

## 大豆に含有されるモリブデンの濃度と化学形態

吉田 宗 弘, 三 木 篤 史  
(関西大学工学部生物工学科食品工学研究室\*)

### Concentration and Chemical Species of Molybdenum in Soybean

Munehiro YOSHIDA and Atsushi MIKI  
*Laboratory of Food and Nutritional Sciences, Department of Biotechnology,  
Faculty of Engineering, Kansai University*

#### Summary

Molybdenum (Mo) contents in Japanese domestic soybeans were determined and compared with those in imported soybeans. Domestic soybeans showed 0.87 to 2.59  $\mu\text{g/g}$  as their Mo contents while American IOM soybean showed the highest Mo value (9.07  $\mu\text{g/g}$ ) and Chinese soybeans showed less than 0.5  $\mu\text{g/g}$ . Mo content in a commercial *momen-tofu* derived from the IOM soybean was also higher than that from domestic soybean. These results indicate that American IOM soybean contains higher Mo than domestic or Chinese soybeans.

Chemical species of Mo in soybean was also examined. More than 60% of Mo in soybean was not extracted with water but with hot water. Most of Mo in the hot water extract was passed through an ultrafilter (< 5 kD) and classified as a low molecular weight anion in an electro dialysis. In HPLC using a Develosil RP - AQUEOUS column, Mo in the hot water extract was eluted as a single peak with the same retention time as molybdate or molybdophosphate. These results indicate that a main chemical species of Mo in soybean is molybdate or molybdophosphate and most of Mo in soybean is readily absorbed in an intestine.

原子番号42の第二遷移系金属元素であるモリブデン (Mo) は、ヒトを含む哺乳動物において、キサンチンオキシダーゼ、アルデヒドオキシダーゼ、亜硫酸オキシダーゼ中のMo補欠因子として機能しており、栄養上必須の微量元素として位置づけられている<sup>1)</sup>。Moは米・小麦などの穀類や大豆などの豆類に豊富に含まれており、これらがMoの主要な供給源となっている<sup>2)</sup>。しかし、穀・豆類中のMo濃度には同一食品内でも著しい変動があるため<sup>2, 3)</sup>、食品群別摂取量と食品中Mo濃度からMo摂取量を推定することには限界がある。

一方、食品中ミネラルの栄養有効性は一様でなく、Moについても、大豆に含有されるものの吸収性が低いと報告されている<sup>4)</sup>。ミネラルの吸収性には食品中の化学形態が関係しているが、穀物や豆類中のMoの化学形態はまったく調べられていない。本研究では、Mo栄養における大豆の意義を検討する目的で、大豆のMo濃度の地域差と大豆に含まれるMoの化学形態を検討した。

\*所在地：吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

## 実験方法

### 1. 実験試料

国産大豆5種、米国産IOM大豆、オーストラリア産大豆、カナダ産大豆、中国産大豆2種を業者から購入し、粉末にして試料とした。また、吹田市内のスーパーマーケットで購入した国産大豆使用および米国産大豆使用表示の木綿豆腐も試料とした。

### 2. Mo濃度の測定

大豆粉末0.1 gまたは豆腐1 gに濃硝酸2 mlを加え、一晩放置後、不溶物がなくなるまで100℃で加熱分解した。分解液を水で希釈し、メンブランフィルターで濾過後、内部標準としてロジウムを加え、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)によってMo濃度を測定した<sup>2)</sup>。測定は少なくとも4回繰り返して行い、その平均値をもとめた。

### 3. 大豆中Moの抽出率の検討

国産(北海道産)大豆の粉末0.2 gに種々の溶媒(水、熱水(95℃)、0.1M塩酸、0.1M塩化ナトリウム)を10 ml加え、十分に攪拌後、2時間室温(熱水抽出のみ95℃)に放置した。放置後、遠心して得られた抽出液を直接ICP-MSで分析してMo濃度をもとめ、各溶媒によるMo抽出率を算定した。

