

豆類中のビタミンE含有量におよぼす加熱の影響

西村 亜希子・成田 美代^{*}・水谷 令子

Effect by cooking on Vitamin E in Legume Seeds.

Akiko NISHIMURA, Miyo NARITA and Reiko MIZUTANI

要 約

ビタミンEは食品中に広く分布しているが、調理中に酸化をうけて含有量に変化が起こることが知られている。これらの変化に関する報告の大部分は食用油中のビタミンEについてであり、その他の食品中のビタミンEの変化についての報告は少ない。特に豆類は組織が堅いため加熱時間が長いので、ビタミンE量の変化は大きいと考えられる。大豆、黒大豆、小豆中のビタミンE含有量が加熱によってどのように変化するかを高速液体クロマトグラフィー法によって定量したところ、大豆では生の49%、黒大豆では15%、小豆は27%まで減少した。また大豆に食塩や重曹を添加して加熱した場合、あるいは黒大豆に鉄ミョウバンを添加した場合は、いずれも無添加にくらべて高い残存率を示し、これらの添加はビタミンE含有量の減少を抑制した。

1. 緒 言

ビタミンEは1920年にねずみの抗不妊因子として発見され、1936年に最有効物質の化学構造が決定され、 α -トコフェロール（以下トコフェロールはTocと略）と命名された。¹⁾ 現在は α -Tocのほか β -Toc、 γ -Toc、 δ -Tocの4つの同族体が有効物質として知られている。

近年、ビタミンEが従来の生理作用だけでなく、新たにビタミンEの抗酸化作用による細胞老化や虚血性心疾患の予防、²⁾ 免疫力増強³⁾といった薬用作用を有することが明らかになっている。しかし我が国では欧米に比べ研究がおくれ、ようやく1989年になって『第4次改定日本人の栄養所要量』⁴⁾の策定にあたって、ビタミンE目標摂取量が一日に男子8mg、女子7mgと初めて具体的な数値が示されたにすぎない。また現在ビタミンEは食品成分表への数値記載の方向で検討されているが、調理中に酸化をうけ、含有量に変動が大きいため困難な問題も多い。そこで調理過程における変化について明らかにすることは、実際の日本人のビタミンE摂取量

※三重大教育

について考える上で有効だと考えた。食品中のビタミンE含有量の調理による変化に関する報告の大部分は食用油に関するもので、⁵⁾⁶⁾⁷⁾その他の食品については、1989年の平原らのさつまいもに関する報告⁸⁾がみられる程度である。

豆類はビタミンEを多く含んでいるが、組織が堅いために加熱時間が長いので、その間の含有量の変化も大きいと考えられる。著者らは、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法により、豆類中のビタミンE含有量を定量するとともに、豆類中のビタミンE含有量におよぼす加熱の影響を調べた。

2. 実験材料および試料の調製

(1) 実験材料

試料は大豆、小豆、黒大豆、金時豆、白いんげん豆、うずら豆、とら豆および枝豆である。枝豆以外は津市内のスーパーで1990年12月から1991年1月にかけて購入した北海道産のもので、傷、シワ、亀裂、斑点等のあるもの、実入りの悪いものをとりのぞき使用した。枝豆は津市内のスーパーで1990年7月に購入(産地不明)したものをさやより取り出し、粒のそろった実入りの良いものを選び、ただちに-30℃冷凍庫内に凍結保存したものを測定時に解凍(室温)して用いた。キムワイプで豆の表面の水分をふき取ったのち秤量し、試料とした。

調理操作には蒸留水を使用し、塩化ナトリウム、硫酸第2鉄アンモニウム・12水塩(鉄ミョウバン)は特級試薬、炭酸水素ナトリウム(重曹)は1級試薬を使用した。高速液体クロマトグラフィー分析にはすべて精密分析用または高速液体クロマトグラフ用試薬を使用した。酢酸緩衝液調製には1級試薬を使用した。その他は特級試薬か精密分析用または高速液体クロマトグラフ用試薬を使用した。

