浸漬および蒸煮条件が蒸煮大豆と納豆の硬さに及ぼす影響[†]

吉岡邦明^{*1,*4 §}, 関根正裕^{*2}, 鈴木理博^{*2}, 乙部和紀^{*3,*4}

^{*1} 日東食品株式会社

^{*2} 埼玉県産業技術総合センター北部研究所

^{*3} 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構中央農業総合研究センター

^{*4} 筑波大学大学院生命環境科学研究科

Influence of Soaking and Steaming Conditions on the Hardness of Steamed Soybeans and Fermented Soybeans (Natto)

Kuniaki Yoshioka^{*1,*4 §}, Masahiro Sekine^{*2}, Masahiro Suzuki^{*2} and Kazunori Otobe^{*3,*4}

^{*1} Nitto Foods Co., Ltd., 439-1 Kanou, Okegawa, Saitama 363-0001

^{*2} Saitama Industrial Technology Center, 2-133, Suehiro, Kumagaya, Saitama 360-6052

^{*3} National Agricultural Research Center (NARO), 3-1-1, Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642

^{*4} Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8572

To evaluate the effect of processing conditions on the hardness of natto, physical properties of steamed soybeans and fermented soybeans (natto) were investigated by instrumental rheological analysis and sensory evaluation. The boron content in the elution of steamed soybeans was also determined as boron is a potential indicator of cell wall fracturing, which is induced by steaming and may affect hardness reduction. The elastic modulus (E) and the storage elastic modulus (E') of soaked soybeans significantly decreased with increasing steaming temperature, independent of the soybean variety. The sensory-evaluated hardness negatively correlated with both E (−0.75) and E' (−0.67). On the basis of this correlation, natto with E > 200 kPa or with E' > 800 kPa was determined to be 'hard'. To prevent the production of 'hard' natto, the optimal processing conditions were determined to be as follows: steam soybeans containing more than 80% water content at a minimum steaming temperature of 121°C for at least 15 min. Increases in water content and steaming temperature were accompanied by elevation in boron elution and therefore acceleration in the rate of cell-wall fracturing due to steaming. Except for steamed soybeans with E > 300 kPa, there was also a negative correlation between the elution level and E, confirming that boron content positively correlates with cell wall fracturing.

(Received Apr. 8, 2008 ; Accepted Oct. 7, 2008)

Keywords : fermented soybeans (natto), hardness, soaking, steamed soybeans, steaming

キーワード : 浸漬, 蒸煮, 蒸煮大豆, 納豆, 硬さ

食物の硬さは、おいしさを構成する重要な要素のひとつである¹⁾²⁾。納豆の場合硬さは、原料大豆の品種、産地、粒径、生育環境などに影響をうけるため^{3)~7)}、納豆の生産現場では製造条件を経験的に調整することで、消費者に好まれる硬さの納豆を生産してきた。しかしながら、経験則のみにより硬さのばらつきを抑え、安定した品質を維持するには、人的要因（専門職人の維持など）や設備的要因（設備更新など）から、限界がある。そのため、製造条件が納

豆の硬さに及ぼす影響に関する基礎的な理解・知見が不可欠であるが、該当する技術的知見は、発酵室温と摂取菌数ならびに蒸煮条件が納豆の品質に及ぼす影響に関する松本らによる報告があるのみである⁸⁾⁹⁾。

本研究では、大豆の吸水から蒸煮に至るまでの製造工程における、水分量（吸水速度に対応）、処理時間ならびに蒸煮温度が納豆の硬さに及ぼす影響に関する基礎的知見の獲得を目的とした。そのために、主要な製造条件の違いに伴う蒸煮大豆および納豆の硬さ変化を、物性研究分野の標準的な測定法を用いて定量化した。さらに、陸上植物の細胞壁形成にはハウ素が必須であり¹⁰⁾¹¹⁾、その含有量が組織の硬さに影響するといわれていることから¹²⁾¹³⁾、納豆の硬さ

