

麴納豆に含まれるフィターゼの利用：大豆食品中のフィチン酸の加水分解および微量ミネラル利用効率の改良

大槻耕三*・佐藤健司・中村考志

京都府立大学人間環境学部

Utilization of Phytase in Koji-natto : Hydrolysis of Phytate in Soy Foods and Improvement of the Utilities of Micro-amount Minerals

Kozo OHTSUKI, Kenji SATO and Yasushi NAKAMURA

Faculty of Human Environment, Kyoto Prefectural University, Kyoto 606-8522

ABSTRACT

Phytic acid tightly combines with the minerals, such as Ca, Mg, Fe, Cu and Zn, which are essential for human nutrition. Less phytic acid content in food is better for the child nutrition, whereas soybean food contains much phytic acid. Some fermentation processings hydrolyze phytic acid. Koji-natto is one of the fermented foods of soybean. Koji-natto includes Shio-natto, Hama-natto and Daitokuji-natto. We analyzed the phytic acid in Koji-natto and found it lower quantity compared with that in Kinako. Shio-natto was made of Itohiki-natto (50%), Koji (*Asp. oryzae*, 45%) and NaCl (5%) in our laboratory, and aged at 4°C for 5 weeks. The content of phytic acid in the Shio-natto decreased to 50% in 2 weeks and to 10% in 4 weeks. The ratio of free mineral to total mineral in the Shio-natto was higher than that in Kinako. Koji-natto is a good process food of soybean for the mineral nutrition. *Soy Protein Research, Japan* 4, 33-38, 2001.

Key words : soybean, Shio-natto , koji, phytic acid, phytase

大豆や玄穀には多くのフィチン酸が含まれている。大豆を加工せずにそのまま食すると食餌中のCa, Mg, Fe, Cu, Znなどの重要な微量金属は不給体となり栄養的には利用されなくなる。また大豆加工食品中、豆乳、豆腐、きな粉、納豆などではフィチン酸が加工後でも1~3%も含まれ問題があるが、味噌類においてはその発酵過程にフィチン酸がほぼ完全に分解され

ミネラル栄養的には大変良い加工品である¹⁻⁷⁾。

これらは麴菌のフィターゼの働きによると考えられるので、本研究では、麴菌を利用した大豆食品材料の可能性を探った。

麴菌を利用した納豆加工食品には、山形県庄内の塩納豆、静岡の浜納豆、京都の大徳寺納豆などがあり、これら伝統食品の食品化学的な分析と、栄養学的な有用性を解明し、これらの知見を基に現代の食生活に適合した製作方法で麴納豆を製造した。

