

麴甘酒に含まれる成分について

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
巻/号	11210
掲載ページ	p. 668-674
発行年月	2017年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



麴甘酒に含まれる成分について

健康や美容への関心の高まりから、麴や酒粕を利用した甘酒の消費は近年大きく伸びているが、その効果効能についての科学的根拠は乏しい。機能性食品の研究においては、効果効能とそれに関与する成分の特定を両輪としてすすめる必要がある。しかし、産業利用という観点からつい効果効能に目が行きがちで、関与成分の特定がおろそかになることが多い。本稿では、甘酒の機能性研究の基礎となる情報として、甘酒に含まれる成分について解説いただいた。今後の甘酒の機能性研究の進展のために大いに参考となることから、是非ご一読をお勧めしたい。

倉橋 敦・小黒 芳史

1. はじめに

甘酒は日本の伝統的な甘味飲料であり、発酵食品全般の美味しさや健康機能が見直される中、甘酒もまたその魅力が再認識されている。その市場規模は140億円以上とも言われ、さらに拡大が期待されている。しかしながら、一口に甘酒と言っても、米麴を用いた古くからの「麴甘酒」と酒粕を用いた「酒粕甘酒」に大別されるが、まだまだ明確にその差が認知されているとは言い難い状況である。さらに、麴甘酒には米麴と米の量に対して水が少ない、いわゆる濃縮タイプの「かた作り」、水歩合が多くそのまま飲用に供する「うす作り（または軟作り）」、米麴のみから作る「早作り」といった3タイプに分けられる¹⁾。麴甘酒が作られるようになった起源は明らかではないが、平安時代には製造されていたようである²⁾。

このように伝統的な飲み物である甘酒だが、成分分析の報告例は、含有糖類、アミノ酸、有機酸といくつかの微量成分についてと少ない³⁻⁵⁾。また、甘酒の機能性については多くのことが謳われているが、学術論文として報告されているものは乏しい。そのような中で麴甘酒については、抗酸化能⁶⁾や肝硬変患者のQOL向上への可能性⁷⁾が報告されており、酒粕甘酒については、高脂肪食負荷マウスにおける体重増加抑制及び脂肪組織蓄積の抑制、高塩分食による血圧上昇

抑制、健忘症による記憶障害予防等が報告されている⁸⁾。しかし、これらの効果を発揮する甘酒中の機能性関与成分の特定に至っていない。

食品における機能性関与成分を特定していく事は大変難しいことであるが、甘酒の機能性を訴求していくためには重要な課題であると考えている。麴甘酒も酒粕甘酒も良いところがあるので、それぞれの特徴を把握・整理していく事も重要であると考えている。また、麴や酒粕の含有成分から甘酒の機能性に言及しているケースが見られるが、やはり甘酒そのものでどうなのかという議論を行いたい。そこで著者らは、その一歩として麴甘酒に含まれる成分のカタログ化を始めたので、その内容⁹⁾について一部補足データを加えて紹介したい。このようにして得られた化合物情報は、機能性研究のための基礎データとしてのみならず、麴甘酒の製造工程管理や商品開発においても重要な意味を持つてくると期待している。

2. 一般栄養成分

含有成分については、前述したように各種製造方法があり、使用する米の品種・精米歩合、麴菌の種類、使用水、汲水歩合によっても大きく変わってくる。以降は、黄麴菌 (*Aspergillus oryzae*) を用いた米麴と水だけによって製造している弊社製品「麴だけでつくったあまさけ」(第1図)を中心に記述していく。こ

Ingredients in Koji Amazake

Atsushi KURAHASHI, Yoshifumi OGURO (Hakkaisan Brewery Co., Ltd.)

