

平成 28 年度 小豆由来の多糖類に関する研究報告

公益財団法人とかち財団
事業部 研究開発課 佐々木香子

1. 背景と目的

十勝は小豆やいんげん豆などの雑豆の国内有数の産地であり、十勝管内には十勝産雑豆を原料としたこだわりの餡を製造する数社の製餡会社が存在している。製餡時には大量の水を用いて雑豆を煮熟する工程があり、製餡会社では発生する大量の煮汁を処理しなければならない。それらの煮汁を有効活用するため、これまでに小豆煮汁に含まれる成分について検討してきた。これまでの分析では小豆の煮汁にはたんぱく質や糖類、色素成分であるポリフェノールなどが含まれていた。今年度は、製餡時の加工副産物である煮汁の有効活用を目的に、小豆煮汁中の低分子多糖類について検討する。

2. 方法

1) 成分分析

一般分析およびミネラル分析は常法で行った。食物繊維はプロスキー変法(酵素-重量法)、総ポリフェノールはフォーリンデニス法、遊離糖は高速液体クロマトグラフ法で分析し、カラムは Asahipak NH2P-50 4E(4.6mmID×250mmL、Shodex 製)、移動相はアセトニトリル：蒸留水：リン酸=70：30：0.2 とし、流速 1.0ml/min、オープン温度 50°C の条件で測定した。

2) ビフィズス菌増殖試験

ビフィズス菌は *Bifidobacterium longum* (JCM no.1217) 株を用い、あらかじめ TOS プロピオン酸寒天培地にて増菌後、嫌気性菌用希釈液に懸濁して OD660nm の吸光値で 1.2～1.5 に調整した菌液を用いた。培養培地にはグルコースを炭素源とする液体培地を基本に、炭素源をスタキオースあるいは本炊水粉末(遊離糖として 1%を含む量)と置換して培養し、嫌気ジャー内で嫌氣的に培養した。

3. 結果および考察

1) 小豆および手亡、金時の乾豆における成分分析

小豆、手亡および金時について成分分析を行い、他の穀類(玄米、玄麦、そば粉)と比較した(表 1)。雑豆は穀類の中ではたんぱく質含量が高く、カリウムや鉄、亜鉛などのミネラルが豊富に含まれており、炭水化物においては食物繊維含有率が高い。これまでの研究では、加熱調理によって形成される餡粒子が、中性脂肪蓄積抑制作用や腸内細菌増殖促進作用などの食物繊維様の働きを示す可能性が示唆されてきた。

現在公定法として行われている食物繊維の分析の多くは酵素-重量法であり、耐熱性 α -アミラーゼやアミログルコシダーゼ、プロテアーゼなどの酵素によってデンプンやたんぱく

質を分解し、濾過した残渣物を不溶性食物繊維、濾液にエタノールを加えて高分子物質を析出・沈殿させたものを水溶性の食物繊維としている。しかしこの方法では、低分子の水溶性食物繊維類や難消化性オリゴ糖などは除外されることから、さらに濾液を HPLC 法で分析する酵素-HPLC 法も採用されている。そこで本研究では、雑豆の水溶性抽出物について HPLC による分析を行い、低分子の遊離糖について調査した (図 1、表 2)。その結果、単糖類のグルコースやフルクトース、2 糖類のシュクロースやマルトースの他、3 糖類のラフィノースや 4 糖類のスタキオースが検出された。このうちスタキオースは、2 分子のガラクトースおよび 1 分子のフルクトースとグルコースで構成される、天然に存在する非還元性オリゴ糖である (図 2)。雑豆と同じマメ科の大豆中にはスタキオースが 3~4%含まれていることが知られており、ビフィズス菌や納豆菌の増殖効果があるとの報告がある。雑豆中乾物あたりのスタキオースは小豆で 5.8%、手亡で 4.5%、金時で 4.6%であり、大豆と同等かそれ以上のスタキオースが含まれていた。各雑豆のスタキオース含量は、遊離糖総量のそれぞれ 70.8%、45.4%、46.0%に相当し、雑豆に含まれる遊離糖の中ではスタキオースが多くを占めていることが判った。

