

## 大豆成分を活用した機能性強化味噌及び素材の開発(4)

誌名	研究報告
ISSN	13465236
著者	佐々原, 浩幸 岡崎, 賢志 香川, 典子 上枝, 加代子 久保, 和子 井上, 昌子
巻/号	9号
掲載ページ	p. 64-66
発行年月	2009年6月

# 大豆成分を活用した機能性強化味噌及び素材の開発（第4報）

## —香川県産及び九州産黒大豆を用いた味噌の醸造—

佐々原浩幸, 岡崎賢志, 香川典子, 上枝加代子, 久保和子, 井上昌子

黒大豆を活用した機能性強化味噌の開発を目的として、香川県産及び九州産の黒大豆を用い試験醸造を行った。アントシアニンの鉄による色止めについての効果を確認した。黒大豆を利用した味噌の Cyanidin-3-O-glucoside 含有量は低いものであったが、味噌の有する抗酸化活性の一部はアントシアニンに起因することが推定された。

### 1 緒言

近年、大豆に由来する成分に更年期障害の改善をはじめ、コレステロール低下作用及び骨粗鬆症の予防などの様々な健康増進効果が報告されている。特に黒大豆の種皮に含まれているアントシアニンには、内臓脂肪の蓄積防止の他、肝機能障害の予防などの効果が報告され、食品素材として広く活用されつつある。

当センターでは機能性を有する地域農産物を利用することを目的として、北海道産、香川県産黒大豆を活用した機能性（活性酸素消去能）強化味噌を試験醸造し、その有効性を確認した<sup>1,2)</sup>。一方で原料処理工程におけるアントシアニンの推移について検討し、通常の処理工程では95%のアントシアニンが溶出あるいは分解している結果が得られた<sup>3)</sup>。今回、従来から黒大豆の色止めに用いられる鉄の効果について、香川県及び九州産黒大豆を原料として使用した場合の試験醸造を行った。

### 2 実験方法

#### 2-1 原料

大豆は香川県産及び九州産黒大豆、米は香川県産讃岐米をそれぞれ用いた。また種麹菌はBF-3(榊樋口松之助商店)を使用した。

#### 2-2 米麴の調製

一晚浸漬した米を水切りし、オートクレーブ処理した(105℃, 50分間)。放冷後、種菌(麹菌をデンプンで10倍希釈したもの)を散布し、44時間、品温28~34℃で製麴した。

#### 2-3 蒸煮大豆の調製

各大豆は水または50mM硫酸第一鉄水溶液に浸漬した。硫酸第一鉄水溶液の浸漬時間は2時間とし、その後、水に置換し浸漬を15時間実施した。浸漬大豆を流水洗浄、水切りしオートクレーブ処理した(121℃, 13分)。蒸煮により大豆より生じた流出物(アメ)を回収し、水浸漬試験区(試験区1)及び硫酸第一鉄漬試験区(試験区2)へ添加した。

#### 2-3 原料の仕込み

米麴、蒸煮大豆、塩、種水及びアメを用いて表1の割合で混合し、容器に仕込んだ。酵母の培養液50mlを仕込みと同時に添加した。なお白大豆を用いた味噌の醸造も対照として実施した。原料配合比は表1の対照区と同様とした

\*香川県産業技術センター発酵食品研究所

### 2-4 分析方法

基準みそ分析法<sup>4)</sup>に基づき各成分を分析した。

アルコールはガスクロマトグラフ法により、アントシアニンは小野らの方法<sup>5)</sup>または前報<sup>3)</sup>に準じHPLCにて測定した。表面色は測色色差計(日本電色工業(株)ND-101D型)で測定し、味噌の色合いをY%値で示した。また活性酸素消去能は、日本電子(株)製FR-30型フリーラジカルモニター(ESR)で測定しSOD様活性として表した<sup>6)</sup>。アミノ酸分析はOPA法、有機酸分析はBTB法を用いたHPLC分析にて行った。単糖類の分析はカラムGL-C611(HITACHI)を用い、示唆屈折計にて測定を行った。

表1 味噌原料の仕込み割合

	対照区	試験区1	試験区2
米(kg)	2	2	2
黒大豆(kg)	2	2	2
塩(g)	945	945	945
種水(ml)	480	—	30
アメ(ml)	—	480※	450
酵母(ml)	50	50	50

※:試験区1におけるアメの流出量は580mlとなり全量添加はできなかった。

### 3 結果及び考察

#### 3-1 試験味噌の成分分析

表2に試験味噌の一般成分分析結果を示した。一般成分値に関しては各試験区とも対照区と比較して大きな差異はなかった。アメを添加することにより若干の窒素成分値の増加が確認された。九州産対照区におけるフォルモール窒素の値は低く、米麴の製麴状態が芳しくなかったものと推定された。白大豆と比較して前報<sup>2)</sup>で報告された黒大豆使用時における窒素溶出の遅延は認められなかった。一方で還元糖量は白大豆と比較し、低い値となった。味噌の表面色は色止めを実施した試験区2の白色度Yの値は同程度となり、明度L\*の値は若干、低い値が得られた。

