

北海道産大豆品種「ゆきぴりか」 きな粉のイソフラボン含量、組成および 品質におよぼす焙煎温度の影響

太田智樹, 渡部晴男¹

Effects of Soybean Roasting Temperature on the Isoflavone Content, Composition and the Quality of Soy Flour Made from the “Yukipirika”, Soybean Cultivar in Hokkaido

Tomoki Ohta and Haruo Watanabe¹

To develop a new isoflavone-rich soy flour (*kinako* in Japanese) from the Hokkaido soybean cultivar “Yukipirika”, the effects of soybean roasting temperature on isoflavone content, composition and quality characteristics such as color and flavor were investigated. The results showed that content decreased with higher roasting temperatures and fell by 28 percent in roasting for 30 minutes at 170°C. It was also found that soybeans needed to be roasted at temperatures between 150 and 170°C to ensure the color and flavor characteristics of *kinako*. Based on these findings and some practical trial productions, high-quality *kinako* with more than twice the isoflavone content of conventional products was commercialized.

近年、健康志向の高まりのなかで大豆が有する様々な健康機能性¹⁾が注目されている。大豆に含まれる健康機能性に関わる成分の中でも、特にイソフラボンが良く知られている。

イソフラボンは、大豆などのマメ科の植物に多く含まれる物質で、特定の基本構造を有する化合物の総称であり、通常大豆中には乾燥重量当たり0.1%以上のイソフラボンが含まれている。イソフラボンの構成成分としてはダイゼイン、ゲニステイン、グリシテインおよびそれらのグリコシル配糖体であるダイジン、ゲニスチン、グリシチン、さらに、それらのアセチル配糖体およびマロ

ニル配糖体の12種類が存在する。多くはマロニル配糖体などの配糖体として存在し、遊離のアグリコンは非常に少ない²⁾が、マロニル配糖体は不安定で、熱や物理的处理により容易にグリコシル配糖体に分解されることが知られている³⁾。

イソフラボンの機能性としては、骨粗鬆症改善^{4) 5)}、更年期障害緩和^{6) 7)}、ガン予防^{8) 9)}など、ヒトでの有用性について、多くの研究が報告されている。これらのことから、イソフラボンを多く含む大豆は豆乳をはじめ、最近では健康性を訴求する様々な加工食品で活用され、その消費が伸びている。

一方、国産大豆の中でも北海道産の大豆はイソフラボン含量が高い傾向にあることが知られている。特に「ゆきぴりか」は道産大豆の中でもイソフラボン含量が最も高い品種¹⁰⁾であり、大豆を使用する加工業者からは、高イソフラボンを活かした商品の原料としてその活用が期待されている。

そこで、本研究では道産大豆品種「ゆきぴりか」を活用し、大豆加工品の中でも広く利用が期待できる伝統的な食品素材であるきな粉に着目し、風味や食味に優れるだけでなく、イソフラボンを多く含む新たなきな粉の製造技術の開発を行った。

一般的にきな粉は大豆を通常160～220°C程度の温度で焙煎加工して製造される¹¹⁾が、用途により求められる色合いや風味が異なり、それぞれの用途に最適な温度で加工処理されている。

大豆中のイソフラボンは一般的に調理に用いられる100°C前後までの温度では比較的安定であることが知られている¹²⁾が、きな粉の製造で用いられる100°C以上の高温で処理される焙煎工程での安定性については、ほとんど知られていない。

高イソフラボンきな粉を開発するためには焙煎工程でのイソフラボン含量の変化を把握するだけでなく、食味に影響するその組成、また風味や色等のきな粉の品質に影響する項目についても検討し、最適な焙煎温度条件を明らかにする必要がある。

本研究では、はじめに実験室レベルで各焙煎温度によるイソフラボン含量、組成、色および風味等に与える影響について検討し、最適な焙煎温度を把握するとともに、それらのデータを基礎として実生産レベルでの実証試験を繰り返し、高イソフラボンと美味しさとの両立を目指した新たなきな粉の開発を試みた。

