

豆腐製造における各種凝固剤の特性の比較

岑 友里恵, 村上香織, 東 敬子, 吉原志保, 福永公寿[§], 佐伯 隆, 澤野悦雄*

山口大学工学部応用化学工学科

* 澤産業株式会社

A Comparison of Various Coagulants in Tofu-Forming Properties

Yurie Mine, Kaori Murakami, Keiko Azuma, Shiho Yoshihara, Kimitoshi Fukunaga[§],
Takashi Saeki and Etsuo Sawano*

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1, Tokiwadai, Ube 755-8611

* Sawa Sangyou Co., Ltd., 170, Funaki, Kusunoki-cho, Asa-gun, Yamaguchi 757-0216

We compared the behavior of five kinds of coagulants on gelation of soybean proteins on the basis of breaking stress of Tofu (soybean curd) prepared by using different amounts of coagulant obtained by puncture and compression tests. The acid-type coagulant such as glucono- δ -lactone (GDL) or L-ascorbic acid (LAA) requires a lower concentration, as compared with the salt-type coagulant such as calcium sulfate (CaSO_4), Magnesium chloride (MgCl_2), or a bittern, to form a Tofu gel of the largest breaking stress, beyond this concentration the gel was rapidly disaggregated. On the contrary, the maximum breaking stress of Tofu prepared by salt-type coagulant, CaSO_4 , MgCl_2 , or bittern, slightly decreases with increasing coagulant concentration over a wide range. The behavior of CaCl_2 on heated soybean milk is intermediated between those of acid-type and another salt-type coagulants even though CaCl_2 belongs to a class of salt-type one. Based on the observations from the coagulability and texture of Tofu gel formed, the most suitable concentration, above which the poor taste develops, for each coagulant was determined. When the GDL- MgCl_2 mixtures were used as a coagulant, the behaviors of them were divided into three types depending on the range of compositions. The mixed coagulants of the composition between 0.18 and 0.37 mole fraction of MgCl_2 showed a synergistic effect of mixing acid-type coagulant with salt-type one, and the behaviors of which composed of either below 0.18 or over 0.37 mole fraction of MgCl_2 were identical with those of the individual coagulant, GDL or MgCl_2 , respectively.

(Received Apr. 7, 2004 ; Accepted Oct. 15, 2004)

食生活の高度化と多様化に伴い健康食品への関心が高まっている。その代表的な1つが「大豆食品」であり、中でも豆腐は手軽で安価な我国の優れた伝統食品として日常的に食されている。豆腐は大豆から調製した豆乳に凝固剤を加えて加熱ゲル化させて成形した食品で、得られる豆腐の食感と同じ豆乳でも用いる凝固剤の種類と使用量に微妙に影響されるものと考えられる。凝固剤には古くからのにがり(苦汁)に加えて、現在では硫酸カルシウム(CaSO_4)、塩化カルシウム(CaCl_2)、塩化マグネシウム(MgCl_2)、グルコノデルタラクトン(GDL)など、数多く使用されている。このような凝固剤に関する研究には1990年以降に限定しても、国産及び米国産豆乳に対して CaCl_2 を用いた場合の最適添加量を豆乳の凝集に伴う電気伝導度変化で求め

たもの¹⁾、あるいはビスコグラフにおける最大トルク到達時間で求めたもの²⁾、スダチ、ユズ、レモンなどの柑橘生鮮果汁有機酸や苦汁成分含有梅酢が豆腐製造用凝固剤として利用できるかどうかをレオメーターで硬さを測定して、 CaSO_4 を用いた場合と比較したもの³⁾、GDLで凝固させた圧搾豆腐のテクスチャー測定値を CaSO_4 で凝固させたものと比較したもの⁴⁾、GDLと CaSO_4 の豆乳に対するそれぞれの凝固作用を動的粘弾性測定と圧搾試験によって詳細に比較したもの⁵⁾、パイロットプラント規模での CaSO_4 とにがりを用いる豆腐製造における操作条件と得られた豆腐のテクスチャーを比較したもの⁶⁾、そしてグリシニンの種々のサブユニットを有する大豆から調製した MgCl_2 及び CaCl_2 による凝集挙動の研究⁷⁾など、数多く存在する。

