

## 豆腐用凝固剤についての一考察

江崎 好美<sup>1</sup>・村井 勇一<sup>1</sup>

中西 和道<sup>1</sup>・藤本 喬<sup>1</sup>

### Studies on Coagulant of Tofu

Yoshimi ESAKI, Yuichi MURAI,  
Kazumichi NAKANISHI and Takashi FUJIMOTO

豆腐用凝固剤として現在主に使われている硫酸カルシウム、塩化マグネシウム、グルコノ $\delta$ ラク トンの測定法として、過塩素酸抽出液を利用した効率的な検査法を検討した。グルコノ $\delta$ ラク トンは、酵素法を活用することで、特別な機器を必要とせず、且つ、短時間で測定できた。カルシウム 及びマグネシウム塩は、過塩素酸抽出液を湿式分解することで、分解時間が著しく短縮された。ま た、その測定値は、試料を直接湿式分解した場合と比較すると若干低くはあったが、相関係数はカ ルシウムで0.94、マグネシウムで0.99と良好な結果を示した。以上この方法は、同一の前処理で 三種類の凝固剤を迅速に測定できる実用的検査法であることがわかった。

そこで、この方法を用いて、実験室内で試作した豆腐並びに市販豆腐110件について凝固剤検査 を行った。その結果、豆腐中にもともと存在する原料由来のカルシウム量を0.05%以下、同様にマ グネシウム量を0.03%以下と推定した。この推定値をもとに、市販豆腐110件に使用された凝固剤 を推測すると、マグネシウム塩の単独使用は全体の1割しかなく、ほとんどの製品はカルシウム塩 を使用していた。

**Key Words** : 豆腐 tofu, 凝固剤 coagulant, カルシウム calcium, マグネシウム magunecium, グルコノ $\delta$ ラク トン glucono- $\delta$ -lactone, 過塩素酸 perchloric acid, 原子吸光度法 atomic absorption spectrophotometry

### I はじめに

ヘルシーブームといわれ、健康を考えて食事をする人 が増えている現在、豆腐は、ヘルシーフードの一つとし て注目されている。

豆腐の製造には凝固剤が必要不可欠であるが、現在、 その表示方法は、用途名のみで、物質名表示の義務はな い。しかし、豆腐に対する味へのこだわりや本物志向が 高まるにつれ、自主的に物質名を表示したり、“にがり” 表示を強調するような製品が、見受けられるようになった。

現在主に使用されている凝固剤には、にがりの主成分 である塩化マグネシウムの他に、硫酸カルシウムやグル コノ $\delta$ ラク トンが知られている。食品中の食品添加物分 析法（以下、公定法と呼ぶ）では、カルシウム塩<sup>1)</sup>やマ グネシウム塩<sup>2)</sup>は、試料を直接湿式分解し原子吸光度

法により定量しており、グルコノ $\delta$ ラク トン<sup>3)</sup>は、試料 を過塩素酸抽出し酵素法で定量している。

カルシウム及びマグネシウム塩の公定法は、試料採取 量が2gと少なく、試料内のばらつきが大きく影響する。 仮に、試料採取量を増やしたとしても、分解時間が長く なり、迅速な検査法とはいえない。

そこで、豆腐用凝固剤の効率的な検査法として、グル コノ $\delta$ ラク トンで用いる過塩素酸抽出液をカルシウム塩 及びマグネシウム塩の分析にとりいれた抽出液分解法を 検討した。

さらに、実験室内で試作した豆腐並びに市販されてい る豆腐について過塩素酸抽出液を利用した凝固剤検査を 行い、豆腐中にもともと存在する原料由来のカルシウム、 マグネシウム量を推定し、それをもとに凝固剤の使用状 況を推測した。その結果、若干の知見を得たので、分析 法の検討と併せて以下報告する。

