

各種の麴納豆中に含まれる総カルシウム, 遊離カルシウム, りん酸, フィチン酸および硝酸の分析

大 槻 耕 三・久保山 晶 子・佐 藤 健 司・中 村 考 志

Analyses of Total and Free Calcium, Phosphate, Phytate and Nitrate in Various Koji Nattôes

KOZO OHTSUKI, AKIKO KUBOYAMA, KENJI SATO and YASUSHI NAKAMURA

Abstract: Analyses of total and free calcium, total and free phosphate, phytate and nitrate contents in various Koji Nattôes, Shio-nattô, Hama-nattô and Daitokuji-nattô, were carried out. Itohiki-nattô, Rice-Koji Miso, Hattyô Miso, Kinzanji Miso and Kinako were also analysed as samples for comparisons.

Shio-nattô had an appearance of Itohiki-nattô, and was also alike to Koji Miso. Hama-nattô and Daitokuji-nattô had less phytate content than soybean, so that these Koji Nattôes are good to take nutritional minerals such as calcium, magnesium, iron and zinc for human nutrition.

(Received September 10, 1999)

I 緒 言

玄米などの玄穀類や大豆をはじめとする豆類は古来、日本や東南アジアでは重要な食糧として広く栽培され各種の食品に利用されてきた。これらは通常の状態では水分含量が15.5~12.5%程度であって、腐らせることなく室温に長期間にわたり保蔵できるという大きな利点がある。

しかしながらこれらはイノシトール六リン酸エステルであるフィチン酸を多量含むことが栄養学上の問題とされてきた¹⁾。

フィチン酸は、各種のミネラル、例えばカルシウム、マグネシウム、鉄、亜鉛などをはじめ、多価の金属イオンと結合し、不溶性の塩を形成し、いわゆる栄養学上では不給態のミネラルにしてしまう反栄養物質であると考えられている。このフィチン酸を何らかの方法で取り除くことが、この20~30年来、種々の食品加工法の改良でなされて来た。米については精白することによりほとんどのフィチン酸を除去することができるが、豆類については機械的な除去法では不可能であるため、主に発酵法で達成されている。大豆製品について見ると²⁾、乾燥大豆は1~2.3%のフィチン酸を含み、古来から使用され

ている豆乳は1.7~1.8%（乾物で）、その凝固加工品の豆腐は乾物量あたり1.5~2.9%、おからは0.5~12%ものフィチン酸を含有している。これに対して、リゾプス菌(*Rhizopus oligosporus*)を使用して発酵法により加工されているインドネシア産のテンペでは発酵中に生成するフィターゼによりフィチン酸が分解され³⁾乾燥品あたり0.7~1%程度にまで減少しており、ミネラルの利用効率からは大きな改良が得られている^{4,5)}。

本研究では大豆加工品の一種であり、禪宗の日本への伝来とともに中国から伝えられてきた麴納豆に注目し、日本古来の伝統食品の糸引き納豆や、種々の味噌との比較を行った。この報告で使用した3種の麴納豆の外観を写真1に示す。麴は *Aspergillus oryzae* であり、発酵のpHも酸性で行われる。糸引き納豆は、枯草菌の *Bacillus natto* が用いられていて、発酵は少しアルカリ性側で行われる。Table 1に示したように本研究では数種の麴納豆を使用した。塩納豆は、糸引き納豆製造後に、塩と麴を加えさらに3ヶ月ほど熟成させたものである。麴の性質と糸引き納豆の性質を合せもったものであり、味も糸引き納豆のような無味ではなく、麴の甘味をもっていて保存性も食塩添加により増している。本研究では

Table 1. Koji Natto and Soybean Product for Chemical Analysis

		Appearance	NaCl conc.	pH
Koji Natto	Shio-natto	Yellow Brown	4.1%	6.60
	Hama-natto	Dark Brown	27.6	4.74
	Daitokuji-natto	Black	31.5	6.60
Soybean Product	Itohiki-natto	Yellow Brown	<0.1	7.68
	Rice-koji Miso	Yellow White	9.5	5.18
	Hattyo Miso	Dark Brown	28.4	5.04
	Kinzanji Miso	Brown	5.6	5.04