豆腐の凝固過程の斬新な計測手法を駆使したこれらの研究によって、豆腐の凝固条件が豆腐の物性に及ぼす影響を明確にし、小原はあらゆる種類の豆腐の製造において味の

〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

* 〒757-0216 山口県厚狭郡楠町船木 170

§ 連絡先 (Corresponding author), fukun@yamaguchi-u.ac.jp

面で凝固剤適量（ミニマム使用）の考え方が基本であると結論した⁸⁾。しかしながら、凝固剤適量に関して既往の研究では、原料大豆の品質及び豆乳調製工程に由来する変動因子によって豆乳の性状が一定でないため、たかだか2種類程度の凝固剤間の比較がなされるにすぎない。著者らは、同一の豆乳を使用して各種の凝固剤を種々の量、添加して豆腐をつくり、その「硬さ」を貫入試験を行って測定することにより各凝固剤の適量を検討した。なお従来、豆腐の「硬さ」はプランジャーで押しつぶして破壊したときの破断強度または破断応力、すなわち単位面積当りにかかる力 ($\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$)、と定義されてきたが⁹⁾、本研究では「硬さ」という用語の代りに、神山ら¹⁰⁾の推奨する「破断強度」を用いる。

実験方法

1. 使用材料および試料

豆乳にはハウス食品(株)製豆乳粉末(ほんとうふ)30gを蒸留水200mlに懸濁させた濃厚豆乳(タンパク質濃度5.9g/100ml, pH 6.8)及び市販の名古屋製酪(株)製無調整豆乳(タンパク質濃度5g/100ml, pH 6.6)とを用いた。凝固剤には(株)吉川化学工業所製のにがり(塩化マグネシウム85%)、和光純薬工業(株)製の特級試薬L-アスコルビン酸(LAA)、藤沢薬品工業(株)製のGDL(フジグルコン)、和光純薬工業(株)製食品添加物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学(株)製食品添加物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び関東化学(株)製食品添加物 CaCl_2 をそれぞれ単独で、また混合凝固剤としては、GDLと MgCl_2 とを混合して用いた。

2. 各種凝固剤を用いた豆腐製造

(1) 酸凝固剤(GDL, LAA)を用いた場合の豆乳の凝固
300mlコニカルピーカーに豆乳250mlを入れ、85°Cの恒温浴中で80°Cになったとき、所定量の凝固剤を添加してガラス棒でよく攪拌した。80°Cに保温していた貫入試験用ガラス円筒(直径50mm, 高さ50mm, 容積100ml)にその70mlを注ぎ入れ、キャップをした。85°Cの恒温浴中で10分間保持した後、室温で2h静置して貫入試験に供した。

(2) 塩凝固剤(CaSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , にがり)を用いた場合の豆乳の凝固

80°Cに保温しておいた貫入試験用ガラス円筒に所定量の凝固剤を添加し、それに80°Cに温めた豆乳を70ml注ぎ入れ、ただちにガラス棒で攪拌し、キャップをした後、85°Cの恒温浴中で10分間保持した。その後、室温で2h静置して貫入試験に供した。

(3) 混合凝固剤(GDL- MgCl_2)を用いた場合の豆乳の凝固

80°Cに保温しておいた貫入試験用ガラス円筒に0.6% (w/v)で所定組成比のGDL- MgCl_2 混合凝固剤を添加し、それに80°Cに温めた豆乳を70ml注ぎ入れ、ただちにガラス棒で攪拌してキャップをした。そして、85°Cの恒温浴

