

## ナタネ種実の Goitrogenic Substance に関する研究

(第2報) Oxazolidinethione を生成する thioglucosides の加熱による破壊

箕 口 重 義\*・福 沢 美 喜 男\*

## Studies on Goitrogenic Substance in Rapeseed

Part II Destruction of the oxazolidinethione-forming thioglucosides by heating

SHGEYOSHI MIGUCHI and MIKIO FUKUZAWA

Effect of heating two kinds of rapeseed and their meal under various conditions was examined on destruction of thioglucosides contained in them which may impart toxicity and unpalatability to them by changing themselves into oxazolidinethiones. The thioglucosides were easily destroyed by autoclaving, of which the optimum conditions were; 150 min. at 120°C for *Brassica napus* seed, 50 min. at 120°C for *B. napus* defatted meal, and 100 min. at 100°C for *B. campestris* seed oil meal; whereas dry-heating treatments were not only ineffective but also resulted in more serious toxicity and unpalatability than the untreated sample. (Received March 11, 1968)

飼料資源としてのナタネ油粕は粗蛋白質含量約 35%, 異生素浸出物約 30% を含み, アミノ酸組成などからみ蛋白質の品質も大豆粕に比較しても著しい差は認められない<sup>1)</sup>が goitrogenic substance の存在により, 投与物に甲状腺肥大, 生長阻害などの有害副作用をひきこす致命的な難点があるため, 実際にはほとんど飼料として利用されなかった。したがって, ナタネ油粕を飼料源として活用するためには有害作用に対する対策が必要であり, 油粕与量を制限する方法<sup>2)</sup>や無機沃素剤, tamone (ヨードカゼイン剤) および甲状腺末など<sup>3)</sup>の添加による有害作用防止の手段が試みられてきたが, いずれも部分的な効果しか認められず, さらに抽出, 熱水抽出による除毒も試みられ, この方法ではその効果は認められたようであるが全蛋白質の約 20% 及び水溶性蛋白質をはじめ多くの水溶性成分を失なうことになり, 油粕の飼料化のための除毒法としては実用ではない。

筆者らは第1報<sup>4)</sup>においてナタネ種実中の goitrogenic substance の抽出法を比較検討するとともに, ナタネ種実中の主要な goitrogenic substance である oxazolidinethione は種実中ではすべて前駆物質の形で含まれることを確かめたのであるが, 第2報ではこの前駆物質の thioglucosides が高熱には比較的不安定な物質と

推定し, 全粒種子または脱脂ミールの各種の加熱処理法による thioglucosides の破壊を試み, autoclaving により全粒種実または脱脂ミール中の goitrogenic substances を完全に破壊除毒できる条件を見出した。

## 材 料 と 方 法

## 1. 試料

全粒ナタネ種実とは千葉県産 *Brassica napus* L. (品種不詳) 種実を用い, 脱脂ミールとしてはカナダ産 *Brassica campestris* L. (品種不詳) 種実を原料とし, 圧抽法で搾油した油粕 (ただし, 肥料用油粕に施される“色づけ”と称する焙焼工程をとくにはふいたもの) と上記国内産洋種ナタネを第1報の場合と同じく実験的なエーテル抽出法で調製した脱脂ミールとを併用した。

## 2. 試料の湿熱および乾熱処理

試料の湿熱処理はオートクレーブを用い, 乾熱処理には通風乾燥器を用いた。処理に際し器内での試料の厚さは全粒, ミールとも 20 mm を超えない程度とした。

## 3. 加熱処理効果の検定法

本実験では加熱処理効果は oxazolidinethione の生成量を分光光度計により紫外外部吸収による比色法で測定し, さらにこれと平行して雛に対する投与試験により除毒効果を生物学的に検定した。