### 4. 種々の分離操作による大豆中Moの化学形態の検討

限外濾過による分離：大豆粉末からのMoの抽出率をもっとも高かった熱水抽出液を限外濾過(分画分子量5000)し、濾液中のMo濃度をICP-MSで測定した。

塩析による分離：熱水抽出液4 mlに0.1Mの塩化カルシウム溶液1 mlを加え、遠心分離し、沈澱と上清に分離した。沈澱を0.02M塩化カルシウム溶液で洗浄後、沈澱、および洗液と上清をあわせたものについてMo濃度をICP-MSで測定した。

電気透析による分離：熱水抽出液をアニオン回収型透析膜(タイプ122-10)の装着された電気透析装置(マイクロアライザーS-1, 旭化成工業)で透析して、含有されるアニオンを回収し、回収液中のMo濃度をICP-MSで測定した。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分離：熱水抽出液、および熱水抽出液を限外濾過したものを以下の2とおりのHPLCで分画し、溶出液を280 nmの吸光度とICP-MS(質量数98)でモニターした。HPLCの構成は以下のとおりである。①カラム, TSK-GEL G2000 SW<sub>XL</sub>; 移動相, 50 mMトリス-硝酸緩衝液(pH6.9)。②カラム, Develosil RP-AQUEOUS; 移動相, 0.1%トリフルオロ酢酸。HPLCにおける標準Mo化合物としては、モリブデン酸アンモニウム(七モリブデン酸六アンモニウム水和物:(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 和光純薬)とリンモリブデン酸(十二モリブドリン酸n水和物:H<sub>3</sub>(PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)·nH<sub>2</sub>O), 和光純薬)を用いた。

## 結果と考察

Table 1に今回収集した大豆試料のMo濃度をまとめた。分析した大豆の中で、米国産IOM大豆のMo濃度は9.07 μg/gという高値であったが、国産大豆は0.87~2.59(平均2.03) μg/g、中国産大豆は2試料とも0.5 μg/g未満だった。一方、市販されている木綿豆腐のMo含量は、国産表示のものが0.294 μg/g、米国産表示のものが0.631 μg/gであり、明らかな差を認めた。大豆の分析例は少ないが、市販の大豆食品においても米国産が高Mo濃度を示したことから、食用として豆腐などに利用される米国産IOM大豆には国産大豆よりも高濃度のMoが含まれていると判断できよう。

pH 6.0以下の酸性土壌ではMoの溶解性が低下するため、植物へのMoの取り込みが減少するといわれている<sup>5)</sup>。日本は火山国であり、かつ降雨量も多いため、もともと酸性土壌の地域が多い。さらに近年では酸性雨の影響も大きく、pH 6.0未満の農地の割合はきわめて高い。このことから日本の土壌中Moは植物にとって利用されにくい形態であるといえる。これに対して、米国IOM大豆の原産地である五大湖周辺の農地はpH 7.0~8.0の中性から弱アルカリ性の土壌と報告されており、作物がMoを取り込みやすい条件である。このような日本とアメリカの農地の土壌pHの差の原因には、わが国が酸性土壌であることに加え、農地として適正とされる土壌のpHに両国間で違いがあるため、土壌への

**Table 1** Variation of molybdenum content in soybean grown in various countries

Country	Number of samples	Molybdenum content ( $\mu\text{g/g}$ )
Japan	5	2.03 (0.87 - 2.59)
China	2	0.35 (0.32 - 0.38)
USA*	1	9.07
Canada	1	2.04
Australia	1	4.19

\*IOM soybean

石灰施用基準が異なることも影響している。一方、大豆Mo濃度がもっとも低かった中国にはpHが8.5を超えるアルカリ性土壌の地域が多いと報告されている。pHが8.5以上になると土壌中の可給態リン酸が著しく低下するため、リン酸と結合しやすいMoの取り込みも急激に減少する<sup>5)</sup>。以上から、大豆の産地ごとにMoの濃度に差が生じた要因として、土壌pHが関わる可能性は高いと思われる。

