食品及び飼料のコリンに関する研究 (第1報)

Studies on the Choline of Foods and Fodders. Part I.

ライネッケ塩法の検討と製油中の油料種実のコリンについて
On the Reineckate Method and the Choline of Oilseeds in Oil Industry.

(昭和 32 年 6 月 13 日受理)

豊 沢 功 中 村 定 市
(Isao Toyosawa) (Sadaichi Nakamura)

The choline content in oilseeds used for the oil industry was determined from the standpoint of food chemistry. Several conditions for reineckate method were investigated previously to the choline determination. Results are as follows;

1) The crystals of choline reineckate grow larger, when the concentration of ammonium reineckate methanol solution lessens.

2) The decomposition of choline reineckate in water or acetone has been found to be affected by light, and the decomposition in acetone is much larger than that in water.

3) Rape seed and oil-meal of the same were found to be considerably better sources of choline than any of the oilseeds and oil-meals examined.

4) The choline loss ranged from 3 to 27% while solvent extracting and expelling. The loss in solvent extracting is generally more than in expelling.

緒 言

コリンの栄養及び飼料価値については、既に紹介されているが^{1)~3)}、最近、ネズミの脂肪吸収⁴⁾、妊娠⁵⁾にも関与し、また Burns 等⁶⁾によれば、産卵鶏の飼料にコリンを補給すると、卵が大きくなり、脂肪含量が増加すると云う。しかし家禽類では、その飼料中 0.1~0.2%と云う多量のコリンが必要とされているが³⁾、我が国の食品及び飼料のコリンに関する研究は比較的少ない^{7)~10)}。従つて著者等はこれらのコリン含量を明らかにしコリンの資源を解明する目的で本研究を行つた。本報告では、国内資源に乏しい植物油原料の完全利用の立場から、特に油粕の飼料価値を検討するため、油料種実の製油工程に伴うコリン含量を測定した。その際、ライネッケ塩法によるコリン定量法の 2, 3 の点についても検討を加えた。

実験及び考察

I) ライネッケ塩法の検討 Glick のコリン定量法¹⁾を検討した。定量方式は第1図の如くであるが。この測定法のうち、アンモニウム・ライネッケ塩のメタノール溶液(以下 A. R. M. 液と略す)添加後の過程について、以下の項目に分けて検討した。

i) A. R. M. 液の濃度:

試料液として塩化コリン(Merck 製)の 10 mg% 水溶液 25 ml. を用い、常法に従つて pH を調整した。これに夫々異なる濃度の A. R. M. 液を添加し、3°C に 2 時間放置後、生成したコリン・ライネッケ塩(以下 C. R. と略す)を種類の異なるガラス・フィルターで濾別し、n-プロピルアルコールで洗滌後、一定量のアセトンに溶解して、光電比色計でその吸光度を、また顕微鏡で C. R. 結

第1図 コ リ ン 定 量 方 式

第1表 A. R. M. 液の濃度とコリン回収率

A. R. M. 液		C. R. 結晶の大きさ(相対値)		コリン回収率		
濃度	容量	長軸	短軸	ガラス・フィルター		
%	ml.			3G-3	3G-3*	3G-4
5.0	2.4	1.6	(1.0)	37.0	95.3	93.7
4.0	3.0	2.5	1.6	63.8	98.4	94.5
3.0	4.0	4.4	2.8	94.5	99.2	95.3
2.0	6.0	6.2	4.0	95.3	100.0	96.9
1.0	12.0	13.2	8.6	96.9	(100.0)	98.5

* 3G-3 に石綿をつめたもの

晶の大きさを測定した。これらの結果を第1表に示す。

表から C. R. 結晶の大きさと、A. R. M. 液の濃度との間には逆関係が見られるが、予めメタノールを加えた試料では、高濃度の A. R. M. 液を添加しても、C. R. の大きい結晶が出来るので、C. R. 結晶の大きさは試料液中のメタノール濃度と関係がある様に思われる。しかし定量に際しては、2% 以下の A. R. M. 液を用いれば便利であろう。またガラス・フィルターは石綿と共に用いると結果良好である。

更に、C. R. の濾過操作以後にコリン定量値に特に影響あるものとして、光が考えられるので、ii, iii の様に検した。

ii) C. R. 濾過時の光の影響:

前記のコリン水溶液をガラス共栓試験管に入れ、pH を夫々 7.0, 8.8, 10.6 に調整し、1.5% A. R. M. 液 8 ml. を添加して、定期的に振盪しつつ、80 cm の距離より 20 W 蛍光灯の光を照射した。光による分解度は C. R. を常法の如く濾別後、アセトンで処理してその吸光度を測定し、対照の試料はブラックテープを巻いた試験管に入れ、暗黒下に放置した。得られた結果を第2図に示す。

第2図 C. R. 沈澱に及ぼす光の影響
(於 5~7°C)