*〒606-8522 京都市左京区下鴨半木町

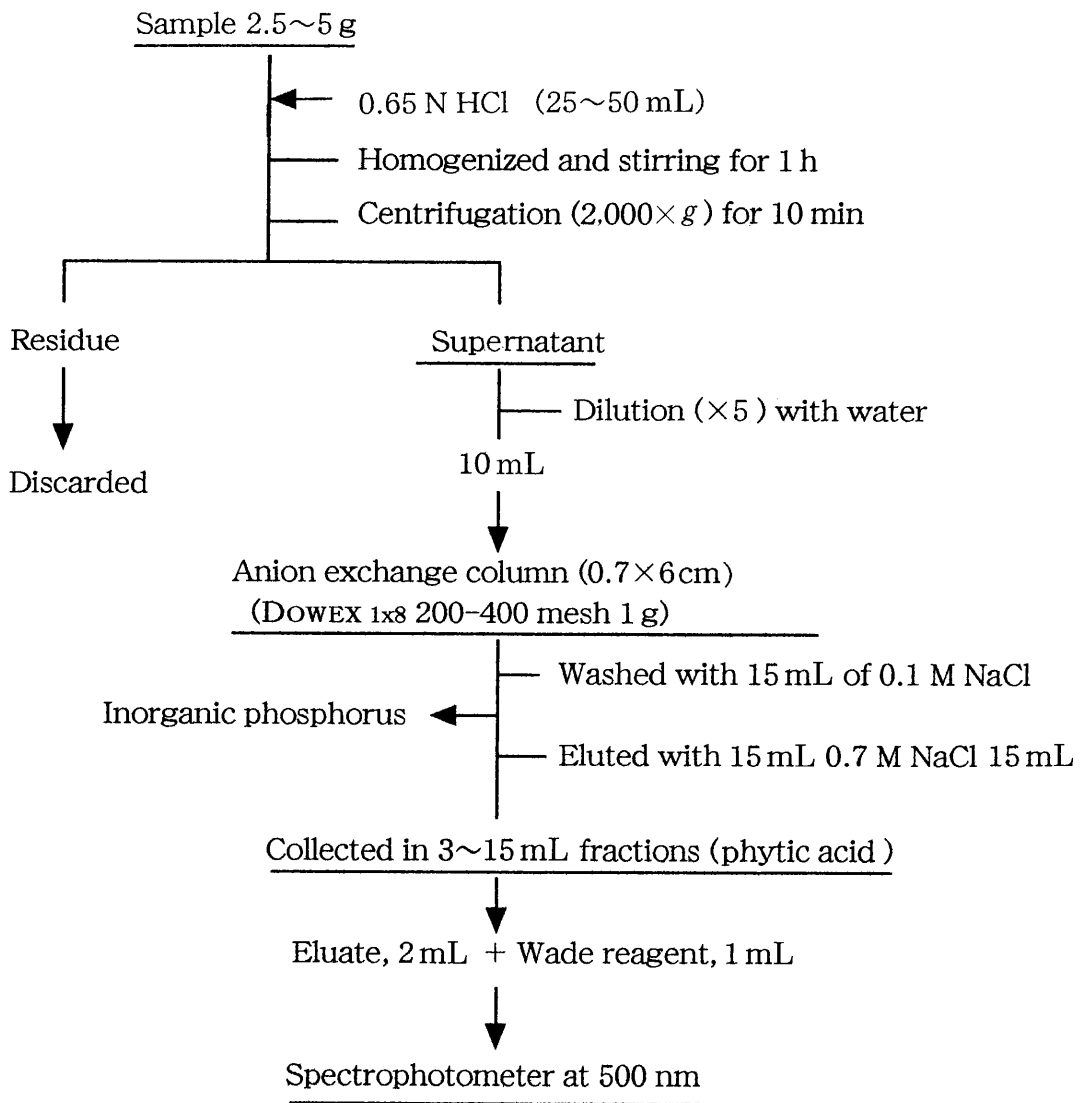


Fig. 1. The analysis of phytic acid in foods.

麩納豆には塩納豆，浜納豆，大徳寺納豆があるが，後二者は寺納豆とも称される。塩納豆は糸ひき納豆に麩と5%の食塩を加え1～3か月熟成させたもので，浜納豆と大徳寺納豆は蒸大豆に麩胞子で発酵させその後16%食塩水中で約1年間熟成させる。

本実験では，まず市販の塩納豆，浜納豆，大徳寺納豆の性質，アミノ酸分析，フィチン酸分析，フィターゼ等成分分析を行った後，塩納豆を試作し熟成後の成分分析や原子吸光分析法による遊離ミネラル，総ミネラル測定を行い麩納豆の有用性を検討した。

方 法

実験材料

塩納豆（酒田市），浜納豆（浜松市），大徳寺納豆（京都市）糸引き納豆，きなこ，味噌，各種の麩，その他の食品は市販のものを使用した。分離大豆たん白質（SPI）は不二製油株式会社から恵与されたものである。

実験方法

食塩濃度は堀場社製，SH-7型食塩濃度計を使用し

た。

各試料の pH は堀場社製 F-8 型 pH メーターを使用した。

アミノ酸分析は Li バッファーを使用する HPLC アミノ酸分析機により行った⁸⁾。

フィチン酸の定量は Fig. 1 に示した陰イオン交換樹脂カラムと Wade 試薬による方法によって分析した⁹⁾。

フィターゼ活性の測定は 15 mM フィチン酸を基質とし、0.1 M 酢酸バッファー、pH 5.0、37°C で酵素反応させ、生成するリン酸を測定した。

リン酸の分析には、どの試料にも白濁しない Ames 法を使用した¹⁰⁾。

遊離ミネラルの測定は、試料を pH 2 の塩酸溶液に溶出するものを原子吸光分析機 (日立社製 508A 型) で分析した。総ミネラルは、各試料を電気炉で乾式灰化したのち 0.1 N 塩酸に溶解し原子吸光法で分析した¹¹⁾。

結果と考察

麴納豆の性質

大豆加工食品と麴納豆の性質について、Table 1 に示した。浜納豆と大徳寺納豆は半乾燥状態のため食塩濃度が糸引き納豆、きなこ、味噌、塩納豆よりも高くなっている。糸引き納豆は pH が少し塩基性であるが、他の食品は、ほぼ微酸性から酸性である。

