

－ 原 著 －

ICP 発光分光法による国産大豆から作られた 豆腐中ミネラル含有量と製造法との関係

田 中 智 子 茶 山 健 二

Determination of Mineral contents by ICP atomic emission spectrometry and
Relationship between Mineral contents and Tofu made in Japanese soybean

Satoko Tanaka, Kenji Chayama

要 旨

ICP 発光分光光度法では、農産物での微量ミネラルを測定することにより、産地を判別し国産品と区別する研究が進められている。これまでの研究で、豆腐のセレン含有量は、大豆原産国によって異なることが判明した。そこで、その同一試料の国産大豆を用いた豆腐について、製造方法により差があるのかどうか、手作り豆腐を調製してその比較検討を行った。市販品と手作りの木綿豆腐と絹ごし豆腐を比較した結果、カルシウム、鉄、カリウム、亜鉛、バリウム、ニッケル、ストロンチウムの含有量が同様の傾向を示し、特に、鉄、ストロンチウムは、市販品と手作り共に木綿の方が有意に多く、ミネラル含有量の差は製造方法の違いによることが分かった。

キーワード ICP 発光分光法：ICP atomic emission spectrometry, 豆腐：tofu,
ミネラル：mineral, 国産大豆：Japanese soybean

1. はじめに

豆腐にはイソフラボンをはじめ多くの機能成分が含まれ、骨粗鬆症や乳ガン等に有効な生理的機能があり注目されている食材の1つである¹⁾⁻⁷⁾。また、大豆を始め農産物での微量ミネラルを測定することにより、国産品と外国産の区別ができることが報告されている⁸⁾⁻¹³⁾。筆者は、豆腐のセレン含有量は大豆原産国によって異なり、国産は低くカナダとアメリカ産混合は高いことを報告した¹⁴⁾。そこで、セレン測定に用い凍結乾燥保存してある豆腐試料について、日本と中国産の黒大豆「丹波黒」で差が生じたと報告のあったアルミニウム (Al)⁸⁾¹¹⁾、銅 (Cu)⁸⁾¹¹⁾、鉄(Fe)¹¹⁾、ストロンチウム(Sr)⁸⁾¹¹⁾、バリウム(Ba)⁸⁾、ルビジウム(Rb)⁸⁾、セシウム(Cs)⁸⁾、ニッケル (Ni)⁸⁾に加え、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn) ホウ素 (B)、クロム (Cr) の16元素を測定した。今回は、国産大豆を用いた豆腐試料について、製造方法によって差が生じるかどうかについて

検討した結果について報告をする。また、その差が製造方法によるものかどうかを確認するために、国産大豆を用いた手作りの絹ごし豆腐と木綿豆腐を調製し比較した。方法はICP発光分光光度法と原子吸光光度法を用いた。

2. 実験

2.1 試薬

Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Ni, Al, Ba, Sr, Cr, Rb, Cs, およびイットリウム (Y) は1000 ppm 標準溶液 (和光純薬工業製 原子吸光用) を用い、それぞれを適宜希釈して使用した。

硝酸 (HNO_3) と過塩素酸 (HClO_4) は、精密分析用試薬 (和光純薬工業製) を用いた。調整用の水は Barnstead NANOpure II で精製したイオン交換水を用いた。

2.2 試料

試料の豆腐は国産大豆を用いて作られた11種類で、2009年に神戸市内のスーパーマーケットで購入し、凍結乾燥保存したものを試料とした。また、手作りの豆腐は、絹ごし豆腐と木綿豆腐を以下の手順で調製した。

手作り豆腐は、北海道産鶴の子大豆250 gを用い、絹ごし豆腐は大豆重量の5倍、木綿豆腐は大豆重量の10倍の水を用い、調製方法は前報に順じた¹⁵⁾。凝固剤は豆乳重量の硫酸カルシウム0.2%と市販のにがり5%を混合し使用した。

2.3 装置

ICP発光分光分析装置は、セイコーインスツルメンツ製 Vista-MPX を使用した。原子吸光分析装置は、日立製作所製ゼーマン偏光原子吸光光度計 Z-5310型を使用し、条件は前報¹⁶⁾ に準じ、ICP発光分光分析装置の波長は表1に示した。原子吸光光度計で測定したCsの波長は852.11nmを用いた。

