

# 沖縄豆腐と日本豆腐の物理的・化学的特性比較

豊川哲也、上原真希子、望月智代、世嘉良宏斗、玉村隆子、比嘉賢一

沖縄豆腐のブランド化に資することを目的として、沖縄豆腐と日本豆腐の違いを、物理的・化学的に比較した。試験の結果、静的粘弾性に関して沖縄豆腐が固くて弾力があること、イソフラボン総量に関しては沖縄豆腐が多いこと、沖縄豆腐は香り成分の減少が少ないこと等が明らかとなった。

## 1 はじめに

豆腐の発祥の地は中国であり、沖縄へは中国から直接伝わったと考えられている<sup>1)</sup>。また、戦後に米軍統治下にあった経緯から、当時の食品衛生法の豆腐製造基準に定められた水さらし冷却工程のない、いわゆるアチコーコー（温かい）豆腐が流通していた。復帰後に食品衛生法が改正され、水さらし、冷蔵保存をしない保存・流通形態が認められたことから、現在でも小売り形態はアチコーコー豆腐が主流を占めている。そのため、沖縄豆腐は日本本土の豆腐とは製法や流通方法および喫食方法が異なっており、風味やテクスチャーの嗜好性も本土の豆腐と異なっている。

沖縄で製造されている豆腐は、沖縄県民の間では「島豆腐」の呼称で親しまれており、一世帯あたりの年間の豆腐の購入金額は全国1位である<sup>2)</sup>。沖縄豆腐の特徴は、沖縄の伝統的な豆腐の製造法に帰結すると考えられる。すなわち、大豆をすりつぶした呉（ご）を、豆乳とおからに分離後に地釜で加熱し、豆乳をにがりや海水で凝固させる。この伝統的な製法が、現在でも沖縄県民の豆腐の嗜好を決定している。この、生しぼり製法は加熱抽出をしないため、大豆胚軸中に含まれる大豆イソフラボンおよびサボニンの溶出が少なくなり、苦み、えぐみが少なく<sup>3) 4)</sup>、大豆リポキシゲナーゼが熱変成しないため豆腐のコク味を付与する酸化脂質が生成しやすいと予測される<sup>5)</sup>。また、伝統的製法では火力に薪を使用していたため、濃い豆乳を使用した場合に焦げが生じるおそれが高かった。そのため、豆乳濃度は薄めでありその結果生じたカードの保水性は低く、脱水時に多量の水分を排出するため、固い豆腐となる<sup>6)</sup>。凝固剤としては、海水または粗製海水塩化マグネシウムを使用していたため、豆腐に十分な塩味が付与されており、また、販売時に灌水（いわゆる水さらし）をしないため塩味が保持されるとともに大豆の風味が散逸しないと考えられる。

しかしながら、これまでに沖縄豆腐について系統だった調査・研究はほとんど行われていない。本研究では、沖縄豆腐の特性を明らかにすることで、今後の沖縄豆腐研究のポイントを整理するとともに沖縄豆腐のブランド

化に資することを目的として、製造法、流通法および喫食法が異なる沖縄豆腐と日本豆腐の違いを、物理的・化学的に比較した。

## 2 実験方法

### 2-1 試料

日本豆腐は、パック詰め木綿豆腐を鹿児島および東京の量販店で購入しチルド便で空輸した。製造所の内訳は、茨城県1点、神奈川県3点、京都府3点、栃木県2点、徳島県1点、福岡県4点、熊本県2点、鹿児島県7点、不明2点である。沖縄豆腐は、試験当日の午前中に県内の量販店で33点を購入した。イソフラボンおよび脂質は凍結試料を適宜解凍して測定し、その他の項目は当日に測定した。