表 1 各種雑豆の成分分析結果

	たんぱく質	脂質	灰分	(g/100g・Dry wt)		
				炭水化物		
				糖質	食物繊維	
水溶性	不溶性					
小豆	23.4	1.5	3.4	50.7	1.4	19.6
手亡	25.5	2.5	4.1	47.5	1.2	19.2
金時	24.5	2.4	3.7	48.2	5.3	15.9
玄米	8.0	3.2	1.4	83.8	0.8	2.7
玄麦	12.1	3.5	1.8	70.2	0.8	11.5
そば粉	13.9	3.5	2.1	74.6	0.9	5.0

※玄米、玄麦、そば粉データは7訂食品成分表より水分換算した数値

	(mg/100g・Dry wt)								
	ナトリウム	カリウム	カルシウム	マグネシウム	リン	鉄	亜鉛	銅	マンガン
小豆	1	1600	68	150	430	7.5	2.7	1.06	1.56
手亡	1	1900	150	180	510	9.9	3.0	0.75	1.83
金時	1	1600	76	160	570	8.2	2.8	0.65	1.37
玄米	1	270	11	130	340	2.5	2.1	0.32	2.42
玄麦	2	540	30	91	400	3.7	3.0	0.40	4.46
そば粉	2	470	20	220	460	3.2	2.8	0.62	1.26

※玄米、玄麦、そば粉データは7訂食品成分表より水分換算した数値

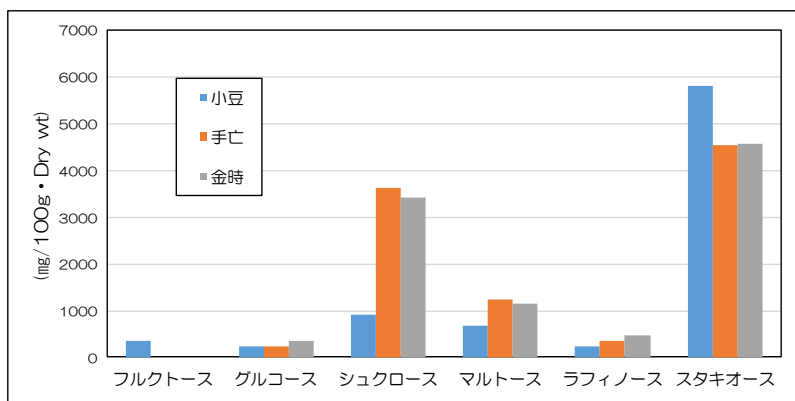


図1 小豆、手亡および金時に含まれる遊離糖の分析結果

表2 小豆、手亡および金時に含まれる遊離糖の分析結果（実測値）

	(mg/100g・Dry wt)						
	フルクトース	グルコース	シュクロース	マルトース	ラフィノース	スタキオース	総量
小豆	340	230	910	690	230	5800	8200
手亡		230	3600	1200	340	4500	9870
金時		340	3400	1100	460	4600	9900

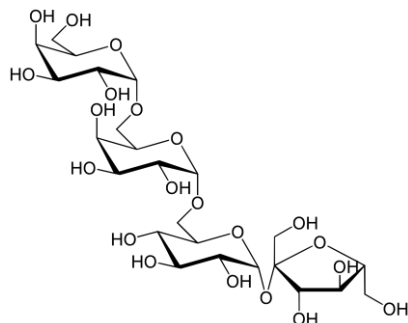


図2 スタキオースの構造式

2) 雑豆煮熟工程煮汁における遊離糖分析

小豆、手亡、金時などの雑豆は煮熟工程を経て加工され、発生する煮汁中にはデンプンやたんぱく質、色素成分など、様々な物質が流出している。雑豆の糖分析結果より、雑豆中の遊離糖には低分子オリゴ糖であるスタキオースが多く含まれていたことから、加工工程で生ずる浸漬水や煮汁にも流出している可能性が考えられた。そこで雑豆を用いて煮熟試験を行い、各工程で発生する浸漬水あるいは煮汁の遊離糖分析を行った。煮熟試験は、小豆は直焚き、手亡・金時は浸漬後に煮熟する条件で行い、小豆については渋切水および本炊水、手亡・金時は浸漬水、渋切水、本炊水について分析した。煮熟試験の各フローチャートを図3に、各工程の乾豆処理量、サンプル採取量および固形分を表4に示す。各雑豆の浸漬水お

