

チオ尿素に依る食品の貯藏に關する研究¹

On the Effectiveness of Thiourea in the Preservation of Foods.

稲垣長典 (Choten Inagaki)

Laboratory of Nutrition-Chemistry, Ochanomizu University

Résumé

My previous reports have been made on the thiourea as stabilizer for Vitamins (C, B₁, B₂, A and carotene), and this protective substance is harmless.

This thiourea control stem-end rots and blue and green molds decays.

Samples used in this work were usually commercially picked lot were obtained from packing houses. The varieties were citrus fruits (Natsumikan, Unshu mikan) and peaches.

The concentrations of thiourea were investigated in a series of tests in which solutions of 0.1% to 10% were used.

After thiourea treatment was stored at 25°C 3 weeks, and at the end of that time the total No. of decayed fruits was determined and then from 2% to 5% thiourea solution was effective with 5 to 10 secs immersion at 15°C and then drying (6% decay), whereas the controls averaged 40% decay.

The blue and green molds, respectively, are caused by the fungi *pen. italicum*, *P. digitatum*. and *citromyces*, (isolated from decayed Unshu mikan)

The concentrations of thiourea at these critical etiological factor ranged from 1 to 10 P.P.m.

Thiourea is characterized by the presence of divalent sulfur and one NH₂ groups in the molecule and the presence of both is necessary for decay control. It may be that the fungicidal activity of thiourea is due simply to the presence of the sulfur but that the NH₂ group is essential for penetration.

Effectiveness of thiourea-treatment is in stabilizing the vitamins and controlling decays of foods.

緒 言

硫黄化合物中硫黄及アミノ基を有するチオ尿素のビタミンC酸化抑制力が大きいことに

¹ Contributions from Department of Food & Nutrition, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University No.1 ² 食物學科報告 第1報

については先きに報告した所である(稻垣 1948)。このチオ尿素は果實蔬菜等の酸化酵素による着色防止剤として實用価値があり Denny, (1935) 又最近 Childs and Siegler 等(1944, 45, 46) はチオ尿素, チオアセトアミド, 2-アミノチアゾール及キノゾールが柑橘類の防黴剤として著效あることを發表している。

そこで著者等は果實蔬菜等の貯藏にチオ尿素を利用すれば防黴, 褪色防止, 及びビタミンC安定の作用が同時にいとなまれるものと考へ, その有効濃度, 浸漬温度, 時間等の諸條件を決定せんとして實驗を行つた。

チオ尿素の高等動物に對する毒性に就は著者(1948)を始め Kaweran and Fearon(1944), Gockel(1942), Hartzell(1942)の報告が, その無害なることを認めているが, たゞ E.P. Reineke(1945)等は雛鶏に對して可成り多量のチオ尿素を與へた實驗に於て毒性あることを報告している。しかしながらチオ尿素はその含有量が 0.1% 附近に達すれば苦味を感じるものであるから, 之が大量攝取は殆んどあり得ないと思われるので, この毒性は無視してよい。

實 験 の 部

供試料はナツミカン, ウンシュウミカン, ハクトウ(白桃)で, いづれも健全な市販のものである。

I ナツミカン 供試料としては市販の健全なナツミカンを使用しビタミンC定量はインドフェノール法を採用し一個体中について行つた。即ちナツミカン1ヶずつについて夫々 0.5, 1.0, 4.0, 7.0, 10.0, 15.0% の各濃度のチオ尿素溶液及び對照として蒸留水に5分間浸漬後網上で表面を完全に乾燥させたのち, 黴の發生促進のために, 空氣の流通を完全に遮斷して 25°C に貯藏し黴の發生状態とビタミンC含量との關係を検した。