(156)

なお、実験はすべて 5~7°C で行つた。

iii) C. R. アセトン液に及ぼす光の影響:

C. R. のアセトン液 25 ml. をガラス共栓試験管にとり、これに 2 N NaOH 1.3 ml, 1 N NaOH 1.3 ml, 水 1.3 ml を夫々加えて、ii と同様の条件で光を照射し、試料の吸光度を測定した。

得られた結果は第3図の如くである。これを Ackerman⁽²⁾の 26~32°C の実験と比べると、光を照射した試

第3図 C. R. アセトン液に及ぼす光の影響
(於 5~7°C)

料は大差なかつた。しかし暗黒下に放置したものは、中性以外では相当分解しているが、我々の結果は安定であつた。それ故、アセトン液中の C. R. の分解には、温度、pH 及び光が関与していると考えられる。しかし通常のコリン測定は、C. R. の中性アセトン溶液について行うので、定量に際しては光が主な干渉因子と思われる。

ii 及び iii の結果より、C. R. 濾過操作以後を遮光して行うのが望ましい。また C. R. のアセトン液は、第3図の如く暗黒下では長期間にわたつて安定であるので、遮光すれば、アセトン液の調製から測定迄の時間を特に限定する要はないと考えられる。

II) 植物油脂原料及び油粕のコリン含量

i) 試料: 我が国で特に利用度の高い油脂原料として、菜種、大豆、棉実、亜麻仁、椰子を選び、第4図の如く、夫々の原料を処理した。

ii) 測定方法: A) 水分及び揮発物: A. O. C. S. 法⁽¹³⁾に準じて行つた。

B) エーテル可溶物: エーテルを溶剤として A. O. C. S. 法⁽¹³⁾に基き測定した。

C) コリン: I で記述した種々の影響を考慮し、Glick の方法を幾分改変して用いた。すなわち 1.5% A. R. M. 液の 8 ml. を試料液 30 ml に添加し、2 1/2 時間、

第4図 製油法

原料種実	製油工程
菜種、棉実、亜麻仁	粉碎→加熱処理→予備圧搾→連続溶剤抽出（ベンジン）→溶剤蒸発
大豆	荒割→加熱処理→圧扁→溶剤抽出→溶剤蒸発
椰子	予備圧搾→本圧搾（エキスペラー）

3°C で冷却後、石棉をつめた 3G-3 グラス・フィルタ－を用いて、C.R. を濾別し、また操作は可及的に遮光して行つた。

iii) 測定結果：

結果は第2表の通りで、油料種子の脂質含有量とコリン含量との間には、相関的關係は見られない。

これらの油料種子のうち、菜種は特にそのコリン含量が高く、新鮮物で約430 mg%，油粕では約750 mg%と云う他の植物種子には見られない高い値を示している。この様に菜種粕に多量のコリンが含まれていることは注目すべきであるが、菜種粕の飼料価値については、現在の所、定説がなく、ニワトリではその摂取により甲状腺肥大症を起す¹⁴⁾一方、乳牛では良蛋白源として利用され

ている¹⁵⁾。コリンは Labile methyl の重要な給源で、Lipotropic action を有するだけでなく、泌乳を促し、またヒナ¹⁶⁾、仔牛¹⁷⁾のカロチン吸収を助ける等の飼料的意義をも有しているので、菜種の飼料価値については、今後、充分検討すべきであろう。

第2表に示す如く、各種の種実共にそのコリンが製油工程中に失われている。このコリンの損失は搾油前後の熱処理も一因と考えられるが、90°C 附近ではコリンは殆んど安定なので、大部分は磷脂質等の形で脂質と共に失われたのであろう。また搾油によるコリンの損失度は、溶剤抽出による方が大きいようである。しかし溶剤抽出のうち、菜種粕及び大豆粕（味噌用）はコリン損失が非常に少なく、大豆原油中に約 2~4% のレシチンが含ま

第2表 搾油前後に於ける油料種実のコリン含量

試料	産地	製油法	水分及び揮発分	エーテル可溶物	コリン含量 ⁽¹⁾		コリンの損失度 ⁽⁴⁾
					A 値 ⁽²⁾	B 値 ⁽³⁾	
菜種：	日本		%	%	mg%	mg%	%
種子			8.05	42.00	433	867	—
油粕		出溶剤抽	9.19	1.65	751	843	2.8
大豆：	北アメリカ						
種子			11.30	19.11	287	412	—
油粕(味噌用)		溶剤抽出	11.28	1.00	341	389	5.6
油粕(グルー用)			10.70	0.80	320	362	12.1
棉実：	{ウガンダ 30% ニカラグア 70%}						
種子(核)			7.56	32.97	281	472	—
油粕		溶剤抽出	9.24	0.71	354	393	16.7
亜麻仁：	カリフォルニア						
種子			8.55	39.18	101	193	—
油粕		溶剤抽出	10.04	1.68	125	142	26.4
椰子(I)：	グワム						
コブラ			4.84	69.28	36	139	—
油粕		エキスペラー圧搾	7.50	5.98	116	134	3.6
椰子(II)：	インドネシア						
コブラ			4.64	65.03	47	155	—
油粕		エキスペラー圧搾	8.68	6.72	123	145	6.5

