

ぬかみそ漬け野菜の総ビタミン B₆ 量と 各ビタミン B₆ 化合物の漬け込みによる変化

伊佐保香*, 中村日南*, 三嶋智之**

*岐阜女子大学, **岐阜医療科学大学

(2024 年 1 月 30 日受理)

Alterations in total vitamin B₆ and vitamin B₆ vitamers in pickles made in rice bran

ISA Yasuka*, NAKAMURA Hina* and MISHIMA Tomoyuki**

*Department of Health and Nutrition, Faculty of Home Economics,
Gifu Women's University, 80 Taromaru, Gifu 501-2592, Japan

**School of Health Science, Gifu University of Medical Science,
795-1 Nagamine Ichihiraga, Seki, Gifu 501-3892, Japan

(Received January 30, 2024)

“Nukamiso-zuke” is one of the traditional fermented foods of Japan, and known to increase vitamin content through fermentation. In particular, Vitamin B₁, which is abundant in rice bran, has been studied in detail. In this study, we measured the total vitamin B₆ and vitamer levels in rice bran pickled vegetables. Like vitamin B₁, Vitamin B₆, is also abundant in rice bran. The total vitamin B₆ content in vegetables was significantly increased through the process of pickling, while the total vitamin B₆ content in nukamiso was significantly decreased. Furthermore, a negative correlation was observed between the total vitamin B₆ levels in pickled vegetables and the total vitamin B₆ levels in nukamiso. This suggests that increased vitamin B₆ in nukamiso would be transferred in vegetables. Although the pH and lactic acid levels in nukamiso did not show any alteration through the pickling process, a correlation was observed vitamin B₆ levels in pickled vegetables and lactic acid levels. In addition, a significant increase in free vitamin B₆ vitamers was observed after pickling vegetables compared to before pickling. This suggests that not only the vitamin B₆ in rice bran transferred to pickled vegetables, but also glycosylated vitamin B₆ was changed to the free vitamin B₆ by microorganism fermentation.

キーワード：ぬかみそ漬け(nukamiso-zuke), 米ぬか(rice bran), ぬかみそ(nukamiso),
ビタミン B₆(vitamin B₆), 遊離型ビタミン B₆(free vitamin B₆),

1 緒言

ぬかみそ漬けは、米ぬか、食塩、水を混合して練り合わせたものに野菜を漬け込んだ保存食であり、日本の家庭で好まれて作られている発酵漬物の1つである。発酵、熟成することで生じる栄養成分や風味が野菜に移行することで、ぬかみそ漬け独特の香りやうまみが出来上がることが特徴的である。米ぬかには、ビタミン B₁ (3.17 mg/100 g)⁽¹⁾が多く含まれており、これらが野菜中に移行することはこれまでに詳細に研究がされてきた^(2,3)。一方で、米ぬかにはビタミン B₁と同程度のビタミン B₆(以下 B₆)(3.27 mg/100 g)⁽¹⁾も含まれているが、ぬかみそ漬けにおける B₆に関する研究はこれまでに詳細な報告がない。食品成分データベースによると⁽¹⁾、きゅうりやなすはぬかみそ漬けにすることで、B₆量が約3~4倍に増加することが分かる。

一方で、B₆自体は微生物によっても産生されることが知られており、腸内細菌により産生される B₆ はヒトのビタミン供給に少なからず寄与するといわれている。しかしながら微生物による B₆ の産生量は少なく、発酵による過程で産生される経路については不明な点が多い。また B₆には pyridoxal (PL)、pyridoxamine (PM)、pyridoxine (PN)、pyridoxal 5'-phosphate (PLP)、pyridoxamine 5'-phosphate (PMP)、pyridoxine 5'-phosphate (PNP)の6種の B₆化合物が存在し、生体内ではサルベージ経路により相互変換され、ヒトの体内では主に PLP や PMP の形で補酵素として作用することが知られている。大部分の食品にはこの6つの化合物が存在しているが、動物性食品では PL や PLP が主として存在し、植物性食品には、主に PN や PN の糖誘導体の形で存在するなど、食品によって B₆ の存在形態や量が異なる。植物性食品に含まれる PN の糖誘導体には、ピリドキシン 5'-β-グルコシド(PNG)が知られており、植物における B₆の貯蔵型であると考えられている。この PNG は、ヒトの体内では生体利用率が低いという問題があるが、米ぬかには PNG が多く含まれるといわれている⁽⁴⁾。

