

アナリティカルレポート

原子吸光光度法と炎光光度法を用いる市販豆腐の
ミネラル含有量の分析田中 智子^{®1}, 茶山 健二²Determination of Minerals in Commercial Tofu by Atomic Absorption
Spectrophotometry and Flame SpectrophotometrySatoko TANAKA¹ and Kenji CHAYAMA²¹ Kobe Women's Junior College, Department of Food and Nutritional Science, 4-7-2, Minatojimanakamachi, Chuou-ku, Kobe-shi, Hyogo 650-0046² Konan University, Faculty of Science and Engineering, Department of Chemistry of Functional Molecules, 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501

(Received 23 February 2005, Accepted 1 November 2005)

The determination of the mineral contents, in some commercially available tofu by atomic absorption spectrophotometry and flame spectrophotometry was examined. The mineral contents in Kinugoshi and Momen-tofu were compared with the values of the standard table of food composition. It was found that the contents of minerals were higher than the values of the table, except that Ca values was lower. Comparing the mineral contents between the Kinugoshi and Momen-tofu, contents of Na, K, and Mg were higher in the Kinugoshi-tofu, and contents of Fe, Zn, and Ca were higher in the Momen-tofu. This tendency was consistent with the table with the exception of Na.

Keywords : tofu; mineral; wet digestion; atomic absorption spectrophotometry; flame spectrophotometry.

1 緒 言

ミネラルは生命活動に欠くことのできない生理作用、酵素作用、代謝調節作用などに密接な関係を持ち、飲食物から摂取する必要がある。銅¹や鉄が不足すると貧血になり、亜鉛では皮膚炎²や味覚異常³また最近では亜鉛の免疫機能における役割からヒト免疫不全ウイルス (HIV) 感染と亜鉛の関係についても示唆されている⁴。また、マグネシウムの不足は心疾患⁵に関与すると言われ、カルシウムは骨の発育に重要であり、骨粗しょう症は高齢になると発症する疾患である。国民栄養調査の結果からカルシウム、鉄、亜鉛、銅が近年不足しているミネラルである⁶。

現在、食品中のミネラル測定における試料の前処理法には、乾式灰化法、湿式灰化法又は希酸抽出法が用いられている⁶。乾式灰化法は、試料を 400～600℃ の高温で灰化する方法で、電気炉内の温度分布が不均一になるなどの問題点のほか、灰化容器からの汚染に注意を払う必要がある。それに対し、湿式分解法は硫酸 (H₂SO₄) - 硝酸 (HNO₃) - 過塩素酸 (HClO₄)、H₂SO₄ - HNO₃、HNO₃ - HClO₄、などで有機物を酸化する方法で、乾式灰化法では揮散するおそれのある成分の分析にも応用できる。食品中の Ca, Mg, K, Fe, Zn, Mn, Cu 等を測定するための湿式分解法には HNO₃ - HClO₄ で分解後、希 HCl 溶液に調製する方法が広く用いられている^{7,8}。

本研究は、食品分析における酸の種類及びその濃度と共存元素による干渉について検討した。試料は Ca の補給源として利用しやすい絹ごし豆腐と木綿豆腐とし、原子吸光法による Ca, Mg, Fe, Zn, Mn 及び Cu と炎光法による

¹ 神戸女子短期大学食物栄養学科: 650-0046 兵庫県神戸市中央区港島中町 4-7-2² 甲南大学理工学部機能分子化学科: 658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1

Table 1 Mineral concentrations with several acid concentrations

	Ca	Na	K
	AV \pm SD	AV \pm SD	AV \pm SD
0.1 M-HNO ₃	43.81 \pm 1.71	5.30 \pm 0.06	170 \pm 2.15
0.1 M-HCl	41.92 \pm 2.51	5.30 \pm 0.06	169 \pm 3.59
1 M-HNO ₃	43.07 \pm 4.02	6.24 \pm 0.15	172 \pm 5.30
1 M-HCl	43.39 \pm 3.51	6.27 \pm 0.14	176 \pm 3.00