(注) 1. 塩化コリンとして示した。

2. 新鮮物のコリン含量

3. 水分及びエーテル可溶物 free のコリン含量

4. コリンの損失度 = $\frac{(\text{種子のB値}) - (\text{油粕のB値})}{(\text{種子のB値})}$

れている^{18,19)}ことから、不適当な値と考えられる。これについては、使用した油粕が、すべて工場の規模にて製造したものであるので、今後更に検討したい。

総 括

ライネッケ塩法によるコリン定量法のうち、コリン・ライネッケ塩生成時の条件を検討し、次の結果を得た。

1. 試料の加水分解液に添加するアンモニウム・ライネッケ塩メタノール液の濃度が減少するにつれて、コリン・ライネッケ塩の結晶が大きくなる。定量には2%以下のアンモニウム・ライネッケ塩メタノール液を用いるのが適当である。

2. コリン・ライネッケ塩の結晶及びそのアセトン溶液に光が干渉してコリン定量値を減少する。この傾向はアセトン溶液の場合に特に著しい。

これらの条件に基づき、種々の植物油脂原料及び油粕のコリン含量を測定した。その結果、菜種は特にコリン含量が高く約430 mg%で、また搾油によるコリン損失は約3~27%である。一般にエキスペラー圧搾が溶剤抽出よりも損失が少ない。

終りに終始御指導をいただいている学部長西本卯三博士、御援助をいただいた吉原製油株式会社西宮工場及び同社志村暢朗氏に深謝致します。

文 献

- 1) F. A. Robinson: The Vitamin B Complex, p. 582~605, (Chapman & Hall Co., London), (1951).
- 2) The Vitamins, vol. II, p. 1~130, (Academic Press Inc., N. Y.), (1954).
- 3) 佐橋等編; ビタミン学, p. 63~66, 650~656, (金原出版), (1956).
- 4) H. C. Tidwell: J. Nutrition, 58, 569~578 (1956).
- 5) L. Mirone: Am. J. Physiol., 179, 49~52 (1954).
- 6) M. J. Burns & C. J. Ackerman: Proc. Soc. Exp. Biol. & Med., 89, 420~421 (1955).
- 7) 木原芳次郎: 穀類, (雄山閣) (1949).
- 8) 萩野珍吉: 日水産, 15, 293~297 (1949).
- 9) 小柳達男, 松岡道男, 工藤勘八郎, 杉本文雄; 農化, 26, 78~80 (1951).
- 10) 尾藤忠且: 科学, 24, 39 (1954).
- 11) D. Glick: J. Biol. Chem., 156, 643~651 (1944).
- 12) C. J. Ackerman: One parts of Doctoral Dissertation, Alabama Polytechnic Institute, (1955).
- 13) A. O. C. S. Methods: 1945~1954, 2nd ed., (A. O. C. S.; Illinois).
- 14) F. H. Kratzer, P. N. Davis, D. E. Williams & B. J. Marshall: J. Nutrition, 53, 407~18 (1954).
- 15) A. Frölich: C. A., 47, 7046 g (1953).
- 16) A. A. Camp, H. T. Cartrite, J. H. Quisenberry & J. R. Couch: Poultry Sci., 34, 1134~8 (1955).
- 17) C. L. Davis, R. F. Elliott & C. A. Lassiter; J. Dairy Sci., 39, 440~7 (1956).
- 18) B. Levitt: Oil, Fat & Soap, p. 39, (Chemical Publishing Co., New York), (1951)
- 19) H. H. Hutt: Chemistry & Industry, 1412~1415, (1956).

(大阪府立大学農業短期大学部)

会 務 報 告

第 11 回 栄養食糧学会・日本生化学会九州支部大会

時 32. 10. 4~5 所 久留米大学医学部第二臨牀講堂

第 1 日

1. アミノ酸成分の効果と調整について
2. 結核患者給食と摂取量について
3. 学校給食栄養基準量の確保について
4. 八幡市の学校給食の食品構成について
5. 福岡地方における離乳の実態
6. 農村漁村の食生活について (第1報)
食生活と学童生徒の身体発育

今津日赤病院 栄養課 飯 塚 正 治
厚生省九州医務出張所 谷 口 静
粕屋郡須恵小学校 森 山 キ ミ
八幡市教育委員会 佐 々 成 子
九州大学医学部小児科 山 崎 多嘉代
遠城寺 宗 徳
山 下 文 雄
別 府 大 学 泉 清