アミノ酸分析

麴納豆と「きなこ」の総アミノ酸と遊離アミノ酸を代表的に Fig. 2 に示す。きなこには遊離アミノ酸がほとんどみられず、浜納豆は遊離アミノ酸が 24% にもな

り、この傾向は麴納豆、糸引き納豆、味噌にもみられた。これら遊離アミノ酸はこれらの食品の味に寄与していると思われる。

フィチン酸含量

各食品のフィチン酸含量を Fig. 3 に示す。玄穀や未加工の食品ではフィチン酸含量が高く、麴納豆では低い値である。糸引き納豆や挽割納豆では、水分を含むにもかかわらずかなり高値である。納豆菌だけではフィチン酸を加水分解できないことを示している。

フィチン酸含量は乾物あたり、きな粉 1.89%、豆乳 4.2%、糸引き納豆 1.89%、塩納豆 0.1%、浜納豆 0.05%、大徳寺納豆 0.2% であった。

麴のフィターゼ活性

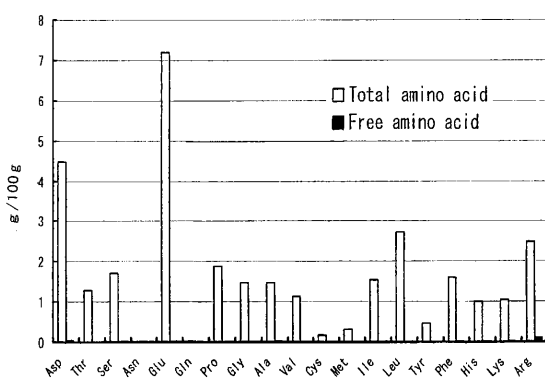
市販の麴 A, B, C から酵素を抽出し、フィターゼ活性を測定した結果が Fig. 4 である。麴 C は他の 2 種に比べ活性が弱い。麴 A のフィターゼ活性が最も強いので、以後の実験では麴 A を使用した。

塩納豆の試作

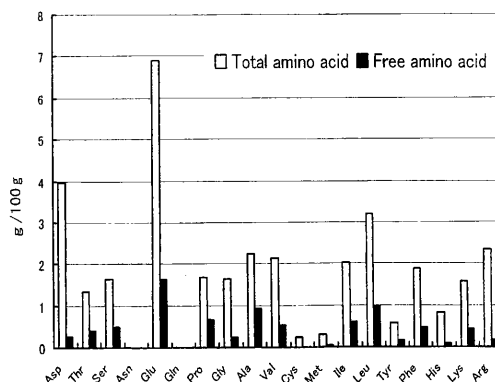
Table 1. Koji-natto and soybean product

	Color	NaCl %	pH
Shio-natto*	Yellow brown	4.1	6.6
Hama-natto*	Dark brown	27.6	4.7
Daitokuji-natto*	Black	31.5	6.6
Itohiki-natto	Yellow brown	0.1	7.7
Rice-koji miso	Light brown	9.5	5.2

*Koji-natto



Kinako



Hama-natto

Fig. 2. Total and free amino acids in Kinako and Hama-natto. The ratio of the free amino acids to the total amino acids (6 N-HCl hydrolysate at 150°C for 1 h) of Hama-natto was 0.24. The amino acids were analyzed in an HPLC-amino acid analyzer with Li-citrate buffers and ninhydrin reagent.