そこで本研究では、野菜のぬかみそ漬けによる総 B₆ 量の変化と、ぬかみその熟成による各 B₆化合物の相互変換について調べることにした。

2 材料と方法

1) 試料

試料野菜および米ぬかは、岐阜市内スーパーマーケットにて購入した。漬け込み野菜には、大根、キャベツを使用した。米ぬかは株式会社コーセーフーズ(岐阜)のものを使用した。ぬかみそは、米ぬか1kgに対し食塩150g、水1Lを混ぜ、つけ捨て野菜として試験試料として使用しない野菜を350g加え、2日後によく混ぜた後、つけ捨て野菜を新しいものに変え、これを2週間繰り返して作成した。このぬかみそに試料野菜を7日間漬け込んだ。

2) 試料の処理

試料野菜は、総 B₆量の測定、pHの測定、乳酸量の測定、各 B₆化合物量の測定に使用するために、漬け込み後0、1、3、5、7日目にそれぞれ10gずつぬかみそより取り出し、測定に供するための処理を行った。また同時に、ぬかみそも10gずつ採取した。

3) 総 B₆ の測定および各 B₆ 化合物量の測定

試料野菜およびぬかみそ中の総 B₆ 量の測定は、AOAC 法に基づき *Saccharomyces cerevisiae* 4228(ATCC9080)を用いた微生物定量法にて測定した。また、各 B₆ 化合物量の測定は、過塩素酸(PCA)により除タンパク質処理を行った後、HPLC 分析に供した。また、PLP は検出感度を高めるため、シアン化カリウムで処理を行った後に HPLC 分析に供した。HPLC の分析条件は、PLP の検出波長は励起波長 320 nm、蛍光波長 420 nm、PLP 以外の B₆ 化合物に関しては励起波長 305 nm、蛍光波長 390 nm を使用した。移動相は 0.1 M KHPO₄-0.1 M NaCl₄ とアセトニトリルを 99:1 で混合し、流速 0.5 ml/min とした。カラムは、TOSOH TSKgel ODS-120A (4.6 mm ID 25 cm)を使用し、カラム温度は 30℃に設定した。

4) pH の測定および乳酸量の測定

pH は、pH メータにて電気化学的測定を行った。乳酸量は、滴定酸度を測定することにより有機酸量を測定し、乳酸量として換算した。

5) 統計処理

結果は平均値±標準誤差で表し、Tukey の多重比較により危険率 5%にて有意性の判定を行った。検定には Excel 統計(株式会社 社会情報サービス、東京)を用いた。

3 結果および考察

1) 漬け込み野菜の総 B₆ 量および各ぬかみそ中の B₆ 量の経時的変化

大根、キャベツの 7 日間の漬け込みに伴う B₆ 量の経時的変化を図 1 に示した。どちらも 7 日間の漬け込みで有意な B₆ 量の上昇がみられた。また、漬け込み前と漬け込み中の最大値を比較すると、大根 3.6 倍、キャベツ 1.4 倍となり、大根の方が著しく増加した。大根は漬け込み 3 日目から B₆ 量が急激に増加したが、キャベツは大根ほどの B₆ 量の増加は見られず、1 日目で増加した以降は漬け込み期間中ほぼ一定の値であった。食品成分データベースによると⁽¹⁾、ぬかみそ漬けによる B₆ 含量の増加は、大根では 4.4 倍であり、今回は類似の結果が得られた。一方、キャベツについては食品成分データベースに記載がなく、比較できなかった。次に、ぬかみそ中の B₆ 量の経時的変化を図 2 に示した。大根とキャベツのどちらのぬかみそにおいても漬け込み 3 日目より有意な低下がみられ、漬け込み前と比較すると大根で 58.5%、キャベツで 50.7%の減少がみられた。これまでに、ぬかみそ漬けにすることにより増加するビタミン B₁ は、ぬか内に存在する微生物によるビタミン B₁ に由来し、それが野菜中に移行すると報告されている^(6,7)。おそらく、今回の B₆ についても 2 週間のぬかみその熟成中に増加した B₆ が、漬け込みにより野菜中に移行したため、ぬかみそ中の B₆ が減少したと考えられる。