麴納豆中のフィチン酸に注目し、分析したところこの成分が減少していたので、カルシウムの遊離率が増していると考えられる。さらにフィチン酸の多い他の大豆食品と異なり、これら麴納豆を食したらマグネシウムや亜鉛や鉄のような微量栄養素も遊離状なのでこの食事からこれらミネラルを摂取できるものと考えられる。

II 実験方法

(1) 実験材料

本実験の材料として Table 1 に示すように麴納豆 3 種（塩納豆、浜納豆、大徳寺納豆）と比較のために糸引き納豆、米味噌、八丁味噌、金山寺味噌を使用した。

大徳寺納豆は京都市内の製造業者により1998年に製造されたものを購入して分析に使用した。浜納豆は1998年製のもので静岡県浜松市内で業者により製造されたものである。塩納豆は山形県酒田市内で業者により1998年に製造されたものである。大徳寺納豆と浜納豆は大体同様の製造法であって、浸漬大豆を蒸し麦こがしを加えてデンプン質を増加させ、そこへ麴の胞子を加える。1週間程度発酵させその後、16%食塩水で70ℓ樽に漬け、ほぼ1年近く熟成させる。大徳寺納豆では夏期に一度樽の内容物を大杓子で攪拌し、空気と接触させるが、浜納豆では静置したままである。そのため、大徳寺納豆では黒色に近い褐色で大豆の外形がくずれており一見すれば少し乾燥した豆味噌に近い外観である。浜納豆は濃茶褐色をしており、外観は大豆の型を残してはいるが、発酵のため組織は外皮部から内部まで軟かく、ナイフで軽く切断できる。これら麴納豆は禅宗の日本への伝来と同時期に中国からもたらされたものであり、日本各地の禅宗の寺院でも製造されている。塩納豆は東北地方に多く見られる伝統食品であって、水戸の糸引き納豆が作られて以後に製造がはじまったと考えられる。東北地方各県には各種の麴納豆があるが、今回用いた塩納豆は酒田市の業者製造のもので、糸引き納豆に名前のように食塩と麴とを加え約3カ月間熟成させたものである。なお東北各県の他の地域では食塩を加えずに製造されるものもある。

上記三種の麴納豆の対照として、一般に広く食される糸引き納豆と、米味噌や八丁味噌も同時に分析し、比較検討した。

(2) 試料の前処理

各種試料はいずれも固形であるので、試料1に対し蒸留水4を加え（重量比）乳鉢でよく磨砕し、その一部を使用して分析に供した。固形物が妨害する場合は乾燥したアドバンテック社製ろ紙 No. 2 を使用してろ過するか、もしくは遠心分離によって上清液を分析に供した。

(3) 分析方法

(i) カルシウムの分析法⁶⁾

グリオキサールビス（2-ヒドロキシアニル）をカルシウム特異反応試薬として使用し、分光光度計で比色定量した。

(ii) リン酸の分析法⁷⁾

従来法のりん酸吸光光度法では、食品中の成分がモリブデン試薬と反応し白濁して分析不可能になるが、Ames 法ではこの妨害反応がなく、今回の実験には適した方法であった。

(iii) フィチン酸の分析法⁸⁾

陰イオン交換樹脂カラムで無機りん酸とフィチン酸に分離後、塩化第2鉄とスルホサリチル酸による比色法によりフィチン酸を分析定量した。

(iv) 食塩濃度の測定

上記の蒸留水で5倍に希釈した試料を、適量ビーカーにとり、堀場社製 SH-7 型食塩濃度計で測定した。これはナトリウムイオン電極を使用している方式なので、電気伝導計方式よりも正確である。