ビタミンC定量は柑赤道部の直徑の兩側において, 厚皮部を徑 18 m.m に打抜き, 此の圓盤狀の皮部2箇中の還元型ビタミンCをインドフェノール法で定量した。厚皮部は赤道部において最も薄く直徑の互に反對側の兩端を合する時に重量及びC含有量は略平均せられる。試料は漸次互に反對方向に進んで採取した。貯藏が比較的短期間であり, 且空氣の流通が遮斷されているために水分の蒸發は僅少であつた。

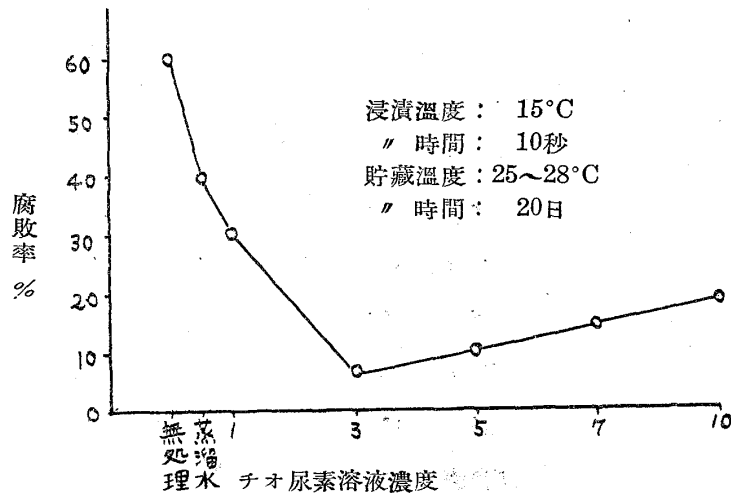
尙参考として黴が發生した試料について果汁のビタミンC定量試驗を行つた。結果は次の如くである。即ち18日後 42.5mg%, 19日後 37.6mg%, 20日後 35.5mg% である。

以上の結果からチオ尿素の防黴効果は 0.5% 處理において既に現はれる。即ち對照では4日目にすでに *Penicillium* に侵害されているのにチオ尿素溶液で處理したものは, どの濃度においても全く變化を認めない。さらに40%以上では7日目, 10~15%では10日目にも黴の發生は認められない。以上の實驗は空氣の遮斷, 25°C 貯藏で行われたもので通常の條件下にては貯藏中黴の發生は殆んど完全に抑制乃至遅延せしめられるものと考へる。又ビタミンCとの關係は著者が前に報告(1948)したように柑橘の果實はビタミンC安定作用を有する多くの物質を含有するからチオ尿素の効果が顯著に現はれなかつた。

即ち對照より流出した果汁中のビタミンCは19日目の黴の繁殖最も旺盛な果實から流出した液汁中には尙 38mg% を含み, 26日目でも 36mg% をふくんでいた。しかるに果皮中のCは黴の繁殖と共に急激に減少し, 表面に黴が生じ下面が濕る程度だと40%程度のCが損失し, 全体に黴が生じグズグズになつた状態になると約80%の損失であつた。

II ウンシュウミカン (I)と殆んど同様の實驗を行つた。神奈川県早川産で昭和23年

12月末摘果後原地に假貯藏せる中形果のウンシュウミカンについていづれも夫々記載の條件下にチオ尿素の溶液又は蒸溜水に浸漬し、網上で常温(略15°C)送風乾燥又は無處理のまま各群それぞれ硝子製ポットに入れ紙蓋を施して25~28°Cの恒温室中に置き、處理後3週間黴の發生果數を數定し黴果數と全使用果數との比率を求め、浸漬濃度、温度、時間の最適條件を求めた。その結果を第1圖および第1~2表で示す。



第一圖 チオ尿素處理をしたウンシュウミカンについて浸漬温度と腐敗率との關係を示す。

第1表 チオ尿素濃度3%に10秒間浸漬したウンシュウミカンについて浸漬温度と腐敗率との關係を示す。

(貯藏温度 25~28°C)