の麴甘酒の一般栄養成分は、100gあたり105 kcal、たんぱく質1.3 g、脂質0.1 g、炭水化物24.8 g、水分

73.8gとなっている。水分を除くと主成分は炭水化物であり、そのうちわけは、糖質24.5 g、食物繊維0.3gとほぼ糖質である。



第1図 麴だけでつくったあまさけ

3. 無機成分

無機成分は、ICP 発光分析法及び原子吸光光度法で測定した。麴甘酒100 mLあたりの含有量は、Na 1 mg, K 9.9 mg, Ca 1.7 mg, Mg 1.4 mg, P 12.7 mg, Zn 0.3 mg, Cu 0.04 mg, Mn 0.14 mg, Fe 検出せずであった。八海醸造が仕込水として使用している八海山系の地層からの湧水は軟水であり、これら無機成分をあまり含まないことから、大部分が原料米由来であると言える。久保ら¹⁰⁾によって一般米、片倉ら¹¹⁾によって酒造好適米の精米歩合が低くなるにつれて含有無機成分が急激に下がることが報告されており、麴甘酒に含まれる無機成分量は使用する原料米の精米歩合に大きく影響を受けるものと考えられる。また、上市されている麴甘酒のいくつかは食塩を含むが、この場合Na含量は大きくなる。

4. 糖

次に、麴甘酒の主成分である糖質をみていきたい。検出した糖類を第1表に示す。検出には、ACQUITY

第1表 麴甘酒の糖組成

	(g/100 mL)		
	本解説	麻生ら	四方ら
Glucose	23.2	27.35	28.91
Nigerose (Glc(α1-3)Glc)	0.13	} 3.08	} 2.62
Maltose (Glc(α1-4)Glc)	0.13		
Kojibiose (Glc(α1-2)Glc)	0.07		
Isomaltose (Glc(α1-6)Glc)	1.73	3.01	} 3.30
Maltotriose (Glc(α1-4)Glc(α1-4)Glc)	ND	-	
Panose (Glc(α1-6)Glc(α1-4)Glc)	0.04	-	} 0.42
Maltotetraose (Glc(α1-4)Glc(α1-4)Glc(α1-4)Glc)	ND	-	
Sophorose (Glc(β1-2)Glc)	0.09	-	-
Trehalose (Glc(α1-1)Glc)	0.45	-	-
Gentiobiose (Glc(β1-6)Glc)	0.47	-	-
Raffinose (Gal(α1-6)Glc(β1-2)Fru)	0.02	-	-
Isomaltotriose (Glc(α1-6)Glc(α1-6)Glc)	0.09	-	0.65
Higher (≥4) oligosaccharides	ND	3.04	0.29
Total oligosaccharide	3.22	9.13	7.28

表中の波括弧は、合算値を示す。

UPLC/QDa detector と BEH Amide カラム (Waters) を用いた。ただし、イソマルトースとゲンチオビオースの分離には Asahipak NH2P カラム (Shodex) を用いた。単糖はグルコースのみで、検出した糖類の総和における割合は 87.8% であり、麴甘酒の主成分である。麻生ら³⁾、四方ら⁴⁾は、ペーパークロマトグラフィーによる分析を行っている。なお、四方らは市販品 5 点を分析しているが、補糖されていない麴甘酒のうち「甘酒 1」と記載のあるものについて引用し比較を行った。初期の研究という事で少々定量性に疑問があるがグルコースを主成分として、二糖であるマルトース (Glc(α 1-4)Glc)、イソマルトース (Glc(α 1-6)Glc)、ニゲロース (Glc(α 1-3)Glc)、コージビオース (Glc(α 1-2)Glc)、三糖としてイソマルトリオース (Glc(α 1-6)Glc(α 1-6)Glc)、パノース (Glc(α 1-6)Glc(α 1-4)Glc) と四糖としてマルトテトラオースの存在を推定している。著者らもこれら二糖及び三糖の 6 種類を検出し、さらに二糖としてトレハロース (Glc(α 1-1)Glc) とソホロース (Glc(β 1-2)Glc)、ゲンチオビオース (Glc(β 1-6)Glc)、三糖としてラフィノース (Gal(α 1-6)Glc(β 1-2)Fru) と二種類の未知三糖を新たに検出し、麴甘酒には少なくとも 12 種類のオリゴ糖が含まれることを明らかにした。四方らが分析した麴甘酒からは、マルトース、マルトリオース、マルト