(v) 硝酸イオン濃度の測定

麴納豆を蒸留水で適当に希釈、磨砕した液を、堀場社製 C-141 型硝酸イオンメーターで測定した。

(vi) pH の測定

上記、蒸留水で5倍に希釈した試料を、堀場社製 F-8 型 pH メーターで測定した。

III 結果および考察

本研究で使用した麴納豆は Photo 1 に示す。またその他の大豆製品も合せて性質を Table 1 に示した。塩納豆については他の麴納豆に比べ食塩濃度がうすく、また pH も中性に近いものであって、外観もほとんど糸引き納豆に類似している。しかし麴と食塩を加えて短期間熟成させているため、糸引き納豆とは異なり、甘味と塩味を有する。浜納豆と大徳寺納豆は発酵・熟成期間が1年前後であって色も八丁味噌に近いものである。

総カルシウム含量については、Table 2 に示すように40~250mg%であった。きな粉は乾燥品であるので見か

け上多くなっている。加工品では糸引き納豆はカルシウムの遊離率が13%と低く、これはフィチン酸と結合して、不給態となっているためと考えられる。これに対し、麴菌により発酵させた塩納豆、浜納豆、大徳寺納豆は22~27%の遊離率で味噌類と同じかそれ以上であった。これは麴菌に含まれるフィターゼによりフィチン酸が分解されたことによるものであろう¹⁰⁾。

また、総りん酸については、乾式灰化したものを一定量に溶かしモリブデン酸法により定量した。遊離のりん酸は糸引き納豆やキナコに少なく、麴発酵試料に多い。(Table 2) また麴発酵によりフィチン酸が減少することは明らかに示されている。特にこのことは食品に含まれる微量の必須ミネラル、例えば亜鉛、鉄、マグネシウムなどを通常の食事で補給している時には重要である。フィチン酸が多ければ、亜鉛や鉄やマグネシウムはたちまち不給態になるであろう。

硝酸イオンはこの麴による発酵により顕著に増加していることが見られる。糸引き納豆では120mg%の低いレベルであるが麴納豆では140~305mg%にも増えている。同じ麴発酵の味噌類も同傾向である。特に金山寺味噌は根菜類を加えているため、一部の根菜に多量の硝酸が含まれていることが知られているが⁹⁾、これも硝酸イオンが多くなる原因の一つと考えられる。

IV 要 約

麴納豆（塩納豆、浜納豆、大徳寺納豆）中の全カルシウム量、遊離カルシウム量の分析、および全リン酸、遊離リン酸、フィチン酸、硝酸イオン含量の定量を行った。これと比較するため糸引き納豆、米味噌、八丁味噌、金山寺味噌の分析・定量も行った。塩納豆は外観はほぼ糸引き納豆に近いものではあるが、麴味噌の特徴をももって