(1) Oxazolidinethiones 生成量の測定

第1報の結果に基づき次のような方法を用いた。

i) 試料の脱脂, 調製

全粒種実 は 1 試料 1 回あたり約 5g を秤取し加熱処理を施したのち, 湿熱処理および無処理区の試料は 60°C で約 2 時間通風乾燥し, 第1報の場合に準じ, 破碎→予備脱脂(リグロイン-エタノール)→粉碎(ボールミル)→脱脂(エーテル)の過程を経て脱脂ミールとした。油粕の場合は約 3g (全粒種実 5g 相当量) を秤取し, そのまま加熱処理した。

ii) 加水分解

5 倍量の水を加えた試料は酵素剤としてそれぞれ 1g のカラシ粉を加え, 室温で pH を 6.5 に調製し 24 時間静置した。

iii) Oxazolidinethiones の抽出, 分離と定量

加水分解後の試料は濾過し, 残渣はさらに 5 倍量の水で抽出をくりかえし, 2 回の水抽出液は合わせて等量のエーテルで 3 回振り分け oxazolidinethiones をエーテル層に転溶させたのちエーテルを溜去して再び水にとかし, 島津 QV 50 型分光光度計により 220 mμ, 240 mμ, 60 mμ の吸光度を測定し Astwood ら<sup>2)</sup> の方法に従って oxazolidinethiones を vinyl oxazolidinethione として計算した。

なお (-)-5-vinyl-2-oxazolidinethione の標品には Astwood らの方法に従って *B. napus* 種実の脱脂ミールから抽出精製した結晶を用いた。

(2) 投与試験

前項同様の処理を経た酵素加水分解試料の水抽出液を濃縮し, 初生雛用完全配合飼料 625g に添加混合した。水抽出物添加量は 1 区当たり全粒種実で 250g (40%), 脱脂ミールおよび油粕は 150g (全粒種子 250g 相当量) の抽出物を用いた。投与試験は第1報と同様であり, 雛はロックホーン雄初生雛を用い, 第6日齢から1週間投与して8日目に剖検した。

実験結果と考察

1. 加熱処理と oxazolidinethiones の生成量

ナタネ種実の goitrogenic substance のおもなものは oxazolidinethiones であるが全粒種実または脱脂ミール中では progoitrin など oxazolidinethiones の前駆物質たる thioglucosides として存在することを第1報で明らかにしたのであるが, 加熱処理の配糖体に対する破壊効果を oxazolidinethiones の生成量で確かめたところ次の結果を得た。

第1表 加熱処理試料の oxazolidinethiones の生成量

試料	加熱処理の区分				oxazolidinethiones の生成量 (mg/g)*
	全粒の別 ミール	湿熱 乾熱	処理温度 (°C)	処理時間 (分)	
<i>B. napus</i>	全粒	無	処理		3.66±0.06**
	全粒	湿熱	100	50	3.20±0.17
	"	"	100	100	3.00±0.11
	"	"	100	150	2.46±0.06
	"	"	110	50	3.00±0.40
	"	"	110	100	1.44±0.05
	"	"	110	150	0.38±0.01
	"	"	120	50	1.16±0.06
	"	"	120	100	0.06±0.04
	"	"	120	150	—
	"	乾熱	120	50	2.96±0.06
	"	"	120	100	2.52±0.40
	"	"	120	150	2.36±0.06
	脱脂ミール	"	100	50	2.56±0.45
	"	"	100	100	1.66±0.18
"	"	100	150	0.82±0.16	
"	湿熱	120	25	0.56±0.006	
"	"	120	50	—	
"	"	120	100	—	
"	"	120	150	—	
<i>B. campestris</i>	全粒	無	処理		0.98±0.02
	油粕				0.90±0.00
	油粕	湿熱	100	50	0.01±0.01
	"	"	100	100	—
	"	"	100	150	—
	"	"	120	25	—
	"	"	120	50	—
"	"	120	100	—	
"	"	120	150	—	

注: \* 全粒種実 1g 当りの oxazolidinethione 含量に換算して vinyl oxazolidinethione として計算した

\*\* 標準偏差

(1) 全粒種実 *B. napus* 種実を全粒のまま加熱処理した場合の oxazolidinethiones の生成状況は第1表のごとくであり, オートクレーブによる湿熱処理では一般に処理温度が高く, 処理時間が長いほど oxazolidinethiones の生成量が少なく, 120°C, 100 分処理では痕跡程度, 150 分処理で完全に生成しなくなった。しかし乾熱処理は配糖体の破壊効果は少なく, 120°C, 150 分処理でも無処理試料の約 65% 程度の thioglucosides が残存しているものと推定された。湿熱と乾熱とで破壊効果に差があるのは興味ある事実である。

