の原因であることは Browne²⁾により明かにされ、更に同氏は糠を90°Cに加熱すると酸価上昇は相当に阻止されると報告している。星³⁾はリパーゼ作用は玄米中よりも糠中で著しく活発となり貯蔵中酸価が高くなると述べ、川合⁴⁾は高酸価米糠より製した脱脂糠に低酸価米糠を混合すると酸価上昇が促進されるといつている。高橋⁵⁾は漂白により酸価上昇を抑制している。日高⁶⁾は糠を加熱処理して酸敗阻止を行い、90°C、60分では不十分で、100~110°C、60分で遊離酸7%のものが30日間で12%となり、無処理では20%に増加したと述べている。また深川⁷⁾等も加熱による酸敗阻止実験を行い、120°C加熱では試料酸価65.01が104日後に66.77を示したに過ぎないと報じている。川口⁸⁾、Loeb⁹⁾は乾燥による酸価上昇阻止効果について詳細な実験を行つている。

以上の諸研究は加熱乾燥処理によつて米糠の油脂分解を抑制しようとするものであるが、リパーゼ作用を抑制する方法は他にも考えられる。例えば水素イオン濃度、重金属、酸性蛋白沈澱剤、酸化剤、アミン試薬、青酸、硫化水素その他所謂酵素毒を適用することである。著者等はこのことを考慮して加熱乾燥法とは異なる見地から、揮発性のアルデヒド類、アルコール

類を適用して酸価上昇抑制効果を試みたのでその結果につき報告する。

実 験 の 部

1. 試 料

試料の米糠は昭和32年7月京都府宇治市五ヶ庄にて求めた山城米の精白直後の糠である。試料の一般分析結果及び糠脂肪の一般性質は第1表、第2表の通りである。

第1表 試料米糠の一般分析結果

区 分	%
水 分	11.91
粗 脂 肪	21.21
粗 蛋 白 質	12.31
灰 分	9.62
粗 織 維	7.22
可 溶 性 無 窒 素 物	37.73

第2表 糠油の一般性質

区 分	測 定 値
鹼 化 価	181.56
沃 素 価(注)	99.75
酸 価	17.97

注 沃素価は Wijs 法による。

2. 抑制剤

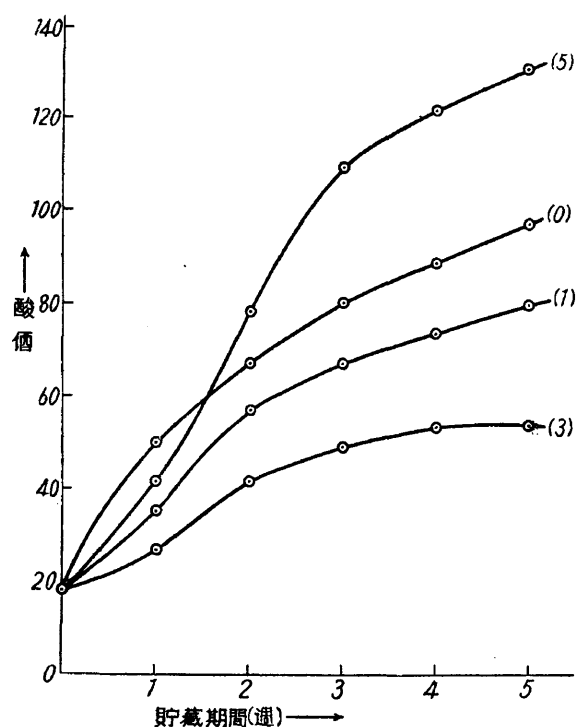
抑制剤として次の如きアルデヒド類、アルコール類を用い、いずれも揮発性のものである。