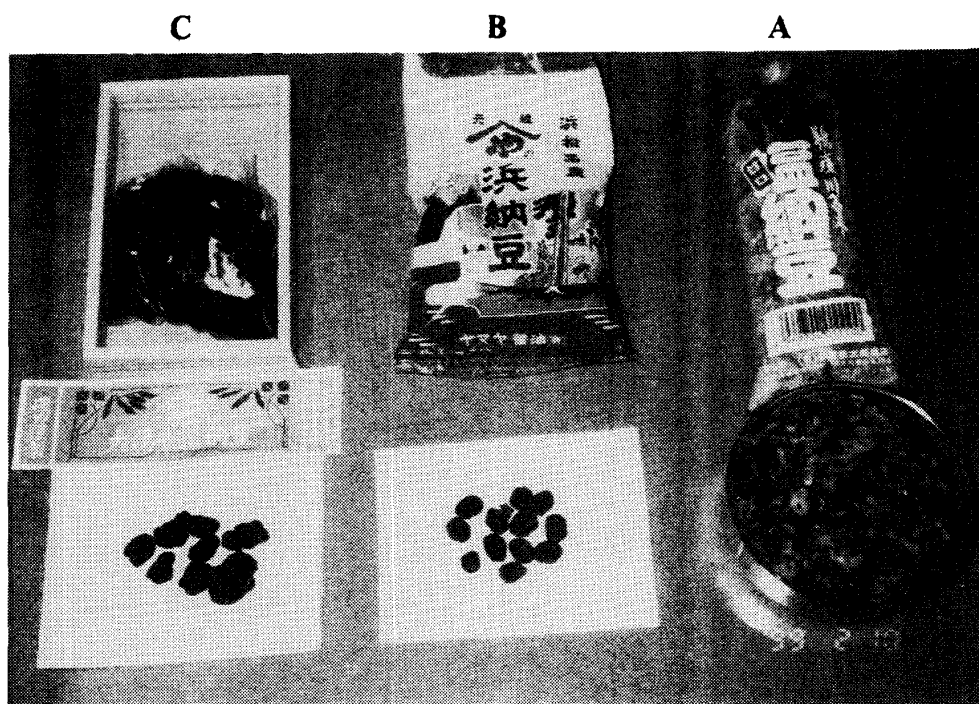


Photo 1. Koji Natto. A; Shio-natto, B; Hama-natto, C; Daitokuji.natto

Table 2. Chemical Composition of Koji Natto and Soybean Product

	Total Ca	Free Ca *1	$\frac{F.Ca}{T.Ca} \times 100$	NO ₃ conc *2	Total P.	Free P. *3	$\frac{F.P.}{T.P.} \times 100$	Phytic Acid *4
Shio-natto	90mg%	20mg%	22%	140mg%	129.5mg%	73.2mg%	56.5%	0.24%
Hama-natto	110	25	23	280	333.6	256.8	77.0	0.01
Daitokuji-natto	110	30	27	305	479.1	261.5	54.6	0.14
Itohiki-natto	90	12	13	120	256.5	68.0	26.5	0.79
Ricc-Koji Miso	100	20	20	240	136.1	138.5	102	
Hattyo Miso	150	30	20	280	191.8	159.2	83.0	
Kinzanji Miso	40			290	147.2	132.3	89.9	0.19
Kinako	250				610.3	247.2	40.5	1.95

* 1. Determined by a colorimetric method.⁶⁾

* 2. Determined in a NO₃⁻ ion-meter.

* 3. Determined by a colorimetric method.⁷⁾

* 4. Determined by column-separation & colorimetric method.⁸⁾

いる。

浜納豆，大徳寺納豆は発酵によりフィチン酸含量が減少しており，硝酸含量は味噌類と同程度であった。

これらの結果から麴納豆は糸引き納豆よりカルシウムをはじめ Zn, Mg, Fe などの利用効率を改善しているものと考えられる。

本研究は平成11年度文部省科学研究費基盤研究(C)の援助によって行われた。

文 献

- 1) 相田浩，上田誠之助，村田希久，渡辺忠雄，アジアの無塩発酵大豆食品，STEP (1985)
- 2) M. Messina and J. W. Erdman, Jr., eds, First International Symposium on the Role of Soy in Preventing and Treating Chronic Disease, J. Nutr., **125** Supplement, 567S-808S (1995)
- 3) Sutardi and K. A. Buckle, Int. J. Food Microbiol, **6** 67 (1988)
- 4) 渋谷直美，(河端信，佐藤健司，大槻耕三)，京都府大，生活科学部食物学科卒業論文(1993)
- 5) 荒木俊江，岡本淳子(河端信，佐藤健司，大槻耕三)，京都府大，生活科学部食物学科卒業論文(1994)
- 6) 鈴木正巳，平野四蔵，無機比色分析，共立出版(1973)
- 7) B. N. Ames, Methods in Enzymol., **8** 115(1966)
- 8) M. Latta and M. Eskin, J. Agric. Food Chem., **28** 1313 (1980)
- 9) 岡部昭二，化学と生物，15巻，6号，p352 (1977)
- 10) M. Hirabayashi, T. Matsui and H. Yano, J. Nutr. Sci. Vitaminol., **44** 877(1998)