表1 ICP発光分光分析法の検出波長

Al	396.152nm	Mg	279.553nm
B	249.772nm	Mn	257.610nm
Ba	493.408nm	Na	589.592nm
Ca	396.847nm	Ni	216.555nm
Cr	267.716nm	Rb	780.026nm
Cu	324.754nm	Sr	407.771nm
Fe	238.204nm	Zn	202.548nm
K	769.897nm	Y(内標準物質)	317.020nm

2.4 試料の灰化

試料の灰化は、凍結乾燥試料では0.1~0.2g、手作り豆腐では1gを秤量後、前報¹⁶⁾と同様に処理した。Cs以外の15元素はICP発光分光分析法を用い、Csは原子吸光分析法を用いて測定した。

2.5 水分の測定

水分は真空凍結乾燥器（東京理科 EYELA FD-1000型）で恒量値を求めて計算した。

3. 結果と考察

3.1 市販豆腐の水分含有量

市販豆腐の種類と水分含有量および凝固剤の種類を表2に示した。水分含有量の平均値は、絹ごしは88.0%、木綿は85.6%、充填豆腐は85.6%となり五訂成分表と比べるとやや少ないが、前報で測定した市販品の水分含有量¹⁵⁾に近かった。また、凝固剤は、表示より塩化マグネシウムが多く使われており、消費者の「にがり」志向の強いことがわかる。

表2 市販豆腐の水分含有量と凝固剤の種類

試料番号	種類	水分%	凝固剤種類
1	絹ごし	87.9	MgCl ₂
2	絹ごし	87.7	MgCl ₂
3	絹ごし	88.2	MgCl ₂
4	木綿	87.1	MgCl ₂
5	木綿	87.6	MgCl ₂
6	木綿	84.6	MgCl ₂
7	木綿	83.0	MgCl ₂
8	木綿	85.6	MgCl ₂
9	充填	88.1	MgCl ₂ ・CaSO ₄
10	充填	87.5	MgCl ₂ ・CaSO ₄
11	充填	86.3	MgCl ₂ ・CaSO ₄

3.2 市販豆腐と手作り豆腐のミネラル含有量

市販豆腐と手作り豆腐のミネラル含有量は、各5回測定を行い平均値を表3に示した。市販の試料は、凍結乾燥保存したものを使用したため、市販品のミネラル含有量は、水分量から計算で湿重量に換算した。手作り豆腐はそのまま計算した。

結果より、豆腐にはK含有量が最も多く、次に凝固剤として使われているMgとCaが多く含まれており、豆腐はこれらの供給源として重要であることが、前報¹⁵⁾の結果とも合わせ再確認できた。微量元素も測定したすべてのミネラルが豆腐中に含有していることが分かったが、CrやCs、Rbのように微量のミネラルは検出できない豆腐もあった。

表3 市販品と手作り豆腐のミネラル含有量（n = 5）（湿重量あたり）

試料 番号	種類	Ca (mg/100g)	Cu (mg/100g)	Fe (mg/100g)	K (mg/100g)	Mg (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Na (mg/100g)	Zn (mg/100g)
1	絹ごし	29.58	0.14	0.83	166.2	49.41	0.50	23.57	0.53
2	絹ごし	18.95	0.16	1.05	175.9	66.33	0.35	6.69	0.52
3	絹ごし	83.56	0.20	0.97	203.9	36.12	0.50	43.61	0.59
4	木綿	19.11	0.16	1.02	185.9	57.93	0.49	1.02	0.63
5	木綿	35.42	0.17	0.91	187.0	66.13	0.52	2.48	0.58
6	木綿	66.00	0.22	1.70	158.8	74.57	0.58	24.05	0.91
7	木綿	131.03	0.23	1.34	183.3	46.25	0.75	26.75	0.96
8	木綿	83.82	0.22	1.17	164.5	46.09	0.57	42.30	0.79
9	充填	27.17	0.24	0.81	233.7	66.16	0.36	9.71	0.60
10	充填	25.10	0.22	0.89	228.6	64.78	0.45	2.48	0.62
11	充填	19.47	0.20	1.17	270.3	73.76	0.40	16.76	0.59
12	手作り 絹ごし	138.4	0.28	0.96	250.6	64.98	0.50	15.69	0.71
13	手作り 木綿	188.0	0.23	1.61	146.6	67.81	0.89	10.00	1.43

