食 品 及 び 飼 料 の コ リ ン に 関 す る 研 究

Studies on the Choline of Foods and Fodders

第 2 報 豆腐及び製造廃液のコリンについて

(Part 2) Choline Content in Commercially Prepared Soybean Curd and its Waste liquor.

(昭和 32 年 11 月 1 日受理)

豊 沢 功
(Isao Toyosawa)

The choline contents were determined on the several products during manufacture of soybean curd, and following results were obtained.

1) The retention of total choline in soybean residue (kirazu), soybean milk, soybean curd and waste liquor were about 10%, 83%, 45% and 30%, respectively.

2) The ratio of lipide type choline to total choline in soybean curd was about 73%, and it seems probable that they are useful for coagulation of the curd.

3) Specific gravity and pH value of the waste liquor were measured, and solid matters, ash, reducing sugars, total nitrogen and total phosphorus were determined on the liquor above cited.

4) The total choline content in the waste liquor was found to be 10.6 mg./dl. as an average.

5) The waste liquor obtained was about 6.2-l. per Kg. of soybean.

6) Therefore it is assumed that, in our country, about 140,000 Kg. of choline in the form of chloride are being thrown away as waste liquor every year.

筆者は本邦におけるコリンの資源を知るべく、さきにライネッケ塩法の検討と若干の油料種実のコリン含量につき報告したが、今回、日常食品として重要な豆腐の製造工程中のコリンにつき、その消長を調べ、あわせて豆腐の脂質型コリン及び製造廃液の総コリン含量を測定した。

従来、豆腐のビタミンB類については、種々の報告があり、岩元²⁾、高田等³⁻⁴⁾、及び北原等⁵⁾は製造廃液、豆腐等のB₁含量を測定し、C. Miller 等⁶⁾は B₁, B₂, ナイアシンにつき詳細な研究を行っているが、コリンについての報告は未だ少ないようであるので、ここに実験結果を報告する。

実 験 方 法

(1) 試 料

生産量のはば等しい豆腐製造所を大阪市内から3カ所選び、試料の提供を受けた。廃液は採取後、速かに3~5°Cに冷却し、3,500回転で15分間遠心分離して、その黄色上澄液を供試液とした。

(2) 定量法

A) 総コリン；豆腐、オカラは55°Cにて速かに乾燥後、豆乳及び廃液は同温度にて真空濃縮後、夫々メタノールで抽出し、前報¹⁾記載の方法で総コリン含量を測定した。ただし、ライネッケ・アンモニウム添加時に B. Cromwell 等の報告⁷⁾に従つて、加水分解液の pH を 12 に調整し、他の有機塩基類の干渉を避ける様にした。

B) 脂質型コリン；試料を30倍量のクロロホルム：メタノール混液(2:1, 容量)と共にホモゲナイザー(20,000 r. p. m.)にて粉碎し、50°Cで10分間還流冷却下で脂質を加温抽出した。抽出液は J. Folch⁸⁾の方法に従い、25倍容量の水で40時間洗滌後、バリタで加水分解し前記方法により脂質型コリンを定量した。なお総窒素は micro-Kjeldahl 法、糖は Bertrand 法、総磷は Allen 法⁹⁾によつた。

実験結果及び考察

(1) 豆腐製造工程中のコリンの消長

原料大豆より各製品へのコリンの移行率を知るため、A製造所で同一原料より作られた豆乳、オカラ、豆腐及び廃液中のコリン含量を測定した。その結果は第1表に示した。

第1表：各製品のコリン分布率

製品名	大豆1kg.に対する生産率	水分含量	総コリン含量*		
			100g.又はdl.中のコリン量	全コリン量	分布率
大豆1	1.0 kg.	10.9 %	261.3 mg.	2613 mg.	100.0 %
„ 2	1.0 kg.	11.2 %	254.0	2540	100.0
オカラ1	1.2 kg.	86.2 %	19.0	228	8.7
„ 2	1.2 kg.	84.5 %	23.8	286	11.3
豆乳1	10.8 l.	94.4 %	20.8	2250	86.1
„ 2	10.8 l.	92.0 %	18.8	2035	80.1
豆腐1	3.0 kg.	85.3 %	40.7	1221	46.7
„ 2	3.0 kg.	83.2 %	36.7	1102	43.3
廃液1	6.3 l.	98.7 %	12.7	797	30.5
„ 2	6.3 l.	98.2 %	11.4	720	28.3