1 福岡市衛生試験所 理化学課

## II 実験方法

### 1 試料

平成6年4月～7年7月までに当試験所に検査依頼のあった福岡市内に流通した豆腐 計110件を用いた。

### 2 試薬

- ・硝酸：和光純薬工業(株) 有害金属測定用
- ・塩酸：和光純薬工業(株) 有害金属測定用
- ・過塩素酸(60%)：和光純薬工業(株) 精密分析用
- ・ランタン溶液：和光純薬工業(株) 原子吸光分析用  
塩化ランタン溶液 (La:  $10 \pm 0.3\%$ )
- ・カルシウム標準液：林純薬工業(株) 原子吸光分析用  
( $\text{CaCl}_2$  in 1N HCl)
- ・マグネシウム標準液：片山化学工業(株) 原子吸光分析用  
( $\text{MgCl}_2$  in 1N HCl)
- ・グルコノ $\delta$ ラクトン用酵素試薬：ベーリンガー・マンハイム山之内(株) NO.428191 Fキット  
(D-グルコン酸/D-グルコノ $\delta$ ラクトン)
- ・その他の試薬は、全て特級を用いた。

### 3 機器及び測定条件

- ・原子吸光光度計：Japan Jarrell Ash AA 781  
Air:  $12 \text{ l/min}$ ,  $1.0 \text{ kg/cm}^2$   
 $\text{C}_2\text{H}_2$ :  $2 \text{ l/min}$ ,  $0.5 \text{ kg/cm}^2$
- ・高速ホモジナイザー：スイス・キネマチカ社 ポルトロン
- ・遠心分離機：KUBOTA KR/702
- ・分光光度計：島津製作所(株) UV-240

### 4 試験溶液の調製及び測定方法

#### 1) カルシウム塩及びマグネシウム塩

##### (1) 直接分解法

試料10gを硝酸と過塩素酸を用いて湿式分解し、1N

塩酸溶液で50mlに定容した。その一部を採取し、1N塩酸溶液で適宜希釈し、検液がランタン濃度0.1%になるようランタン溶液を加え1N塩酸溶液で調整し、原子吸光光度計によりカルシウム、マグネシウム濃度を測定した。

##### (2) 抽出液分解法

水を加えてホモジナイズした試料10gに、1M過塩素酸10mlを加え、水で50mlにした後、30分間放置した。その後、遠心分離(3000rpm, 10min.)し、上清液を綿栓ろ過した。上記操作を再度繰り返し、ろ液及び洗液をあわせて100mlに定容し、試料液とした。その試料液10mlを硝酸-過塩素酸分解し、1N塩酸溶液で50mlに定容した。以降の操作は、直接分解法に従った。

#### 2) グルコノ $\delta$ ラクトン

実験方法4-1)-(2)で調製した試料液25mlを採取し、2N水酸化カリウム溶液でpH10~11に調整した後、冷蔵庫に20分間放置した。これをろ過し、1N塩酸でpH7.5~8.0に調整した後、正確に50mlとした。この溶液を用い、市販されている酵素キットの添付説明書<sup>4)</sup>に従って、グルコノ $\delta$ ラクトンの濃度を測定した。

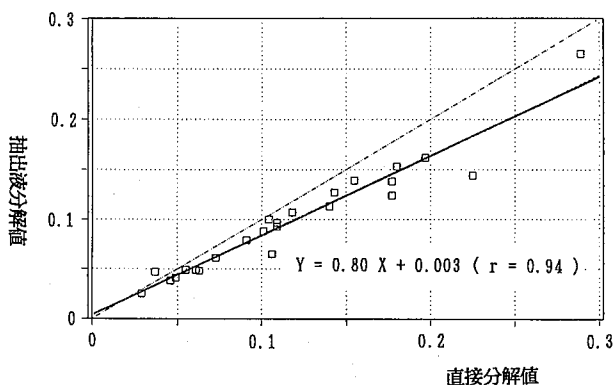
## 5. 豆腐の試作実験

乾燥した中国産大豆300gに、大豆の9倍量の水を加え、豆乳を作った。その豆乳を70~80℃に保ち、グルコノ $\delta$ ラクトン5gを加え、凝固物を穴開き型箱に移して圧搾成形した。豆腐中のカルシウム、マグネシウム量の測定は、実験方法4-1)-(2)の抽出液分解法に従った。