温度 (°C)	全果數 (ヶ)	日數					
		腐敗果	6	8	11	14	20
15	16	數 (箇)	0	0	0	1	1
		腐敗率 (%)	0	0	0	6	6
30	14	數 (箇)	0	0	0	0	1
		腐敗率 (%)	0	0	0	0	7
40	14	數 (箇)	1	1	2	2	3
		腐敗率 (%)	7	7	14	14	21

以上の結果から浸漬濃度についてはチオ尿素の防黴効果はその濃度3~5%に於て最大なること及び之より低濃度即ち0.5%でも又之より高濃度即ち7~10%でも効果が無いから不良であることを知つた。浸漬温度については15°Cも30°Cも同様な好結果を來すが40°Cでは不良の結果を來した。即ち浸漬温度は高温よりも常温の方が良いことを知つた。又浸漬時間については1%の濃度では1分間浸漬より15~30分間浸漬の方が明かに好結果が得られたが、2%では浸漬時間による防黴効果の差は殆んど認められず3%では却つて1分間浸漬の方が良い結果を得た。

又この場合蜜柑を殆んど無菌的な蒸溜水に浸漬するのみでも無處理の場合に比し可成り有効なることを知つた。又25~28°Cに放置することは黴の發生及び繁殖を良好にする。試験終了後各群の試料を良く水洗し果皮表面のチオ尿素を流出して後果皮中のチオ尿素含

第2表 15°C でチオ尿素に浸漬したウンシュウミカンについてそのチオ尿素濃度、浸漬時間と腐敗率との関係を示す。
(貯藏温度 25~28°C)

チオ尿素液 濃度 %	浸漬時間 (分)	全果数 (ヶ)	貯藏時間 (日)					
			腐敗果 数 (箇)	6	8	11	14	20
1	1	10	数 (箇)	2	4	4	5	5
			腐敗率 (%)	20	40	40	50	50
	15	8	数 (箇)	0	0	0	0	2
			腐敗率 (%)	0	0	0	0	25
	30	10	数 (箇)	1	1	1	3	3
			腐敗率 (%)	10	10	10	30	30
2	1	9	数 (箇)	1	1	1	1	2
			腐敗率 (%)	11	11	11	11	22
	15	9	数 (箇)	1	1	1	2	3
			腐敗率 (%)	11	11	11	22	33
	30	9	数 (箇)	0	0	0	1	2
			腐敗率 (%)	0	0	0	11	22
3	1	9	数 (箇)	0	0	0	0	0
			腐敗率 (%)	0	0	0	0	0
	15	8	数 (箇)	0	0	0	0	1
			腐敗率 (%)	0	0	0	0	13
	30	10	数 (箇)	0	1	2	2	3
			腐敗率 (%)	0	10	20	20	30
10	10秒	15	数 (箇)	0	3	3	3	6
			腐敗率 (%)	0	20	20	20	40

有程度を味覚試験により検した所10%群においても含有量0.1%以下のものであり、果肉部には全く滲透しないようである。ために風味の變化なく何等不都合を感じない。以上(I)(II)の結果から蜜柑貯藏法は2~5%チオ尿素溶液に5~10秒間浸漬し後取出して乾燥するか又はそのまま15°C以下に貯藏すればよろしい。

III ハクトウ(白桃)について

柑橘果實以外の果實についても、チオ尿素處理が適應されるかいなかについて、ハクトウを用いて實驗を行つた。

供試料は和歌山縣産で適熟のものを用いた。實驗方法は各群2~3箇ずつ夫々0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.5, 10.0%の各濃度のチオ尿素溶液及び對照として蒸留水に各5分間浸漬したる後、網上で表面を完全に乾燥し前實驗同様貯藏し、處理後1週間目毎にその狀況を觀察した。實驗結果を第3表に示す。

第2表 チオ尿素処理せるハクトウの貯蔵試験結果 (25°C)