テトラオースとマルトオリゴ糖が検出されているが、本解説の麴甘酒からはマルトリオース、マルトテトラオースが検出されておらず、糖化がより進んだ結果と考えられる。新たに検出した糖のうち、トレハロースは麴菌の分生子に存在する¹²⁾ことが報告されており、ソホロースやゲンチオビオースは β -グルコシダーゼによって生成される¹³⁾と考えている。一方で、ラフィノースの生成機構が不明であるが、F-kit ラフィノース (Roche/R-Biopharm) を用いた酵素法によってバリデーションした結果なので、麴菌によって生成すると考えている。また、前述の二種類の未知三糖についてもこれまで報告例がないので、是非構造を確かめたいと考えている。さて、これらオリゴ糖は麴菌の糖転移反応で生成することが明らかとなっているが、出麴時にはその量ができているのだろうか。それとも、糖化工程において増えるのだろうかという疑問があり、白米、蒸米、出麴時の米麴、麴甘酒について、麴 1 g あたりに換算した各糖の量を調べた¹⁴⁾。その結果を米麴から麴甘酒での変化率を基に各糖を並べ、第 2 表に示した。イソマルトースやトレハロースのように糖化後であっても量が変化しない糖がある一方で、麴が作り出す希少糖であるコージビオースやニゲロースは 3 倍近く増加した。このことから、糖化は単にデンプンを消化してグルコースを生成するだけにとどまらず、

第 2 表 麴甘酒の製造工程におけるオリゴ糖量の変遷

	白米→	蒸米→	米麴→ (A)	麴甘酒 (B)	(mg/ 麴 g) 変化率 (B/A)
Glucose			531.3	633.9	1.2
Isomaltose			57.8	42.0	0.7
Trehalose			11.1	10.8	1.0
Raffinose			0.2	0.2	1.0
Gentiobiose			8.9	12.9	1.4
Sophorose			1	2.8	2.8
Panose	(ND)		0.4	1.1	2.8
Kojibiose			0.6	1.9	3.2
Nigerose			1.4	4.5	3.2
Unknown trisaccharide 1			(39777)*	(159068)*	4.0
Unknown trisaccharide 2			(14525)*	(148940)*	10.3
Isomaltotriose			0.2	2.3	11.5
Maltose			0.4	4.7	11.8

* HPLC によるピーク面積値の比較

オリゴ糖生成においても重要な工程であると考えられる。

機能性の面では、イソマルトースやイソマルトトリオース、ニゲロース、コージビオース、パノース、ゲンチオビオースといった非発酵性糖は食品にコクを与え、抗腐蝕性やビフィズス菌の増殖に寄与¹⁵⁾することが報告されている。麴甘酒に含まれるこれらの糖がその効果を発揮しているのか、今後の研究が待たれる。

5. アミノ酸

遊離アミノ酸は麴甘酒の上清を、総アミノ酸は加水分解した麴甘酒を高速アミノ酸分析計L-8900（日立ハイテクサイエンス）によって分析した。その結果を第3表に示した。麴甘酒中のアミノ酸は、原料米のたんぱく質に由来する。原料米中のたんぱく質の分布は品種や産地、生産年度によって多少変化すると考えられるが、表層部より6%層に最も多く、さらに内部層

第3表 麴甘酒の遊離及び総アミノ酸量

	(mg/100 mL)			
	遊離アミノ酸		総アミノ酸	
	本解説	築山ら	本解説	築山ら
Arg	12.2	13.1	68.2	41.8
Lys	25.6	45.8	52.8	93.6
His	6.5	13.7	30.8	68.3
Phe	27.6	26.9	61.6	99.0
Tyr	37.4	34.0	60.5	25.3
Leu	46.7	54.1	95.7	207.0
Ile	24.9	26.2	52.8	96.9
Met	13.1	14.9	27.5	44.7
Val	34.9	45.4	73.7	157.0
Ala	39.3	47.9	71.5	141.0
Gly	19.6	17.9	59.4	123.0
Pro	16.9	15.2	58.3	29.9
Glu	39.7	57.0	183.7	553.0
Gln	29.1	-	-	-
Ser	29.3	48.7	62.7	156.0
Thr	22.1	34.3	49.5	100.0
Asp	35.7	33.3	114.4	250.0
Asn	9.6	-	-	-
Trp	11.3	-	16.5	-
Cys	5.9	12.1	24.2	48.4
Total	487.4	540.5	1049.4	2234.9