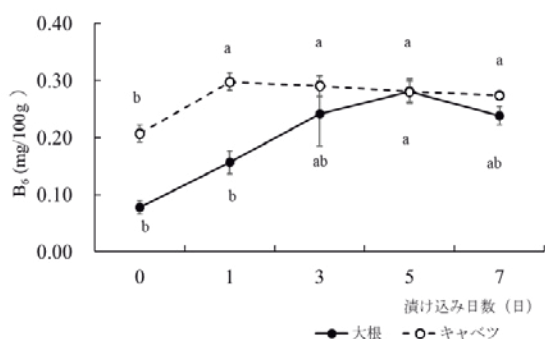


図1 大根およびキャベツのB₆量の経時的変化

値は試料8連の平均±標準誤差で表し、異なるアルファベットは $p < 0.05$ で有意差があることを示す。

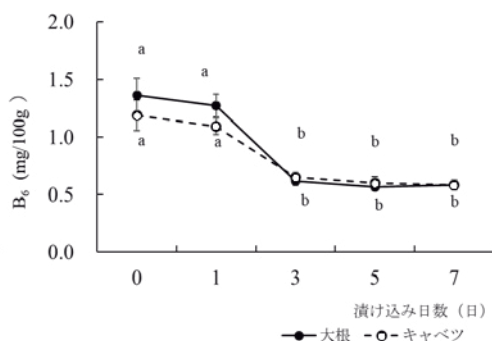


図2 めかみそ中のB₆量の経時的変化

値は試料8連の平均±標準誤差で表し、異なるアルファベットは $p < 0.05$ で有意差があることを示す。

2) 漬け込み野菜およびめかみそのpHと乳酸量の経時的変化

漬け込んだ大根およびキャベツのpHの経時的変化を図3に示した。pHは5.2～6.5の間を推移し、漬け込み期間中の有意な変化はみられなかったが、0日目と比べると7日目では減少していた。めかみそのpHの経時的変化を図4に示した。どちらのめかみそもpH5.1～5.4の間を推移し、漬け込み野菜のpHと同様に熟成期間中の有意な変化は見られず、ほぼ一定の値であった。一般的にめかみそのpHは、最初のめかみその調製時にはpHが5.8～6.2程度、熟成めかみそではpH4.6前後であるといわれる⁸⁾。漬け込み野菜の乳酸量の経時的変化を図5に示した。野菜中の乳酸量は、0日目は大根0.028%、キャベツ0.039%であったが、7日目は、大根0.91%、キャベツ0.95%となった。めかみその乳酸量の経時的変化を図6に示した。めかみその乳酸量は、大根、キャベツとも0日目は3.31%であったが、7日目では大根2.63%、キャベツ2.73%となり、乳酸量の低下がみられた。一般的にめかみその発酵初期は乳酸量が0.3～0.4%程度、発酵中期で0.4～0.8%に達し、発酵後期では1%以上となる⁹⁾。また乳酸量が1.2%を超えると乳酸菌の活動が抑制されるため、今回野菜を漬け始めた時期は発酵後期に当たり、すでに乳酸菌の活動が抑えられた時期であった可能性が考えられる。