* 塩化コリンとして示す

† 原料大豆はカリフォルニア産：愛知県産（2:1 容量）の混合物

表中、各製品のコリン分布率の総計が 100% にならず、また試料 1, 2 の値が一致していないのは、大豆水挽き時の添加水量、磨砕物の加熱時間、豆腐成型時の圧力等が定量的でなく、更にサンプリングの不均一性、各製品量の正確な測定の困難性等、種々の原因が考えられる。

表より、大豆コリンの豆乳への移行率は約 80~85% で、そのうちの相当多量が磷脂質型コリンであると考えられ、これが大豆蛋白と共に豆乳に粘調性を与え、また乳化性を助長しているものと推察される。大豆コリンの約 30%、豆乳コリンの約 35% が廃液中に移行しているが、これは主として水溶性と思われる。また豆腐のコリン含量が比較的高いのは、その大部分が磷脂質型コリンであるためと予想されたので、以下の実験を試みた。

第2表：豆腐の脂質型コリン含量

試料番号	コリン含量		脂質型—総コリン比*
	総コリン	脂質型コリン	
1	0.29 mg.	0.22 mg.	75.9 %
2	0.35	0.26	74.3
3	0.31	0.21	67.7
平均値	-	-	72.6

* (脂質型コリン量/総コリン量) × 100

(2) 豆腐の脂質型コリンについて

第2表は豆腐試料をクロロホルム：メタノール混液で抽出し、混入せる水溶性コリンを J. Folch⁸⁾ の方法で水洗除去後、脂質型コリンを測定した結果である。

これらの値より豆腐コリンの約 73% が脂質型であると解されるが、この値は筆者が同一試料より A.O.A.C 法¹⁰⁾にて抽出した脂質についての測定値 77% とほぼ一致している。後者の値が幾分高いのは、A.O.A.C. 法では水溶性コリンの除去が行われていないためと考えられる。

表より CaSO_4 による大豆蛋白凝固時に、豆乳中に懸濁していた磷脂質を主体とする脂質型コリンの大部分が蛋白質と共に豆腐中に包含されると予想され、これが豆腐に乳化性及び安定性を与えて豆腐の凝固、成型に役立っていると考えられる。

(3) 廃液中の総コリン含量

豆腐の副産物のうち、オカラは飼料として利用されているが、廃液の殆んど大部分は以前の研究²⁻⁶⁾にもかかわらず放棄されているので、廃液利用の基礎資料を得る目的で以下の実験を行った。

第3表は廃液の性状を知るべく行つた一般分析の結果である。また廃液のコリン含量は第4表の如くである。廃液のコリン含量は製造所により大体一定しており、各

第3表：廃液の一般性状

試料番号	比重	pH	固形分	灰分	還元糖	総窒素	総燐
			g./dl.	mg./dl.	mg./dl.	mg./dl.	mg./dl.
A-1	1.02	5.85	1.72	310	45.0	53.8	4.5
A-2	1.02	5.70	1.65	311	42.0	49.6	4.1
B-1	1.01	5.90	1.35	288	34.2	48.1	4.0
C-1	1.02	6.20	1.41	298	31.2	35.2	3.2

第4表：廃液の固形分とコリン含量

試料番号	採取年月日	固形分	総窒素量	総コリン量
		g./dl.	mg./dl.	mg./dl.
A-1	'57年 5月 20日	1.72	53.8	12.0
A-2*	„ „ 27日	1.65	49.6	9.4
A-3	„ 6月 4日	1.77	56.1	13.0
A-4	„ „ 10日	1.74	55.5	12.2
B-1	„ „ 17日	1.35	48.1	9.2
B-2	„ „ 25日	1.46	47.8	9.3
C-1	„ 7月 8日	1.41	35.2	9.5
C-2	„ „ 15日	1.52	40.1	9.9
年平均	-	-	-	10.6