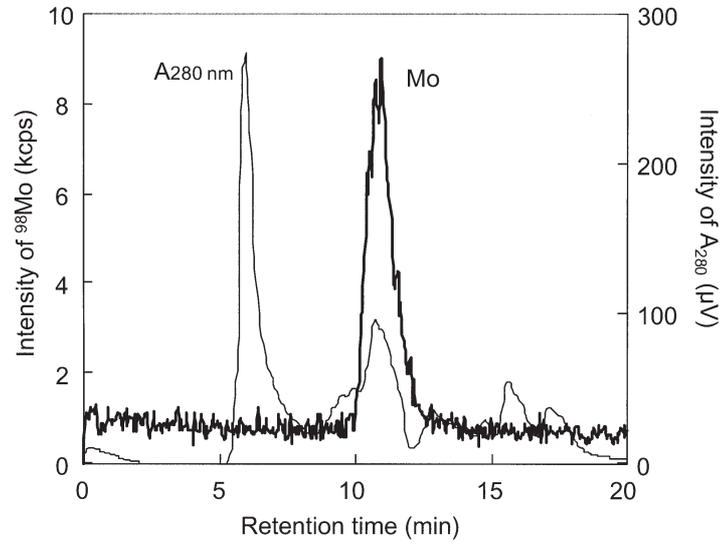
Table 2に各種の溶媒による大豆Moの抽出率をまとめた。大豆中のMoは水では37%しか抽出できなかった。0.1M塩酸や0.1M塩化ナトリウム溶液でも水と同程度の抽出率だったが、95℃の熱水では87%が抽出された。大豆タンパク質が水ではなく熱水により可溶化することはよく知られていることから<sup>6)</sup>、大豆中でMoがタンパク質と結合していることが考えられた。しかし、熱水抽出液を分画分子量5000で限外濾過したところ、含有されているMoは99.5%が濾液に回収された。また、熱水抽出液を塩化カルシウムで塩析すると、含有Moの85%が上清と洗液に回収され、沈澱には11%が回収されたにすぎなかった。さらに大豆熱水抽出液中に存在するアニオンを電気透析によって回収したところ、90.3%のMoが回収された。以上の結果から、大豆熱水抽出中に存在するMoは、タンパク質などの高分子と結合していない遊離の負の電荷を持つ低分子化合物と判断できる。

Fig. 1に、熱水抽出液を分子篩い樹脂であるTSK-GEL G2000 SW<sub>XL</sub>カラムを用いたHPLCで分析した結果を示した。Moは分子量5000以下の低分子量の位置に溶出され、限外濾過の結果と一致した。これに対して水溶性の低分子化合物を分画可能なDevelosil RP-AQUEOUSカラムで熱水抽出液の限外濾過液を分析した場合は、Fig. 2に示すように、Moは280 nmの吸光度のピークとは異なる、モリブデン酸 ( $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ) およびリンモリブデン酸 ( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) と同じ位置に溶出された。大豆にはリン酸がMoの1000倍以上存在することから、これらのHPLCによる分析結果は、大豆熱水抽出液中のMoの化学形態がリンモリブデン酸であることを示唆している。