に移ると30%層までは急激な減少が認められ、それより中心部までは層別に徐々に減少していくことが報告されている¹⁶⁾。このため、60%精米歩合の麴のみを使用する本解説の麴甘酒よりも麴と白米を併用する既報の方が遊離・総アミノ酸量ともに高いのは、原料米の精米歩合に起因すると考えられる。築山ら⁵⁾との遊離アミノ酸の含有比率の比較ではHisで1.9倍、Cysで1.8倍等の差があるものと、ArgやPhe、Glyのようにほぼ同等の値のアミノ酸もあった。また、白米中の総アミノ酸の比率においては2倍程度の差が認められた。遊離アミノ酸：総アミノ酸の比率は、本解説が46.4%であるのに対し、築山らの報告では24.2%と低い。これは、本解説の麴甘酒は麴だけが原料なのに対して、築山らが分析した麴甘酒は白米も使用されており、白米中のたんぱく質の分解が進んでいないことによると考えられる。これは、麴の種類や製麴方法によっても変わってくると考えられる。淡麗な高品質酒を目標とする場合は、グルコアミラーゼ活性がプロテアーゼ活性と相対的に比較して強い麴が要求され、味噌・醤油ではプロテアーゼ活性の強い麴が要求される。つまり、バックグラウンドとなる醸造業種によって麴甘酒中の遊離アミノ酸比率は変わる可能性があり、非常に興味があるところである。

麴甘酒中に含まれるアミノ酸の機能性についてであるが、遊離アミノ酸総量としては各社のスポーツ飲料よりも多く、また全てのアミノ酸を含むなどアミノ酸の供給源として有用である。また、長尾ら⁷⁾は麴甘酒の肝硬変患者のQOL向上への可能性を検討する中で好中球の増加を報告しており、これは分岐鎖アミノ酸による局所免疫の結果ではないかと考察している。

6. 水溶性ビタミン

水溶性ビタミンは、ACQUITY UPLC/QDa detectorとHSS T3カラム（Waters）を用いた。その結果を第4表に示した。麴甘酒はビタミンの種類が豊富と言われるようにビタミンB群のうち、B12を除く7種類が検出された。これらビタミンは精白米にも含まれるが、麴菌によって生産・増強される。特に、B1（チアミン）については原料米の搗精、原料処理によって著しく減少するが、出麴時には160 µg/mL麴程度生産されることが報告されている¹⁷⁾。ビタミンB群の中でB7（ピオチン）が比較的多く生産されてい

第4表 麴甘酒の水溶性ビタミン

	(mg/100 g)	
	本解説	長尾ら
B1 (thiamine)	0.06	0.01
B2 (riboflavin)	0.47	0.02
B3 (nicotinic acid)	0.26	-
B5 (pantothenic acid)	0.03	0.12
B6 (pyridoxine)	0.04	0.02
B7 (biotin)	1.01	-
B9 (folic acid)	0.27	-
B12 (cobalamins)	ND	-
C (ascorbic acid)	ND	-

第5表 麴甘酒の有機酸組成

	(mg/100 mL)	
	本解説	築山ら
Pyruvic acid	1.1	-
Malic acid	5.5	5.82
Lactic acid	ND	} 5.27
Succinic acid	19.8	
Acetic acid	ND	7.99
Citric acid	32.8	40.95
Fumaric acid	0.9	8.94

表中の波括弧は、合算値を示す。

8. その他の成分

一般的な成分について解説してきたが、ここからは含有成分情報を網羅的に取得するために行ったメタボローム解析の結果について紹介したい。メタボローム解析は、イオン性代謝産物をCE-TOFMSで、脂溶性代謝産物をLC-TOFMSで検出した。その結果、353物質を検出することができた。これらについては参考文献9において、supplemental dataとしてリストを公開しているのでご興味があれば参照いただきたい。