よび煮汁 100ml あたりの遊離糖を比較すると、遊離糖は浸漬水や渋切水よりも本炊き水に多く流出しており、その殆どがシュクロースおよびスタキオースで構成されていた。本炊き水で比較すると、100ml あたり小豆では 800mg、手亡では 250mg、金時では 350mg のスタキオースが含まれており、それぞれ遊離糖総量の 73%、50%、48%に相当していた（図 4、表 5）。また、原料 100g あたりからの本炊き水への流出率は、それぞれ 33%、20%、33%であり、乾豆から多くのスタキオースが流出していることが判った（図 4、表 5）。

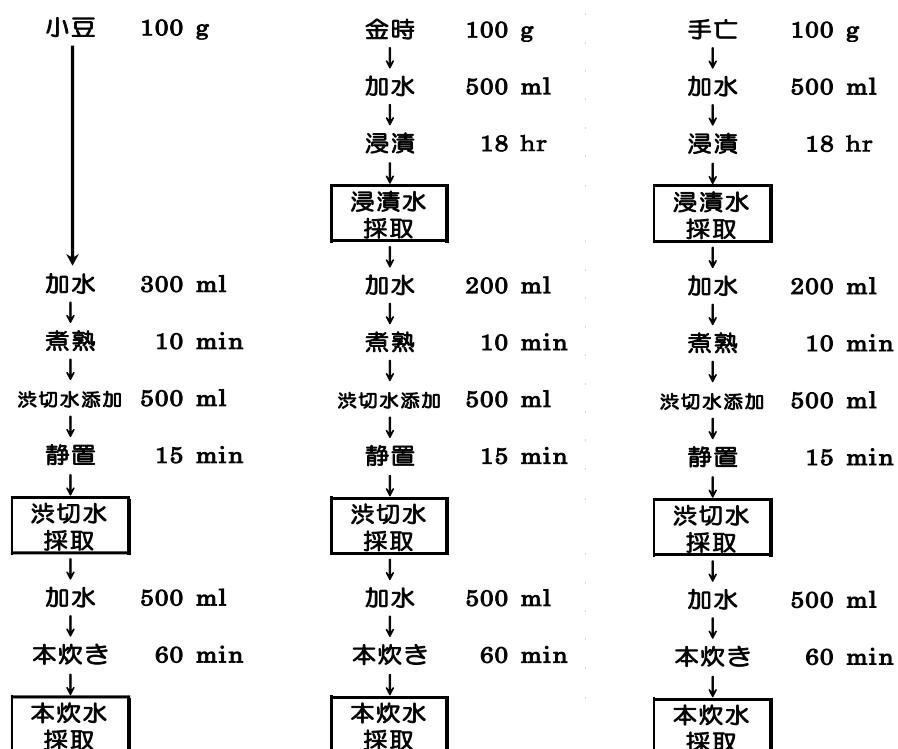


図 3 雑豆煮熟試験における浸漬水および煮汁の調製フロー

表 4 各雑豆処理量および浸漬水、煮汁採取量と固形分

	処理量 (g)	工程	採取量 (g)	固形分 (g/100ml)
小豆	100	渋切	727	0.13
		本炊	218	4.07
手亡	100	浸漬	200	0.24
		渋切	642	0.47
		本炊	319	2.37
金時	100	浸漬	198	0.35
		渋切	674	0.48
		本炊	382	1.52