表3に有機酸分析、表4に遊離アミノ酸及び全アミノ酸、表5に糖組成分析の結果を示した。黒大豆を用いた各試験区(九州産対照区を除く)の分析値に大差は認められなかったので白大豆を用いた対照区と香川県産黒大豆の一部試験区の結果のみを示した。今回の

表2 黒大豆味噌の一般成分分析 (g/100g)

	対照区	九州対照区	九州試験区1	九州試験区2	香川対照区	香川試験区1	香川試験区2
pH	4.93	5.00	4.98	4.96	5.00	5.02	4.92
塩分	11.7(11.4)	11.2 (11.7)	11.3 (11.6)	11.4 (11.7)	11.0 (11.8)	10.8 (11.6)	11.0 (11.6)
エタノール	1.50	1.45	1.07	1.40	1.55	1.33	1.30
全窒素	1.79	1.90	1.87	1.85	1.88	1.87	1.88
水溶性窒素	1.16	1.07	1.18	1.15	1.19	1.25	1.21
フォルモール態窒素	0.42	0.38	0.41	0.43	0.43	0.46	0.47
水分	53.7	53.9	53.8	53.3	55.9	56.2	54.7
灰分	13.4	13.3	13.3	13.6	13.2	13.0	13.3
蛋白質	10.2	10.8	10.7	10.6	10.7	10.7	10.7
脂質	5.2	4.5	4.6	4.8	4.5	4.6	4.8
炭水化物	17.5	17.5	17.6	17.7	15.7	15.5	16.5
全糖	16.43	12.82	14.25	15.45	10.30	11.72	13.04
還元糖	14.21	9.59	9.26	9.26	8.60	9.53	9.75
色 (Y%)	2.28	2.69	2.18	2.31	2.66	2.56	2.17
色 (L*)	16.88	18.76	14.76	15.18	16.30	16.01	15.86
色 (a*)	11.87	11.39	6.29	4.44	6.98	6.53	7.00
色 (b*)	18.38	18.74	6.67	6.15	7.47	7.25	13.70

試験醸造において乳酸菌添加は実施しておらず、醸造初期から酵母の添加を行っており麹由来の乳酸菌による乳酸発酵は完全に阻害される結果となった。

表3 黒大豆味噌の有機酸組成 (g/100g)

	白大豆 対照区	香川県産 試験区1	香川県産 試験区2
クエン酸	0.968	1.038	0.864
リンゴ酸	0.044	0.049	0.049
コハク酸	0.030	0.022	0.030
乳酸	n.d.	n.d.	n.d.
ギ酸	0.019	0.032	0.032
酢酸	0.101	0.073	0.073
ピログルタミン酸	0.374	0.466	0.457

表4 黒大豆味噌のアミノ酸組成 (mg/100g)

	白大豆対照区		香川県産試験区2	
	遊離アミノ酸	全アミノ酸	遊離アミノ酸	全アミノ酸
Asp	432	1305	570	1297
Thr	133	280	158	278
Ser	192	494	247	485
Glu	367	2123	491	2078
Pro	47	127	64	144
Gly	63	307	90	302
Ala	205	489	263	457
Cys	n.d.	6	n.d.	4
Val	168	475	208	447
Met	24	96	32	82
Ile	122	363	146	321
Leu	281	708	352	643
Tyr	68	157	88	129
Phe	128	304	167	283
Lys	23	351	157	339
His	118	159	36	113
Arg	108	311	171	367
計	2479	8055	3240	7769

白大豆と黒大豆における全アミノ酸組成に大差は無かった。遊離アミノ酸に関しては一般成分分析のフォルモール態窒素の値から類推できるように、香川県産において各遊離アミノ酸量は総じて高い値となった。九州産の遊離アミノ酸は白大豆のそれと近似であった。黒大豆において、香川県産黒大豆は九州産に比較して、粒度や傷など豆自体の品質の差異が識別できるほどであった。香川県産黒大豆の窒素利用率が高い原因は産地の差ではなく、この大豆品質の差に起因すると考えられた。

表5 黒大豆の味噌の遊離糖組成 (g/100g)

	白大豆 対照区	九州産 試験区2	香川県産 試験区2
マルトース	1.19	1.56	0.82
グルコース	6.47	7.39	6.47
ガラクトース	0.65	0.49	0.35
アラビノース	n.d.	0.06	0.10
グリセロール	2.42	3.41	3.31
アラビトール	0.96	0.87	0.94

アミノ酸組成とは異なり、糖の残存量は九州産黒大豆の値が高く、一般成分分析値の還元糖量と一致した。遊離の残糖量はアルコールの生成量とも関連するが、炭水化物量からも九州産は香川県産に比較して、糖質量の含有が高いと推定された。またグリセロール含有量が白大豆に比較して、黒大豆が高い結果が得られたが、これが原料由来の差異であるか、酵母によるグリセロール生成量の差異であるかは判断できなかった。