(2) 試料の調製

加熱を行うときは、豆6gを精秤し、300ml容ビーカーに入れ、200mlの溶液を加えて冷蔵庫内(5℃)で20時間浸漬させ、浸漬液ごと(条件によっては蒸留水にかえ)加熱した。加熱は沸騰浴中で行い、液温の実測値は 91 ± 1 ℃であった。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分析に用いた試料の調製法⁹⁾¹⁰⁾は及川の方法に準じた。乾燥豆(6g)あるいは前述の方法で浸漬した豆を乳鉢で摩砕したのち、クロロホルム/メタノール(1:1)混液100mlを加え、5℃で24時間静置抽出した。これを濾紙を用いて濾過後、その濾液を減圧下で濃縮乾涸した。これを一定量のn-ヘキサン(BHT 5ppm含)に溶解後、遠心分離(2000r.p.m. 5分間)し、その上清部をHPLCに10 μ l注入した。

3. 実験装置と定量方法

ビタミンEの定量に用いたHPLC装置と測定条件を次に示した。¹¹⁾

測定装置：日本分光(株)製 TRIROTAR-II

カラム：日本分光(株)製 Finepak SIL (ϕ 4.6mm×250mm)

カラム温度：34℃

検出波長：295nm

移動相：n-ヘキサン/1,4-ジオキサン/2-プロパノール (98.5:0.5:1) 混合液

流速：1.0ml/min

標準物質：エーザイ(株)製，生化学・分析用試薬ビタミンE同族体

各Toc濃度が0.1mg/mlになるようにn-ヘキサン (BHT 5 ppm含) に溶解し，窒素ガス置換後，-30℃で保存し，2週間を限度に作り替えた。

Tocの同定はカラムからの流出時間 (保持時間) により行い，定量は既知濃度の標準物質のピーク高から検量線を作成して，それぞれの検体の値を読み取った。

ビタミンEの換算は，脂溶性ビタミン総合委員会の方法を用いた。すなわち α -Tocを1， β -Tocは α -Tocの1/4， γ -Tocは同1/20， δ -Toc同1/1000として，その合計をビタミンE量として示した。

4. 結果及び考察

(1) 各種豆類中のToc含有量

大豆，黒大豆，小豆，枝豆，金時豆，白いんげん豆，うずら豆，及びとら豆の計7種類の豆中のToc含有量を定量した結果は，表1の通りである。

表1 豆類のトコフェロールおよびビタミンE含有量

(mg/100g)

種類	α -Toc	β -Toc	γ -Toc	δ -Toc	総Toc	ビタミンE
大豆	0.97±0.16	0.54±0.04	9.74±0.63	6.85±0.37	18.09±0.91	1.66±0.20
小豆	0.09±0.01	0.13±0.02	2.58±0.31	7.93±1.04	10.74±1.30	0.33±0.03
枝豆	0.36±0.07	0.21±0.05	5.14±0.37	3.36±0.26	9.07±0.27	0.68±0.08
黒大豆	1.47±0.16	0.80±0.15	10.32±0.42	6.70±0.92	19.15±1.87	2.25±0.22
金時豆	0.07±0.02	—	2.33±0.37	0.07±0.02	2.47±0.37	0.17±0.03
白いんげん豆	0.12±0.01	0.05±0.00	3.02±0.31	0.19±0.04	3.38±0.34	0.28±0.02
うずら豆	0.04±0.00	—	1.83±0.13	0.04±0.01	1.92±0.15	0.13±0.01
とら豆	0.04±0.00	0.12±0.00	1.99±0.13	0.09±0.01	2.26±0.16	0.18±0.00

—：検出されず
数値は平均値±標準偏差

この結果から、ビタミンE量は、豆の種類により大きな差があることがわかった。すなわち、脂質含有量の多い乾燥大豆類はビタミンEが多く、澱粉質性の豆である小豆やいんげん豆類はその含有量は少なかった。枝豆は試料採取量を乾燥豆と同じ6gとしたが、固形物100gあたりに換算すると大豆は1.90mg、枝豆は2.25mgとなり大豆は未熟な状態であってもビタミンE量は多いことがわかった。四訂食品成分表フォローアップに関する調査¹²⁾において大豆（黒大豆と青豆を含む）中ビタミンE量は1.8mg/100gと示されている。今回の結果で大豆と黒大豆の中間値はこのデータに近い値を示した。