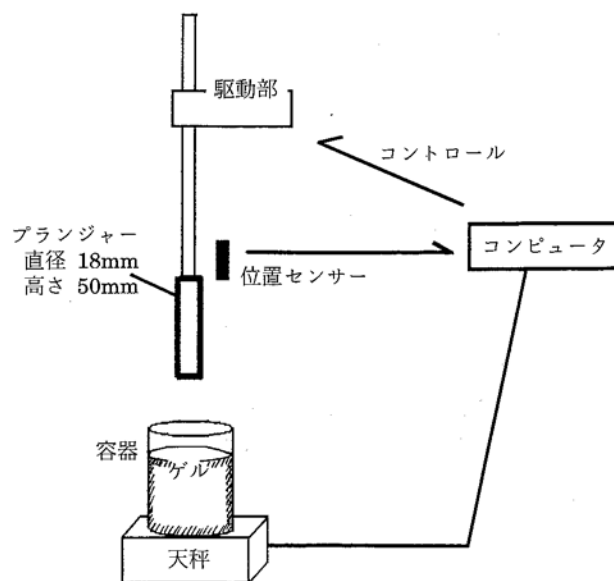


図1 貫入試験装置概略図

中で10分間保持した。その後、室温で2h静置して貫入試験に供した。

3. 豆腐の貫入試験

図1に示すように日本シベルヘグナー(株)製精密天秤(METTLER PM6100型)上に、内径50mm, 高さ50mm, 容積100mlのガラス円筒中に上記のように凝固させた70mlの豆腐試料を置き(試料厚み40mm), 室温(21°C)中で直径18mm, 長さ50mmのテフロン貫入部を有するプランジャー円柱を試料に対し垂直に、1mm/sの貫入速度で30mm押し込んだ。ゲル表面からの貫入速度に対してそのときに棒が受ける力を反力として測定し(サンプリングは1s間隔とした), 反力-位置曲線から試料の豆腐の破断強度を測定した¹¹⁾。なお、測定は各凝固剤の同一添加量で3回、豆腐を調製して3回の測定値の平均値を採用した。

また、本研究における本測定装置を用いての測定条件は、神山ら¹⁰⁾がクリープメーターを用いて絹ごし豆腐の貫入試験による豆腐の「硬さ」を測定する場合に測定値の再現性をあげるために必要と定めた諸条件、すなわち、試料の豆腐は凝固してから一定時間経過したものを扱い、「硬さ」の測定は5~30°Cの温度範囲内で行い、相当する室温で圧縮速度が1mm/sの場合は豆腐試料の厚みは10mm以上必要、を満たしている。なお、豆乳の凝固は既往の研究において、各凝固剤に対して用いられている凝固温度(にがり: 70°C⁴⁾, 75~85°C⁶⁾; CaSO_4 : 95~97°C³⁾, 70°C³⁾, 75~80°C⁶⁾, 72°C¹²⁾; CaCl_2 : 60°C²⁾, 72°C¹²⁾; MgCl_2 : 60°C²⁾, 85°C⁷⁾, 72°C¹²⁾; GDL: 80°C²⁾, 70°C⁴⁾, 72°C¹²⁾; 柑橘生鮮果汁: 95~97°C³⁾, 70~80°C¹³⁾; 海洋深層水: 80°C¹⁴⁾の平均的値として、更に、山口県地方でにがりを用いて手作り豆腐を作る際、伝統的に用いられている凝固

剤温度であり¹⁵⁾、また、最近実用されている電気凝固温度でもある 80°C に設定した。

実験結果及び考案

1. 濃厚豆乳液 (タンパク質濃度 5.9 g/100 ml) と GDL とを用いて調製した豆腐

凝固剤の GDL 濃度が 0.2% (w/v) 以下で調製した豆腐試料は豆乳そのものよりも粘性は増加していたものの、液状からゾル状で、GDL 濃度が 0.2% (w/v) を超えるとゲル状になった。

図 2 に典型的な豆腐の貫入試験における移動距離-荷重曲線を示した。図中で破線で示した荷重と移動距離で試料表面が破断したことになる。a) の場合は荷重 (反力) ピークが直読できるが、b) のようにピーク位置が明瞭でない場合は変曲点前後部の接線の交点を反力のピーク点とみなした。

GDL 濃度が 0.2% (w/v) 以下の試料はゲル化しておらず、図 3 に示したように測定データは直線となり、荷重ピークはみられなかった。図 3 中には水及びグリセリンの貫入試験の結果も合わせて示した。このような原点を通る直線のデータが得られた場合、直線の傾きは粘度に比例するので¹¹⁾、水 (粘度 0.888 mPa・s (25°C)¹⁶⁾) とグリセリン (粘度 945 mPa・s (25°C)¹⁷⁾) との間で、水に近い粘度を有する濃厚豆乳液に 0.1% (w/v) の GDL を添加するとグリセリンよりも粘度が大きくなり、更に 0.2% (w/v) の