(mg/100 g), $n = 3$; AV: average; SD: standard deviation

Na 及び K のミネラル含有量を 5 訂食品成分表⁹⁾と比較した。

2 実 験

2.1 装 置

測定に用いた原子吸光分光光度計、炎光分光光度計は日立製作所製ゼーマン偏光原子吸光度計 Z-5310 型を用いた。原子吸光分析では Ca: 422.7 nm, Mg: 285.2 nm, Fe: 248.3 nm, Zn: 213.8 nm, Mn: 279.5 nm, Cu: 324.8 nm の波長での吸光度を測定し、炎光分析では Na: 589.0 nm, K: 766.5 nm の波長での発光強度を求めた。

2.2 試 薬

Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Na 及び K の各標準液は和光純薬製原子吸光用標準溶液 (1000 ppm) を適宜希釈した。HNO₃, HCl 及び HClO₄ は、和光純薬製精密分析用を用いた。1% ランタン (La) 溶液は、酸化ランタン (La₂O₃) 5.864 g を HNO₃ に溶解し、1 mol/l HNO₃ 性溶液 500 ml とした。0.2% Na 溶液は、NaCl 2.542 g をイオン交換水に溶解し 500 ml とした。

実験に用いた純水 (以降、水とする) はバーンステッド製 NANO PURE システムを用いて精製したものを用いた。

2.3 試 料

市販豆腐は神戸市内のスーパーで絹ごし豆腐と木綿豆腐各 7 製品を購入した。豆腐は国内産丸大豆を用い、凝固剤として、塩化マグネシウム単独あるいは硫酸カルシウムとの混合を、消泡剤として炭酸マグネシウムかグリセリン脂肪酸エステルあるいは植物性エステルを使用したと表示されていた。

3 実験操作

3.1 試料の灰化と定量

豆腐は水で表面を洗浄し、数分間水切り後均一に混和して、2 g ずつ取り分け HNO₃ 5 ml を加え、ホットプレート上で約 40°C で分解後、約 150°C まで上げ更に加熱分解を行った。褐色のガスの発生が終了した後、HClO₄ 3 ml を

加え約 200°C で分解を続け、この間 HNO₃ を適時追加し、乾固しないようにした。更に、HClO₄ の白煙を生じ分解液がほとんどなくなるまで灰化処理を行い、HNO₃ 性溶液 50 ml としたものを試料溶液とした。更に豆腐を用いず試料と同様の処理を行ったものを試料ブランク溶液とした。また、Ca の測定では負の干渉を受けるため、この干渉を除去するために Ca よりもリン酸と耐火性化合物を作りやすい La を含む溶液とした。K の測定では低濃度の Na が干渉をおこすため Na を高濃度含む溶液とした。すなわち Ca の場合では 1% La 溶液を La として 1000 ppm 含む溶液とし、K の場合には 0.2% Na 溶液を Na として 200 ppm となるように加え測定溶液とした。

4 結果と考察

4.1 試料溶液の酸の種類の影響

通常、原子吸光法による食品中ミネラルの分析法では、測定溶液の調製には希 HCl 性溶液とする方法が一般的であるが⁶⁾⁷⁾、溶解する酸の種類が HNO₃ 性溶液ではどうなるのかについて検討した。そこで木綿豆腐を用い灰化後 Ca, K, Na の場合について酸の種類と濃度を変え測定した。

酸の種類は HCl 及び HNO₃ 性溶液とし、酸濃度は 0.1 M と 1 M とした。各ミネラル含有量の平均値と標準偏差を求め Table 1 に示した。Ca 測定では P の干渉を除去するために La はそれぞれの酸に溶解した。

Ca 含有量は酸の種類と濃度による差はなかったが、0.1 M HCl に溶解したものがやや少なかった。また、標準偏差は 0.1 M-HNO₃ が一番小さかった。Na 含有量は酸濃度が 1 M の方が高くなったが、標準偏差は Ca 同様 0.1 M-HNO₃ が小さかった。K 含有量は酸の種類と濃度による違いはなかった。この結果より 1 M より 0.1 M の濃度の方が標準偏差は小さく、0.1 M-HNO₃ 性溶液を用いることにした。