試料 番号	種類	Al (μ g/100g)	B (μ g/100g)	Ba (μ g/100g)	Cr (μ g/100g)	Cs (μ g/100g)	Ni (μ g/100g)	Rb (μ g/100g)	Sr (μ g/100g)
1	絹ごし	41.8	100.70	59.60	4.84	32.15	23.10	53.90	29.60
2	絹ごし	15.2	134.80	40.42	3.93	65.95	23.56	249.32	26.74
3	絹ごし	52.3	171.20	43.10	3.39	15.27	47.73	122.19	66.68
4	木綿	48.80	122.80	36.49	6.40	0.76	21.02	178.50	30.00
5	木綿	43.30	94.60	61.71	6.88	40.71	40.34	530.11	41.11
6	木綿	12.10	160.20	92.48	2.13	39.14	78.00	ND	633.74
7	木綿	34.40	103.20	80.60	4.00	101.76	19.02	87.13	118.64
8	木綿	44.10	102.30	5.42	13.64	ND	19.36	ND	86.17
9	充填	21.50	187.70	101.60	5.19	ND	82.33	479.96	52.70
10	充填	18.20	130.60	71.48	10.40	56.43	70.12	795.53	43.23
11	充填	21.30	210.30	21.93	ND	161.22	37.04	73.66	20.00
12	手作り 絹ごし	20.19	171.1	100.2	7.53	ND	26.29	320.60	95.91
13	手作り 木綿	44.01	ND	205.2	6.38	ND	8.29	658.8	135.00

3.3 豆腐の加工方法の違いによるミネラル含有量

国産の大豆から作られた豆腐11種類の測定結果を、種類すなわち製造方法別に平均値と標準偏差を求め、手作りと比較した結果を図1から図16に示した。また、製造方法の違いがミネラル含有量に影響を及ぼすかどうかについて、EXCEL2007のt検定を用い、絹ごしと木綿とで有意差検定を行った。