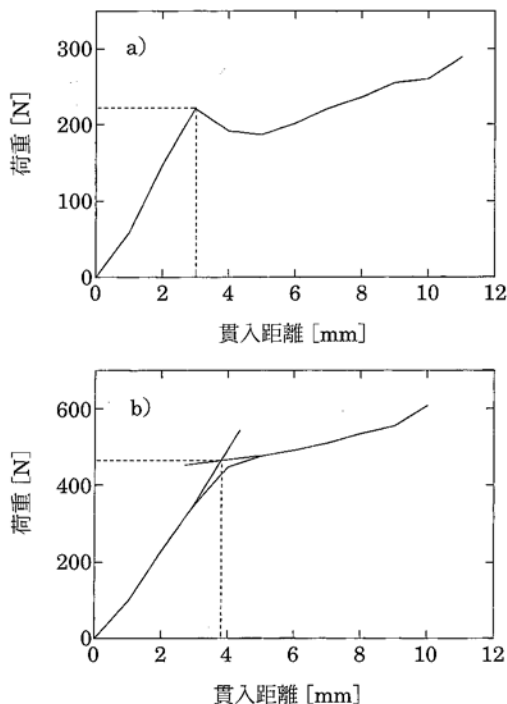


図 2 貫入試験データの典型例：
a) 荷重ピークが直読できる場合
b) 荷重ピーク位置が不明瞭な場合

GDL ではその 6 倍に粘度が増加するが、凝固剤が不足していて、まだ豆乳全体が凝固しないので豆腐にはならないものの、GDL 量の増加とともに豆乳が凝固していく様子がよくわかる。GDL 濃度が 0.3% (w/v) 以上の凝固試料の貫入試験のデータから、各々の試料に対する荷重のピーク値を読みとり、重力加速度を掛け合わせ、プランジャー断面積 ($2.54 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) で割ることによって破断強度 [Pa] に換算し、GDL 濃度に対して図 4 にプロットした。図 4 から、濃厚豆乳液からの最大破断強度を示す豆腐を作る GDL 濃度は 0.7% (w/v) であることがわかった。

2. 市販豆乳液 (タンパク質濃度 5 g/100 ml) と各種凝固剤とを用いて調製した豆腐

市販豆乳液に対して、各凝固剤濃度が 0.2% (w/v) 以上になるとゲル化した豆腐が得られた。GDL を同量の 0.2% (w/v) 添加した濃厚豆乳液からは荷重ピークが検出できる凝固試料は得られなかったが、市販豆乳液からは豆腐化した試料が得られたのは、後者の豆乳液中の大豆タンパク