事業名：戦略研究

課題名：北海道の総合力を活かした付加価値向上による食産業活性化の推進

(2)加工適性や機能性に優れた農産物の選別技術の確立と高付加価値食品の製品化

①機能性に優れた豆類選別技術と加工製品の開発

¹⁾株式会社坂口製粉（〒060-0051 札幌市中央区南1条東4丁目7番地）

1. 実験方法

(1) 試料

ゆきぴりか大豆は十勝池田農業協同組合（池田町）より平成23年産60kgを入手し、実験に供した。また、実証試験で用いた大豆は、(株)イソップアグリシステム（北見市）より平成24年産600kgを入手して使用した。きな粉の市販品（大豆品種：ゆきほまれ）は(株)坂口製粉所で製造販売している製品を入手し、実験に供した。

(2) きな粉の調製

焙煎は大豆試料約100gをアルミ製平型バット（29cm×21cm）に大豆同士が重ならない様に広げて並べ、温度を110, 130, 150, 170, 190および210℃に設定したドライオープン（NDO-600SD, 東京理化器械(株)）に入れて30分間加熱を行い処理した。加熱した試料は室温まで放冷後、コーヒーミル（CM-50, (株)カリタ）を用いて破碎（30秒間×2回）し、得られた粉末（平均粒径179 μ m）をきな粉試料とし、分析に供した。

(3) イソフラボンの分析

イソフラボンの抽出は扇谷ら¹³⁾の方法に準じて行った。すなわち、きな粉試料約1gを採取し、70%エタノール25mLを加えて30分間振とうして抽出した後、3500rpmで10分間遠心分離して上清を得た。同様にさらに2回抽出操作を繰り返し、得られた上清を合わせて100mLに定容した。定容した抽出液の一部をHPLC分析用ろ過フィルター（0.22 μ m）でろ過してHPLC分析に供した。なお、HPLC分析はKudouら³⁾の方法に準じ、以下の条件で3回繰り返して行い、その平均値を示した。また、イソフラボン標品としてダイジン（分子量416）、グリシチン（分子量446）、ゲニスチン（分子量432）、ダイゼイン（分子量254）、グリシテイン（分子量284）、ゲニステイン（分子量270）、マロニルダイジン（分子量502）、マロニルグリシチン（分子量532）、マロニルゲニスチン（分子量518）、アセチルダイジン（分子量458）、アセチルグリシチン（分子量488）、アセチルゲニスチン（分子量474）の12種類のイソフラボン（いずれも和光純薬(株)）を用いた。

HPLC分析システム

(株)島津製作所 高速液体クロマトグラフ Prominence システム（ポンプ：LC-20AD, コミュニケーションモジュール：CBM-20A, オートサンプラー：SIL-20AC, 検出器：UV-VISSPD-20A, カラムオープン：CTO-20AC）

カラム

東ソー(株) TSKgel ODS-100V, 5 μ m, 4.6mmID×

15.0cmL

移動相

A液：8% アセトニトリル水溶液（0.1% 酢酸）

B液：38% アセトニトリル水溶液（0.1% 酢酸）

移動相のグラジエント

A液：B液＝100：0 → 0：100 開始から50分直線勾配, 50～60分で0)

カラム温度：40℃

流速：1.0mL/min

検出：UV 260nm

(4) 色調の測定

きな粉の色調は、分光色彩計（JP7200, JUKI(株)）を用いてL*（明度）、a*（赤度）、b*（黄度）を3回繰り返し測定し、平均値を示した。

(5) 香気成分の分析

香気成分の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP-2010, (株)島津製作所）により行った。すなわち、バイアル瓶にきな粉試料約1gを採取し、0.1% シクロヘキサノール／メタノール混合液1mLを加えて65℃で10分間予備加熱した。予備加熱後、ヘッドスペースガスをSPME（微量成分分析用No.57348U, SUPELCO社）により65℃で30分間捕集した後、分析に供した。GC-MSによる分析条件は以下のとおりである。