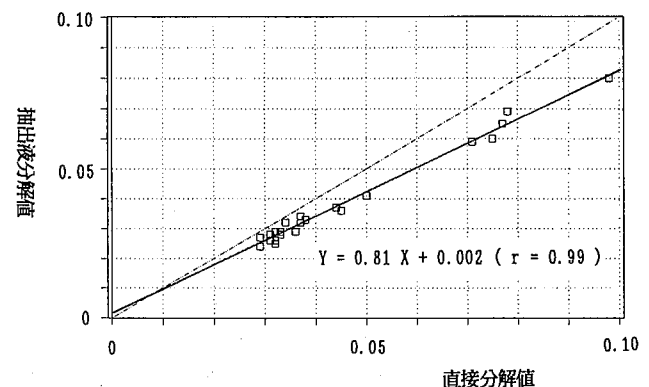
## III 結果

### 1 直接分解法と抽出液分解法の比較

試料中24件を任意に選択し、カルシウム及びマグネシウムについて、直接分解法と抽出液分解法の比較を行い、その結果を、図I及び図IIに示した。



図I カルシウムにおける抽出液分解法と直接分解法の比較 (単位: %)



図II マグネシウムにおける抽出液分解法と直接分解法の比較 (単位: %)

カルシウム、マグネシウムともに、抽出液分解値が、直接分解値の八割程度と若干低い値を示した。相関係数は、カルシウムで0.94、マグネシウムで0.99と、高い相関を示した。

## 2 豆腐中に存在する原料由来のカルシウム量及びマグネシウム量について

### 1) 豆腐の試作実験

豆腐中にもともと存在する原料由来のカルシウム及びマグネシウム量を把握するために、グルコノ $\delta$ ラクトンのみで固めた豆腐を試作し、抽出液分解法により、カルシウム、マグネシウム濃度を測定した。その結果、試作直後の豆腐中のカルシウム濃度は0.03%、マグネシウム濃度は0.023%であった。

### 2) 市販されている豆腐の凝固剤検査

試料110件を対象に、過塩素酸抽出液を利用したカルシウム塩、マグネシウム塩及びグルコノ $\delta$ ラクトンの検査を行った。その際、グルコノ $\delta$ ラクトンの検出下限は、0.05 g/kgとした。

図Ⅲに、グルコノ $\delta$ ラクトンを検出した豆腐と検出しなかった豆腐のマグネシウム濃度とカルシウム濃度の関係を示した。豆腐から検出されたカルシウムの濃度範囲は、0.02~0.38%であり、マグネシウムでは0.022~0.08%であった。

マグネシウム濃度0.05%以下の試料は、幅広い濃度範囲でカルシウムを検出した。これに対し、マグネシウムを0.05%以上検出した試料の全てから、グルコノ $\delta$

ラクトンは検出されず、カルシウム濃度も0.05%以下であった。

また、プロットが集中しているカルシウムの濃度範囲は、0.05~0.2%であった。0.2%以上のカルシウムを検出したものは9件で、それらのマグネシウム濃度の平均は、0.03%であった。