なお thioglucosides の加熱による分解生成物について

別途検索中である。

1 脱脂ミール

項の実験と同一ロットの *B. napus* 全粒種実から調った脱脂ミールを湿熱処理したものについて oxazothiones の生成量を測定した結果は第1表のごとあり、全粒種実の場合と同様に処理温度が高まり、処間が延長するのに伴ってかなり規則正しく oxazothiones の生成量が減少し、120°C, 50 分以上の条は oxazolidinethiones の生成がみられず、そのよ条件のもとでは thioglucosides はほぼ完全に分解るものと推定された。また脱脂ミールと全粒種実で thioglucosides の完全分解に要する条件に著しい差り単に除毒の目的で湿熱処理する場合は全粒で処理より油粕で処理するのが有利であることを示してい

らにカナダ産 *B. campestris* 種実では原料種実中の glucoside の含量が *B. napus* の約 1/4 に過ぎず(第),原料とした油粕の場合は実験室的な溶剤抽出法でした *B. napus* の脱脂ミールに比較するとさらに除:容易であり、100°C, 100 分以上または 120°C, 25 理で thioglucosides の完全分解の目的を達し得ると推定された。

のような差を生じたのは主として thioglucosides のに差があることによるものと推定されるが、さらにでは搾油工程中の steaming, 圧搾などによる加熱の影響も考えられる。

実本実験で用いた油粕と同一ロットの全粒種実の oxazolidinethione 生成量は 0.98 mg/g であるが油粕で 0.90 mg/g (全粒種実換算)に減少している。

上のごとく湿熱処理は原料ナタネの種属, 品種などなりの差はあるが autoclaving による完全分解は可

能であり、従来も湿熱による除毒が試みられながら<sup>4) 11)</sup>もその効果が認められなかったのは処理条件が不適当なためと推定される。

脱脂ミールの乾熱処理では全粒の場合と同様に 120°C 150 分という苛烈な条件下でもなお約 22% 程度の未分解配糖体が残存し、除毒の目的には使用できないものと判定された。

2. 動物試験成績について

Oxazolidinethione 生成量の測定の場合と同一条件で処理した試料の水抽出液を飼料に混合して授与した動物試験の結果は次のごとくである。

(1) 甲状腺重量

授与動物の甲状腺実重および比体重値は第2表および第3表のごとくであり、*B. napus* 全粒種実の加熱処理では湿熱 120°C, 100 分, および 120°C, 150 分処理区,*B. napus* の脱脂ミール, および *B. campestris* の油粕では 120°C, 50 分, 100 分および 150 分処理の各区とも甲状腺肥大がみられず、試料中の goitrogenic activity が湿熱処理によって完全に失なわれたものと判断された。しかし、乾熱処理の場合はいずれの区も、授与動物の甲状腺は有意に肥大し、goitrogenic activity はいく分減少した程度と判定された。

以上の結果は前述の oxazolidinethione 生成量の測定結果と非常によく一致した傾向を示しており、試料中の oxazolidinethiones の前駆物質たる thioglucosides を湿熱処理によって破壊すれば goitrogenic activity の完全除去の目的を達することは明らかである。

(2) 生体重, 残餌率, 肝臓重量などについて

各区の雛の剖検時生体重を対照区と比較し、対照区より有意差を示して小さいのは全粒乾熱 120°C, 100 分処理の区のみであるが、同じ表に掲げられた残餌量より推

第2表 全粒加熱処理試料の動物試験成績 (*B. napus* 全粒種実)