* 油揚げ用豆腐の廃液

所廃液の平均コリン含量は 1l. 当り約 106mg. である。

試料 A-2 のコリン量が他の A 群の試料に比し幾分少ないのは、油揚げ用の豆腐廃液を用いたためと考えられる。

コリンの栄養並びに飼料的価値については、すでに数多くの紹介があり、また前報¹⁾でもふれたが、家畜、家禽のコリン要求量は他のビタミン類に比べて非常に高く、ウサギではその飼料中 0.13%¹¹⁾、家禽類では 0.1~0.2%¹²⁾のコリンが必要とされている。従つて小柳等¹³⁾によれば、従来使われている本邦の飼料ではコリンが不足しているという。大豆 1Kg 当りの平均廃液量は第 5 表の如く約 6.2l であるので、大豆 1Kg 当り約 650mg の

第 5 表： 廃液の生産量

製造所番号	原料大豆量	廃液量	大豆 1kg. 当りの廃液量
	kg.	l.	l.
A	7.0	44	6.3
B	6.6	44	6.7
C	6.1	37	6.1
D	5.7	33	5.8
平均値	-	-	6.2

コリンが廃液として放棄されていると解される。昭和 30 年の統計によると、本邦における年間消費大豆量約 120 万トンのうち約 22 万トンが豆腐製造に使用されているので、全国で豆腐廃液として放棄されるコリン量は塩化物として年間約 14 万 Kg 以上と推定され、従つて約 150 万羽の成績の年間コリン要求量に相当する。廃液の飼料化には、技術上、経済上、種々の困難が附随するが、廃液 1l 中には上記コリンの他 B₁ が約 1000r、B₂ 300r 等が含まれているので、今後、吸着剤を使つての利用化を検討したい。

要 約

豆腐製造工程中のコリンの消長につき実験を行い、次の結果を得た。

1) 原料大豆からオカラ、豆腐、豆腐、廃液への総コリンの移行率は夫々約 10%, 83%, 45%, 30% であつた。

2) 豆腐に含有されているコリンの約 73% は脂質型で、これが豆腐の凝固、成型に役立っていると考えられる。

3) 豆腐製造廃液の一般性状を知るため、比重、pH、固形分、灰分及び還元糖、総窒素、総磷含量を測定した。

4) 廃液中のコリン含量を 8 種の試料につき測定し、10.6 mg/dl なる平均値を得た。

5) 廃液の生産量を調査した結果、大豆 1Kg 当りの廃液量は平均 6.2l であつた。

6) 以上の結果より計算して、塩化物として年間約 14 万 Kg 以上のコリンが放棄されていると推察される。

終りに終始御指導を賜つた学部長西本卯三博士、御助言を頂いた中村定市講師並びに御協力下さつた鹿島豆腐製造所杉本文吉氏に深謝致します。

文 献

- 1) 豊沢功, 中村定市: 栄養と食糧, 投稿中
- 2) 岩元邦太郎: 醸造学雑誌, 16, 314 (1938)
- 3) 高田亮平: 醸造学雑誌, 16, 343 (1938)
- 4) 高田亮平, 永田年臣: 醸造学雑誌, 21, 803 (1943)
- 5) 北原敏, 片井喜太郎, 花田稔: 日農化, 17, 839 (1941)
- 6) C. D. Miller, H. Denning & A. Bauer: Food Research, 17, 261 (1952)
- 7) B. T. Cromwell & S. D. Rennie: Biochem. J., 58, 322 (1954)
- 8) J. Folch: J. Biol. Chem., 191, 833 (1951)
- 9) R. J. L. Allen: Biochem. J., 34, 858 (1940)
- 10) Official Methods of Analysis of the A.O.A.C.:
- 11) E. L. Hove, D. H. Copeland & W. D. Salmon: J. Nutrition, 53, 377 (1954)
- 12) 佐橋等編: ビタミン学, p. 63~66, 650~656 (1956)
- 13) 小柳達男, 松岡道男, 工藤勘八郎, 杉本文雄: 日農化, 26, 78 (1951)

(大阪府立大学農業短期大学部)