## IV 考 察

### 1 直接分解法と抽出液分解法の比較

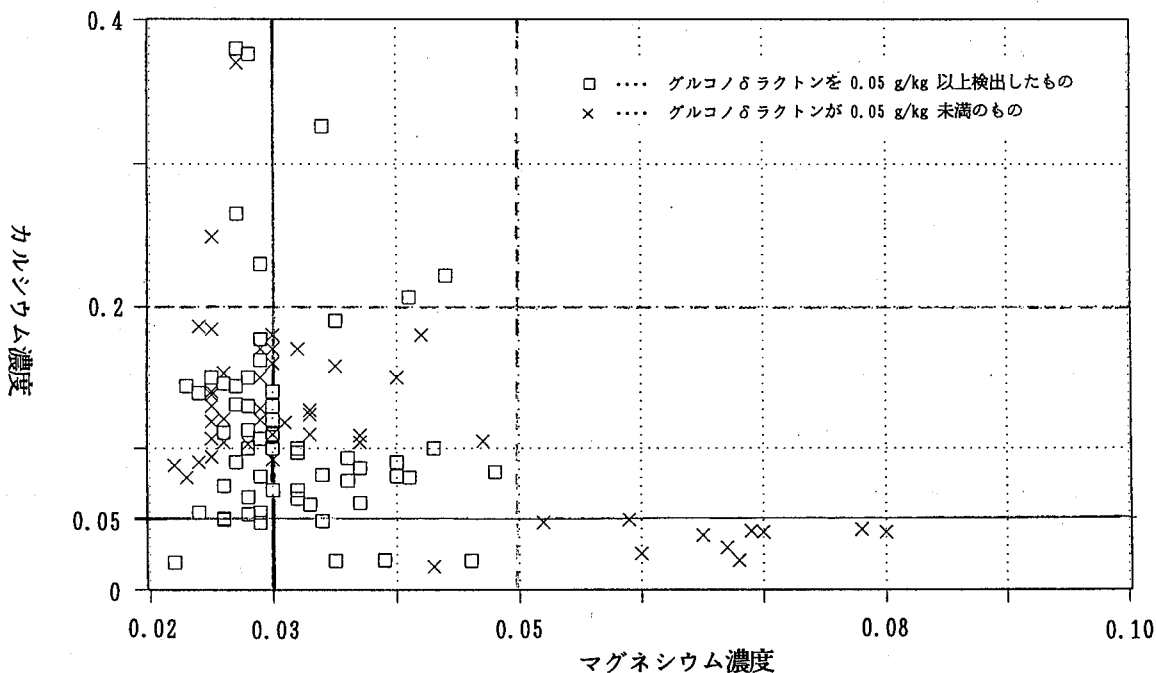
抽出液分解法で求めたカルシウム及びマグネシウムの測定値は、直接分解値との間に八割という一定した関係が成り立っており、定量に支障はないと思われた。また、抽出液分解法は、直接分解法と違い、分解に要する時間が短く簡便な上、試料内でのばらつきを考慮した試料採取量の増加にも容易に対応できるという利点がある。さらに、三種類の凝固剤を同一の前処理で迅速に測定できるので、効率的である。

以上のことから、抽出液分解法は、豆腐用凝固剤としてのカルシウム、マグネシウム塩を測定するのに効率的な検査法であると思われる。

### 2 豆腐中に存在する原料由来のカルシウム量及びマグネシウム量について

#### 1) 豆腐の試作実験

グルコノ $\delta$ ラクトンのみで固めた豆腐を試作し、豆腐中にもともと存在するカルシウム、マグネシウム量を測



図Ⅲ 豆腐中のカルシウムとマグネシウムの濃度比較 (単位: %)

定した。この値は、原料大豆の種類や豆乳の濃度、豆腐の作り方等によって容易に変化すると思われる、この試作実験で得た値だけをもって、原料由来のカルシウム、マグネシウム量を判断するのはあまりにも危険すぎる。そこでさらに、ばらつきを考慮した原料由来のカルシウム、マグネシウム量を把握するため、市販されている豆腐の検査を行った。

## 2) 市販されている豆腐の凝固剤検査

### (1) 原料由来のカルシウム量について

グルコノ $\delta$ ラク톤は他の凝固剤と併用して使用されることが多い<sup>5)</sup>ので、グルコノ $\delta$ ラク톤を検出しないものは、カルシウム塩またはマグネシウム塩の単独使用の可能性が大きい。

また図Ⅲから、マグネシウム濃度0.05%を境に、カルシウムの濃度範囲に大きな違いがあることから、マグネシウム濃度0.05%以上の試料は、カルシウム塩を使用しなかったものと思われた。

以上のことから、豆腐中に存在する原料由来のカルシウム濃度は0.05%以下であり、マグネシウムが0.05%以上の製品は、マグネシウム塩のみで固めた“にがり豆腐”であると考えられる。