第 1 回

チオ尿素液 濃度 %	時 間 (日)						残存率 (5日)	果 肉	
	1	2	3	4	5	7		色	苦味
10	-	-	-	-	-	-	3/3	変化なし	++
7.5	-	-	-	-	-	- YM YM	3/3	"	+
5.0	-	-	-	-	-	- YM YMJ YMJ	2/3	"	+
蒸 溜 水	-	-	Y Y YJ	YMJ YMJ YMJ	YMJ YMJ YMJ	YMJ YMJ YMJ	0/3	褐色	(-)

第 2 回

3	-	-	-	-	-	- YM YMJ	2/3	淡褐色	(+)
1.0	-	-	-	-	-	- Y YJ YMJ	2/3	"	(+)
0.5	-	-	-	Y	YJ	YJ YJ	0/2	"	(-)
蒸 溜 水	-	-	YM YM	YM YM	YMJ YMJ	YMJ YMJ	0/2	褐色	(-)

註 — 変化なし, M, 黴菌糸發生, Y, 黴以外の微生物發生 J, 汁液の流出
++, 極苦, +, 苦, (+), 僅苦, (-), 苦味なし,

以上の結果からチオ尿素のハクトウに対する防黴効果は処理後5日までは, その濃度1%以上5分間浸漬に於て殆んど完全に發揮せられておることを知つた。5%処理以上の群では7日後果肉の色が処理前と全くちがわなかつた。之は生果中において酸化酵素の作用が皆無又は微弱であつたことを示す。又微生物に侵害されたハクトウにおいても全くその色調に變化がなかつた。

IX チオ尿素の微生物に対する作用 (ウンシュウミカンの病變部より分離した菌類に対するチオ尿素の作用)

以上 I, II, IIIにおいて生果貯蔵におけるチオ尿素の防黴効果について記したが, その際チオ尿素の呈した防黴力は生果の抗黴力とチオ尿素の防黴力との共同作用によると思われ又微生物がその種類及種屬によりチオ尿素に対する抵抗力を異にすることも豫想されるので, ウンシュウミカンの病變部から純粹分離した各種微生物に対するチオ尿素のみの防

微力を試験するために以下報告する如くチオ尿素をふくむ人工培養基に純粹な微菌類を接種してその繁殖状態を觀察し、チオ尿素の各種微生物に對する防微力を検討した。

實驗方法 被験微生物は何れも實驗(II)終了後腐敗したウンシュウミカンより純粹分離したもので、微の分離を主目的としたため分離用培地としては Czapek-Dox. の培養基を使用した。組成は次のようである。

Sucrose 30.0 g MgSO₄·7H₂O 0.5 g KH₂PO₄ 1.0 g FeSO₄·7H₂O
0.01 g NaNO₃ 3.0 g (Agar 15 g) KCl 0.5 g H₂O 1000 c.c