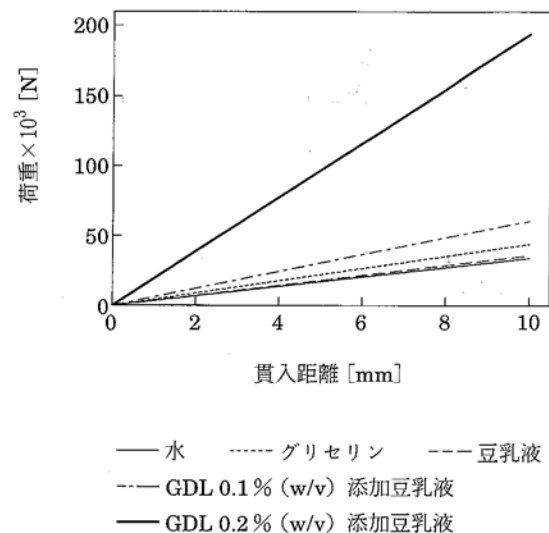


図 3 0.2% (w/v) 以下の GDL で凝固させた濃厚豆乳液に対する荷重とプランジャー移動距離との関係

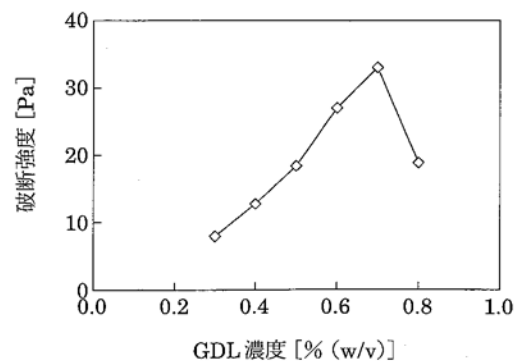


図 4 濃厚豆乳液と 0.3% (w/v) 以上の濃度の GDL とを用いて調製した豆腐に対する GDL 濃度と破断強度との関係

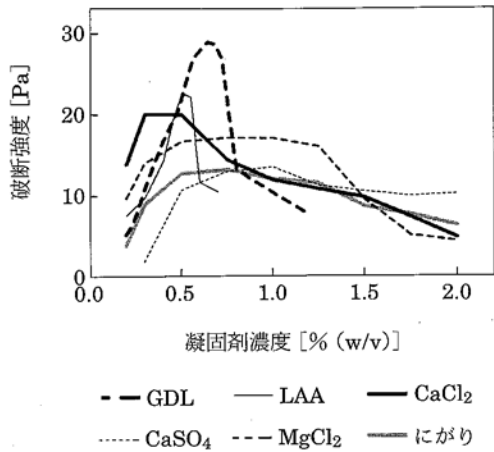


図 5 市販豆乳液と 0.2% (w/v) 以上の濃度の各種凝固剤とを用いて調製した豆腐に対する凝固剤濃度 [% (w/v)] と破断強度との関係

質含量が約 15% (w/v) ほど前者のそれよりも少なく、豆腐の架橋密度が小さいためと考えられる。

各凝固剤の濃度 0.2% (w/v) 以上で調製した豆腐に対する貫入試験の結果から、濃厚豆乳液と GDL とから調製した豆腐に対してと同様に破断強度を求め、それぞれの凝固剤濃度との関係を図 5 にまとめた。

3. 各凝固剤の特性と凝固剤適量

1 の濃厚豆乳を用いた実験結果から、本研究室で製作したクリープメーターを用いて豆腐の硬さを再現性良く測定できることがわかったので、実用に供されている性状一定で、同一の豆乳(市販豆乳)に対する各凝固剤の特性と凝固剤適量について 2 の実験結果から考察する。

豆腐は大豆のタンパク質を主成分とする可溶性成分が沈殿・凝固・ゲル化したもので、グリシニン(11s グロブリン)とβ-コングリシン(7s グロブリンの大部分)が主成分の大豆タンパク質には生のままではゲル形成能はなく、加熱(ここでは 80℃)によってはじめて、変性したサブユニットが強いゲル形成能を持つようになる。このとき酸凝固剤(GDL, LAA)を添加すると、凝固剤は H₃O⁺ の放出により豆乳液の pH を低下させて大豆タンパク質を等電点沈殿させることにより、また、塩凝固剤(CaSO₄, CaCl₂, MgCl₂, にがり)は陽イオンを放出して大豆タンパク質のアミノ酸残基の側鎖の負の電荷を中和し、タンパク質同士の接触を起こしてサブユニットを会合させることにより、三次元網状構造を形成して豆乳はゲル化する¹⁷⁾。

このように、豆乳の凝固剤による凝固は化学的作用に基づくものであり、本研究で用いた凝固剤はそれぞれ分子量を異にするので、% (w/v) 濃度でよりもモル濃度で比較するため、酸凝固剤に対する豆腐の硬さ、塩凝固剤に対する豆腐の硬さとの関係をそれぞれ図 6 及び図 7 にまとめた。これらの図から、低濃度で豆腐を作る酸凝固剤で、GDL は 6 種類の凝固剤の中で最大の破断強度を有する豆