カラム

DB-WAX（30m×0.25mmID×膜厚0.25 μ m, Agilent社）

昇温プログラム

オープン温度は40℃で5分間保持し、230℃まで5℃/分で昇温後3分保持し、測定を行った。

2. 実験結果および考察

(1) 「ゆきぴりか」きな粉のイソフラボン含量および組成に及ぼす焙煎温度の影響

イソフラボン含量および組成に及ぼす焙煎温度の影響について、それぞれの結果を図1および2に示した。「ゆきぴりか」きな粉中のイソフラボンは焙煎処理の温度が高いほどその含量が減少し、原料と比較して110～130℃での焙煎処理では約8%, 170℃での処理では約23%, 210℃では約38%減少した。従来より販売されているきな粉に含まれているイソフラボンの含量は、「ゆきぴりか」の原料段階（無処理）のものとは比べて半分以下であり、210℃で処理したきな粉と比べても6割程度であった（図1）。

一方、イソフラボン組成では、「ゆきぴりか」大豆の

原料は、マロニルゲニスチンが最も多く、次いでマロニルダイジンであり、この2つで80%近く占められていた。その他、ゲニスチンとダイジンはそれぞれ10%前後、マロニルグリシチンがわずかに存在していたが、その他のイソフラボンはほとんど認められなかった。

焙煎処理によってイソフラボン組成は130℃までの温度では大きな変化がなかったが、150℃ではマロニル体が減少し、ゲニスチンおよびダイジンの比率が高まり、さらにアセチルダイジンおよびアセチルゲニスチンが生じた。170℃以上ではアセチル化がさらに進み、アセ

チルダイジンおよびアセチルゲニスチンの組成比が高まった。210℃ではそれまでの温度では見られなかったゲニスチンやダイゼインの組成比が高まったが、これは高温により配糖体から糖が遊離、あるいは分解し、アグリコン化が進んだ結果と考えられる。

市販品のイソフラボン組成は、原料が異なるものの今回の実験では170℃で処理したものがほぼ同様の組成を示した(図2)。

イソフラボンは苦み、収斂味等の不快味を呈することが知られており、その閾値としてグルコシド配糖体>ア

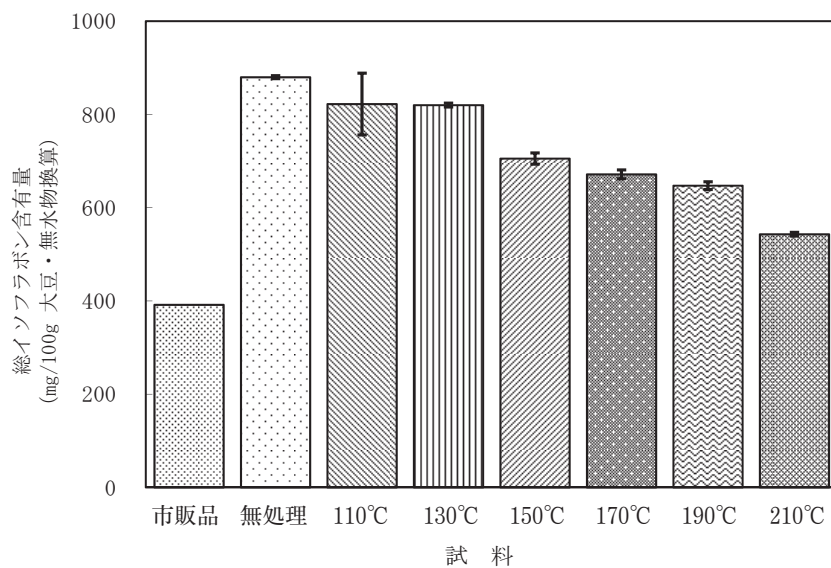


図1 「ゆきびりか」きな粉のイソフラボン含量に及ぼす焙煎温度の影響
きな粉中のイソフラボン含量は各温度で30分間焙煎処理した試料を測定した。総イソフラボン含量は無水物換算値を示した。また、各値は平均値±標準偏差 ($n=3$) で示した。