4.2 各ミネラル間の干渉作用と再現性について

豆腐試料中のミネラル分析において、分析元素ごとに共存成分による干渉作用が生じる恐れがある。そこで、ミネラルごとに豆腐分解液を用い標準添加法により干渉の有無を調べた結果を Table 2 に示す。定量元素単独で求めた検量線と標準添加法による検量線の傾きに差異はなく、干渉作用はほとんど認められなかった。このことから灰化後 HNO₃ 性溶液を用いることが、それぞれの元素の干渉を防ぐためにも適当であると考えた。

次に本法の再現性を確認するため、同一試料について同時に 3 試料の灰化と測定を行い、これを繰り返し 3 回行った。この測定値より豆腐 100 g 中のミネラル量を求め、その平均値と標準偏差を Table 3 及び Table 4 に示した。

Table 2 Examination of interferential action by coexistence component

		Fe	Zn	Mn	Cu
Kinugoshi-tofu	Calibration curve	$y = 0.042x + 0.00$	$y = 0.134x + 0.00$	$y = 0.080x + 0.00$	$y = 0.028x + 0.000$
	Standard addition method	$y = 0.045x + 0.01$	$y = 0.136x + 0.01$	$y = 0.083x + 0.01$	$y = 0.029x + 0.001$
Momen-touf	Calibration curve	$y = 0.041x + 0.00$	$y = 0.129x + 0.00$	$y = 0.081x + 0.00$	$y = 0.026x + 0.000$
	Standard addition method	$y = 0.044x + 0.01$	$y = 0.128x + 0.02$	$y = 0.082x + 0.01$	$y = 0.026x + 0.001$

		Ca	Mg	Na	K
Kinugoshi-tofu	Calibration curve	$y = 0.054x + 0.00$	$y = 0.682x + 0.00$	$y = 0.766x + 0.01$	$y = 0.838x + 0.02$
	Standard addition method	$y = 0.058x + 0.01$	$y = 0.662x + 0.16$	$y = 0.766x + 0.31$	$y = 0.758x + 0.75$
Momen-touf	Calibration curve	$y = 0.054x + 0.00$	$y = 0.529x + 0.01$	$y = 0.766x + 0.01$	$y = 0.830x + 0.02$
	Standard addition method	$y = 0.054x + 0.04$	$y = 0.511x + 0.05$	$y = 0.768x + 0.29$	$y = 0.795x + 0.36$

x: mineral concentration (ppm); y: absorbance or emission strength

Table 3 Reproducibility of mineral concentration of Kinugoshi-tofu

	Experiment 1 AV \pm SD	Experiment 2 AV \pm SD	Experiment 3 AV \pm SD	average AV \pm SD
Zn	0.53 \pm 0.00	0.60 \pm 0.03	0.53 \pm 0.01	0.55 \pm 0.04
Mn	0.68 \pm 0.00	0.65 \pm 0.01	0.65 \pm 0.00	0.66 \pm 0.02
Fe	3.00 \pm 0.40	1.10 \pm 0.00	1.90 \pm 0.60	2.00 \pm 1.00
Mg	44.4 \pm 2.3	43.3 \pm 0.8	45.1 \pm 2.5	44.3 \pm 0.9
Cu	0.19 \pm 0.02	0.19 \pm 0.01	0.18 \pm 0.02	0.19 \pm 0.00
Ca	65.3 \pm 7.9	66.2 \pm 0.7	62.1 \pm 7.90	64.5 \pm 2.20
Na	15.5 \pm 1.00	16.8 \pm 9.40	15.3 \pm 1.20	15.9 \pm 0.80
K	206 \pm 15.1	197 \pm 1.9	200 \pm 18.7	201 \pm 4.2