### 2-2 水分の測定

105℃恒量乾燥法により行った。

### 2-3 pH

突き刺し型 pH 電極（アズワン社製、pHSpear）を用いて、直接豆腐の pH を測定した。

### 2-4 色彩測定

色彩色差計（オリンパス社製 CR-300）を用い、白色校正後、豆腐中央の切断面の色彩を測定した。

### 2-5 静的粘弾性

豆腐の内側部分から一辺 20mm の立方体を切り出し、水道水に浸漬して 3℃ で 1 時間保持した試料を、クリープメータ（株式会社山電社製、RE2-33005）でプランジャー No.5（直径 5mm、高さ 22mm）を用い、測定速度 1mm/sec で圧縮試験をおこない、破断応力、破断エネルギー、破断荷重およびもろさ荷重を測定した。

### 2-6 イソフラボン

豆腐 1g に 70%エタノール 3 ml を加え、室温で 1 時間振とう後、遠心分離（3,000rpm、15 分）により上清を回収した。残さは同様の処理をさらに 2 回行い、合計 3 回の抽出液をあわせて、70%エタノールで 10ml に定容した。抽出液はメンブレンフィルター（0.2μm）でろ過し、試料溶液とした。

標準試薬としてダイゼイン（daidzein）は東京化成工業

製、ゲニスチン (genistein) およびダイジン (daidzin) はフナコシ社製、グリシテイン (glycitein)、ゲニスチン (genistin)、グリシチン (glycitin)、マロニルダイジン (6"-O-malonyldaidzin)、マロニルゲニスチン (6"-O-malonylgenistin)、マロニルグリシチン (6"-O-malonylglycitin) は和光純薬社製を用いた。各成分は高速液体クロマトグラフィー (送液システム: Waters Alliance 2695 Separations Module、フォトダイオードアレイ検出器: Waters 996 Photodiode Array Detector、逆相カラム: YMC-Pack Pro C18 250 × 4.6mm I.D.) にて、各成分を定量した。なお、分析条件は、移動相に 10% 酢酸溶液/水/アセトニトリル(v/v/v %)を用い、分析時間 0分から 10分で 1 / 84 / 15 → 1 / 79 / 20 のリニアグラジュエント、10分から 25分で 1 / 79 / 20 のアイソクラティック、25分から 50分で 1 / 74 / 25 → 1 / 64 / 35 のリニアグラジュエントの溶出条件で、流速 1.0mL/min、試料注入量 10μL、カラム温度 30 °C、検出波長 254nm で分析を行った。

## 2-7 脂質および脂肪酸

豆腐 1g (凍結乾燥試料) に 2:1 (v/v) のクロロホルム-メタノール混液 10ml を加え、室温で 1 時間振とう抽出を行った。遠心分離 (10,000rpm、10 分) により上清を分画しメンブレンフィルター (0.45μm) でろ過し、抽出液とした。残さについて同様の処理をさらに 2 回行い、合計 3 回の抽出液を合わせて遠心エバポレータにて乾固させない程度まで溶媒を蒸発させた。石油エーテルを加え、ついで、無水硫酸ナトリウム 5g を加えて 2 分間激しく振り混ぜた。遠心分離 (5,000rpm、5 分) により石油エーテル層を重量既知の遠心管にとり、遠心エバポレータにて石油エーテルを留去して重量を測定し、脂質量とした。

抽出した脂質 20 ~ 30mg に内部標準物質としてマーガリン酸 (東京化成工業) を加え、0.5N 水酸化ナトリウム-メタノール溶液 2ml 加えた。油滴が消失し均一な溶液となるまで加熱してケン化を行った。冷却後、3ml の酢酸エチルを加え 30 秒間激しく振とう後、飽和塩化ナトリウム溶液を 5ml 加えてよく振り混ぜた。酢酸エチル層を別な試験管に移し、さらに 2ml の酢酸エチルを加え振とう抽出を行った。抽出液を合わせた後、メタノールで約 10ml に定容し、脂肪酸測定試料溶液とした。