要 項 分	実験開始 時平均生 体重 (g)	剖検時生体重		平均甲状腺 実重 (mg)	体重 100g 当 たり甲状腺重量		平均肝臓	体重 100g 当 たり肝臓重量		残餌率 (%)
		平均生体 重 (g)	対照区との有 意差の有無*		平均甲状腺 重量 (mg)	対照区との有 意差の有無*		平均肝臓 重量 (g)	対照区との有 意差の有無*	
対 照 区	60.0	101.0	-	10.1	10.0	-	4.0	4.0	-	-
120°C, 50分処理区	60.0	98.8	-	20.6	21.2	+	4.2	4.2	-	-
" 100分処理区	60.0	108.0	-	17.4	16.4	-	4.5	3.9	-	-
" 150分処理区	60.0	94.0	-	9.5	9.9	-	4.1	4.3	-	-
120°C, 50分処理区	60.0	90.0	-	25.5	27.6	+	4.8	5.4	+	12
" 100分処理区	60.0	91.0	+	27.3	30.1	+	4.7	5.2	+	18
" 150分処理区	60.0	88.7	-	25.6	28.9	+	3.9	4.4	-	13
処 理 区	60.0	89.3	-	26.7	28.8	+	4.3	4.9	-	10

注: \*  $\alpha=0.05$ , 試験に用いた羽数は各区 5 羽

第3表 脱脂ミール加熱処理試料の動物試験成績 (*B. napus* 脱脂ミールおよび *B. campestris* 油粕)

要 項 区 分	実験開始 時平均生 体重 (g)	剖検時生体重		平均甲状 腺重量 (mg)	体重 100g 当 たり甲状腺重量		平均肝臓 実重 (g)	体重 100g 当 たり肝臓重量		残餌率 (%)
		平均生体 重 (g)	対照区との有 意差の有無*		平均甲状腺 重量 (mg)	対照区との有 意差の有無*		平均肝臓 重量 (g)	対照区との有 意差の有無*	
対 照 区	60.0	101.9		6.4	6.3		3.8	3.8		—
<i>napus</i> 脱脂ミール 熱, 120°C, 100分処理区	60.0	97.5	—	7.1	7.3	—	3.7	3.8	—	—
“ 150 分処理区	60.0	94.8	—	6.0	6.3	—	3.2	3.7	—	—
<i>campestris</i> 油粕 熱, 120°C, 100分処理区	60.0	99.8	—	7.0	7.0	—	3.7	3.7	—	—
“ 150 分処理区	60.0	95.8	—	6.3	6.6	—	3.8	4.1	—	—
<i>campestris</i> 油粕 無 処 理 区	60.0	96.5	—	10.9	11.3	+	3.9	4.0	—	—

\*.  $\alpha=0.05$ , 試験に用いた羽数は各区 5 羽

して、乾熱処理の各区、および *B. napus* の無処理試を投与した区などではいずれも投与期間を延長すればらかな有意差を示すに至るものと推定され、無処理料は強い goitrogenic activity をもただけでなく、の生長を阻害する因子をも含むことは明らかである。だし、ナタネ油粕中の生長阻害物質と goitrogenic bstances の異同に関しては定説がなく、KRTZER<sup>9)</sup>、上坂ら<sup>16)</sup> は油粕を配合した養鶏飼料にヨードカゼン、甲状腺末などを併用して甲状腺肥大は防止できる生長阻害作用は防止できない点から、中谷ら<sup>11)12)13)</sup> 油粕の熱水抽出物が甲状腺肥大作用を示すが、生長阻作用を示さないなどの点から両物質は別な物質であるとしており、いっぽう BLAKELY and ANDERSON<sup>6)</sup>、OW and ALLEN<sup>7)</sup> らはヨード剤併用で甲状腺肥大、生長阻害作用が改善されるとしている。本実験の場合も itoclaving で生長阻害因子をも除去できると判定するとは困難があり、この点に関してはさらに長期の投与試験を実施する予定であるが、少なくとも嗜好性を改善（呈味状態の変化を調べるとはげしい苦味が失なわれ、芳じゅんな穀物臭に変化した。）飼料に40%相当量添加しても増体量にも有意差を示さなかった点は注目されてよい事実である。

なお、乾熱処理区がむしろ無処理区より著しく残餌量多く、生長が劣っているのは熱処理で新しく嗜好性を下させ、生長を阻害する物質を生ずるものと推定され、またこの場合の有害物質が単に飼料に対する嗜好性を低下させるだけの物質ではなく、有毒物質であるらしことは第2表の肝臓重量の肥大傾向からも推定でき、眼的な観察でも肝臓の色が異常な帯黄色を呈しているのが多かった。