(mg/100 g), $n = 3$; AV: average; SD: standard deviation

Table 4 Reproducibility of mineral concentration of Momen-tofu

	Experiment 1 AV \pm SD	Experiment 2 AV \pm SD	Experiment 3 AV \pm SD	average AV \pm SD
Zn	0.66 \pm 0.21	0.67 \pm 0.01	0.62 \pm 0.04	0.65 \pm 0.03
Mn	0.75 \pm 0.18	0.71 \pm 0.02	0.70 \pm 0.03	0.72 \pm 0.03
Fe	1.40 \pm 0.10	1.50 \pm 0.10	1.50 \pm 0.90	1.47 \pm 0.05
Mg	42.7 \pm 3.4	40.7 \pm 0.9	41.4 \pm 2.1	41.6 \pm 1.0
Cu	0.18 \pm 0.02	0.16 \pm 0.01	0.18 \pm 0.01	0.17 \pm 0.01
Ca	86.6 \pm 14.6	84.6 \pm 4.00	80.6 \pm 5.8	83.9 \pm 3.06
Na	5.60 \pm 0.40	5.10 \pm 0.30	48.0 \pm 0.40	5.20 \pm 0.40
K	149 \pm 9.30	140 \pm 2.00	143 \pm 5.40	144 \pm 4.10

(mg/100 g), $n = 3$; AV: average; SD: standard deviation

絹ごしと木綿の灰化手順による再現性を検討した結果, 各ミネラル共に灰化ごとの平均値又は標準偏差に大きな差はなかった。また, 3回の平均標準偏差は灰化ごとの標準偏差内にあり再現性も確認できた。

4.3 絹ごしと木綿のミネラル含有量について

市販絹ごしと木綿の水分量と灰分量を Table 5 に示した。水分と灰分は木綿に比べ絹ごしの方が多かった。水分量が絹ごしで多いのは, 絹ごしは濃い豆乳を用いるのに対し, 木綿は薄い豆乳を用い余分の水分を排出させるという

製造工程による違いによるもので, 5訂食品成分表⁹⁾とほとんど差はなかった。

絹ごしと木綿のミネラル含有量を 5訂食品成分表と比較した結果を Table 6 に示した。豆腐は高齢者でも摂取しやすい食品であり Ca 補給源とされているが, 近年凝固剤の関係から Ca が成分表より低いという報告がある¹⁰⁾。そこで, 市販豆腐のミネラル含有量を 5訂食品成分表と比較した。絹ごし豆腐の Zn 含有量は 0.63 ± 0.12 mg で成分表の 1.3 倍で, Fe 含有量は 1.07 ± 0.19 mg で 1.3 倍であった。同様に Cu は 0.20 ± 0.07 mg で 1.4 倍, Mn は

Table 5 Amount of water and ash contents of Kinugoshi and Momen-tofu

	Kinugoshi-tofu		Momen-tofu	
	Water, %	Ash (mg/100 g)	Water, %	Ash (mg/100 g)
Commercial 1	85.4	0.9	82.1	0.8
Commercial 2	84.7	0.9	85.2	0.8
Commercial 3	89.4	0.7	85.2	0.8
Commercial 4	88.2	0.8	85.1	0.7
Commercial 5	88.8	0.8	85.2	0.8