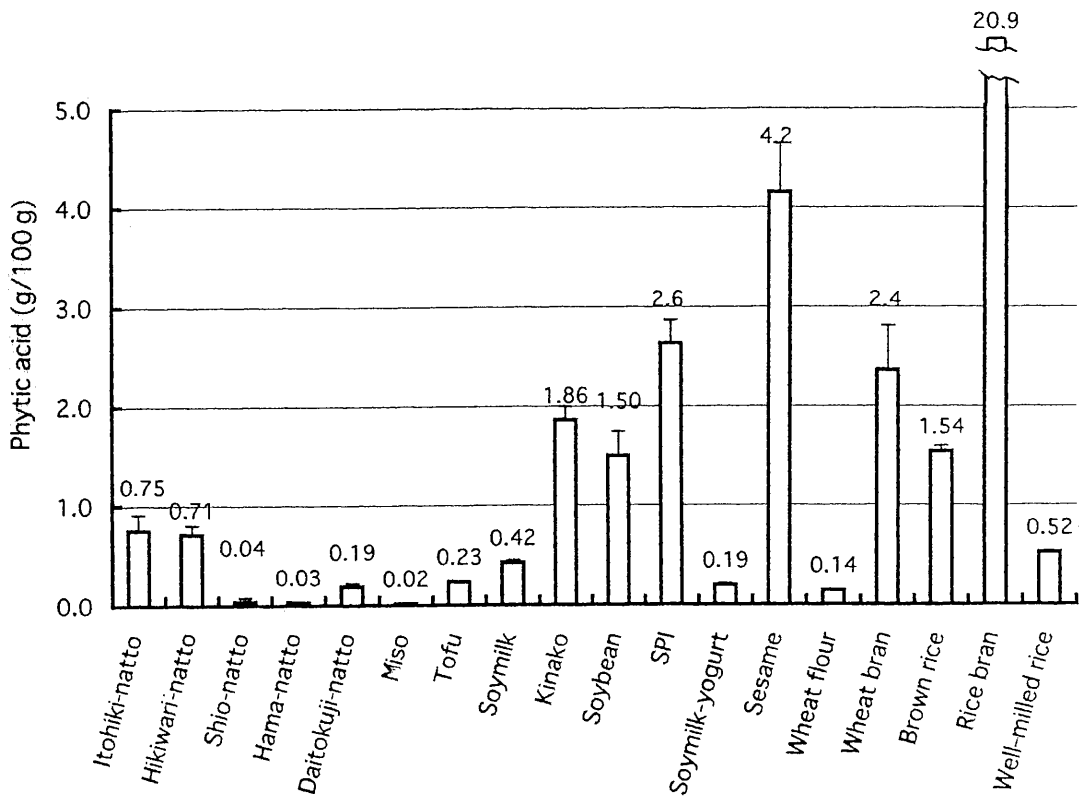


Fig. 3. Phytic acid contents in the soybean foods and the other foods. The analyses were carried out by the method shown in Fig.2.

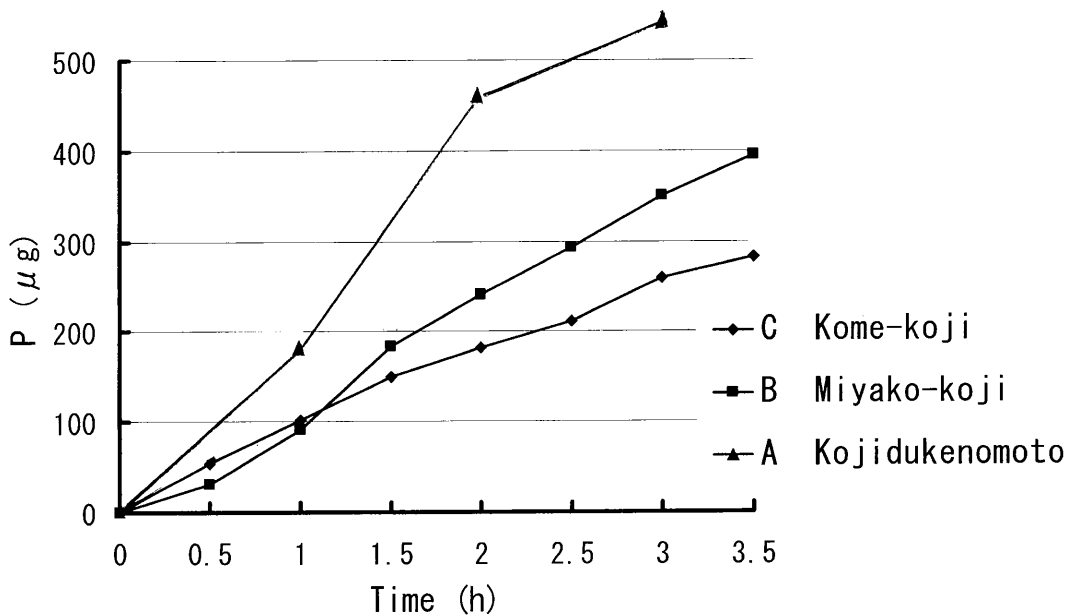


Fig. 4. Phytase activity of koji (*Asp. oryzae*). The enzyme reaction was carried out at 37°C in 0.1 M acetate, pH 5.0.