4. 糖で示したような電気的に中性な物質や高分子は検出されないで、実際にはそれを超える物質が含まれていることになる。これらの物質の中で、着目しているのがエルゴチオネインである。エルゴチオネインは、麦角から単離されたイミダゾールとベタインからなる含硫アミノ酸の1種であり、その高い抗酸化力²¹⁾が注目されている。エルゴチオネインは、医用研究ばかりでなく食品の酸化的変色防止効果²²⁾にも応用されている。*A. fumigatus*がエルゴチオネインを生産することは既に報告があり²³⁾、エルゴチオネイン生合成経路の酵素の一つがEgtAであることが特定されている。このEgtA オルソログが*A. oryzae* RIB40のゲノム上にAO090012000265 遺伝子として見いだされたので、*A. oryzae*においてもEgtAがエルゴチオネイン生合成に関与していると考えられる。麴から発見された抗酸化物質と言えばコウジ酸が有名で、美白有効成分として多くの美白化粧品に配合されているが、エルゴチオネインも同様に化粧品として注目されている。しかし、エルゴチオネインは試薬純度で1gあたり20万円以上と大変高価であり、これが普及の障壁

るが、B7は麴菌のペルオキシソームで生合成されることが報告されている¹⁸⁾。長尾らも麴甘酒にB1, B2, B5, B6が含まれていることを報告している。ビタミンC生産麴菌¹⁹⁾を除く麴菌の多くの株はビタミンCを生成しないので本解説の麴甘酒にも含まれていなかったが、上市されている麴甘酒の中には酸化防止剤としてビタミンCが添加されている場合がある。

麴甘酒に含まれるこれら糖、アミノ酸、水溶性ビタミンに着目した研究は、前項で引用した医療面への可能性以外にも広がってきている。鳥崎らは、麴甘酒が機能性スポーツフードとして有効であるかどうかの検証を行っており、長距離走選手の疲労軽減効果について報告している²⁰⁾。このような研究が進むことによって、麴甘酒が単なる甘味飲料の域を脱して、医学やスポーツに一般的に利用される日も近いのではないだろうか。

7. 有機酸

有機酸は、Alliance HPLC/PDA detectorとAtlantis T3カラム(Waters)を用いて検出した。築山らは、シリカゲルクロマトグラフィーによって測定している。その結果を第5表に示した。築山らの報告と比較すると、本解析からは、乳酸及び酢酸は検出されず、フマル酸含有量が低かった。築山らも指摘しているが、酸敗により乳酸及び酢酸が増加してくるため、品質の指標として利用できる可能性がある。また、上市されている製品数は少ないが白麴(*A. luchuensis mut. kawachii*)を使用した麴甘酒もあり、それらはクエン酸を多く含むことが特徴となっている。

となっている。麴甘酒の継続的な摂取によって肌のキメが整う効果が報告されているが²⁴⁾、これらの物質がその効果を発揮しているのか興味はつきないし、さらなる美容効果が明らかにされることを期待したい。

また、本解説の麴甘酒からは163種類に及ぶオリゴペプチド(2~4アミノ酸残基)が検出された。オリゴペプチドも5.アミノ酸で触れたように、たんぱく質が分解されて生じると考えている。オリゴペプチドの中には生理活性ペプチドとして、ACE活性阻害やアレルギー低減作用など多くの研究が行われている。麴甘酒に含まれるオリゴペプチドにも同様の効果が認められることを期待したい。

9. おわりに

繰り返しになるが、麴甘酒は伝統的な日本の甘味飲料である。しかし、以前とは違い、効果や効能が大変注目されている。これまでの麴甘酒の製造は、酒造技術の応用として糖化力や糖化温度、糖化時間といった糖化に重きが置かれてきたように思えるが、本解説で触れたようにアミノ酸、ビタミン、その他の含有物質を増強するような製麴や糖化技術の向上や玄米²⁵⁾・有色米などの機能性米を原料に使うなど各々の製造者で工夫され、より機能性に主眼をおいた製品が市場に出てくるのではないかと予想している。さらに、紙面の都合で割愛したが著者らが上市した麴甘酒を乳酸発酵させた「乳酸発酵の麴あまさけ」など麴甘酒の多様化が進んでいき、市場はさらに活性化してくると期待している。

一方で、冒頭にも書いたが、インターネットや雑誌には、まことしやかな効果・効能が列挙されているが、科学的な根拠が乏しいものや全く示されていないケースも多い。今、甘酒は空前のブームと言われるが、ただ単なるブームで終わらせることなく、科学的根拠に基づいた正しい情報を消費者に発信することで、この「伝統的な飲み物」の素晴らしさを伝えていきたい。