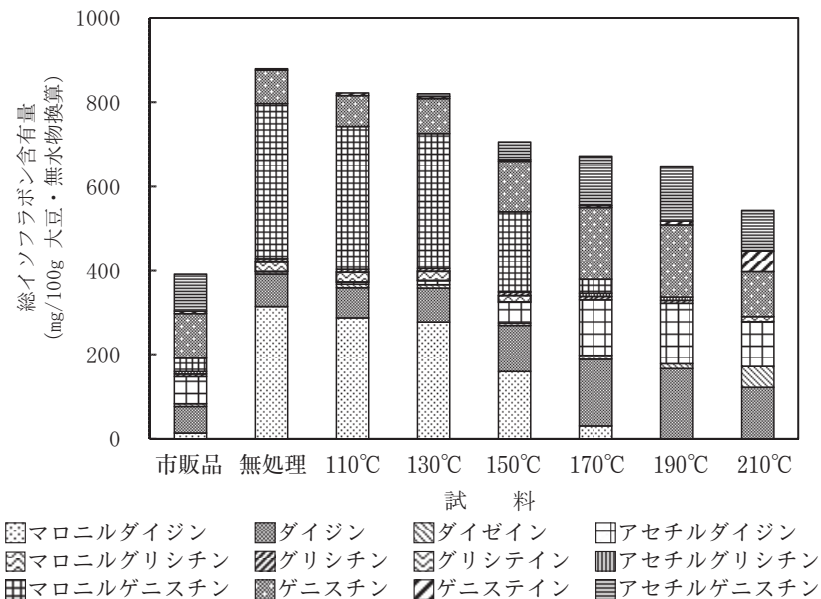


図2 「ゆきびりか」きな粉のイソフラボン組成に及ぼす焙煎温度の影響

グリコン $\geq$ アセチル化配糖体 $\geq$ マロニル配糖体と報告されている^{3) 14) 15)}。きな粉の呈味性の向上という観点でも、150℃から170℃程度の焙煎処理によってマロニル体を減少させグルコシド配糖体を増加させることで、不快味を低減させることができることから、約30%程度イソフラボンが減少するものの食味の良いきな粉製造のためには、この温度帯での焙煎処理が必要と考えられた。

(2) 「ゆきぴりか」きな粉の色調に及ぼす焙煎温度の影響

各焙煎温度におけるきな粉の色調の変化を図3に示した。大豆を加熱することにより褐変化が進み、その温度

が高いほど色調は濃いものに変化した。したがって、明度を示すL*値は温度が高いほど低下する一方、赤色度を示すa*値および黄色度を示すb*値はそれぞれ上昇した。本実験結果と市販品のきな粉の色調を比較したところ、170℃・30分で焙煎したものがほぼ同等の色調を示した。