試料溶液 100μl に ADAM (9-anthryldiazomethane) 試薬 (フナコシ社製) 20μl を加えて、40 °C、20 分間、発色反応を行った。メンブレンフィルター (0.45μm) でろ過し分析試料とした。標準試薬としてパルミチン酸 (C16)、リノール酸 (C18-2)、リノレン酸 (C18-3) は和光純薬社製を、ステアリン酸 (C18)、オレイン酸 (C18-1)、マーガリン酸 (C17) は東京化成工業社製を用いた。各成分は高速液体クロマトグラフィーにて分析を行った。移動相にはメタノール/水を用い、0 分から 20分で 90 / 10 → 100 / 0 のリニアグラジュエント、20分から 35分に 100 / 0 のアイソクラティックの条件で、流速 1.0mL/min、試料注入量 5μL、カラム COSMOS IL,C18-MS-II、カラム温度 40 °C、励起波長 365nm、蛍光波長 412nm で分析をおこなった。

## 2-8 揮発成分

約 20 g の豆腐をピーカーに入れ、葉さじですりつぶしたのち、20 mL 容バイアルに 5 g を計り取り、蒸留水 5 mL を加え、速やかにバイアルの蓋を閉めたのち 30 秒間ミキシングしたものを分析用サンプルとした。分析装置に島津製作所製 GC17A と QP - 5000 を用い、濃縮および抽出には固相マイクロ抽出法 (Solid Phase Micro Extraction: SPME) 法を用いた。バイアルの加温は 60 °C で 10 分間とし、ヘッドスペースに飽和した成分をファイバーに吸着させた。抽出時間は 10 分間とし、SPME ファイバーは PDMS-DVB (スペルコ社製)、分離カラムは DB-WAX (J&W 社製、内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 0.25 μm) 注入口温度は 220 °C、サンプリング時間は 2 分、キャリアガス入り口圧は 80 k Pa、カラム温度は 50 °C で 2 分保持後昇温速度 3 °C/分の条件で測定した。

## 2-9 統計処理

統計処理は、EXCEL (マイクロソフト社)、EXCEL 統計 (エスミ社) を使用した。原則として、表の数値は平均値 ± 標準偏差で示す。t 検定の結果、有意水準  $\alpha < 0.05$  で有意差が認められた場合「\*」を、 $\alpha < 0.01$  では「\*\*」を数値の右肩に付した。

## 3 実験結果と考察

### 3-1 水分、pH、色彩

表 1 に沖縄豆腐と日本豆腐の水分、pH および CIELab

表 1 沖縄豆腐の水分、pH、色彩

	水分 (%)	pH	色彩		
			L*	a*	b*
沖縄豆腐	83.0 ± 2.0*	6.4 ± 0.3**	84.2 ± 1.7**	-2.0 ± 0.6	16.4 ± 2.7*
日本豆腐	86.4 ± 1.8	6.1 ± 0.2	85.7 ± 1.3	-2.0 ± 0.6	14.8 ± 2.1

表色系で示した色彩を示す。水分は、日本豆腐 86.4%に対して沖縄豆腐が 83.0%と有意に低値を示した。沖縄豆腐は、復帰後に改正された食品衛生法に定める「成形した後水さらしをしないで直ちに販売の用に供されることが通常である豆腐」であり、水さらしによる水分の吸収が少ないことが主要な原因と考えられる。

pH は沖縄豆腐が有意に高値を示した。豆乳の凝固は、塩化マグネシウム等の添加によるイオン凝固とグルコノデルタラクトン添加による酸凝固の2種類があり、食品衛生法により食品添加物として凝固剤の表示が義務付けられている。今回測定した豆腐のパッケージから、グルコノデルタラクトン表示のある試料の pH は 5.9 と明らかに低値を示した。しかしながら、日本豆腐においても塩化マグネシウム使用豆腐の pH の平均値は 6.2 であることから凝固剤の影響だけではないことが示された。使用水および浸漬水の影響が考えられるが、pH の高い原因は類推できなかった。