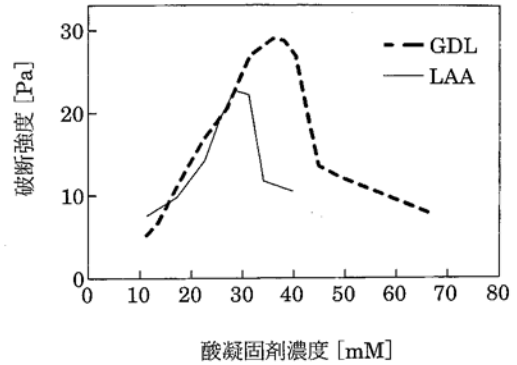


図 6 市販豆乳液と 0.2% (w/v) 以上の濃度の各種酸凝固剤とを用いて調製した豆腐に対する凝固剤濃度 [mM] と破断強度との関係

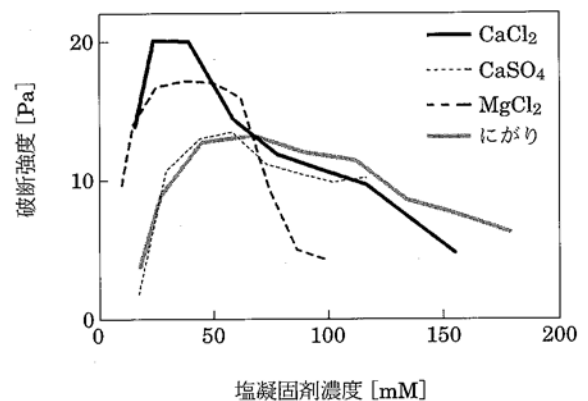


図 7 市販豆乳液と 0.2% (w/v) 以上の濃度の各種塩凝固剤とを用いて調製した豆腐に対する凝固剤濃度 [mM] と破断強度との関係

腐を 35.9 mM で与え、LAA は 28.4 mM であり、最大破断強度が GDL に次いで大きい豆腐を与えた。LAA の方が GDL よりも凝固剤適量が小さいのは、GDL が水溶液中で加水分解されてできるグルコン酸よりも LAA の方が強酸性であるため (pK1 値 4.25 及び pK2 値 11.57)¹⁸⁾、と考えられる。また、この GDL 及び LAA の酸凝固剤は破断強度の大きい豆腐を低濃度で調製できるが、その使用量が最大破断強度を与える濃度を越えると急激に豆腐ゲルが崩壊する。これはプロトンが少しでも過剰になると大豆タンパク質全体が正に荷電して静電的反発が起こり、豆腐ゲルの解離が起こるためと考えられる¹⁸⁾。

一方、塩凝固剤の CaSO₄, MgCl₂, 及びにがりは台形型の豆腐の破断強度の凝固剤濃度依存性を示し、最大破断強度を与える凝固剤濃度を超えてもその低下が非常にゆるやかなことが特徴的である。また、CaCl₂ は塩凝固剤であるが、酸凝固剤に次ぐ最大破断強度を有する豆腐を与え、その濃度を過ぎると急激にゲルが崩壊するという酸型凝固剤の特性をも合わせ持っていることがわかった。

これらの実験結果は、CaSO₄ (すまし粉) が一定の硬さ

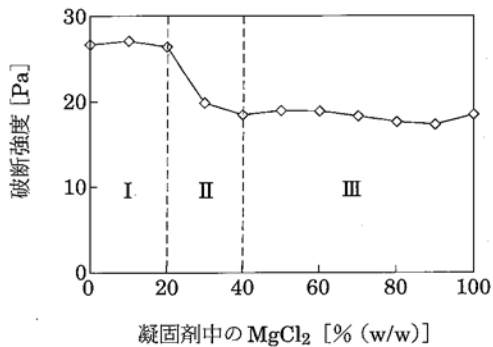


図 8 市販豆乳液と 0.6% (w/v) 濃度の種々の組成の GDL-MgCl₂ を用いて調製した豆腐に対する凝固剤組成と破断強度との関係

の豆腐を得る点では使用量の幅が広く、誰にでも容易に豆腐が作れる凝固剤であり、一方、CaCl₂では凝固剤の適量幅が極端に狭いため、添加すべき凝固剤の量の微妙な調整が重要であるという、一般的に認識されている事実⁹⁾を裏付けている。図 6 及び図 7 の結果から本研究で用いた市販豆乳液 (タンパク質濃度 5 g/100 ml) に対する各凝固剤単独の適量は、CaCl₂ 23.3 mM, LAA 28.4 mM, GDL 35.9 mM, MgCl₂ 36.9 mM, CaSO₄ 58.1 mM, にがり 67.0 mM (MgCl₂ として) と考えられる。既往の研究における凝固剤適量は Ca²⁺ として 40-100 mM²⁰⁾, Ca²⁺ (CaCl₂, CaSO₄) 及び GDL で 25-30 mM¹²⁾ であることが報告されている。