(2) 大豆，黒大豆，小豆中のToc含有量におよぼす加熱の影響

大豆，黒大豆は浸漬後2時間，小豆は浸漬しないで1時間加熱した後，Toc量を定量し，その結果を表2，表3，表4に示した。

表2 大豆のトコフェロールおよびビタミンE含有量

	生	加熱後	加熱後の残存率
	mg/100g	mg/100g	%
α-Toc	0.97±0.16	0.48±0.08	49
β-Toc	0.54±0.04	0.29±0.05	54
γ-Toc	9.74±0.63	5.24±0.17	54
δ-Toc	6.85±0.37	3.90±0.09	57
総Toc	18.09±0.91	9.91±0.33	55
ビタミンE	1.66±0.02	0.81±0.09	49

数値は平均値±標準偏差，残存率は%で示した。

加熱は91±1℃で2時間行った。

表3 黒大豆のトコフェロールおよびビタミンE含有量

	生	加熱後	加熱後の残存率
	mg/100g	mg/100g	%
α-Toc	1.47±0.16	0.22±0.00	15
β-Toc	0.80±0.15	0.11±0.01	14
γ-Toc	10.32±0.42	1.58±0.02	15
δ-Toc	6.70±0.92	1.02±0.02	15
総Toc	19.15±1.87	2.92±0.00	15
ビタミンE	2.25±0.22	0.33±0.00	15

数値は平均値±標準偏差，残存率は%で示した。

加熱は91±1℃で2時間行った。

表4 小豆のトコフェロールおよびビタミンE含有量

	生 mg/100g	加熱後 mg/100g	加熱後の残存率 %
α -Toc	0.09±0.01	0.05±0.01	56
β -Toc	0.13±0.02	0.05±0.01	38
γ -Toc	2.58±0.31	0.63±0.03	24
δ -Toc	7.93±1.04	1.86±0.09	23
総Toc	10.74±1.30	2.58±0.13	24
ビタミンE	0.33±0.03	0.09±0.01	27

数値は平均値±標準偏差，残存率は%で示した。

加熱は91±1℃で1時間行った。

加熱することにより大豆，黒大豆，小豆はそれぞれ49%，15%，27%に減少した。また大豆で α -Tocは49%になったが， δ -Tocは57%で抗酸化作用の強い α -Tocの減少が最も大きかった。しかし小豆を加熱した場合のTocの残存率は α -Tocで56%， β -Toc38%， γ -Toc24%， δ -Toc23%で，大豆とは逆に α -Tocの減少が最も小さかった。黒大豆の加熱によるToc含有量の減少は，大豆に比べて著しく，Tocの種類による差もみられず，いずれのToc同族体でも14から15%にまで減少した。これらのことから，加熱によるTocの減少は，必ずしも抗酸化作用の強い，すなわち酸化されやすい α -Tocが大きくなるとはかぎらず，豆の品種によってその影響は異なると考えられる。

(3) 大豆中Tocの含有量におよぼす食塩・重曹の影響

大豆を煮るとき浸漬時に食塩を約1%加えておいて煮ると，大豆中たんぱく質であるグリシニンが塩類に溶けやすい性質をもつため柔らかく煮えるといわれる。¹³⁾そこで0.5%，1.0%の食塩水に大豆を20時間浸漬し，浸漬液ごと2時間加熱したのち豆中のToc量を定量した。つぎに組織を軟化させるために1.0%重曹水に浸漬後，加熱し，豆中のToc量を定量した。そのとき重曹水浸漬後は2つの条件を設定した。すなわち浸漬液ごと加熱の場合，流水に15分間さらして重曹を洗い流し，さらに蒸留水で洗浄したあと，蒸留水で加熱の場合の2条件である。加熱後の豆はHPLC試料として調製してToc量を定量した。結果は図1に示した。

大豆に食塩や重曹を添加して加熱した場合，無添加にくらべてビタミンEは高い残存率を示し，これらの添加はビタミンE含有量の減少を抑制した。しかし，アルカリはTocの酸化を促進するという文献¹⁾もあるので，今後検討する必要がある。