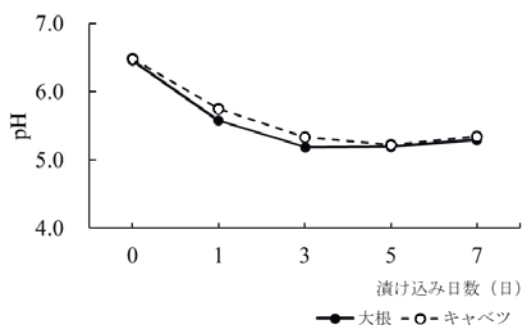


図3 大根およびキャベツのpHの経時的変化

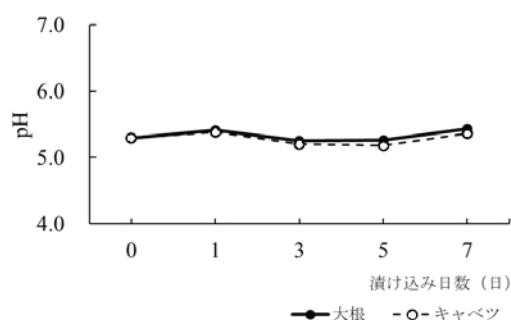


図4 めかみそのpHの経時的変化

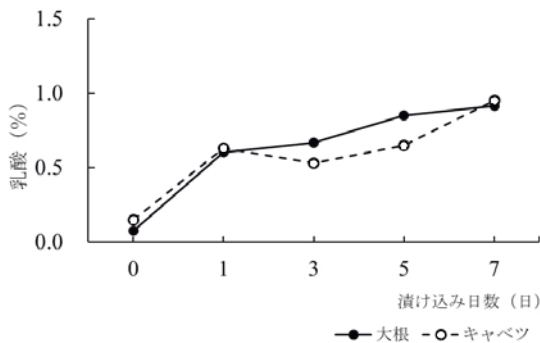


図5 大根およびキャベツの乳酸量の経時的変化

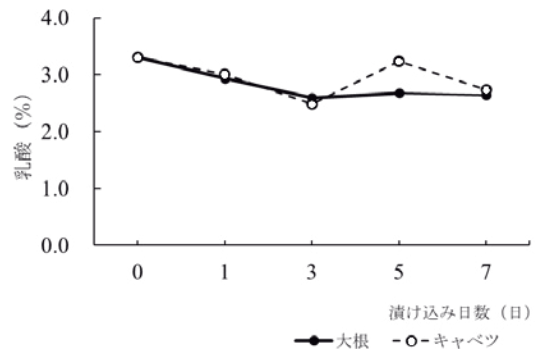


図6 ぬかみそ中の乳酸量の経時的変化

3) 漬け込み野菜とぬかみその総 B₆ 量の相関および漬け込み野菜の総 B₆ 量と乳酸量の相関

漬け込み野菜とぬかみその総 B₆ 量の相関係数は、大根 -0.947 、キャベツ -0.524 となり、負の相関がみられた。これは、ぬかみそ中の B₆ が野菜中に移行したことが十分に考えられるが、キャベツは大根よりも相関は弱く、他の因子の関与も考えられる。次に漬け込み野菜の総 B₆ 量と乳酸量との間の相関係数をとったところ、大根 0.920 、キャベツ 0.702 となり、どちらも強い正の相関がみられた。これはぬかみそ中の乳酸産生菌と B₆ の産生量の間には関連があることを示唆しており、ぬかみそ中に存在する乳酸菌が B₆ 産生に関わる可能性が推察された。

4) 漬け込み野菜中の各 B₆ 化合物量の変化

漬け込み野菜中の各 B₆ 化合物量を遊離型の PM、PN、PL および補酵素型の PMP、PLP について漬け込み前と漬け込み後で比較を行った。それぞれの野菜の各 B₆ 化合物量を図 7 および 8 に示した。漬け込み前は、大根とキャベツに PL が最も多く存在していた。キャベツでは PM と PN は検出されなかった。漬け込み後は、どちらの野菜においても遊離型の増加率が高く、中でも PN の増加は大根で 22.61 倍であった。一方で、補酵素型の増加は低く、 1.0 倍から 4.8 倍の範囲であった。また、キャベツの PL のみが漬け込み後に 0.53 倍と約半分に減少した。B₆ は微生物によっても合成されるが、種々の微生物が遊離型の B₆ をその菌体の内外に生成蓄積することは古くから知られている。また B₆ は生体内で相互転換されるが、特に遊離型の B₆ の相互転換において PL から PN への生成に平衡が傾いているといわれている⁽¹⁰⁾。今回、キャベツで見られた PL の減少は、ぬかみそ中に存在する微生物により PN へと変換された可能性も考えられる。