本研究での結果はこれらの値とそう大きくは離れていないが、一致しないのは豆乳成分組成 (7S 及び 11S サブユニット組成比, ペクチン質及びガム質含量, フィチン酸含量, リン酸含量, SH 基含量など) 及び測定法の違いが影響しているためと考えられ²¹⁾, その点においても同一の豆乳に対する各凝固剤の適量は同一条件での凝固剤の凝集特性を反映する有用な知見である。

1 の濃厚豆乳液と 2 の市販豆乳液を同じ凝固剤を同じ濃度使用してゲル化させて調製した豆腐の破断強度は濃厚豆乳液から調製した豆腐の方が大きい結果が得られた。これは大豆タンパク質濃度が前者の方が後者よりも大きく、豆腐の架橋密度が大きくなったためと考えられる。

4. 市販豆乳液 (タンパク質濃度 5 g/100 ml) と GDL-MgCl₂ 混合凝固剤を用いて調製した豆腐

今までは単独の凝固剤を用いて豆乳から豆腐を調製する場合について検討してきたが、現実の豆腐製造では混合凝固剤も用いられているので、ここでは GDL と MgCl₂ との混合凝固剤を市販豆乳に対し、総量で 0.6% (w/v) 使用し、その組成比を種々変えた凝固剤を用いて調製した豆腐についての貫入試験を行った。

0.6% (w/v) の総使用量ではどの組成比の GDL-MgCl₂ 混合凝固剤を用いても豆乳は均一にゲル化した。図 8 に破断強度 vs. 凝固剤組成の関係を示した。

これらの結果から、MgCl₂ の混合率 (wt% : mol%) に

よって領域 I (0~20% : 0~18%), 領域 II (20~40% : 18~37%), そして領域 III (40~100% : 37~100%) の特徴ある 3 つの領域, すなわち I : GDL のみで凝固させた場合の破断強度を有する豆腐ができる領域; II : MgCl₂ の増加に比例して破断強度が低下した豆腐ができる領域; III : ほぼ MgCl₂ のみで凝固させた場合の破断強度を有する豆腐ができる領域, が存在することがわかった。

このように、豆腐の破断強度を大きくできる酸凝固剤と、柔軟性を付与できる塩凝固剤とを組み合わせることによって、強さと柔軟性とを合わせもつ豆腐の調製が可能となり、図 8 は求める破断強度を有する豆腐を得るための混合凝固剤の組成に対する指標を与え、非常に有用である。

要 約

市販豆乳 (タンパク質濃度 5 g/100 ml) に対して 5 種類の凝固剤を種々の量, 添加して豆腐を調製し, 貫入試験を行い, 豆腐の硬さの指標として破断強度の大きさと凝固剤の種類とその使用濃度との関係について検討したところ, 以下のことが明らかとなった。

GDL 及び LAA の酸凝固剤は破断強度の大きい豆腐をより低濃度で調製でき, その使用量は最大破断強度を与える濃度, それぞれ 35.9 mM 及び 28.4 mM, を超えると急激に豆腐ゲルが崩壊する。

塩凝固剤のうち, CaSO₄, MgCl₂ 及びにがりは台形型の破断強度の凝固剤濃度依存性を示し, 最低添加量の約 2.5 倍もの広い濃度範囲にわたって過剰添加してもゲル状態は維持される。従って, これらの凝固剤については凝固剤適量が特に重要で, それぞれ, CaSO₄ 58.1 mM, MgCl₂ 36.9 mM 及びにがり 67.0 mM と測定された。