(3) 「ゆきぴりか」きな粉の香気成分に及ぼす焙煎温度の影響

130℃および170℃で30分間焙煎して試作した「ゆきぴりか」きな粉の香気成分について、GC-MSにより分析し、その結果を表1に示した。

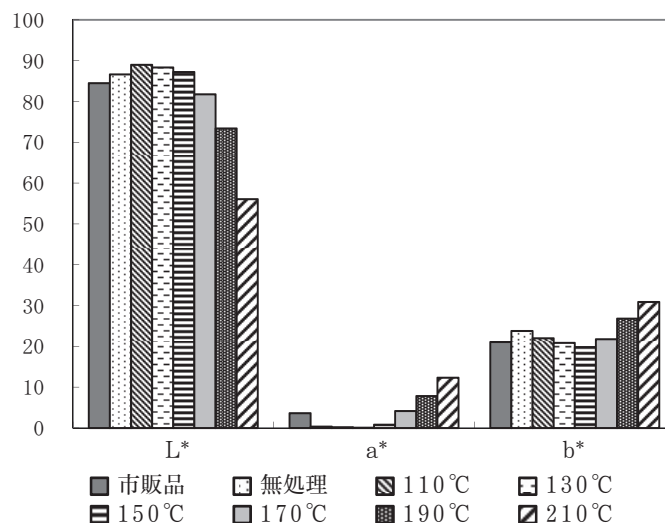


図3 「ゆきぴりか」きな粉の色調に及ぼす焙煎温度の影響

表1 GC-MSによる「ゆきぴりか」きな粉の香気成分分析

保持時間 (分)	市販品	「ゆきぴりか」きな粉 焙煎温度 (処理時間: 30分)		物質名
		130℃	170℃	
12.548	0.017	N.D.	0.020	Pyrazine
14.424	0.031	N.D.	0.032	Dihydro-2-methyl-3-furanone
14.563	0.245	N.D.	0.284	2-Methylpyrazine
16.637	0.737	N.D.	0.839	2,5-Dimethyl-pyrazine
16.848	0.104	N.D.	0.122	2,6-Dimethyl-pyrazine
17.445	0.029	N.D.	0.032	2,3-Dimethyl-pyrazine
18.825	0.051	N.D.	0.055	2-Ethyl-6-methylpyrazine
19.034	0.281	N.D.	0.315	2-Ethyl-5-methylpyrazine
20.888	0.125	N.D.	0.104	2-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine
21.296	0.083	N.D.	0.096	Furfural (2-Furancarboxaldehyde)
21.403	0.088	N.D.	0.091	2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazine
22.167	0.016	N.D.	0.015	2-Methyl-6-vinyl pyrazine
22.450	0.077	N.D.	0.083	2-Methyl-3,5-diethylpyrazine
23.741	0.015	N.D.	0.014	Dimethyl-2-vinylpyrazine
27.517	0.190	N.D.	0.186	2-Furanmethanol
28.965	0.020	N.D.	0.020	2-Methyl-5-trans-propenylpyrazine
37.403	0.019	N.D.	0.020	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3 (2H) -furanone

N.D.: 検出されず

きな粉に特徴的な香气成分はその大部分が焙煎によって生成するアミノカルボニル反応生成物であるピラジン類であることが知られている¹⁶⁾。

表1に示したように、市販品ではピラジン類が多く検出されたが、130℃で30分間焙煎したきな粉では市販品で検出されたピラジン類は全く検出されなかった。しかし、170℃で30分間焙煎した試作品では市販品とほぼ同等のピラジン類が生成し、官能的にも市販品と同様のきな粉の風味を呈していたことから、きな粉の風味の生成には170℃で30分間以上の焙煎が必要であることがわかった。

(4) 「ゆきぴりか」きな粉の商品化

実験室レベルでの結果を考慮すると、市販品の色や香り等の品質と同等のきな粉を製造するためには、170℃で30分間以上の焙煎が必要であると考えられた。しかし、この結果はあくまでも実験室レベルでの結果であり、実用化に向けては生産現場においてイソフラボンの低減率や品質等について実証試験を実施し、実生産における焙煎条件を検討する必要がある。

実際の生産現場で利用される焙煎機は実験室で行った方法よりもはるかに熱量も大きく、熱の伝達効率も高い

ことから実験室で得た焙煎温度よりもより低温で同等品質のものが得られる可能性が高い。

そこで道内大手のきな粉製造企業と連携し、商品化に向けて生産スケールで試験を行った。

実験室レベルでのきな粉の焙煎条件を踏まえ、実際の生産現場での焙煎機を使ってきな粉を試作し、イソフラボン含量や色調および香气成分等を測定するとともに、試作したきな粉の官能評価を実施した。その結果、実験室で明らかにした温度条件より20℃以上低い温度（データは示していない）で市販品と同等以上の品質のきな粉が製造でき、イソフラボンの低減率も8%程度と実験室レベルでの結果より2割以上高イソフラボンのきな粉を生産できることが明らかとなった。

以上のように、企業での実証試験で明らかにした最適な焙煎条件を生産工程に組み込み、道産大豆品種「ゆきぴりか」を活用することにより、従来のきな粉製品（坂口製粉所販売のきな粉製品）と比較してイソフラボンを2倍以上含有する高イソフラボンきな粉の製造を実現し、商品化した（写真：商品名「ゆきぴりかきな粉」）。なお、本商品は一流シェフや料理研究家を対象にした料理情報誌「料理王国」の2016年加工食品百選に選定され、



写真 商品化したゆきぴりかを原料とするきな粉（株式会社坂口製粉所）

高イソフラボンという特長だけでなく、味覚的にも道産大豆の優れた甘みや風味をストレートに味わえるきな粉であり、業界内でも大いに注目され、首都圏をはじめとした大消費地で広く販売されている。