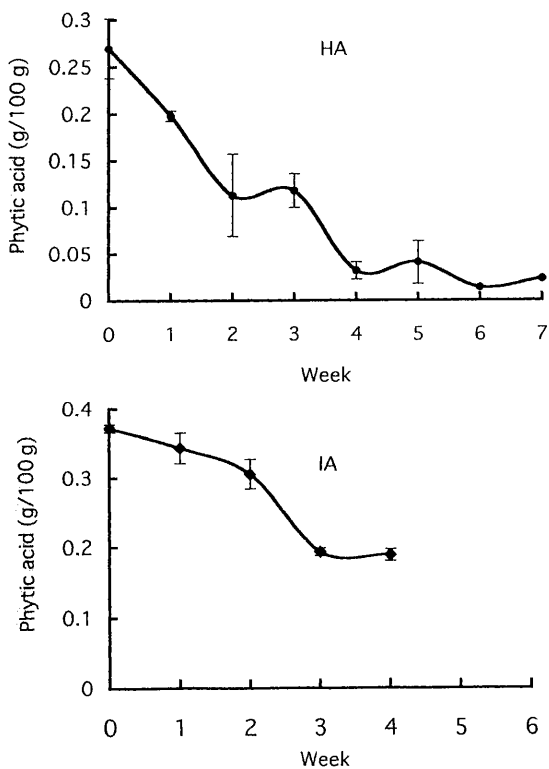


Fig. 5. Phytic acid content in Sio-natto. Comparison between Hikiwari-natto (HA) and Itohiki-natto (IT). The agings were carried out at 4°C. HA, Hikiwari-natto : koji A : NaCl=50 : 45 : 5. IA, Itohiki-natto : koji A : NaCl=50 : 45 : 5.

塩納豆の実験室レベルでの試作は納豆、麴、食塩(50, 45, 5)を混合し4°Cで熟成させ、化学成分の変化を分析した。その結果をFig. 5に示す。挽割納豆(HA)ではフィチン酸は2週間で約50%となり、4週間で約10%に減少しフィチン酸の分解が急速である。これは挽割納豆では大豆の外皮がほとんど破壊されていて反応がしやすいためであろう。糸引き納豆(IA)では、外皮があるためその逆である。

塩納豆に含まれる麴の割合の影響

塩納豆の実験室レベルでの試作の際、納豆：麴：食塩の混合比を変化させた場合、4°Cで熟成させた時のフィチン酸量をFig. 6に示す。

急いで製作する場合は麴が45%のものが、普通には

Table 2. Contents of minerals in Shio-natto and Kinako

	Shio-natto*			Kinako		
	Free	Total	F/T	Free	Total	F/T
	mg%			mg%		
Ca	8.8	32.8	0.27	16.5	167.2	0.10
Mg	12.5	56.3	0.22	52.5	328.8	0.16
Fe	11.0	58.8	0.19	0.95	17.2	0.06
Zn	1.38	1.56	0.88	2.0	4.38	0.46
Cu	0.23	0.63	0.37	0.1	1.56	0.06

*Four week fermented sample, 45A, in Fig. 6.