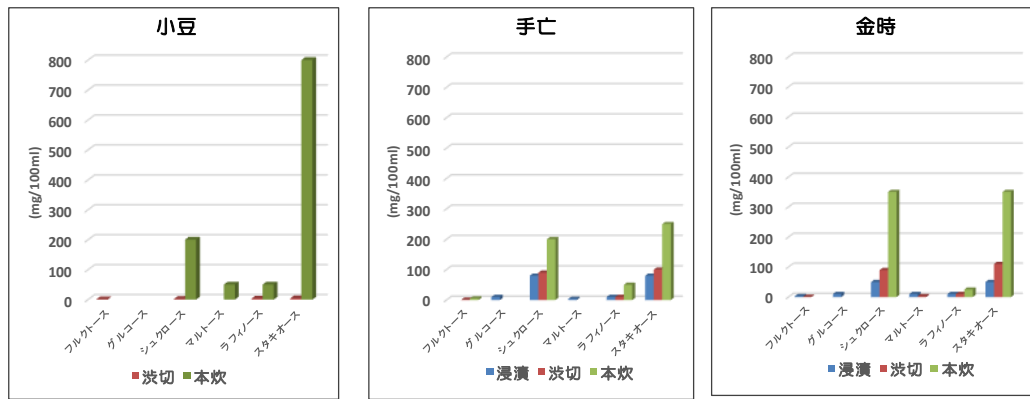


図4 浸漬水および煮汁における100mlあたりの遊離糖含量

表5 浸漬水および煮汁における100mlあたりの遊離糖含量（実測値）

		(mg/100ml)						
	工程	フルクトース	グルコース	シュクロース	マルトース	ラフィノース	スタキオース	総量
小豆	渋切	1		2		3	4	10
	本炊			200	50	50	800	1100
手亡	浸漬		10	80	4	10	80	184
	渋切	1		90		10	100	201
	本炊	5		200		50	250	505
金時	浸漬	3	10	50	10	10	50	133
	渋切	1		90	3	10	110	214
	本炊			350		25	350	725

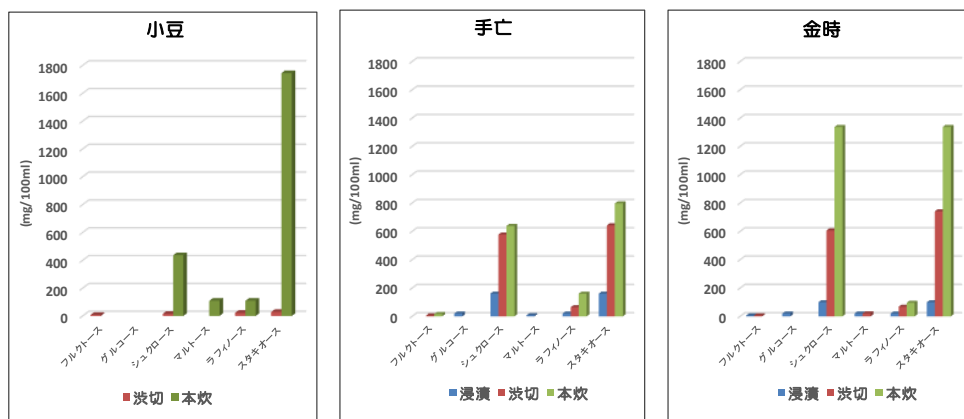


図5 浸漬水および煮汁における原料100gあたりからの遊離糖流出量

表 6 浸漬水および煮汁における原料 100g あたりからの遊離糖流出量（実測値）

		(mg/100g・乾豆)						
	工程	フルクトース	グルコース	シュクロース	マルトース	ラフィノース	スタキオース	総量
小豆乾豆		300	200	800	600	200	5100	7200
小豆煮汁	渋切	7		15		22	29	73
	本炊			440	110	110	1700	2360
手亡乾豆			200	3200	1100	300	4000	8800
手亡煮汁	浸漬		20	160	8	20	160	368
	渋切	6		580		64	640	1290
	本炊	16		640		160	800	1616
金時乾豆			300	3000	1000	400	4000	8700
金時煮汁	浸漬	6	20	99	20	20	99	264
	渋切	7		600	20	67	740	1434
	本炊			1300		96	1300	2696

3) 製餡工場から採取した小豆煮汁中の成分および遊離糖分析

実際の製餡現場において発生する煮汁を採取し、一般成分、ポリフェノール、ミネラル分析を行った（表 7）。採取したエリモショウズの渋切水および本炊水をろ紙濾過後にフリーズドライ処理し、粉末化後に分析した。本炊水については、等級の異なる二等小豆、三格小豆についても比較した。その結果、各煮汁粉末にはミネラルや炭水化物の流出が多く、特に固形分の約 6 割が炭水化物であり、小豆の等級による顕著な流出量の差は見られなかった。一方、渋切水と本炊水との比較では、渋切水ではポリフェノール含量が高く、その他の栄養素については本炊水の方が多い傾向であった。また、各煮汁粉末の遊離糖含量についても分析したところ、渋切水ではシュクロース、本炊水ではスタキオース含量が高く、等級による差は見られなかった（図 6、表 8）。