第3表 使用抑制剤

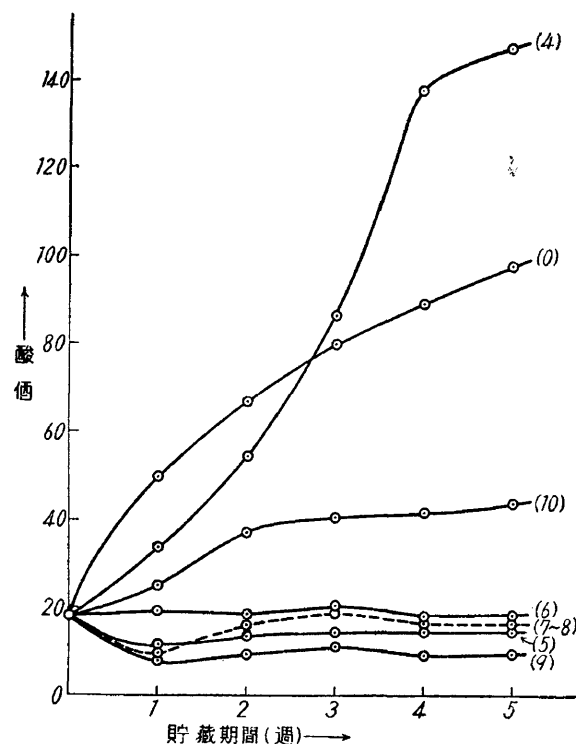
	抑制剤番号	試 薬 名
	0	Control
Aldehyde	1	Benzaldehyde
	2	Salicylaldehyde
	3	Formaldehyde
Alcohol	4	Benzylalcohol
	5	Iso-butylalcohol
	6	Iso-amylalcohol
	7	N-butylalcohol
	8	Ethylalcohol
	9	Methylalcohol
	10	Iso-propylalcohol

* 昭和32年度本学卒業生

** 本学助教



第1表 Aldehyde 類による酸価上昇抑制効果



第2表 Alcohol 類による酸価上昇抑制効果

3. 実験方法及び結果

糠篩通過の米糠70gを時計皿にとり、これを約2.5l.のデシケータ中の磁製孔板上に載せて置き、デシケータ底部に10g.の抑制剤を入れて、蓋を密着し夏季室温に放置貯蔵した。1週間ごとに米糠10g.を取り出し、

常法によりエーテル抽出を行い、抽出物について酸価を測定し分解抑制効果を検討した。酸価測定結果を図示すれば第1図及び第2図の通りである。

4. 考察

Aldehyde のうち Salicylaldehyde の抑制効果は見られず反つて促進的であるが、Benzaldehyde, Formaldehydeは抑制効果を示し特にFormaldehydeは5週間の貯蔵において対照区の酸価の約半数に抑えることができた。

Alcohol を抑制剤とした場合、Benzylalcohol 以外の Alcohol は酸価の点からのみ抑制効果を見るときは勝れた抑制効果を示すが、貯蔵前よりも貯蔵した方が酸価が低くなり、かかる現象を抑制効果と解釈することは不適當であり、何らかの原因により酸価が低下したと思われる。この原因につき予想されることは分解生成した脂肪酸が共存する他の物質と結合することであり、脂肪酸が脂肪酸塩となるか Alcohol と Ester を形成するかであると思われる。著者等は抑制剤の Alcohol と Ester を形成する可能が大であるため此の点さらに実験検討し、Ester を生成することを確認した。

5. Ester 生成の確認

a. 試験方法及び結果

糠油脂肪酸の主成分は Oleic acid であるため、純 Oleic acid をエーテルに溶かして脱脂糠に噴霧し、できる限り均一になる様によく混和し、抑制効果試験時と同様方法にて底部に methylalcohol を入れたデシケータ孔板上に放置して夏季室温で貯蔵し、一定期間後その酸価を測定した。測定結果を表示すれば第4表の如くである。

貯 蔵 日 数	酸 価
0	200.38
7	115.09
14	106.30

この結果により Oleic acid を脱脂糠に分散せしめて methylalcohol 蒸気中に放置する時は、Oleic acid の酸価が低下することを知った。この原因は糠脂肪酸がメチルエステルとなつたと予想されるので、これを明らかにするため、ペーパークロマトグラフにより Oleic acid methylester の分離確認を行つた。

b. ペーパークロマトグラフによる Oleic acid methylester の分離確認

前項エステル生成実験に使用した試料を30分間100°Cの乾燥器中でmethanolを追い出し、常法により脂肪酸をエーテル抽出しペーパークロマト用試料とした。脂肪酸のペーパークロマトグラフには種々の方法¹⁰⁻¹⁴⁾があるが、著者等は酢酸第二水銀附加法¹⁵⁾による一次元上昇法によつた。