^{*1} 〒363-0001 埼玉県桶川市加納 439-1

^{*2} 〒360-6052 埼玉県熊谷市末広 2-133

^{*3} 〒305-8642 茨城県つくば市観音台 3-1-1

^{*4} 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

[§] 連絡先 (Corresponding author), k.yoshioka@nitto-ajimaru.co.jp

と細胞壁の性状変化の関連を調べるため、蒸煮工程の大豆浸出液中に溶出したホウ素を定量し、物性変化とホウ素溶出量との関係を検討した。

実 験 方 法

1. 蒸煮大豆および納豆の調製

(1) 供試大豆

事前に吸水特性を調査した 12 品種のなかで、代表的な吸水特性を示す 2006 年度埼玉県産タチナガハ、白光（ともに中粒品種）および 2006 年度中国産の白仙 2 号（小粒品種）、合計 3 品種を供試した（図 1）。

(2) 納豆の調製方法

供試大豆の浸漬水は、純水を予め 25℃ の室温（以下、室温）で 1 昼夜 20℃ の恒温槽に静置し、大豆 100 g に対して 400 ml の純水で所定の時間浸漬を行った。各製造条件の影響を調べるために、浸漬および蒸煮大豆の調製条件を以下のとおり行った。なお、基本条件には一般的に納豆製造に必要な条件、すなわち水分量 100%、保持時間 15 min、蒸煮温度 121℃ を用いた¹⁴⁾。

i) 水分量の影響を調べるため、品種ごとに飽和水分量の 80, 90, 95, 100% となるよう供試大豆を吸水させた。その後、オートクレーブ (KTS-2346, アルプ) を用いて、蒸煮温度 121℃、保持時間 15 min の条件で調製した。

ii) 蒸煮温度の影響を調べるため、飽和水分量まで吸水させた供試大豆をオートクレーブにより、110, 115, 121, 127℃ の温度で、保持時間 15 min 蒸煮し調製した。

iii) 保持時間の影響を調べるため、飽和水分量まで吸水させた供試大豆をオートクレーブにより、蒸煮温度が 121℃ に達した後、15, 20, 25, 30 min の保持時間で蒸煮し調製した。なお、白仙 2 号は小粒品種のため保持時間を上記より -5 min で設定した。以上の調製はすべて室温で行った。

各条件で調製した蒸煮大豆は、蒸煮後ポリエチレン容器に封入し、室温で 1 h 放冷した後、物性測定に供試した。物性測定および官能評価に供試した納豆は、前報と同様に調製した¹⁵⁾。すなわち、蒸煮大豆に対して納豆菌（成瀬）を 1 kg 当たり 10^6 となるよう接種し、ステンレス製容器を使用して発酵室温度 40℃、発酵時間 20 h で発酵させ、1 昼夜 5℃ の冷蔵庫で冷却した。測定する際の納豆は、冷蔵庫より取り出し 1 h 室温で静置した後、物性測定に供試した。

2. 物性測定

(1) 蒸煮大豆および納豆の静的弾性係数測定

圧縮試験機（レオナー RE33005, 山電）を用いて測定を行った。蒸煮大豆及び納豆の測定 1 回について、大豆子葉部 1 枚（種子半粒）を用いた。子葉接合面（平坦な面）が接するよう試料台に置き、3 mmφ のテフロン製円柱プランジャを用いて測定した。予め測定した試料厚に対し 10% 歪となるまで 0.1 mm/s で圧縮し、単位面積当りの応力-歪

図 1 品種の異なる大豆の吸水特性

浸漬設定水温は 20℃ とした。

各シンボルが示す重量は大豆の吸水重量を示す。また、図中の各シンボルの重量は大豆の吸水経過を示す (n=12)。

曲線を測定した。得られた曲線の歪み率 5% 付近の線形領域から弾性係数 E を求めた。以上の測定はすべて室温で行った。

(2) 蒸煮大豆および納豆の動的粘弾性測定

動的粘弾性測定機 (MG-Rheo アナライザー, アトー) を用いて測定した。静的弾性係数測定時と同様に蒸煮大豆および納豆を予め厚さを計測した後、試料台に置き、3 mmφ のステンレス製円柱プランジャを用いて動的粘弾性測定を行った。測定時にはプランジャで試料に 10 g の与圧を加え、室温下で法線方向の微小振動を与えることにより、貯蔵弾性率 E', 損失弾性率 E'' 及び損失正接 (tanδ) = E''/E' を求めた¹⁶⁾。