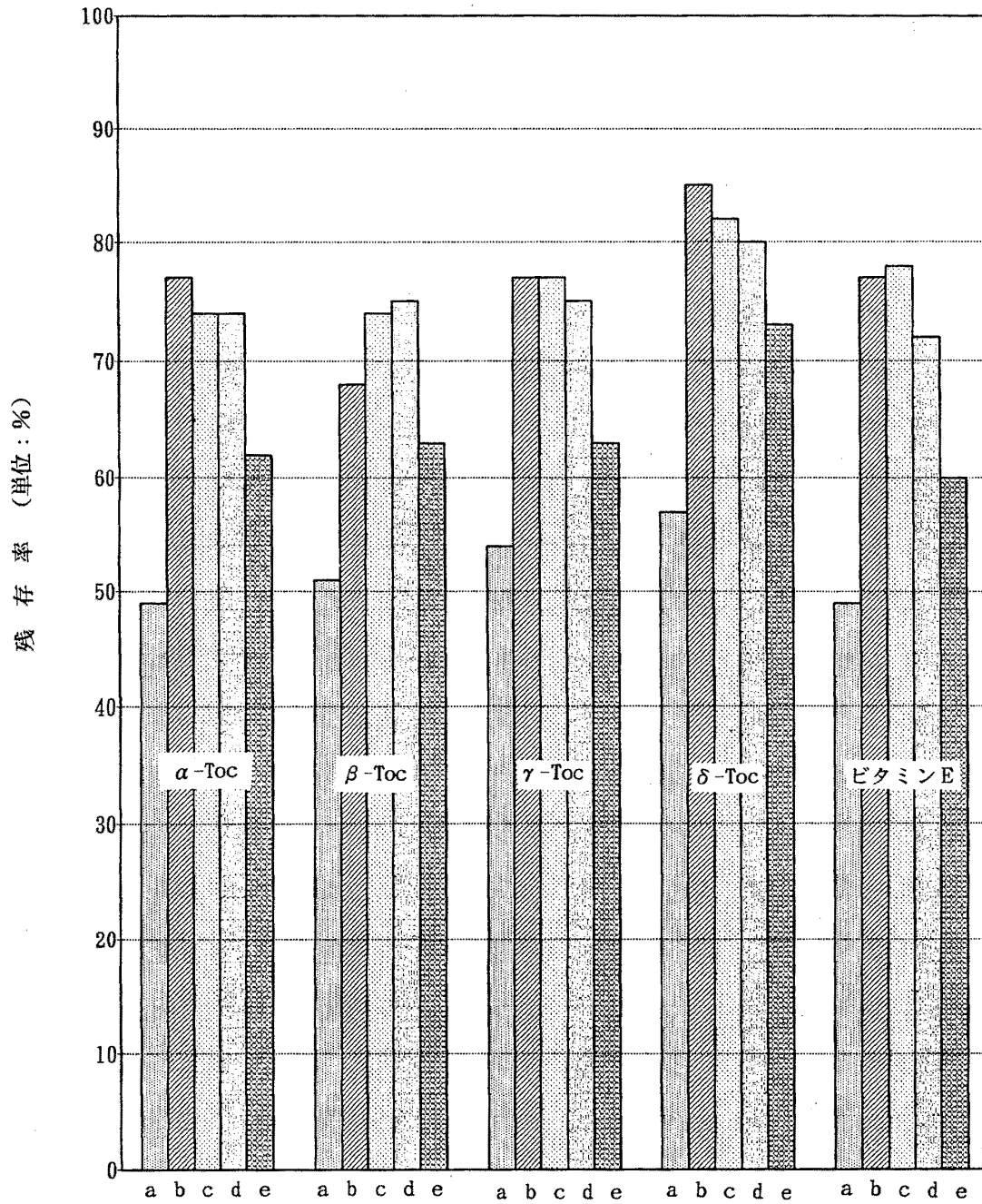


図1 大豆のトコフェロールおよびビタミンE量におよぼす加熱の影響

- a : 蒸留水に浸漬後、浸漬液中で加熱
- b : 0.5%食塩水に浸漬後、浸漬液中で加熱
- c : 1.0%食塩水に浸漬後、浸漬液中で加熱
- d : 1.0%重曹水に浸漬後、流水に15分さらし、蒸留水中で加熱
- e : 1.0%重曹水に浸漬後、浸漬液中で加熱

加熱はすべて91±1℃で2時間行った。

(4) 黒大豆中Toc含有量におよぼす鉄イオン（鉄ミョウバン）の影響

黒大豆の色素であるアントシアンは、水溶性であり酸や加熱に対し不安定であるが、鉄イオンの存在下では不溶性のアントシアン鉄を生じるため、褪色せず色が保たれる。このことは経験的に知られており、黒大豆を色良く煮上げるために鉄クギと共に煮ることが行われてきた。