Table 6 Mineral concentration of Kinugoshi and Momen-tofu

		Zn	Fe	Cu	Mn
Kinugoshi I	Stf ^{a)}	0.5	0.80	0.15	0.31
	sample1	0.67 ± 0.03	0.92 ± 0.04	0.20 ± 0.01	0.38 ± 0.01
	sample2	0.67 ± 0.03	1.32 ± 0.23	0.23 ± 0.01	0.44 ± 0.01
	sample3	0.85 ± 0.05	1.37 ± 0.05	0.31 ± 0.03	0.41 ± 0.11
	sample4	0.53 ± 0.00	1.02 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.68 ± 0.03
	sample5	0.62 ± 0.10	1.05 ± 0.35	0.19 ± 0.01	0.36 ± 0.07
	sample6	0.46 ± 0.03	0.93 ± 0.05	0.07 ± 0.01	0.40 ± 0.01
	sample7	0.61 ± 0.05	0.91 ± 0.16	0.20 ± 0.07	0.33 ± 0.01
Momen	Stf ^{a)}	0.6	0.9	0.15	0.38
	sample8	0.79 ± 0.00	1.00 ± 0.00	0.19 ± 0.01	0.49 ± 0.02
	sample9	0.75 ± 0.06	1.27 ± 0.07	0.21 ± 0.01	0.55 ± 0.04
	sample10	0.51 ± 0.06	0.89 ± 0.28	0.19 ± 0.02	0.27 ± 0.06
	sample11	0.53 ± 0.00	1.02 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.68 ± 0.03
	sample12	0.81 ± 0.04	1.33 ± 0.20	0.20 ± 0.01	0.50 ± 0.03
	sample13	0.80 ± 0.04	1.54 ± 0.06	0.16 ± 0.01	0.59 ± 0.05
	sample14	0.89 ± 0.04	1.41 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.64 ± 0.03
		Na	K	Ca	Mg
Kinugoshi I	Stf ^{a)}	7	150	43	44
	sample1	21.4 ± 0.7	234 ± 4	26.6 ± 0.9	66.6 ± 1.34
	sample2	24.4 ± 0.8	237 ± 3	24.5 ± 1.8	75.8 ± 1.40
	sample3	30.0 ± 0.7	290 ± 20	26.6 ± 0.3	78.5 ± 0.70
	sample4	15.5 ± 1.00	206 ± 15	65.3 ± 7.9	44.4 ± 2.30
	sample5	5.00 ± 0.27	193 ± 3	33.1 ± 2.00	56.2 ± 1.39
	sample6	5.00 ± 0.93	210 ± 11	23.8 ± 2.85	65.4 ± 4.11
	sample7	25.9 ± 1.13	202 ± 9	30.0 ± 6.27	49.3 ± 2.11
Momen	Stf ^{a)}	13	140	120	31
	sample8	10.7 ± 0.5	144 ± 2	82.5 ± 1.7	37.2 ± 0.6
	sample9	14.4 ± 1.5	157 ± 3	69.4 ± 1.3	44.4 ± 1.4
	sample10	3.1 ± 0.2	150 ± 17	46.6 ± 7.1	23.1 ± 3.1
	sample11	5.6 ± 0.4	149 ± 9.3	83.6 ± 14.6	42.7 ± 3.4
	sample12	4.70 ± 0.43	149 ± 9	137 ± 21	36.8 ± 1.48
	sample13	4.90 ± 0.05	159 ± 4	45.6 ± 5.86	57.3 ± 1.01
	sample14	18.8 ± 0.35	234 ± 5	102 ± 34.0	70 ± 2.31

(mg/100 g), n = 5; a) Standard table of food composition⁹⁾

0.43 ± 0.12 mg で 1.4 倍, Na は 18.2 ± 10.0 mg で 2.6 倍, 更に K 含有量は 225 ± 33 mg で 1.5 倍となり, Mg は 62.3 ± 12.9 mg で 1.4 倍といずれも高かった. しかし, Ca 含有量は 32.8 ± 14.7 mg で, 0.8 倍となり唯一 5 訂食品成分表より低かった.

絹ごしで Na 含有量が 5 訂食品成分表より顕著に高い理由として, 製品により食塩添加の影響が認められること¹¹⁾

や製造工程での加熱温度等で豆乳中への抽出量が異なる¹²⁾ ことなどが考えられる.

木綿のミネラル含有量を 5 訂食品成分表と比較すると, Zn 含有量は 0.73 ± 0.15 mg で成分表の 1.2 倍となった. また, Fe 含有量は 1.21 ± 0.24 mg で 1.3 倍, Cu は 0.20 ± 0.02 mg で 1.3 倍, Mn は 0.53 ± 0.14 mg で 1.4 倍, K は 225 ± 33 mg で 1.2 倍となり更に Mg 含有量は 62.3 ± 12.9

mg で 1.4 倍と高かった。しかし、絹ごしで高かった Na は 8.89 ± 5.91 mg で成分表の 0.7 倍, Ca 含有量は 81.0 ± 32.0 mg で 0.7 倍となり絹ごし同様低かった。