動的粘弾性測定装置は、従来よく使われてきた静的弾性係数測定装置とは異なり、ゾル-ゲル転移過程における、連続的な動的レオロジー変化を弾性と粘性に分けて測定できる装置である。各パラメータはそれぞれ貯蔵弾性率 (E'), 損失弾性率 (E'') と呼ばれ、前者は粘弾性体における弾性成分に相当し、後者は粘性成分に相当するもので、損失正接 (tanδ) = E''/E' はこれらの比を示したものである¹⁷⁾。

蒸煮大豆および納豆の至適測定条件を得るため、予備試験により周波数と振幅に対する動的粘弾性の変化を調べた。この予備試験から、動的粘弾性測定の至適条件として、周波数、振幅の変動による影響の少ない周波数 5 Hz、振幅 40 μm を選択した。以上の測定はすべて室温で行った。

3. ホウ素含量の測定

オートクレーブ内に残る蒸煮後の大豆浸出液を全量採取し、その内の 0.5~2 ml を量り取り、内部標準元素として 1000 ppm イットリウム（以下、Y）を 20 μl 添加した。そ

の後、68%濃硝酸を添加し、Yが1ppmとなるように超純水で希釈した。これをメンブレンフィルターで濾過し、分析試料とした。定量には誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES, 日立製作所, P-4000)を用い、RFパワー1.0kW、プラズマガス(Ar)16L/min、キャリアガス(Ar)0.8L/min、積分時間5.0s、分析波長249.773nmの条件で測定を行った¹⁸⁾¹⁹⁾。

4. 調製納豆の官能評価

納豆の硬さは納豆試験法の官能検査に従い5段階で評価し、日東食品(株)製の一般的なカップ納豆を評価段階の「3」として基準におき、「5」軟らかい、「4」やや軟らかい、「3」普通、「2」やや硬い、「1」を硬いとして評価した²⁰⁾。官能評価は日東食品(株)社員10名で行った。

5. 統計解析

物性測定および官能評価の結果をBonferroniの多重比較で統計解析を行い、 $p < 0.01$ を有意とした。

実験結果および考察

1. 蒸煮大豆の物性への影響

(1) 水分量

静的弾性係数測定結果(図2)では、白仙2号以外各品種共に弾性係数Eは水分量に対して有意な変化を示さなかった。また、動的弾性率測定結果においても同様に、水分量変化に対する貯蔵弾性率E'の変化は有意ではなかった。

(2) 保持時間

図2に示したように、保持時間の増加に対して徐々に弾

性係数Eが減少する傾向が認められた。ただし、傾向の現れ方は品種により異なり、白仙2号では保持時間の増加に対する弾性係数Eの変化はいずれも有意差が認められなかった。一方、タチナガハでは15minと30minの間、白光では15minと30minおよび20minと30minの間で有意差が認められた。保持時間の貯蔵弾性率E'への影響については、有意な差が認められなかった。

(3) 蒸煮温度

蒸煮温度による弾性係数Eの変化については、図2に示したように、蒸煮温度が高くなるに従って有意に低下する傾向が見られ、白仙2号とタチナガハの121℃と127℃間、白光の110℃と115℃、および115℃と121℃間を除き、蒸煮温度による弾性係数Eの有意差が認められた。一方、貯蔵弾性率E'については白仙2号を除いて、蒸煮温度の低い群(110℃と115℃)と高い群(121℃と127℃)で比較した場合に有意差が認められたが、近接する蒸煮温度間での差は明瞭ではなかった。また、水分量および保持時間では損失正接 $\tan\delta$ の平均値に変化はなかったが(図省略)、蒸煮温度と損失正接 $\tan\delta$ との関係(図3A)では、いずれの品種においても弾性係数Eおよび貯蔵弾性率E'と同様に121℃以上で上昇する傾向が見られた。