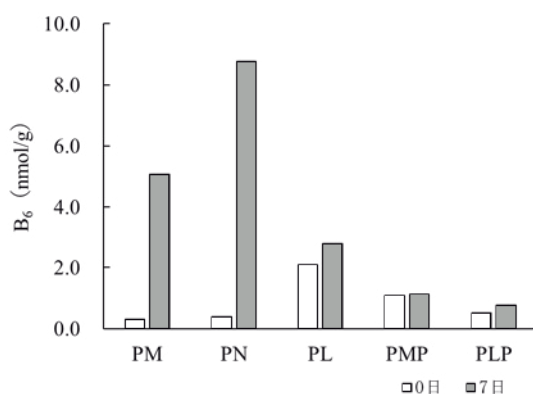


図7 大根のB₆化合物量の変化

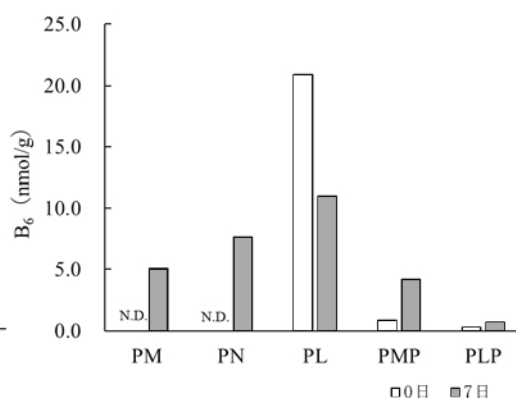


図8 キャベツのB₆化合物量の変化

今回の結果から、ぬかみそへの野菜の漬け込み後、野菜中に見られた総 B₆ 量の増加は、もともとぬか中に存在した B₆あるいは微生物による熟成で増加した B₆が、漬け込みにより野菜中に移行したことによるものであると考えられた。一方で、B₆の各化合物について測定を行ったところ遊離型化合物の顕著な増加が確認できたが、キャベツ中の PL のように漬け込みにより減少するものもみられた。これは、もともと野菜中に存在した B₆が微生物の作用を受けて変換された可能性が推察される。米ぬかには糖誘導体型の PNG が多く含まれるといわれているが、今回、漬け込み後の野菜には特に PN が多く検出されたことより、微生物により PNG が遊離型に変換されている可能性が推察される。微生物により糖誘導体型を遊離型に変換することが可能であれば、ヒトにとって生体内で利用されやすい形の B₆ となり、摂取量増加へとつながることが可能となる。また米ぬかには特有の B₆ 誘導体が含まれていることも知られている⁽¹¹⁾。今回は PNG や米ぬか特有の B₆ 誘導体については測定できなかったが、HPLC 測定時には不明のピークをいくつか確認した(データは示していない)。ぬかみそ漬けは、野菜中の B₆ 含量を増やすことができる食品加工の 1 つであり、調理加工により損失するビタミンの量を補うことができる有用な加工技術である。今後は米ぬかに多く含まれる糖誘導体型の B₆ が、微生物によりどのように変換されるのか、さらにより多くの B₆ を効率的に摂取できる方法を検討したい。

4 要約

本研究では、ぬか漬けによる総 B₆ 量の変化と、各 B₆ 化合物の熟成による変化について経時的に測定し、検討を行った。

漬け込み野菜中の総 B₆ 量は、7 日間の漬け込みにより有意に増加し、ぬかみそ中の総 B₆ 量

は有意な減少がみられた。また漬け込み野菜中の総 B₆ 量とぬかみそ中の総 B₆ 量の間には、負の相関がみられたため、ぬかみそ中に増加した B₆ が漬け込み野菜に移行したことが考えられた。またぬかみそ中の pH や乳酸量には、有意な変化がみられなかったが、漬け込み野菜中の総 B₆ 量と乳酸量の間には、強い正の相関がみられたため、ぬかみその熟成に関わる乳酸菌と B₆ の産生との間に関連があることが推察された。

また、B₆ の各化合物について測定を行ったところ、漬け込み前と比較して漬け込み後には遊離型の B₆ 化合物の顕著な増加がみられた。これは、米ぬか中の B₆ がそのまま移行しただけではなく、米ぬかにもともと含まれる糖誘導体型の B₆ が微生物により遊離型に変換されている可能性が推察された。

謝辞

今回の研究を遂行するにあたり、研究助成を賜りました一般財団法人越山科学技術振興財団に厚く御礼申し上げます。また、当該研究室の嘉陽萌乃さん、當銘唯奈さん、福澤志音さん、平田奈々さんに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 日本食品標準成分表(八訂)増補 2023 年 文部科学省
- 2) 支倉サツキ, 林田紀代子, 野地玲子, 三浦みち子. 生活科学, 10, 1976, 162.
- 3) 支倉サツキ, 三浦みち子, 芦沢紀美子, 上野迪子, 末田和代. 生活科学, 11, 1979, 8.
- 4) Reynold RD. *Am J Clin Nutr*; 48, 1988, 863-867.
- 5) 支倉サツキ, 川上いつゑ. 家政学雑誌, 31, 1980, 252-257.
- 6) 太田馨, 由利美津子. 食物学会誌, 22, 1968, 1-4.
- 7) 足利千枝. 生活衛生, 3, 1959, 176-180.
- 8) 支倉サツキ. 調理科学, 6, 1973, 194-214.
- 9) Miyao S. *J Food Microbiol*, 22, 2005, 127-137.
- 10) 谷吉樹, 緒方浩一. 化学と生物, 7, 1969, 662-668.
- 11) Tadera K, Orite K. *J Food Sci*, 56, 1991, 268-269.