色彩は、L\*値と b\*値で有意差が認められ、沖縄豆腐は日本豆腐と比べて暗め（明度が低い）で、黄色っぽい（b\*値が高い）ことが明らかとなった。豆乳の色調については、リポキシゲナーゼの関与を示す報告<sup>7)</sup>があり、リポキシゲナーゼは豆乳の L\*値および b\*値の減少ならびに a\*値の上昇を引き起こすとされている。沖縄豆腐は、生しばり製法が主流のためリポキシゲナーゼの影響を日本豆腐より強く受ける事が予想されるが、試験の結果は L 値の低下は報告の通りであるが、a\*値では変化が認められず、b\*値では逆に高値であることが認められた。リポキシゲナーゼの作用により生成する黄色成分は水溶性低分子であることが報告<sup>7)</sup>されていることから、日本豆腐では水さらしにより黄色成分が流出していることが予想された。

### 3-2 静的粘弾性

図1に典型的な沖縄豆腐と日本豆腐の破断曲線を示す。縦軸は荷重 (N) を示し、試料の押し返した力をあらわす。横軸は歪率 (%) を示し、試料の変形量をあらわす。試料にプランジャーをあてて荷重を加えていくと試料が歪んでいき、ある点で試料に破壊がおきる。この点を破断点という。破断荷重が大きい場合は試料が硬いことを

表2 沖縄豆腐と日本豆腐の静的粘弾性比較

	破断荷重 (N)	破断歪率 (%)	もろさ荷重 (N)
沖縄豆腐	0.51±0.18	23.7±3.24*	0.08±0.03*
日本豆腐	0.47±0.19	29.1±4.10	0.12±0.06

示し、小さい場合は試料が柔らかいことを示す。また、破断歪み率は弾性率を反映し破断歪みが小さいほど、弾力があることを示す。更に荷重をかけていくと、試料の破断が大きくなり、見かけ上の荷重はいったん小さくなる。このときの最小値と破断荷重との差を「もろさ荷重」という。もろさ荷重が大きい場合は、試料がもろいことを示し、小さい場合は試料に弾力があることを示す。表2に、レオメーターを用いて測定した沖縄豆腐および日本豆腐の破断荷重、破断歪率、破断エネルギーおよびもろさ荷重を示す。沖縄豆腐は日本豆腐と比較して、破断荷重および破断エネルギーでは高値の傾向を、破断歪み率では有意に低値を、もろさ荷重では有意に低値を示した。以上のことより、一般的に沖縄豆腐は日本豆腐と比較して、硬くて弾力があることが示された。これは、沖縄豆腐の利用法が炒め物に利用されるため、固く弾力のある豆腐の需要が高く、メーカーもそのような豆腐を目指し製造工程を工夫しているためだと考えられる。

### 3-3 大豆イソフラボン

表3に、沖縄豆腐に含まれる大豆イソフラボン量を示す。イソフラボンは、近年エストロゲン様作用<sup>8)</sup>や発ガン抑制作用<sup>9)</sup>が報告され注目を集めている大豆機能成分である。一方、イソフラボンは大豆製品の不快味に関連しているとされ、閾値<sup>10)</sup>や品種による差<sup>11)</sup>が検討されている。イソフラボンの苦味、収斂味はマロニル化配糖体が最も不快味を呈し、続いてアグリコン、グルコシド配糖体の順に不快味が弱くなる<sup>10)</sup>。沖縄豆腐の総イソフラボン量は高値を示す傾向にあるのに対し、マロニル配糖体は低値の傾向を示し、さらにグリコンおよび配糖体は有意に高値を示している。マロニル配糖体は、加熱により配糖体やアグリコンに変化することが報告されている<sup>12)</sup>。沖縄豆腐は、直釜で加熱するため昇温に時間を要す