(4) 蒸煮大豆浸出液中のホウ素含量

水分量、保持時間、蒸煮温度の異なる蒸煮大豆の浸出液中に含まれるホウ素を定量した結果を表1に示した。各品種とも、ホウ素量は水分量の増加に従って増加傾向を示し、保持時間に対しては明瞭な傾向が認められなかった。

表 1 原料大豆および異なる水分量、保持時間、蒸煮温度で調製した蒸煮大豆と煮汁に含まれるホウ素含量 ($\mu\text{g/g}$)

製造条件	白仙2号		タチナガハ		白光	
	蒸煮大豆	煮汁	蒸煮大豆	煮汁	蒸煮大豆	煮汁
水分量 (%)						
80	21.0	0.10	35.6	0.20	23.4	0.20
90	22.4	0.17	34.1	0.31	24.8	0.39
95	21.2	0.32	36.2	0.41	23.0	0.79
100	24.1	0.49	31.9	0.64	24.4	0.82
保持時間 (min)						
15	19.1	0.36	32.2	1.14	26.2	0.47
20	19.2	0.40	33.1	0.98	23.8	0.49
25	19.0	0.39	32.1	1.13	25.9	0.42
30	17.8	0.44	33.5	1.29	25.7	0.55
蒸煮温度 (℃)						
110	22.8	0.35	31.7	0.67	23.0	0.54
115	21.2	0.35	33.1	0.78	23.7	0.68
121	19.6	0.35	32.2	1.04	25.5	0.74
127	18.3	0.47	33.8	1.39	22.5	0.87

1) 原料大豆のホウ素含量は、白仙2号25.4 $\mu\text{g/g}$ 、タチナガハ37.9 $\mu\text{g/g}$ 、白光24.7 $\mu\text{g/g}$ であった。

2) 白仙2号は小粒品種のため、保持時間は-5minとした。

3) 煮汁 (n=2)

図 2 水分量，保持時間および蒸煮温度の異なる蒸煮大豆の静的弾性 E と動的弾性 E'

平均±標準誤差 ($n=18$).

異なるアルファベット間で $P < 0.01$ の有意差あり.

図 3-A 蒸煮温度の異なる蒸煮大豆と $\tan \delta$ との関係
平均±標準誤差 (n=20).

図 3-B 蒸煮温度の異なる納豆と $\tan \delta$ との関係
平均±標準誤差 (n=20).

一方、蒸煮温度によるホウ素量の変化は、白仙 2 号を除いて、蒸煮温度が高くなるに従って急激に増加する傾向が認められた。

2. 納豆の物性への影響

(1) 水分量

静的弾性係数測定結果 (図 4) より、白仙 2 号のみで、水分量の増加による弾性係数 E に有意な低下傾向が認められた。一方、動的弾性率測定結果 (図 4) ではいずれの品種においても、水分量変化による有意な貯蔵弾性率 E' の変化は認められなかった。

(2) 保持時間

図 4 に示したように、納豆の弾性係数 E に対する保持時間の影響には、有意差が認められなかった。これに対して、図 4 に示した貯蔵弾性率 E' では、白光のみで保持時間の増加に伴う有意な減少傾向が認められた。

(3) 蒸煮温度

図 4 に示したように、弾性係数 E、貯蔵弾性率 E' とともに、

蒸煮温度の低い群 (110°C と 115°C) と高い群 (121°C と 127°C) の間に有意な差が認められた。一方、蒸煮温度と損失正接 $\tan \delta$ との関係 (図 3B) では、各品種とも蒸煮温度が高くなるに従って損失正接 $\tan \delta$ の低下する傾向が見られた。

(4) 官能評価値と物性値との関連

蒸煮温度の異なる納豆の弾性係数 E および貯蔵弾性率 E' と「硬さ」の官能評価との関係を、図 5 に示した。それぞれの相関係数は、 -0.75 ならびに -0.67 と、高い負の相関を示した ($p < 0.05$)。