絹ごしと木綿ともに多くのミネラル含有量が 5 訂食品成分表より高かったが, Ca 含有量はかなり低く報告と一致した¹⁰⁾。この原因として, 従来凝固剤は Ca 塩が多かったが, 最近では消費者の天然物志向と味の良さから「にがり」や Mg 塩の利用が多くなっている。今回用いた試料も絹ごしのサンプル 4, 5 更に木綿のサンプル 8~12 は Mg 塩と Ca 塩の混合, その他は Mg 塩単独の表示があった。このことから Ca 及び Mg 含有量は, にがりの成分が大きな影響を与えていることが分かる。

また, 製品間の標準偏差が大きかった Ca と Mg は凝固剤として, また, 絹ごしの Na も食塩の添加の影響¹¹⁾が, K は水さらしでの流出が考えられる。

また, 絹ごしサンプル 1~3 と木綿サンプル 8~10 は, 同一メーカーで購入日の異なる豆腐について測定したが, 同一製品でも購入日が異なるとミネラル含有量に違いがみられ, 中でも Na が顕著であった。これは製造工程は同じと考えられるため, この違いは原料と製造工程中の操作によるものと推察される。

更に絹ごしと木綿のミネラル含有量を相互に比較すると Na と K 及び Mg 含有量は絹ごしで高く, Ca と Zn 及び Fe 含有量は木綿で高かった。これは豆腐の製造工程による違いにより, 木綿の場合, 豆乳濃度は薄いのが余分の水分を「ゆ」として除去するが, 絹ごしは濃い豆乳を使用し「ゆ」の除去は行わない。K は「ゆ」中に多く流出するため¹²⁾¹³⁾, この工程が行われない絹ごしで高く成分表の傾向と一致している。また, Mg は絹ごしで Mg 塩のみの製品が 5 製品あったが, 木綿では単独の製品はなかったことが原因と考えられる。

5 結 言

市販豆腐のミネラルを原子吸光法と蛍光光度法で分析す

る際の灰化後の測定溶液の液性による干渉を検討した結果, HNO₃ 性溶液の方が定量値への影響が小さいことが分かった。その HNO₃ 濃度は 0.01~1 mol/l まで変化してもなんら変化を与えなかった。その結果, 灰化後の HNO₃ 濃度を 0.1 mol/l とした。また, 実試料では他元素への干渉もほとんど生じず再現性も良かった。この方法により市販豆腐中のミネラル含有量を測定した結果, ほとんどのミネラルが 5 訂食品成分表より高かったが, Ca のみ低かった。今後この測定方法を用いて, 食品中のミネラル含有量と成分表との比較を考えている。

文 献

- 1) W. M. Dunlap, G. W. James, D. M. Hume: *Ann. Int. Med.*, **80**, 470 (1974).
- 2) R. G. Kay, G. Tanman-Jones, J. Pybus, R. Whiting, H. Black: *Ann. Surg.*, **183**, 331 (1976).
- 3) BL. O'Dell, P. M. Newberne, J. E. Savage: *J. Nutr.*, **65**, 503 (1958).
- 4) R. Kupka, W. Fawzi: *Lead Review article*, **60**, 69 (2002).
- 5) M. S. Seeling, H. A. Heggveit: *Am. J. Clin. Nutr.*, **27**, 59 (1974).
- 6) 健康・栄養情報研究会: 国民栄養の現状 平成 14 年厚生労働省国民栄養調査結果, p. 28 (2004).
- 7) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解”, p. 15 (2000), (金原出版).
- 8) 日本食品科学工学会新・食品分析法編集委員会: “新・食品分析法”, p. 119 (1996), (光琳).
- 9) 科学技術庁資源調査会編: 五訂食品成分 table, p. 52 (2001), (女子栄養大学出版部).
- 10) 奥 恒行, Jang Eun Bong, 中村 禎子, 依田まゆみ, 有川美香, 武藤慶子: *栄養学雑誌*, **60**, 4 (2002).
- 11) 平 春枝, 木嶋弘倫, 阿部範雄: 第 47 回日本食品科学工学会公演集, p. 78 (2000).
- 12) 田中智子, 遠 牧子, 茶山健二, 辻 治雄: *調理科学会誌*, **35**, 48 (2002).
- 13) 平 春江, 木嶋弘倫, 阿部範男: *FF1 ジャーナル*, **188**, 49 (2000).