### (2) 原料由来のマグネシウム量について

カルシウムを0.2%以上検出した試料では、他の凝固剤を併用しなくても充分凝固するだけのカルシウム塩を使用していると思われる、マグネシウム塩使用の可能性は極めて低い。そこで、この範囲に存在する試料の平均マグネシウム濃度0.03%は、豆腐中にもともと含まれているマグネシウム量に極めて近似していると思われる。

以上、豆腐の試作実験並びに市販されている豆腐の凝固剤検査結果から、豆腐中にもともと存在するカルシウム量は0.05%以下、マグネシウム量は0.03%以下であると推定した。

科学技術庁資源調査会編の成分表<sup>6)</sup>によれば、凝固剤に塩化マグネシウムを使用しなかった場合のマグネシウム濃度は、 $0.03 \pm 0.002\%$ と記されている。また、にがりを使用した場合のカルシウム濃度は0.042%で、硫酸カルシウムを使用した場合のマグネシウム濃度は0.025%と記されているもの<sup>5)</sup>もあった。これらのことから考えても、この推定は妥当であると思われる。

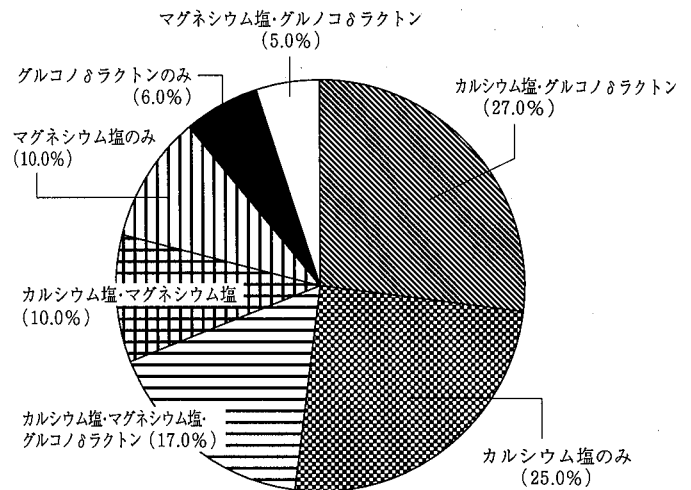
## 3 豆腐用凝固剤の使用状況の推測

前述の推定値をもとに豆腐用凝固剤の使用状況を推測し、図Ⅳにグラフ化した。

図Ⅳを凝固剤別にみていくと、マグネシウム塩の場合、他の凝固剤との組み合わせが多く、一般に美味しいと言われているマグネシウム塩の単独使用の製品は全体の1割しかなかった。マグネシウム塩を使用した製品のなか