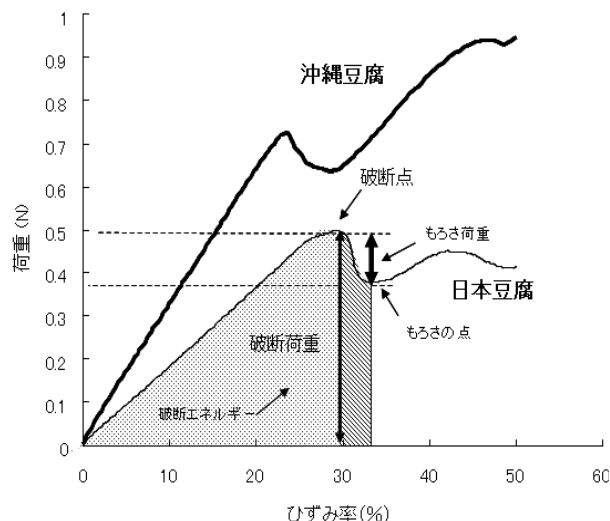


図1 沖縄豆腐と日本豆腐の典型的な破断曲線

ることや熱いまま流通させるため、日本豆腐と比較して熱に曝される時間が長いことが、配糖体およびアグリコンが有意に高い原因かもしれない。いずれにしろ、沖縄豆腐はイソフラボンを有効に摂取できるだけでなく、不快味が少なく嗜好性の面からも優れた食品であることが明らかとなった。

**3-4 脂質および香気成分**

豆腐のコク味および風味の形成に、大豆種子由来の脂質酸化酵素であるリポキシゲナーゼの関与が指摘されている<sup>5)</sup>。リポキシゲナーゼは不飽和脂肪酸を酸化し、ヘキサナールなどの香気成分を生成するとともに、リポキシゲナーゼ反応由来の脂質酸化生成物は、豆腐に好ましいコク味を与えることが示唆されている。沖縄豆腐は、生しぼり製法が主流であることからリポキシゲナーゼの

表3 沖縄豆腐に含まれるイソフラボン類( $\mu\text{g/g}$ )

	沖縄豆腐	日本豆腐
ダイゼイン	19.3±11.8**	11.5±6.0
ダイジン	63.5±24.3**	48.3±15.6
マロニルダイジン	33.8±18.8	33.8±11.3
ゲニステイン	22.0±13.0**	13.8±6.5
ゲニスチン	63.4±23.0	53.2±14.8
マロニルゲニシチン	85.4±46.9	103.5±29.4
グリシテイン	2.2±1.5	2.3±1.4
グリシチン	10.7±2.6	9.5±2.9
マロニルグリシチン	7.7±4.6	9.0±2.7
アグリコン	43.5±25.1**	27.6±12.5
配糖体	137.6±48.4*	111.0±28.2
マロニル配糖体	126.9±68.6	146.3±39.8
総イソフラボン	308.0±84.0	284.9±57.8

表4 沖縄豆腐の脂質含量および脂肪酸組成

	沖縄豆腐	日本豆腐
脂質 (g/100g)	6.9±0.9	5.0
脂肪酸総量 (g/100g)	4.5±0.5	4.4
飽和 (g/100g)	1.0±0.1	0.9
不飽和 (g/100g)	3.6±0.4	3.5
C16:0 (mg/100g)	581.0±82.9	534.4
C18:0 (mg/100g)	371.3±52.5	284.7
C18:1 (mg/100g)	917.4±132.4	994.3
C18:2 (mg/100g)	2332.9±283	2181.2
C18:3 (mg/100g)	323.3±41.8	302.3

作用を強く受けていることが予想された。

表4に、沖縄豆腐の脂質含量および脂肪酸組成を示す。また、参考値として日本食品使用成分表から抜粋した木綿豆腐の脂質含量および脂肪酸組成も併記した。沖縄豆腐は、日本豆腐と比較して脂質含量が高いことが示唆されたが、脂肪酸組成に顕著な差は認められなかった。

香気成分として軽い若葉臭のヘキサナール、若葉臭と果実様の香りのヘキサノール、青豆臭の2-アミルフラン、マッシュルーム様および土臭の1-オクテン-3-オールおよび変敗油脂臭の2,4-デカジエナールについて、同一工場で生産された沖縄豆腐とパック豆腐を測定した。A社、B社ともにパック豆腐では香気成分の絶対量の低下が観察され、水さらしにより香気成分の流出がおきていることが示された(図2)。また、A社では、パック豆腐には別品種の大豆を使用しているとのことで、原料大豆の違いは香気成分組成に大きな影響を与えたと考えられる。