CaCl₂ は塩凝固剤の 1 つであるが, 他の塩凝固剤と酸凝固剤との中間的な豆乳に対する凝固特性を有し, 凝固剤適量は 23.3 mM であった。

また, GDL-MgCl₂ 混合凝固剤の使用はそれらの量比に応じて酸凝固剤の GDL, 塩凝固剤の MgCl₂, それぞれ単独の及びそれらの相乗化された豆乳に対する凝固特性を有する豆腐の調製を可能にすることが明らかとなった。

文 献

- 1) 小原忠彦, 大日方洋, 村松信之, 松橋鉄治郎, 電気伝導度計で求めた変曲点と豆乳の凝固終点との関係, 日食工誌, **39**, 412-417 (1992).
- 2) 小原忠彦, 黒河内邦夫, 大日方洋, 松橋鉄治郎, 回転粘度計 (ビスコグラフ) による豆乳凝集工程の計測, 日食工誌, **39**, 578-585 (1992).
- 3) Tajiri, T., Physical properties of tofu produced using citrus fresh fruit juice and ume-zu as coagulation agent, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **40**, 814-823 (1993).
- 4) Shen, C.F., De Man, L., Buzzell, R.I. and De Man, J.M., Yield and quality of tofu as affected by soybean and soymilk characteristics: Glucono-delta-lactone coagulant, *J. Food Sci.*, **56**, 109-112 (1991).

- 5) Kohyama, K., Sano, Y. and Doi, E., Rheological characteristic and gelation mechanism of tofu (soybean curd), *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1808-1812 (1995).
- 6) Hou, H.J., Chang, K.C. and Shih, M.C., Yield and textural properties of soft tofu as affected by coagulation method, *J. Food Sci.*, **62**, 824-827 (1997).
- 7) Tezuka, M., Taira, H., Igarashi, Y., Yagasaki, K. and Ono, T., Properties of tofus and soymilks prepared from soybeans having different subunits of glycinin, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 1111-1117 (2000).
- 8) 小原忠彦, 豆腐, 凍り豆腐製造における豆乳の凝固に関する研究, *日食工誌*, **41**, 942-952 (1994).
- 9) 斉尾恭子, 豆腐研究協議会, 国産大豆の豆腐加工適性, *食品総合研究所報告*, **47**, 128-149 (1985).
- 10) 神山かおる, 西成勝好, 豆腐の物性測定に影響する諸因子の検討, *日食工誌*, **39**, 715-721 (1992).
- 11) Usui, H., Local Agglomeration produced in the slurry during the strage of coal-water mixtures, *Proceedings of 3rd Japan-China Symp. on Coal & CI Chemistry*, p. 31-34 (1990).
- 12) Tsai, S.-J., Lan, C.Y., Kao, C.S. and Chen, S.C., Studies on the yield and quality characteristics of tofu, *J. Food Sci.*, **46**, 1734-1740 (1981).
- 13) 三池田修, 果汁で固めるお豆腐づくり, *化学と教育*, **45**, 322-323 (1998).
- 14) 米沢剛至, 海洋深層水の飲料水で豆腐をつくる, *化学と教育*, **49**, 35 (2001).
- 15) 山下富子, 広政真理子, 末本富美子, 手作り豆腐, 山口きらら博 8月9日実行委員会 (2001).
- 16) 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿従, 妹尾 学編, 溶剤ハンドブック (講談社, 東京), pp. 856 (1976).
- 17) 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿従, 妹尾 学編, 溶剤ハンドブック (講談社, 東京), pp. 415 (1976).
- 18) 三羽信比古, ビタミンCとは何か「ビタミンCの知られざる働き」, (丸善, 東京) pp. 6 (1992).
- 19) 村田容常, 豆腐作りの化学, *化学と教育*, **43**, 101-102 (1995).
- 20) Saio, K., Tofu-relationships between texture and fine structure, *Cereal Foods World*, **24**, 342-345, 350-354 (1979).
- 21) 小原忠彦, 大日方洋, 唐沢秀行, 松橋鉄治郎, 豆乳の凝固剤適量に及ぼす豆腐成分の影響, *日食工誌*, **39**, 586-595 (1992).

(平成 16 年 4 月 7 日受付, 平成 16 年 10 月 15 日受理)