3. 要 約

北海道産大豆品種「ゆきぴりか」を活用した高イソフラボンきな粉を開発するために、イソフラボン含量、組成および品質に及ぼす焙煎温度の影響を検討した。その結果、きな粉中のイソフラボンは焙煎温度が高いほどその含量が低下し、170℃・30分間の焙煎では28%の減少率であった。また、きな粉特有の色調や風味を付与するためには150～170℃で焙煎する必要があった。これらの結果を踏まえ、さらに実生産レベルで検討した結果、従来製品の倍以上のイソフラボンを含有し、優れた品質を有する新たなきな粉を商品化した。

文 献

- 1) 河村幸雄 (1999). 大豆の健康機能性, 豆類時報, **14**, 23-31.
- 2) 西場洋一, 須田郁夫, 沖智之, 菅原晃美 (2007). 国産大豆のイソフラボン, チアミン, リボフラビンおよびトコフェノール含量の変動, 日本食品科学工学会誌, **54**, 295-303.
- 3) Kudou, S., Fleury, Y. and Welti, D (1991). Malonyl isoflavone glycosides in soybean seeds (Glycine max MERILL) ., *Agric. Biol. Chem.* **55**, 2227-2233.
- 4) Wei P., Liu M., Chen Y. and Chen DC (2012). Systematic review of soy isoflavone supplements on osteoporosis in women, *Asian Pac J. Trop. Me.*, **5**, 243-248.
- 5) Morabito N., Crisafulli A., Vergara C., Gaudio A., Lasco A., Frisina N., D'Anna R., Corrado F., Pizzoleo MA., Cincotta M., Altavilla D., Ientile R. and Squadrito F (2002). Effects of genistein and hormone-replacement therapy on bone loss in early postmenopausal women: A randomized double-blind placebo-controlled study, *J. BONE MINER. RES.*, **17**, 1904-1912.
- 6) Van de Weijer PH. and Barentsen R (2002). Isoflavones from red clover (*Promensil*) significantly reduce menopausal hot flush symptoms compared with placebo, *Maturitas*, **42**, 187-193.
- 7) Horn-Ross PL., John EM., Canchola AJ., Stewart SL. and Lee MM (2003). Phytoestrogen intake and endometrial cancer risk, *J. Natl Cancer Inst.*, **95**, 1158-1164.
- 8) Jill M. Hamilton-Reeves, Salome A. R., William T., Joel W. S. and Mindy S. K (2007). Isoflavone-rich soy protein isolate suppresses androgen receptor expression without altering estrogen receptor-beta expression or serum hormonal profiles in men at high risk of prostate cancer, *J. Nutr.*, **137**, 1769-1775.
- 9) Nagata Y., Sonoda T., Mori M., Miyanaga N., Okumura K., Goto K., Naito S., Fujimoto K., Hirao Y., Takahashi A (2007). Tsukamoto T. and Akaza H., Dietary isoflavones may protect against prostate cancer in Japanese men, *J. Nutr.*, **137**, 1974-1979.
- 10) 谷藤健, 三好智明, 鈴木千賀, 田中義則, 加藤淳, 白井滋久 (2009). 寒地におけるダイズ子実イソフラボンの含量・成分組成に及ぼす登熟気温の影響および品種間差, 日本作物学会紀事, **78**, 74-82.
- 11) 渡辺篤二, 海老根英雄, 太田輝夫 (1980). 「大豆食品」, (光琳, 東京), pp.203-205.
- 12) 春日敦子, 荻原英子, 青柳康夫, 木村廣子 (2006). 大豆イソフラボン組成の加熱加工による変化, 日本食品科学工学会誌, **53**, 365-372.
- 13) 扇谷陽子, 相澤 博, 大谷倫子, 藤田晃三 (2002). 大豆イソフラボン量について; 産地による比較, 札幌市衛研年報, **29**, 83-89.
- 14) Francis, J.M (1973). The influence of isoflavone glycosides on the taste of subterranean clover leaves, *J. Sci. Food Agric.*, **24**, 1235-1240.
- 15) Matsuura, M., Obata, A. and Fukushima, D (1989). Objectionable flavor of soy milk developed during the soaking of soybeans and its control, *J. Food Sci.*, **54**, 602-605.
- 16) J. A. Maga and C. E. Sizer (1973). Pyrazines in Foods, A Review, *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 22-30.