第4表 ミカンより分離した微に對するチオ尿素の抗微力

チオ尿素濃度 (倍數)	時 間 (日)					時 間 (日)					時 間 (日)				
	2	3	5	7	10	2	3	5	7	10	2	3	5	7	10
Pen. italicum (a)						Pen. italicum (b)					Pen. chrysogenum				
100	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1.000	(-)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(+)	(+)	+	++
10.000	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	(-)	(+)	+	+	++
100.000	(+)	(+)	(+)	+	++	(+)	(+)	(+)	+	++	(+)	+	++	+++	+++
1000.000	(+)	+	+	++	++	(+)	+	++	++	+++	+	++	+++	+++	+++
對 照	+	+	+++	+++	+++	+	++	+++	+++	+++	+	++	+++	+++	+++
Pen. glaucum						Citro myces 屬の一種					Aspergillus 屬の一種				
100	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1.000	(+)	(+)	+	+	++	(-)	(+)	(+)	+	++	(-)	(+)	(+)	+	+
10.000	(+)	(+)	+	++	++	(-)	(+)	(+)	+	++	(-)	(+)	+	+	++
100.000	(+)	(+)	+	++	+++	(+)	(+)	+	+	++	+	+	+++	+++	+++
1000.000	+	+	+++	+++	+++	(+)	+	++	++	++	+	++	+++	+++	+++
對 照	+	+	+++	+++	+++	+	++	+++	+++	+++	+	++	+++	+++	+++
Macrosporium 屬の一種						Fungi imperfecti の一種 (a)					Fungi imperfecti の一種 (b)				
100	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1.000	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)	(+)	(+)	(+)	+
10.000	(+)	+	+	++	+++	(-)	(+)	+	+	++	(-)	(+)	(+)	(+)	+
100.000	+	+	++	+++	+++	(-)	(-)	+	++	+++	(-)	(+)	+	+	++
1000.000	+	++	+++	+++	+++	(+)	+	++	+++	+++	(+)	+	++	++	++
對 照	+	++	+++	+++	+++	(+)	+	++	+++	+++	(+)	+	++	++	++
Fungi imperfecti の一種 (c)						酵 母 (種屬不明)									
100	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	+					
1.000	(-)	(-)	(+)	(+)	+	(-)	(-)	(+)	+	+					
10.000	(+)	(+)	+	+	+	(-)	(-)	(+)	+	+					
100.000	(+)	+	++	++	+++	(-)	(+)	+	+	+					
1000.000	+	++	+++	+++	+++	+	+	+	+	+					
對 照	+	++	+++	+++	+++	+	+	+	+	+					

註 (一) 未發芽 (+) 微に發芽 ++ 明かに發芽。

++ 菌蓋が液面の半を覆ふか又は菌糸が液部の半を占有する。

+++ 菌蓋が液面を全く覆ふか又は液部全体を占有する。

上記培養基の單獨又は之に夫々相當量のチオ尿素を溶解せしめたものを試験管に詰め殺菌し、しかる後、菌を接種し、各 2~3 本宛を 1 組として 3 週間 25°C に培養し、その繁殖状態を觀察した。實驗結果を第 4 表に示す。

以上の結果より *Pen. italicum* 及 *citromyces* はチオ尿素濃度 100 万倍において、その他は 10 万倍において既に正常な發育を阻害され又、何れの菌もチオ尿素濃度 1% (100 倍) においては繁殖を完全に阻止されており、黴の種類を問わずチオ尿素が可成り抗黴性を有することを明かにした。チオ尿素が最も抗黴効果を呈すると思われる黴は *Pen. italicum* で *Pen. chrysogenum*, *citromyces*, 不完全菌 (a), 及び (b) 等は之に次ぎ酵母, *Macrosporium*, *Aspergillus*, *Pen. glaucum*, 不完全菌 (c) 等はチオ尿素に對して抵抗力が比較的強い。

柑橘特にウンシュウミカン貯藏中に發生する腐敗病の $\frac{2}{3}$ を占める青黴病は *Pen. italicum* の寄生によるものであるからチオ尿素は柑橘類の防黴劑として好適であることを知つた。

本實驗を御手傳下さつた明治製菓研究所武田昕一氏に對し深謝する。

(本論文は昭和 24 年 4 月日本農藝化學會大會において發表したものである)

引用文献

- 稻垣長典. 1948. 天然物のビタミン C. P 63. 産業圖書
Denny. F.E. 1935 Contrib Boyce Thompson Inst., 7, 55
Childs, J.F.L & E.A. Siegler. 1944. Phytopathology., 34, 983
1945. Science., 102, 68
1946. Jnd. Eng.chem., 38, 82
Kaweran, E. & W.R. Fearon. 1944. Sci. Proc.Roy. Dublin. Soc., 23, 171
Gockel. H. 1942. Deut. Lebensm. Rundschau., 9
Hartzell. A. 1942. Contrib. Boyce. Thompson. Inst., 12, 471
Reineke. E.P & C.W. Turner. 1945. Poultry. sci., 24, 340