分析結果より、原材料に黒大豆を用いることは、品質の点においては白大豆と同等、あるいは窒素利用率に関しては白大豆を上回る結果が得られた。原料処理においても特に問題は無く、白大豆と同様の原料処理、

製麹、醸造条件にて味噌の醸造が可能であった。

### 3-1 試醸味噌の SOD 様活性

鉄による色止めを実施した黒大豆を用いた味噌（試験区 2）は白大豆の味噌と比較して、約 3 倍の SOD 様活性を示した。通常の水による浸漬、煮沸した黒大豆（黒大豆対照区）、またはこれにアメを添加した試験区（試験区 1）では白大豆を利用した味噌より高い SOD 様活性を示したが、その活性の増加率は低いものであった。これはこの二つの試験区の白色度が高く、メラノイジン色素の生成が低いことに起因するものと考えられ、味噌の有する SOD 様活性の主体がメラノイジン色素である可能性を示唆するものであった。

表 6 黒大豆味噌のアントシアニンと SOD 様活性

香川県産	白大豆 対照区	黒大豆 対照区	黒大豆 試験区 1	黒大豆 試験区 2
SOD 活性 (units/g)	786	1186	1216	2250
Cyanidin <sup>**</sup>	0	0	0	0
Cyannidin-G <sup>**</sup>	0	32.4	30.1	64.2
Y%	2.28	2.66	2.56	2.17

(※単位：μg/100g)

表 6 のアントシアニンの分析結果より、SOD 様活性と Cyanidin-3-O-glucoside 含有量の間には相関の傾向が認められた、これは前報の結果とも一致した。今回、試醸された黒大豆を利用した味噌表面色の白色度は、白大豆を利用した味噌と同程度か、高い値を示した。このことからメラノイジン色素の影響をほぼ同程度と考えれば、今回得られた色止めを行った黒大豆味噌の SOD 様活性の増加は残存したアントシアニンの効果と推定された。白大豆の代わりに黒大豆を用いて醸造した味噌は、アントシアニンを効率よく味噌に残存させることで、より高い活性酸素消去能を有した商品の開発の可能性を有すると考えられた。しかしながら、Cyanidin-3-O-glucoside の味噌中の絶対量は極めて低く、最終製品には 64 μg/100g しか存在しなかった。この値は元の黒大豆に換算すると、黒大豆中に存在する Cyanidin-3-O-glucoside の 1/1000 しか移行していないことになる。また醸造期間中に Cyanidin-3-O-glucoside の量は減少している結果も得られており、黒大豆の機能性を有効に活用するためにはアントシアニンを如何にして効率的に味噌中に残存させるかが問題であった。

アメ中にアントシアニンは残存せず、回収、添加（試験区 1）しても SOD 様活性は増加せず、わずかに窒素の値が高まる傾向が得られた。九州産黒大豆の傾向も香川県産黒大豆とほぼ同じであったが、アントシアニンの残存量は香川県産の 80% 程度であった。

## 4 結言

鉄による色止めを実施した黒大豆を用いて味噌の試験醸造を行い、その成分及び SOD 様活性を白大豆を用いた場合と比較した。今回、試醸された黒大豆味

噌の表面色は白大豆のそれと比較して、同程度か高い値を示し、メラノイジン色素の影響が少ない状態で、黒大豆を使用した試験区の SOD 様活性は白大豆の 1.5 ~ 3 倍となり、微量ではあるが最終製品中に Cyanidin-3-O-glucoside が存在していることが確認された。また鉄による色止めの効果はあるものの、アントシアニンの残存量（元の黒大豆の 1/1000 ~ 1/2000）は極めて低いものであり、また醸造期間中に Cyanidin-3-O-glucoside は減少する結果も得られた（未発表）。

今回、味噌の SOD 様活性は 1% 塩酸メタノールの抽出物を用いて測定した。しかしながら既報でも述べた通り硫酸鉄による色止めを実施することで、種皮には強固に吸着したアントシアニンが存在し、この全てが酵素のより溶出、分解しているとは考えがたい。仮に種皮に吸着したアントシアニンが安定的に存在するならば、今回、試醸した黒大豆を人体に摂取することで抗酸化活性を生み出す可能性があると考えられた。

## 参考文献

- 1) 岩崎賢一, 田村桂子, 岡崎賢志: 香川県産業技術センター研究報告, 7, 57-58 (2006).
- 2) 木村功, 大喜多美奈, 井上昌子, 岡崎賢志, 岩崎賢一: 香川県産業技術センター研究報告, 8, 75-76 (2007).
- 3) 佐々原浩幸, 岡崎賢志, 木村 功, 香川典子: 香川県産業技術センター研究報告, 9, (2008) 掲載予定.
- 4) 基準みそ分析法: 全国味噌技術会発行 (1968)
- 5) 小野廣紀, 原菜穂, 廣瀬裕子, 片桐久美子: 岐阜市立女子短期大学研究紀要, 52, 135-138 (2002).
- 6) 牧野義雄, 岡崎賢志: 香川県産業技術センター研究報告, 1, 115-118 (2000).

## 付記

本研究は、平成 20 年度香川県試験研究機関共同研究の一環として実施した。