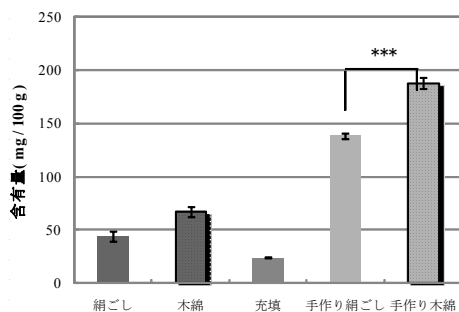


図 1 Ca 含有量

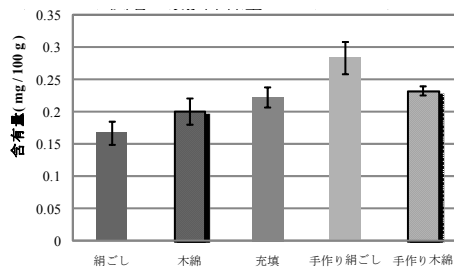


図 2 Cu 含有量

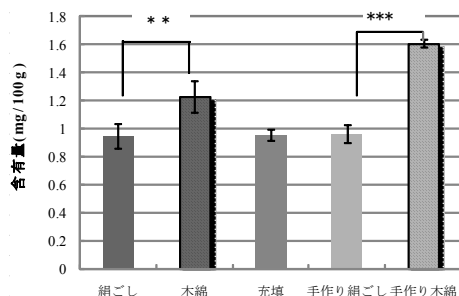


図 3 Fe 含有量

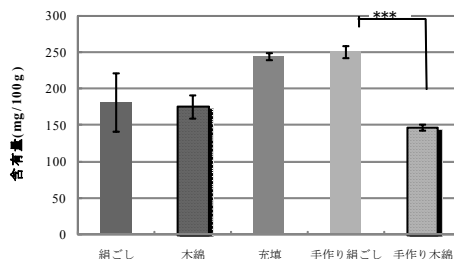


図 4 K 含有量

Ca 含有量は、市販品、手作りとも絹ごしに比べ木綿に多くそれぞれ152%、136%含有しており、手作りでは有意水準0.01%で差が認められた。木綿豆腐では豆乳量が多いため、手作りでは凝固剤の硫酸カルシウムの使用量が多くなるためである。これは前回の手作りの報告¹⁵⁾でも同じ結果が得られた。市販の充填豆腐のCaは、絹ごしの52%しか含有されず、3品目とも凝固剤にCa塩とMg塩混合が使用されていると表示があったにもかかわらず、Ca含有量は少なかった。Cu含有量は、市販の木綿は絹ごしに比べ117%、充填豆腐は130%となり、手作りでは85%と少なく市販品と異なった。Fe含有量は、市販品、手作りとも絹ごしより木綿に多くそれぞれ130%、167%で共に有意差が得られ、製造方法により含有量に差が生じるミネラルであることが明らかとなった。K含有量は市販品、手作りとも絹ごしより木綿で少なく、市販品で97%、手作りでは47%で、手作りでは有意差が認められた。充填豆腐のK含有量が市販絹ごしの130%と多かったのは、Kは水に溶けやすく“ゆ”(余分な水分)中に多く含まれる元素であるが¹⁵⁾¹⁷⁾、製造方法より充填豆腐は“ゆ”の排出は行わず、水さらしも行わないことが起因していると考えられる。

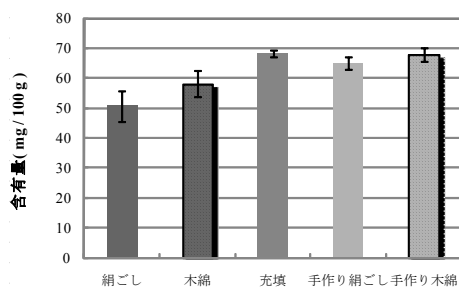


図5 Mg含有量

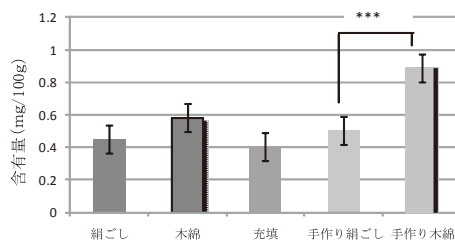


図6 Mn含有量

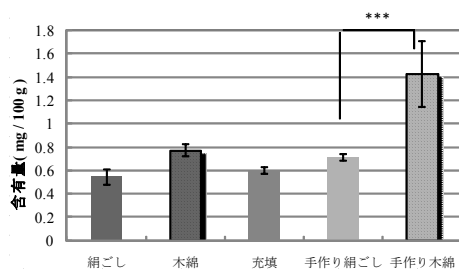


図7 Zn含有量

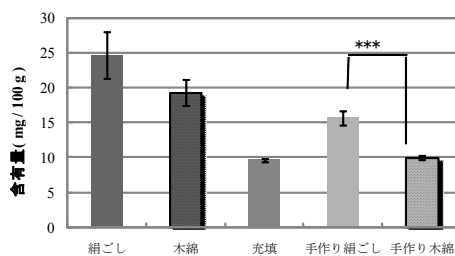


図8 Na含有量

Mg含有量は、市販品では絹ごしと比較し木綿は115%、充填豆腐は130%と多かったが、手作りの木綿では絹ごしの104%で、手作りでは製造方法による差は認められなかった。Mn含有量は、市販の絹ごしに比べ、木綿は128%と多く含まれたが、有意差は認められなかった。また、充填豆腐は89%と少なかった。手作りの木綿は、絹ごしの180%となり有意差がでた。Zn含有量は市販品、手作りとも絹ごしより木綿で多くなり、それぞれ128%と200%となり、手作りでは有意差がでた。前報¹⁵⁾でも手作りではMnとZnは木綿で高くなり有意差がでたことから、市販品で有意差はなかったが、このミネラルも製造方法により違いが生じると考えられる。Na含有量は、市販品と手作りとも木綿で低く、それぞれの絹ごしで78%と36%となり、手作りでは有意差がでた。充填豆腐は、市販絹ごしの39%と含有量は少なかった。