十勝大福本舗工場より採取したエリモショウズ、きたろまん、および旭川市製餡工場より採取したしゅまりの 3 種の小豆の製餡煮汁について、遊離糖分析を行い、品種間で比較した（表 9）。エリモショウズおよびきたろまんについては渋切水ではシュクロースが多かったが、本炊水中にはスタキオースが多く、しゅまりでは渋切水および本炊水ともにスタキオースが多く含まれていた。いずれの品種も本炊水中の遊離糖は 6 割以上がスタキオースであり、低分子画分の主成分であることが判った。

表 7 製餡工場で採取した煮汁の粉末化後の成分分析結果

(g/100g・Dry wt)

	たんぱく質	脂質	炭水化物	総 ポリフェノール	灰分
二等 渋切水	8.6	0.2	65.0	11.4	14.8
二等 本炊水	15.9	1.7	62.1	2.5	17.9
三格 本炊水	12.2	1.1	64.4	2.8	19.5

(mg/100g・Dry wt)

	ナトリウム	カリウム	カル シウム	マグネ シウム	リン	鉄	亜鉛	銅	マンガン
二等 渋切水	66	6300	140	460	680	11.5	5.9	1.10	2.87
二等 本炊水	59	6800	110	500	1300	8.6	2.6	1.87	1.18
三格 本炊水	54	7800	130	610	1300	12.3	3.1	1.69	1.38

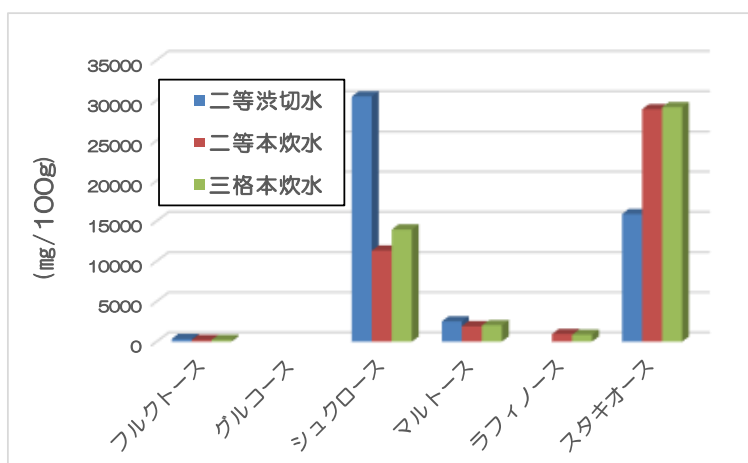


図 6 製餡工場で採取した煮汁の粉末化後の遊離糖含量

表 8 製餡工場で採取した煮汁の粉末化後の遊離糖含量（実測値）

(mg/100g・Dry wt)

	フルクトース	グルコース	シュクロース	マルトース	ラフィノース	スタキオース	総量
二等 渋切水	330		30500	2500		15800	49130
二等 本炊水	210		11300	1900	950	28900	43260
三格 本炊水	210		13900	2000	850	29100	46060

表9 品種別煮汁の粉末化後の遊離糖含量

	(mg/100g・Dry wt)						
	フルクトース	グルコース	シュクロース	マルトース	ラフィノース	スタキオース	総量
【洗切水】							
エリモショウズ	330		30500	2500		15800	49130
きたろまん	210		30400	2100	1800	20000	54510
しゅまり			5900	1700	2100	26900	36600
【本炊水】							
エリモショウズ	210		11300	1900	950	28900	43260
きたろまん			13700	1800	1400	27900	44800
しゅまり			5900	1300	830	27600	35630

4) 製餡煮汁におけるビフィズス菌の資化性確認試験

大豆に含まれるオリゴ糖にはスタキオースが多く含まれており、乳酸菌やビフィズス菌を増殖させる効果があるという報告がある。そこでグルコースを炭素源とする培地を基本に、炭素源を50%あるいは100%スタキオースと置換した培地および製餡煮汁に置換した培地を調製し、ビフィズス菌の増殖効果について検討した(表10)。その結果、グルコースを50%あるいは100%スタキオースと置換した場合でもグルコースと同様に増殖し、煮汁粉末と置換した場合でも増殖していたことから、ビフィズス菌は小豆煮汁中の遊離糖を炭素源として資化できる可能性が考えられた。