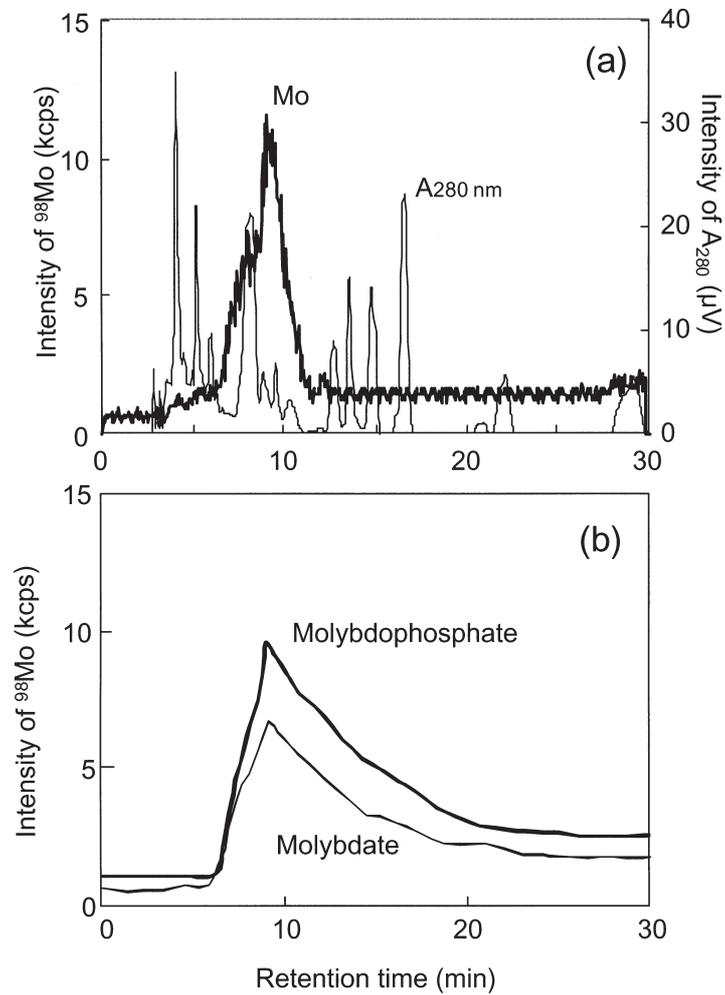
生の大豆のMoは、0.1M HClに対しても大半が不溶性であるため消化管内では可溶化されず吸収率は低いと考えられる。しかし、熱処理によってほとんどのMoが可溶となり、かつ形態がリンモリブデン酸と推定されることから、ヒトが食する加熱処理された大豆製品中のMoは吸収可能であり、栄養有効性も高いと判断できる。したがって、Moが高濃度に含まれる大豆は、日本人のMo供給源として大きな地位を占めると結論できる。

**Table 2** Extraction rate of molybdenum with various solvents

Solvent	Extraction rate (%)
Water	37.3
Hot water (95℃)	86.7
0.1 M HCl	42.1
0.1 M NaCl	14.0



**Fig. 1** Elution pattern of hot water extract from soybean in HPLC using a TSK-GEL G2000 SW<sub>XL</sub> column



**Fig. 2** Elution pattern of (a) ultrafiltrable (MW < 5000) fraction of hot water extract from soybean and (b) standard molybdenum compounds in HPLC using a Develosil RP-AQUEOUS column

### 参考文献

- 1) 吉田宗弘 (2004) モリブデン. 日本臨牀 62 (suppl. 12): 319-321.
- 2) Hattori H, Ashida A, Itô C, Yoshida M (2004) Determination of molybdenum in foods and human milk, and an estimate of average molybdenum intake in the Japanese population. J Nutr Sci Vitaminol 50: 404-409.
- 3) 吉田宗弘, 安藤達彦, 舘 博 (1996) セレン含量による国産大豆と米国産大豆の判別. Biomed Res Trace Elements 7 : 131-132.
- 4) Turnlund JR, Weaver CM, Kim SK, Keyes WR, Gizaw Y, Thompson KH (1999) Molybdenum absorption and utilization in humans from soy and kale intrinsically labeled with stable isotopes of molybdenum. Am J Clin Nutr 69: 1217-1223.
- 5) Gupta UC (1997) Soil and plant factors affecting molybdenum uptake by plants. In Molybdenum in Agriculture, ed. by Gupta UC, Cambridge University Press, Cambridge: pp.71-91.
- 6) 渡辺篤二, 斎尾恭子, 橋詰和宗 (1987) 大豆とその加工I, 建帛社, 東京 : pp.10.