以上の結果から、図 5 より対照のカップ納豆と比較して「硬い」と感じにくい (すなわち官能評価 3 以上) 納豆は、弾性係数 E で表すと 200 kPa 以下、貯蔵弾性率 E' では 800 kPa 以下であると言える。この結果を踏まえ、以下では製造条件が硬さに及ぼす影響を、各指標の変化に基づいて考察した。

図 2 および図 4 に示したように、品種が同じ蒸煮大豆および納豆では、白仙 2 号を除き、水分量に対する弾性係数 E および貯蔵弾性率 E' の有意な変化は認められなかった。したがって水分量が 80% 以上、蒸煮温度 121°C、保持時間 15 min であれば、浸漬工程における吸水時間の違いが納豆の硬さに及ぼす影響は小さいことが示唆された。

一方、保持時間の違いが硬さに及ぼす影響については、すでに松本らが蒸煮時の保持時間を変えて納豆の製造試験を行い、蒸煮大豆および納豆を押しつぶす際の硬度は、圧力保持時間が長いものほど低かったと報告している⁹⁾。本報においても、蒸煮大豆と納豆の各指標の平均値に同様の傾向が認められた。ただし、小粒品種である白仙 2 号の納豆だけは、保持時間に対して両指標共にわずかに逆の傾向がみられ (ただし、有意差はない)、品種によっては長時間の圧力保持が、発酵による弾性係数 E・貯蔵弾性率 E' の減少をわずかであるが抑える傾向がみられた。

蒸煮温度に対する両指標の変化は、水分量や保持時間に対する変化と比べて明瞭であり、いくつかの例外はあるものの、蒸煮大豆・納豆共に概ね有意であった。この結果から、硬さに関しては蒸煮温度による寄与は大きいことが示唆された。

一方、損失正接 $\tan \delta$ では、水分量および保持時間を変えた蒸煮大豆と納豆に変化は見られなかった (図省略)。ただし蒸煮温度については、いずれの品種においても蒸煮温度の上昇に伴って蒸煮大豆と納豆とで正反対の傾向を示すことが明らかとなった。この損失正接 $\tan \delta$ に見られた傾向の違いもまた、弾性係数 E と貯蔵弾性率 E' と同様に、発酵が大豆組織に物理的な影響を及ぼした結果を反映していると推察される。損失正接は単なる貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' の比という意味だけでなく、力学的な位相 (エネルギー損失) 情報を表すパラメータの側面を持っている。そのため、発酵が大豆組織に及ぼす物理的影響の解析を行

図 4 水分量、保持時間および蒸煮温度の異なる納豆の静的弾性 E と動的弾性 E'
 平均±標準誤差 (n=20).
 異なるアルファベット間で $P < 0.01$ の有意差あり.

図 5-A 蒸煮温度の異なる納豆の E と官能評価との関係
 $\triangle$: 110°C $\square$: 115°C $\blacktriangle$: 121°C $\bullet$: 127°C
 r = 相関係数

図 5-B 蒸煮温度の異なる納豆の E' と官能評価との関係
 $\triangle$: 110°C $\square$: 115°C $\blacktriangle$: 121°C $\bullet$: 127°C
 r = 相関係数

う上で、現象の評価軸のひとつとして有用と考えられる。したがって、現時点では損失正接の変化と組織学的変化との関連づけが不十分なため、「硬さ」に及ぼす影響評価には利用できないが、発酵が及ぼす影響を明らかにする上では、今後の検討課題と位置づけられる。

官能評価と物性値との比較に基づいて製造条件の影響を総括すると、官能評価および機器測定の結果から、水分量が 80% 以上、保持時間が 15 min 以上、蒸煮温度 121°C 以上で蒸煮調製することで、「硬い」と感じにくい納豆を調製でき、その際の蒸煮温度は 121°C 以上で、弾性係数 200 kPa