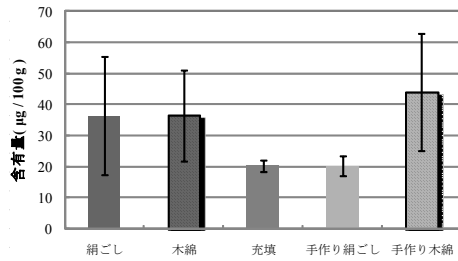


図9 Al含有量

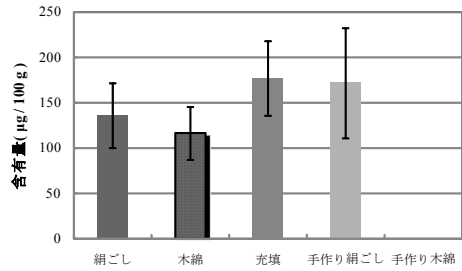


図10 B含有量

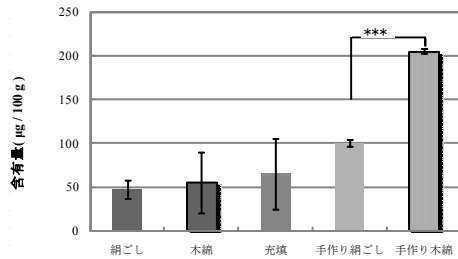


図11 Ba含有量

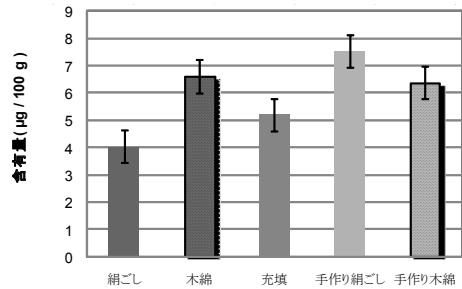


図12 Cr含有量

Al含有量は、市販品では木綿と絹ごしの含有量に差はなかったが、標準偏差は大きく製品間で差があるミネラルであった。一方、充填豆腐のAlは少なく絹ごしの52%であった。それに対し手作りでは木綿が多くなり、絹ごしの220%となったが、標準偏差が大きくなり有意差は認められなかった。B含有量は、市販品では絹ごしより木綿が少なく86%であったが、充填豆腐は絹ごしより多く130%となった。しかし、手作りの木綿で測定できなかったため傾向は分からなかった。Ba含有量は、市販品と手作りで共に木綿が多くなり、それぞれ絹ごしの116%と205%となり、手作りでは有意差が認められた。Cr含有量は、市販品では、木綿は絹ごしの160%であったが、手作りでは絹ごしの84%となり同じ傾向は認められなかった。