**4 まとめ**

沖縄豆腐と日本豆腐の物理的・化学的特性について検討したところ、いくつかの項目で顕著な違いが認められた。

- ①水分については、沖縄豆腐が低かった。
- ②pHは、沖縄豆腐が高かった
- ③色彩は、沖縄豆腐が暗めで黄色みがかっていた。
- ④静的粘弾性に関しては、沖縄豆腐が固くて弾力がある。
- ⑤大豆イソフラボン総量は、沖縄豆腐が多い傾向を示したが、不快味を示す成分は沖縄豆腐が少ないことが認められた。
- ⑥水さらし工程は、香り成分の減少を招くことが示唆さ

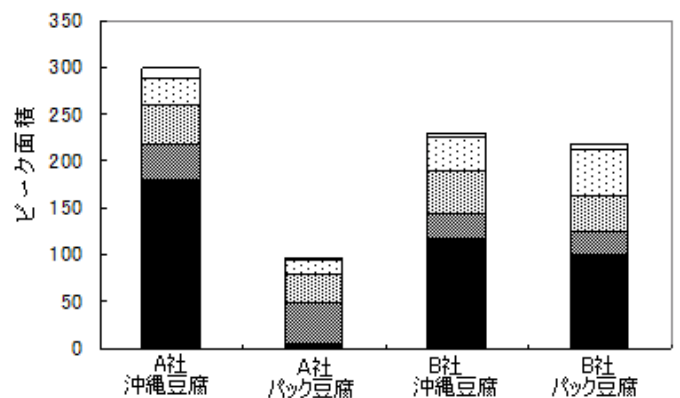


図2 沖縄豆腐の香気成分構成  
 ■ヘキサナール、  
 ▨ヘキサノール、▩2-アミルフラン、▧1-オクテン-3-オール、□2,4-デカジエナール

れた。

本研究は、平成 20 年度沖縄地域イノベーション  
創出共同体形成事業 研究開発環境支援事業の成果の一  
部です。

#### 参考文献

- 1) 添田孝彦、日本の木綿豆腐、幸書房
- 2) 総務省統計局 家計調査通信 402 号
- 3) 大久保一良、大豆の DMF 成分と豆腐等の食品加工に  
おけるその挙動、日本食品工業学会誌、Vol. 35, No.12,  
866-874(1988)
- 4) 大久保一良、豆乳の品質に及ぼす生しぼり温度の影響、  
日本食品工業学会誌、Vol. 36, No.4, 318-324(1989)
- 5) 島田ら、豆腐の食味に及ぼす脂質酸化生成物の影響、  
日本食品工業学会誌、Vol. 48, No.4, 253-262(2001)
- 6) 豆腐、仁藤齊、農文協
- 7) 小幡ら、大豆磨砕におけるリポキシゲナーゼによる豆  
乳の色調変化、日本食品工業学会誌、Vol.44, No.11, 768  
-773 (1997)
- 8) Kuiper et. al., Interaction of estrogenic chemicals and phyt  
oestrogens with estrogen receptor beta., *Endocrinology* 139,  
4252-4263(1998)
- 9) Gong Yang et.al., Prospective Cohort Study of Soy Food I  
ntake and Colorectal Cancer Risk in Women., *Am J Clin Nut*  
*r.* 89(2), 577-583 (2009)
- 10) Malonyl Isoflavone Glycosides in Soybean Seeds, Shige  
mitsu et. al., *Agric. Biol. Chm.*, 55(9), 2227-2233(1991)
- 11) 春日ら、大豆のイソフラボン組成の加熱加工による  
変化、日本食品工業学会誌、Vol. 53, No.7, 365-372 (20  
06)
- 12) Toda et. al., Changes in Isoflavone of Soybean Foods du  
ring Cooking Process, *Food Sci. Technol. Res.*, 6(4), 314-3  
19 (2000)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。