以上のごとく乾熱処理は除毒の効力が少ないだけでなく、有害物を新生し飼料成分の損失も多いと推定され、肥料用油粕に施される“色づけ”と称する焙焼工程は飼料向け油粕に対しては害あって益なき工程というべきである。

さらに油粕中の生長阻害因子を論ずるには、本来ナタネ種実に含まれている生長阻害因子のほかに搾油工程中の加熱で二次的に生成した有毒物に由来する生長阻害作用も考える必要があり、前述のごとく甲状腺機能障害と生長阻害とが同一物質に起因するか否かについて定説を得ていないのも、実験に使用した油粕の製造工程、原料ナタネの種別、thioglucosides の含量などがまちまちであることにも原因があると推定される。

### 要 約

ナタネ種実中には oxazolidinethiones を生成する thioglucosides があり、その含量が多い場合には、ナタネ粕類の飼料的利用に際して毒性を与え、嗜好性を低下させる原因となるものである。Thioglucosides の加熱による破壊のための条件を知るため、2種のナタネから得た全粒種実、脱脂ミールおよび油粕を用い、各種条件下の湿熱、乾熱で処理した。処理効果の判定には処理試料の oxazolidinethiones 生成量の測定により残存する thioglucosides の量を推定し、さらに動物試験で goitrogenic activity を確かめる方法をとった。湿熱処理では比較的容易に thioglucosides が破壊され、その至適条件は、*Brassica napus* 全粒種実で 120°C 150 分、*Brassica napus* 脱脂ミール 120°C 50 分、*Brassica campestris* 油粕 100°C 100 分であった。しかし、乾熱処理はこの目的に対しては有効でないだけでなく、加

ってかえって無処理の場合より毒性の増加と嗜好  
とを招来した。

から autoclaving はナタネ種実における thio-  
ides 破壊の手段としてはきわめて有効と認められ

終るにあたり、今回の研究に際して試料の御提供  
切な御助言をいただいた東京教育大学生井氏、日  
株式会社須藤氏に深く感謝し、本実験を援助され  
研究室碓谷、本田、吉田、阿部の諸嬢に謝意を表し

#### 文 献

- ALLEN, C.E. and DOW, D.S.: *Scientific Agri-  
culture*, **32**, 403 (1952).  
ASTWOOD, E.B., GREER, M.A. and ETTLINGER,  
M.G.: *J. Biol. Chem.*, **181**, 121 (1949).  
BELL, J.M. and WILLIAMS, K.: *Canadian J.  
Agr. Sci.*, **33**, 201 (1953).  
BELL, J.M.: *Canadian J. Agr. Sci.*, **35**, 242  
(1955).  
BLAKELY, R.M. and ANDERSON, R.W.: *Scientific*

*Agriculture*, **28**, 398 (1948).

- 6) CARROLL, K.K.: *Rroc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **71**,  
622 (1949).  
7) DOW, D.S. and ALLEN, C.E.: *Canadian J. Agr.  
Sci.*, **34**, 607 (1954).  
8) KJAER, A., CHRISTENSEN, B.W. and HANSEN, S.  
E.: *Acta Chem. Scand.*, **13**, 144 (1959).  
9) KRATZER, F.H., DAVIS, D.N., WILLIAMS, D.E.  
and MARSHALL, B.J.: *J. Nutr.*, **53**, 407 (1954).  
10) 箕口重義・福沢美喜男・磯部徹三: *食品工誌*, **15**,  
(4), 129 (1968)..  
11) 中谷哲郎・中村亮八郎: *日畜産*, **34**, 253 (1963).  
12) 中谷哲郎: *日畜産*, **35**, 107 (1964).  
13) 中谷哲郎・田上末四郎: *日畜産*, **36**, 324 (1965).  
14) 中谷哲郎: *日畜産*, **36**, 534 (1965).  
15) 高橋 清: *茨城醸造誌*, p. 26 (1956).  
16) 上坂章次・川島良治・加藤啓介・大崎豊彦・岡田  
通子: *日畜産*, **35**, (特別号), 167 (1964).  
17) WRTZ, W.M. and CARPENTER, M.M. and  
HAYWARD, J.W.: *Poultry Sci.*, **29**, 786 (1950).  
(1968年3月11日受理)