東洋濾紙 No. 50 (40×2cm) を使用し、原線の位置は下端より5cmの所にとつた。固定溶媒としてTetralinを用い、90% methanol : acetic acid : Tetralin (10:5:2) を移動溶媒として選んだ。濾紙は予め噴霧によつて固定溶媒を充分濾紙繊維に滲透飽和させ、乾燥濾紙間に挟み10分間均一に約9kgの荷重をかけて押し、更に新しい乾燥濾紙間に間圧する。後原点到試料の酢酸水銀附加物をつけ室温で約30分間放置乾燥し、濾紙表面は濾紙と殆ど変わらないが透してみると試料液の滲透しているのがわかる程度になつた時展開容器中に入れ上昇法で展開した。夏季室温で原線上約25cm展開させた後濾紙をとり出し、80°Cで30分間暗所で乾燥し、0.2% Diphenyl carbazon 溶液を噴霧すると不飽和酸エステルのスポットは紫色に呈色する。

試料脂肪酸の酢酸水銀附加方法は簡易附加法を用い、試料に理論量の約20%過剰の酢酸水銀と少量の無水メタノールを加え、80°Cで30分加熱還流した後反応液にベンゼンを加え更に大量の水を加えて振盪分離し、上層のベンゼン層を供試溶液とした。

対照としてOleic acidよりメチルエステルを調製したものについて上昇法を行つた。実験結果を表示すると第5表の通りである。

第5表

水 銀 附 加 物	Rf	
	試 料	対 照
オ レ イ ン 酸	0.68	0.69
オ レ イ ン 酸 メ チ ル エ ス テ ル	0.22	0.22

米糠をメチルアルコール抑制剤中に貯蔵した試料についても同様オレイン酸メチルエステルのスポットを認めた。

以上の実験結果により米糠をアルコール抑制剤中に貯蔵するときは、分解された脂肪酸はアルコールとエステルを生成し酸価を低下せしめるので酸価測定による抑制効果は判定できない。又アルコール類を抑制

剤として使用することは不適當である。

第2図に明らかな如く炭素数の少いアルコール程酸価低下度は大きくエステル生成を裏づけるものである。

要 約

- 1) 米糠貯蔵中の油脂分解抑制のため10種の揮発性アルコール、アルデヒドを抑制剤として用い、抑制度を酸価測定により検討した。
- 2) アルデヒド中 Formaldehyde は勝れた抑制効果を示した。
- 3) アルコール類は酸価測定からは低分子程高い抑制効果を示すが貯蔵前の酸価より低くなり抑制効果とは見られない。
- 4) 酸価低下の原因は分解生成した脂肪酸と抑制剤アルコールとのエステル形成にあると予想し、ペーパークロマトグラフによりこれを確認した。したがつてアルコール類は抑制剤として不適當である。

文 献

- 1) 辻野喜郎, 北市健二; 油脂化学協会誌, **2** [4], 139 (1953)
- 2) C. A. Browne; J. A. C. S. **25**, 948 (1903)
- 3) 星 忠芳; 工化, **11**, 223 (1908)
- 4) 川合純一; 油脂化学協会誌, **3**, 205 (1954)
- 5) 高橋克己; 特許 No. 35263 (大正8年)
- 6) 日高 梯; 工化, **42**, 417, 474 (1930)
- 7) 深川庫造, 李相泰; 理研報, **17**, 239, 547 (1942)
- 8) 川口武豊; 農村工業, **12** [4], 23 (1948)
- 9) J. R. Loeb; J. Am. Oil Chem. Soc. **26**, 738 (1949)
- 10) 井上吉之, 野田万次郎; 農化, **26**, 634 (1952)
- 11) 井上吉之, 野田万次郎; 農化, **27**, 50 (1953)
- 12) Y. Inouye, M. Noda, O. Hirayama; J. Am. Oil Chem. Soc. **32**, 132 (1955)
- 13) Y. Inouye, M. Noda; Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **19**, 214 (1955)
- 14) 井上吉之, 平山修, 野田万次郎; 油化学, **5**, 16 (1956)
- 15) 野田万次郎, 平山修, 井上吉之; 農化, **30**, 106 (1956)