まず、鉄クギから流出する鉄イオン量を知るために、以下の実験を行った。

鉄片約35gを豆と同条件で浸漬し、加熱を行い、この溶液を検水としてオルトフェナントロリン法で鉄イオン量を測定した。すなわち検水10mlに10%塩酸0.3mlを加え、約7.5mlになるまで煮沸し、冷却後15ml容目盛り付き試験管に濾過（濾紙）して入れる。これにコンゴレッド試験紙片を入れ、10%塩酸ヒドロキシルアミンを0.1ml、0.12%オルトフェナントロリン溶液0.5mlを加え、10%アンモニア水でコンゴレッド試験紙片が赤変するまで中和する。酢酸緩衝液（pH5.2）0.5mlを加えた後、蒸留水で10mlにし、30分静置する。これを既知濃度の鉄ミョウバン水で同様の操作を行ったものと比較したところ、溶出した鉄イオン量は、鉄ミョウバン水にして0.05%以下であることがわかった。そこで黒大豆を0.05%鉄ミョウバン溶液に浸漬し、浸漬液ごと2時間加熱後、蒸留水で豆を洗浄し、HPLCで豆中のTocの定量を行った。

表5 黒大豆加熱時のトコフェロール減少における鉄ミョウバン添加の影響

(mg/100g)

	生	蒸留水加熱	鉄ミョウバン添加
α -Toc	1.47±0.16	0.22±0.00	0.47±0.02
β -Toc	0.80±0.15	0.11±0.01	0.27±0.08
γ -Toc	10.32±0.42	1.58±0.02	4.64±0.06
δ -Toc	6.70±0.92	1.02±0.02	2.99±0.52
総Toc	19.15±1.87	2.92±0.00	8.37±1.26
ビタミンE	2.25±0.22	0.33±0.00	0.78±0.08

数値は平均値±標準偏差

加熱は91±1℃で2時間行った。

鉄ミョウバン（硫酸第2鉄アンモニウム・12水塩）濃度は0.05%

表5に示すように蒸留水での加熱に比べ、鉄ミョウバン水中で加熱するとTocの減少は抑えられることがわかった。しかし、この0.05%鉄ミョウバン溶液は鉄くぎに比べ、鉄イオン濃度が高く、加熱により沈澱が生じたため実験方法の設定に問題が残った。

この報告は日本調理科学会平成3年度大会（1991年9月 宮城県名取市）で発表した。

参考文献

- 1) 美濃真他：ビタミンハンドブック①脂溶性ビタミン（日本ビタミン学会編），p 49～72，化学同人（1989）
- 2) 福沢健治：免疫とビタミンE，ビタミンハンドブック⑤ビタミンと医学（日本ビタミン学会編），p 47～49，化学同人（1989）
- 3) 平井俊策：ビタミンEと老化防止並びに動脈硬化症，ビタミン，51(5・6)，234～237（1977）
- 4) 厚生省保健医療局健康増進栄養課監修：第4次改定日本人の栄養所要量，p 101～102，第一出版（1989）
- 5) 平井和子他：揚げ方の違いによる揚げ油中のトコフェロール含有量の変化について，家政誌，34(6)，317～322（1983）
- 6) 及川桂子：市販植物油中のトコフェロール含有量とフライの油中のトコフェロールの変化，調理科学，32(8)，583～587（1981）
- 7) 梶本五郎他：各種の油脂安定性試験法条件下で分解したトコフェロールの割合，栄食誌，38(5)，351～357（1985）
- 8) 平原文子他：品種や収穫場所が異なるさつまいものトコフェロール含有量と調理による変動について，栄養学雑誌，47(2)，85～91（1989）
- 9) 及川桂子：食品中のビタミンE含有量（第一報），家政誌，33(12)，628～632（1982）
- 10) ビタミンE小委員会：食品中のトコフェロール同族体の定量法，ビタミン，51(8)，371～380（1977）
- 11) 五十嵐修：ビタミンハンドブック③ビタミン分析法（日本ビタミン学会編），p 29，化学同人（1989）
- 12) 科学技術庁資源調査会：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Ⅱ，第一法規（1989）
- 13) 河野友美編：調理科学辞典，p 329，医歯薬出版（1985）