図 6 ホウ素溶出量と蒸煮大豆の E との関係
 r = 相関係数
 表中のサークルは E の値が 300 kPa 以上を示す。

以下、貯蔵弾性率 800 kPa 以下であることが示された。

ホウ素の溶出と物性変化の関係を要約するため、図 2 と表 1 に示された全品種ならびに調製条件におけるホウ素溶出量と蒸煮大豆の弾性係数 E との関係を集約し、図 6 に示した。その結果、図 5A の官能評価で明らかに「硬い」または「やや硬い」と判定されている弾性係数 E が 300 kPa 以上の群（主に蒸煮処理温度が 115°C 以下の処理群）と弾性係数 E が 300 kPa 未満の群（蒸煮処理温度が 121°C 以上の処理群）に分かれる傾向が見られた。加えて、前者の群では弾性係数 E の増加に伴うホウ素溶出量の減少傾向は見られなかったが、後者の群では弾性係数 E の増加に伴うホウ素溶出量の減少傾向が見られたため、相関を調べた結果、後者の群では白仙 2 号とタチナガハで高い負の相関が見られた。以上の結果から、ホウ素溶出の増加と弾性係数 E の減少には、蒸煮温度 121°C 以上で生じた現象の寄与が示唆された。

ホウ素の寄与について松永らは、細胞壁のセルロースを取り囲むように架橋したペクチンのラムノガラクトナン II-ホウ酸複合体が細胞壁の構造を安定化していると結論づけている²¹⁾。また、植物組織内のホウ素は細胞質内にほとんど存在せず、大部分が細胞壁に局在していることが知られている²²⁾。したがって前述の結果は、蒸煮温度の上昇に伴って細胞壁の崩壊が促進され、細胞壁に内在するホウ素が遊離して溶出し易くなったことによるものと推察された。ただし、組織内のホウ素は常に化合物としてのみ存在しているため、検出されたホウ素もまた、上記複合体やその他の多糖類との複合体と考えられる。

要 約

水分量、蒸煮温度、保持時間がそれぞれ異なる蒸煮大豆及び納豆を調製し、動的粘弾性、静的弾性係数、および「硬さ」の官能評価を指標として、調製条件による物性変化を調べた。同時に、物性変化の主因と考えられる細胞壁性状の変化に関わる指標として、蒸煮大豆から溶出するホウ素の定量を行い、以下の知見を得た。

(1) 蒸煮大豆および納豆の弾性係数 E と貯蔵弾性率 E' は、飽和水分状態の大豆では品種にかかわらず、蒸煮温度の上昇に対して有意に低下した。

(2) 納豆の弾性係数 E または貯蔵弾性率 E' と「硬さ」の官能評価値の間には、それぞれ -0.75 と -0.67 の負の相関が認められた。また、納豆が「硬い」と感じさせない弾性係数 E と貯蔵弾性率 E' の範囲は、それぞれ 200 kPa と 800 kPa 以下であった。

(3) 水分量が 80% 以上、保持時間が 15 min 以上、蒸煮温度 121°C 以上の条件で蒸煮調製することにより、「硬い」と感じさせない納豆を調製できることが示された。

(4) 水分量と蒸煮温度の上昇に伴って大豆浸出液中でのホウ素量の増加が認められ、品種によらず、弾性係数 E が 300 kPa 以下の蒸煮大豆では、ホウ素量と弾性係数 E との間に負の相関が認められた。