で一番多かったのは、カルシウム塩、マグネシウム塩、グルコノ $\delta$ ラク톤の三種併用型であった。

グルコノ $\delta$ ラク톤を使用した製品では、単独使用や、マグネシウム塩との併用使用はまれであった。



図Ⅳ 豆腐用凝固剤の使用状況の推測

カルシウム塩を使用していた製品は全体の8割で、なかでもカルシウム塩単独使用やグルコノ $\delta$ ラク톤との併用使用が目についた。

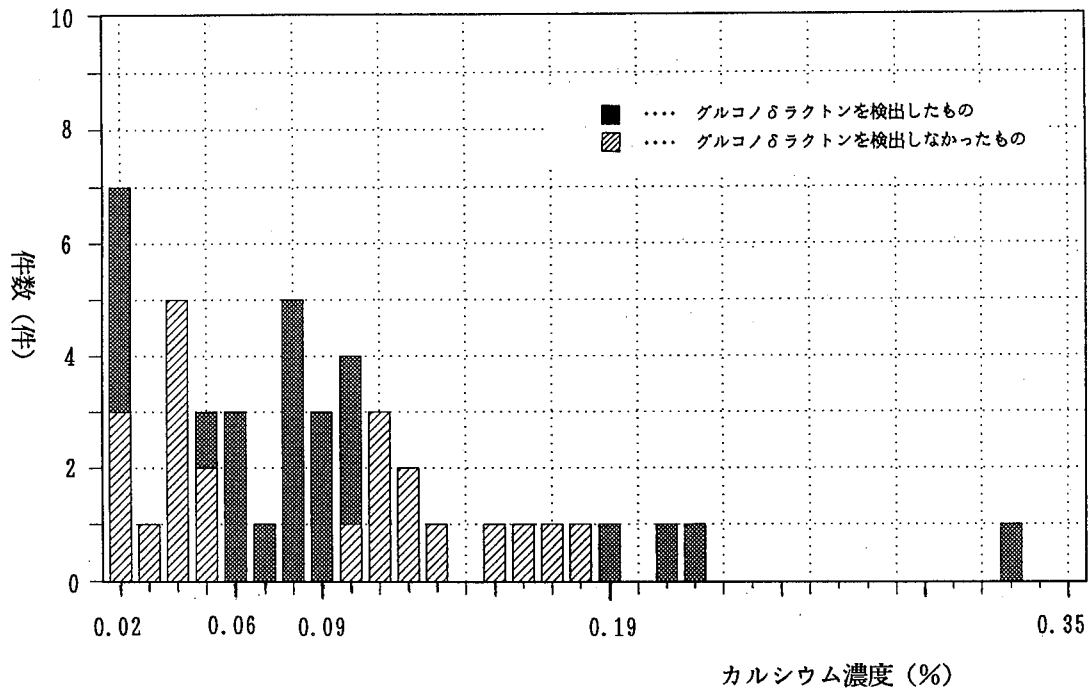
図Ⅴは、マグネシウム濃度0.03%を超える試料でのカルシウム濃度のヒストグラムであるが、これはマグネシウム塩を使用していると思われる製品のカルシウム量を示している。図Ⅴからわかるように、カルシウムが0.06~0.09%の製品は三種併用型で、それ以上カルシウムを検出した製品は、カルシウム塩、マグネシウム塩の二種併用型であり、凝固剤の組み合わせの違いによってカルシウム濃度に特徴があった。ただ、0.19%以上でも三種併用型が4件みられるが、これらは、マグネシウム及びグルコノ $\delta$ ラク톤の検出濃度を考慮してみても、必要量以上のカルシウム塩を加えたものと考えられる。

このように、凝固剤の種類によって、特徴のある使い方をしていることがわかった。これは、豆腐の歩留まりのよさや、凝固技術の簡便さを考慮して、それぞれの凝固剤の性質にあった使い方をしているものと思われる。

上記で行った凝固剤の使用状況の推測を、表示と照らし合わせてみると、マグネシウム塩のみの使用を記載した試料の一部で、カルシウム塩やグルコノ $\delta$ ラク톤を使用していると思われるものが4件存在した。

## V ま と め

過塩素酸抽出液を用いた豆腐用凝固剤の分析法を検討



図V マグネシウム濃度0.03%を超える豆腐でのカルシウムのヒストグラム

し、その方法を用いて、豆腐中にもともと存在するカルシウム量を0.05%以下、同様にマグネシウム濃度を0.03%以下と推定した。さらに、それをもとに、凝固剤の使用状況を推測した結果、にがり豆腐についての定義や、適量と思われる凝固剤の使用量について、製造業者によって考えがまちまちであると思われた。

そこで、今後さらに、今回行った推定の確定を含め、保健所の食品衛生監視員や製造業者の協力を得て、実態調査を行っていきたいと考えている。また、この抽出液分解法を利用し、より多くのデータを提供することで、適切な行政指導に役立つよう努めていきたい。

## 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の食品添加物分析法 419 - 423, 1989
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の食品添加物分析法 458 - 460, 1989
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の食品添加物分析法 246 - 250, 1989
- 4) ベーリンガー・マンハイム山之内(株)：Fキット説明書 NO.428191
- 5) 八藤真：食の科学 174, 66 - 78, 1992
- 6) 科学技術庁資源調査会編：日本食品無機質成分表四訂日本食品標準成分表のフォローアップに関する調査報告Ⅲ 1991