表10 ビフィズス菌の増殖試験結果

	(cfu/ml)			
培養時間	1%グルコース	1%スタキオース	0.5%グルコース +0.5%スタキオース	煮汁粉末 (遊離糖1%含有)
0	5.2×10^4	5.2×10^4	5.2×10^4	5.2×10^4
8	3.1×10^5	8.1×10^4	1.7×10^5	3.1×10^5
14	4.5×10^7	1.0×10^7	2.7×10^7	5.0×10^7
20	6.4×10^9	6.0×10^7	1.2×10^9	1.3×10^9
24	1.5×10^{10}	1.1×10^{10}	7.3×10^9	2.5×10^{10}

5) 強酸下における煮汁中のスタキオース安定性評価

ラフィノースやスタキオースなどを分解する酵素は消化液中には含まれていないとされているが、胃液などの強酸下ではある程度分解されるとの報告がある。そこで、煮汁粉末中のスタキオースが強酸下で分解されるかを検証した(表11)。試験した煮汁のうち、スタキオース含量が最も高かった三格本炊水の煮汁粉末を用い、蒸留水およびpH2.0、pH1.0の塩酸溶液1mlに遊離糖総量として20mgになるように懸濁し、37℃で6時間インキュベートした。0.1Nの水酸化ナトリウムでpH7.0に中和し、蒸留水で10mlにメスアップしたサンプルについて遊離糖分析を行った(表10)。また、比較のために20mgのスタキオース標準品についても同様にサンプル調製し、分析した。その結果、スタキオース標準品では、pH

が低いほどスタキオース含量が減少し、フルクトースが増加した。これは、強酸によってスタキオースが分解され、フルクトースが遊離したためと考えられる。一方、本炊水粉末では、スタキオース含量に変化は見られず、フルクトースやマルトース、ラフィノースは検出されなかった。煮汁中の遊離糖以外にも様々な成分が含まれており、それらの成分がスタキオースを保護することで、強酸下での分解を防いでいると推測され、煮汁を摂取した場合、分解されずに腸内に到達し、腸内細菌の栄養源になる可能性が考えられた。

表 11 ビフィズス菌の増殖試験結果

		(mg/100ml)		
		フルクトース	シュクロース	スタキオース
スタキオース 標準品	水懸濁	0	0	190
	pH2.0	6	0	160
	pH1.0	30	0	50
三格本炊水 粉末	水懸濁	0	45	100
	pH2.0	0	48	110
	pH1.0	0	47	110

4. まとめ

雑豆の水抽出物について HPLC による糖分析を行ったところ、グルコースやフルクトース、シュクロース、マルトースの他、ラフィノースやスタキオースが検出された。雑豆に含まれる遊離糖の多くをスタキオースが占めており、大豆と同等かそれ以上の含量であった。

雑豆を用いた煮熟試験では、浸漬水および煮汁 100ml あたりの遊離糖を比較すると、遊離糖は浸漬水や渋切水よりも本炊き水に多く流出しており、その殆どがシュクロースおよびスタキオースで構成されていた。製餡工場から発生する煮汁を粉末化し、成分分析を行った結果、渋切水ではポリフェノール含量が高く、その他の栄養素については本炊水の方が多い傾向であり、遊離糖については、渋切水ではシュクロース、本炊水ではスタキオース含量が高かった。また、品種間の比較では、試験に用いたいずれの品種も本炊水中遊離糖の 6 割以上がスタキオースであり、低分子画分の主成分であることが判った。

ビフィズス菌の増殖効果について検討した。その結果、グルコースを 50%あるいは 100%スタキオースと置換した場合でもグルコースと同様に増殖し、煮汁粉末と置換した場合でも増殖していた。また、小豆煮汁中のスタキオースは強酸下で分解されなかったことから、分解されずに腸に届き、ビフィズス菌等の腸内細菌の栄養源となる可能性が考えられた。

これまで、製餡工場で発生する煮汁のうち、渋切水を用いたポリフェノール製品が商品化されているが、本炊水は殆ど利用されていない。しかし本研究の結果から、本炊水の遊離糖にはオリゴ糖の一種であるスタキオースが多く含まれており、それらを活用できる可能性が考えられる。今後は煮汁からスタキオースを抽出あるいは濃縮する方法等を検討し、有効利用の可能性を探る。