謝 辞

本解説は、文献9記載の論文に基づきます。我々の研究開発を紹介する機会を頂きました日本醸造協会編集部の方々に、論文著者を代表してお礼を申し上げます。また、本解説を閲読頂き、ご助言を頂いた東京大学大学院農学生命科学研究科 特任准教授の丸山 潤一

先生にお礼を申し上げます。

(八海醸造株式会社 研究開発室)

文 献

- 1) 村上英也(編著):麴学, 日本醸造協会(1986)
- 2) 北本勝ひこ・春田伸・丸山潤一・後藤慶一・尾花望・斉藤勝晴 編:食と微生物の辞典, 朝倉書店(2017)
- 3) 麻生清, 渡辺敏幸, 半野敬夫, 渡辺捷栄:醸工, 38, 464-469(1960)
- 4) 四方日出男, 築山良一, 石上有造, 西山輝, 森口繁弘:醬研, 3, 105-110(1977)
- 5) 築山良一, 前田俊幸, 宮下啓一, 四方日出男, 石上有造:醬研, 3, 205-209(1977)
- 6) N. Saigusa, R. Ohba: *Food Sci. Technol. Res.*, 13, 162-165(2007)
- 7) Y. Nagao, M. Sata: *J. Nutr. Food Sci.* 1000223(2013)
- 8) 大浦新, 鈴木佐知子, 秦洋二, 川戸章嗣, 安部康久:醸協, 102, 781-788(2007)
- 9) Y. Oguro, T. Nishiwaki, R. Shinada, K. Kobayashi, A. Kurahashi: *J. Biosci. Bioeng.*, 124, 178-183(2017)
- 10) 久保彰治, 樋口キヨ, 堤忠一:栄養と食料, 12, 45-49(1959)
- 11) 片倉健二, 畑中千歳:醸協, 54, 902-899(1959)
- 12) K. Horikoshi, Y. Ikeda: *J. Bacteriol.*, 91, 1883-1887(1966)
- 13) H. Fujimoto, H. Nishida, K. Ajisaka: *Agric. Biol. Chem.*, 52, 1345-1351(1988)
- 14) 小黒芳史, 西脇俊和, 小林和也, 信田亮太, 倉橋敦:日本農芸化学会2017年度大会プログラム集(2017)
- 15) 海野剛裕:応用糖質科学, 42, 83-89,(1995)
- 16) 布浦弘, 光永俊郎, 井戸明子:食物学会誌, 27, 42-44(1972)
- 17) 福井三郎, 谷喜雄, 岸部忠信:醸工, 33, 239-242(1955)
- 18) Y. Tanabe, J. Maruyama, S. Yamaoka, D. Yahagi, I. Matsuo, N. Tsutsumi, K. Kitamoto: *J. Biol. Chem.*, 286, 30455-30461(2011)
- 19) 永益陽子, 尾関健二, 神田晃敬, 浜地正昭, 熊谷知栄子, 布川弥太郎:生工, 74, 1-6(1996)
- 20) 島崎あかね, 櫻村修, 菊地潤, 南和広:日本スポーツ健康科学学会第4回大会抄録集(2016)
- 21) F. Franzoni, R. Colognato, F. Galetta, I. Lau-

- renza, M. Barsotti, R. Di Stefano, R. Bocchetti, F. Regoli, A. Carpi, A. Balbarini, L. Migliore, G. Santoro : *Biomed Pharmacother.*, 60, 453-457 (2006)
- 22) 大島敏明 : 食品と容器, 52, 432-438 (2011)
- 23) Sheridan KJ, Lechner BE, Keeffe GO, Keller MA, Werner ER, Lindner H, Jones GW, Haas H, Doyle S : *Sci. Rep.*, 6, 35306 (2016)
- 24) 篠井奈々子, 小島愛, 入江元子, 堤浩子, 高岡素子 : 第70回日本栄養・食糧学会大会講演要旨集 (2016)
- 25) S. Yamamoto, Y. Nakashima, J. Yoshikawa, N. Wada, S. Matsugo : *Food Sci. Technol. Res.*, 17, 209-218 (2011)
-