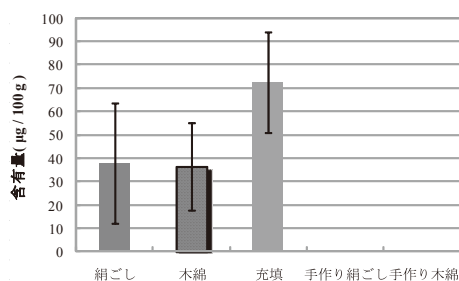


図13 Cs含有量

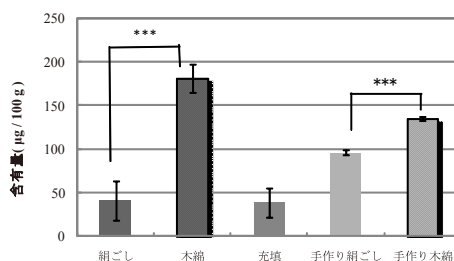


図14 Sr含有量

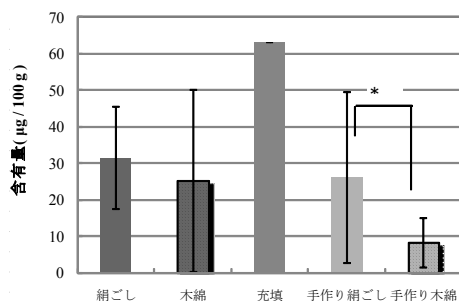


図15 Ni含有量

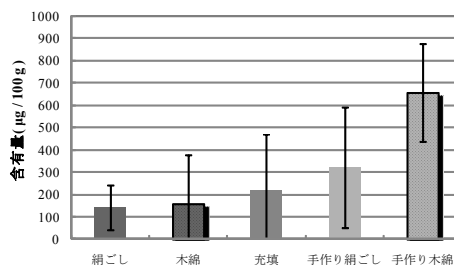


図16 Rb含有量

市販品のCs含有量は、市販品では充填豆腐が多く、絹ごしの190%であったが、製品間の含有量の差が大きく、手作りでは、絹ごしと木綿共に検出出来なかった。Sr含有量は、絹ごしより木綿で高く、市販品で440%、手作りで142%となり、共に有意差が得られ製造方法によりミネラル含有量が異なることが推察される。Ni含有量は、市販品では木綿は絹ごしの74%であったが製品間の差が大きかった。手作りでは木綿は絹ごしの35%となり有意差が得られた。Rb含有量は市販品では充填豆腐が多く絹ごしの113%であり、手作りの木綿は、絹ごしの205%であったが、標準偏差が大きく有意差は得られなかった。

まとめ

国産大豆を用いて作られた市販豆腐11種類と、国産大豆を用いた手作りの絹ごし豆腐と木綿豆腐を調製し、製造方法によりミネラル含有量が異なるかどうかについて比較検討した。

その結果、市販品では絹ごし豆腐に比べ、木綿豆腐に多かったミネラルは、Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn, Ba, Crであった。一方、絹ごし豆腐にはNaが多かった。さらに、充填豆腐ではCu, K, Mg, B, Cr, Niが一番多く含有されていた。また、市販品と手作りは同様の傾向を示し、Ca, Fe, K, Zn, Ba, Ni, Sr含有量に有意な差が生じ、製造方法の違いによりミネラル含有量に差が生じたと推察される。また、市販品ではFeとSr以外は、手作りと同様の傾向が認められたにも関わらず、有意差が認められなかったのはメーカーにより、豆乳濃度や凝固剤の種類や濃度の違いが原因ではないかと考えられる。今後、原産国の違いによるミネラ

ルの関係について検討する予定である。

参考文献

- 1) 吉城由美子, 大久保一良:食品と開発, 34, (7) 8-16 (1999)
- 2) D.Fukushima:Food Sci.Technol.Res.7, 8 (2001)
- 3) M.J.Genovese, F.M Lajold.,:J.Agric,Food Chem.,50,5987-5987 (2002)
- 4) 真鍋久:調理科学会誌, 38, 204-208 (2005)
- 5) 北脇涼子, 高木尚紘, 岩崎充弘, 浅尾弘明, 岡田早苗, 福田満:日本食品科学工学会誌, 54, 379-382 (2007)
- 6) Perskyu,V.W.,Turyk,M.E.,Wang,L.,Chatterton Jr,R.,Barnes,S.,Erdman Jr,J.,Sepkovic,D.W.,Bradlow.H.M. and Potter,S.,:Am.J.Clin.Nutr.,75,145-153 (2002)
- 7) M.Messina:European J.of Cancer,36,S71-S77 (2000)
- 8) 法邑雄司, 鈴木忠直, 條照雄, 安井明美:日作紀, 74, 1, 36-40 (2005)
- 9) 安井明美, 進藤久:分析化学, 49,6,405-410 (2000)
- 10) 有山薫, 堀田博, 安井明美:分析科学, 52, 11, 969-978 (2003)
- 11) 小坂英樹, 畠中知子, 鈴木武志, 杉本敏男, 曳野亥三男, 鈴木忠直, 戸田登志也:日本食品科学誌, 53, 6, 344-353 (2006)
- 12) 服部賢志, 木村康晴, 舟木紀夫, 法邑雄司:日本食品科学誌, 56, 10, 529-532 (2009)
- 13) 服部賢志, 舟木紀夫, 法邑雄司:日本食品科学誌, 56, 2, 108-113 (2009)
- 14) Satoko TANAKA, Sumiko SAKAMOTO, Satochi IWATUKI,Kenji CHAYAMA:J.Cookery Sci. Jpn.,44,6,375-380 (2011)
- 15) 田中智子, 森下敏子, 茶山健二:日本食生活学会誌, 17,4,64-69 (2007)
- 16) 田中智子, 中山いくよ, 茶山健二:甲南大学理工学部紀要, 53,2,85-95 (2006)
- 17) 田中智子, 達牧子, 茶山健二, 辻治男:調理科学会誌, 35,4,48-52 (2002)