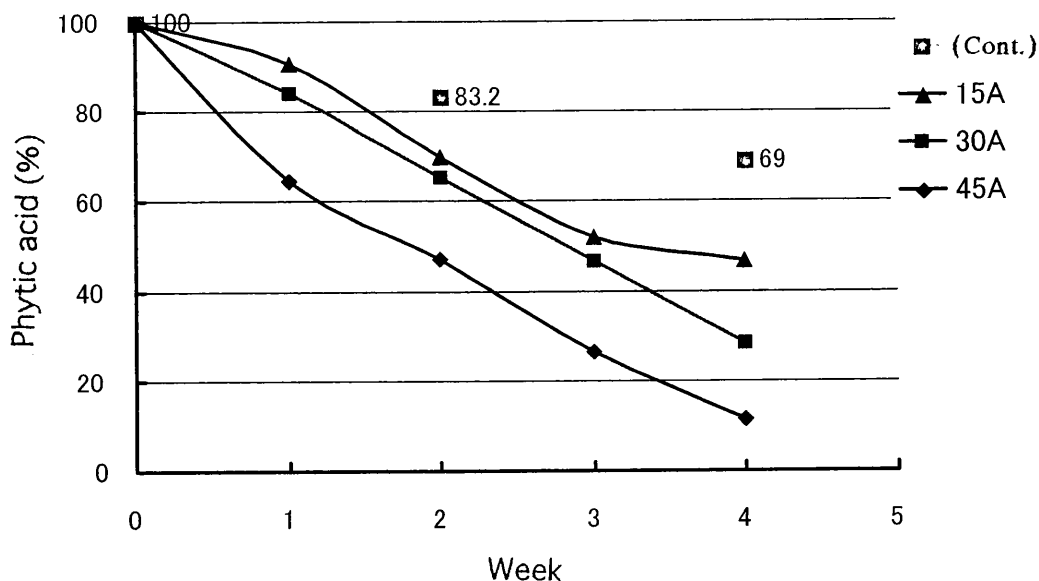


Fig. 6. Phytic acid content of the Shio-natto during the aging period. Cont., Natto : koji A : NaCl=95 : 0 : 5 ; 15A, Natto : koji A : NaCl=80 : 15 : 5 ; 30A, Natto : koji A : NaCl=65 : 30 : 5 ; 45A, Natto : koji A : NaCl=50 : 45 : 5.

30%でも充分実用になる製品ができると思われる。

塩納豆中の遊離ミネラルと総ミネラル

塩納豆の実験室レベルで試作されたもの (Fig. 6, 45A) の遊離ミネラルと総ミネラルを Table 2 に示す。

非発酵加工大豆食品の例として「きなこ」を示した。明らかに塩納豆のほうがCa, Mg, Fe, Zn, Cuの遊離率が約2倍以上も多いことを示しており、塩納豆中の微量ミネラルが有効に利用されると考えられる。

要 約

大豆加工食品のうち、麴発酵食品はフィチン酸含量が低く、糸引き納豆は高かった。麴納豆は他の大豆食品に比べ遊離ミネラルが多くフィチン酸含量が低いためミネラル栄養的に好適である。塩納豆では、大豆フィチン酸を麴フィターゼが味噌などと比べ短期間に分解することが明らかになった。熟成2週間でフィチン酸が半減し、4週間で90%が分解された。塩納豆は他の麴納豆に比べ食塩濃度、フィチン酸含量とも低いので健康食品として有用である。

文 献

- 1) 相田 浩, 上田誠之助, 村田希久, 渡辺忠男 (1985): アジアの無塩発酵大豆食品. STEP 出版.
- 2) de Rham O and Jost T (1979): Phytate-protein interaction in soybean extracts and low phytate soy protein products. *J Food Sci*, **44**, 596-600.
- 3) Cheryan M (1980): Phytic acid interactions in food systems. *Crit Rev Food Sci Nutr*, **13**, 297-335.
- 4) Messina M and Erdman JW Jr eds. (1995): First international symposium on the role of soy in preventing and treating chronic disease. *J Nutr*, **125**, 567s-808s.
- 5) Manary MJ, Hotz C, Krebs NF, Gibson RS, Westcott JE, Arnold T, Broadhead RL and Hambidge KM (2000): Dietary phytate reduction improves zinc absorption in Malawian children recovering from tuberculosis but not in well children. *J Nutr*, **130**, 2959-2964.
- 6) Lopez HW, Ouvry A, Bervas E, Guy C, Messenger A, Demigne C and Remesy C (2000): Strains of lactic acid bacteria isolated from sour doughs degrade phytic acid and improve calcium and magnesium solubility from whole wheat flour. *J Agric Food Chem*, **48**, 2281-2285.
- 7) Nakamura Y, Fukuhara H and Sano K (2000): Secreted phytase activities of yeasts. *Biosci Biotechnol Biochem*, **64**, 841-844.
- 8) 大槻耕三, 久保山晶子, 遠藤英子, 佐藤健司, 中村考志 (2000): 麴納豆 (塩納豆, 浜納豆, 大徳寺納豆) に含まれる総アミノ酸および遊離アミノ酸の分析. 京府大学術報告—人間環境・農, **52**, 1-6.
- 9) Latta M and Eskin M (1980): A simple and rapid colorimetric method for phytate determination. *J Agric Food Chem*, **28**, 1313-1315.
- 10) Ames BN (1966): Assay of inorganic phosphate, total phosphate and phosphatases. *Methods Enzymol*, **8**, 115-118.
- 11) 保田和雄, 長谷川敬彦 (1972): 食品および食品工業における応用. 原子吸光分析, 講談社, pp. 291-296.