文 献

- 1) 山野善正, おいしさとは何か, 「食感創造ハンドブック」, (サイエンスフォーラム, 東京), 西成勝好, 大越ひろ, 神山かおる, 山本 隆編, pp 25-30 (2005).
- 2) 川端晶子, 勝田啓子, 森高初恵, おいしさでテクスチャー, 「食品とテクスチャー」, (光琳, 東京), 川端晶子編, pp 25-81 (2003).
- 3) 平 春枝, 高橋明子, 岡野博文, 長島 秀, 国産大豆の品質 (第4報) 茨城県大豆栽培品種の納豆加工適性, 食総研報, **43**, 62-71 (1983).
- 4) 平 春枝, 鈴木典男, 塚本知玄, 海沼洋一, 田中弘美, 斉藤昌義, 国産大豆の品質, 食総研報, **51**, 62-71 (1987).
- 5) 橋本俊郎, 鈴木英子, 長谷川裕正, 大竹嘉尚, 木村宏忠, 田谷直俊, 水野 昇, 茨城県食品試験所報告, **28**, 1-23 (1985).
- 6) Taira, H., Quality of Soybeans for Processed Foods in Japan, *JARQ*, **24**, 224-230 (1990).

- 7) Wei, Q. and Chang, K.C., Characteristics of Natto products as affected by soybean cultivars. *Journal of Food Processing Preservation*, **28**, 251-273 (2004).
- 8) 松本伊佐尾, 松本隆司, 今井誠一, 室温及び摂取菌数が納豆発酵中の外貌, 納豆菌数, 硬度, 色調の変化に及ぼす影響, 日食工誌, **40**, 75-82 (1993).
- 9) 松本伊佐尾, 松本隆司, 今井誠一, 大豆の蒸熱条件が納豆の品質に及ぼす影響, 日食工誌, **42**, 38-43 (1995).
- 10) 松永俊郎, 石井 忠, 植物におけるホウ素必須性の機構と進化的起源, 日本土壌肥料学会, **76**, 223-228 (2005).
- 11) 松永俊郎, 石井 忠, 植物必須元素のホウ素は細胞壁ペクチンを架橋している, 研究ジャーナル, **22**, 43-46 (1999).
- 12) Matsunaga, T., Ishii, T. and Watanabe, H., Speciation of WaterSoluble Boron Compounds in Radish Root by Size Exclusion HPLC/ICP-MS. *ANALYTICAL SCIENCES AUGUST*, **12**, 673-675 (1996).
- 13) Matsunaga, T. and Ishii, T., Borate Cross-linked/Total Rhamnogalacturonan II Ratio in Cell Walls for the Biochemical Diagnosis of Boron in Hydroponically Grown Pumpkin. *ANALYTICAL SCIENCES AUGUST*, **22**, 1125-1127 (2006).
- 14) 渡辺杉夫, 食品加工シリーズ5「納豆」原料大豆の選び方から販売戦略まで, (農山漁村文化協会, 東京), pp 58-77 (2002).
- 15) 吉岡邦明, 関根正裕, 乙部和紀, 発酵温度の異なる納豆に含まれる粘質物の物性評価, 食科工, **54**, 452-455 (2007).
- 16) 関根正裕, 超磁歪アクチュエータを用いた普及型動的粘弾性測定装置の開発及び塗料品質評価への応用, 塗装工学, **39**, 388-394 (2004).
- 17) 林 俊哉, 芳賀聖一, 高橋朋子, 筋原線維蛋白質と大豆蛋白質の加熱による動的粘弾性挙動, 日食工誌, **42**, 308 (1995).
- 18) Michael, E. Wiser., S.S. Iyer., H.R. Krous and M.I. Catagallo., Variations in the boron isotope composition of *Coffea Arabica* beans. *Applied Geochemistry*, **16**, 317-322 (2001).
- 19) 鈴木理博, 吉永 淳, 鳥山成一, 西川雅高, 田中 敦, 安定同位体比を指標としたホウ素汚染事例の解析, 環境化学, **13**, 733-738 (2003).
- 20) 納豆試験法研究会編, 官能試験法, 「納豆試験法」, (光琳, 東京), pp 61-63 (1990).
- 21) 松永俊郎, 石井 忠, ホウ素による植物細胞壁構造の安定化, 植調, **38**, 343-352 (2004).
- 22) 石井 忠, 松永俊郎, 植物細胞壁形成におけるペクチン多糖ラムノガラクトシロンII-ホウ酸複合体の機能, *Cellulose Commun*, **10**, 160-164 (2004).

(平成20年4月8日受付, 平成20年10月7日受理)