

분리 땅콩 단백질과 화학적으로 수식화한 단백질간의 식품학적 특성 비교

손경희 · 민성희 · 박현경 · 박진

연세대학교 생활과학대학 식품영양학과

A Comparison Study on Functional Properties of Peanut Protein and Chemically Modified Peanut Protein

Kyung Hee Sohn, Sung Hee Min, Hyun Kyung Park and Jin Park

Dept. of Food & Nutr., College of Home Economics, Yonsei Univ

Abstract

This study was carried out in order to study the protein functionality such as foaming and emulsifying properties by succinylation of peanut protein isolates. Succinylated and unsuccinylated peanut protein isolate was tested for to find out the effect of pH, heat treatment and sodium chloride concentration on the solubility, foam expansion, foam stability, emulsion capacity and emulsion stability.

The results are summarized as follows;

1. Succinylation enhanced the solubility of peanut protein isolate (PPI). The solubility of succinylated PPI markedly increased at pH 4.5. When the protein solutions was heated, the solubility of succinylated PPI greatly increased than PPI at pH 3. With addition of NaCl, solubility of succinylated PPI increased at pH 7 and pH 9.
2. The foam expansion of PPI and succinylated PPI on pH was no difference between both proteins. Addition of NaCl and heat treatment caused steeply increased in foam expansion at pH 3.
3. The foam stability of PPI and succinylated PPI showed the lowest value at pH 4.5. When PPI and succinylated PPI was heated, foam stability of two proteins increased at pH 3 and showed similar aspects between PPI and succinylated PPI. However, at pH 9 stability of succinylated PPI decreased by heat treatment over 60°C.
4. Emulsion capacity of succinylated PPI on pH was markedly increased and showed the

*본 연구는 1990년도 학술진흥재단 자유 공모 과제 연구비 지원에 의한 것임.

highest value at pH 11. At pH 4.5 which is isoelectric point of PPI, emulsion capacity of PPI by succinylation improved than that of PPI. When succinylated PPI was heated, emulsion capacity was greatly increased at pH 2 and pH 7. With NaCl was added, emulsion capacity of succinylated PPI increased than that of PPI.

5. Emulsion stability of PPI and succinylated PPI was affected by pH and showed its highest value at pH 11. At pH 4.5, emulsion stability of succinylated PPI increased than that of PPI. Addition of NaCl and heat treatment caused slightly increased in emulsion stability of succinylated PPI.

서론

근래 이르러 단백질의 영양적 측면 못지않게 다양한 식품학적 기능성이 인식되면서 이를 이용하여 새로운 식품을 개발하고 식품의 질을 향상시키고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다¹⁾. 따라서 식물성 단백질과 이를 이용한 식품 개발의 노력이 꾸준히 진행되고 있으며 실제로 식물성 단백질이 두유나 인조육등으로 동물성 단백질의 대체품으로서 식품 가공에 이용되는 비중이 증가되고 있다^{2,3)}.

Food system에서 기능성을 주는 첨가제로서 이용될 단백질 공급원에 대한 연구가 지금까지는 주로 대두 단백질을 가지고 행해졌으나 최근 땅콩이나 면실같은 다른 종류의 단백질 공급원에 대한 관심이 높아지고 있다. 땅콩은 남미, 브라질이 원산인 oilseed의 한 종류로 전세계의 열대나 아열대 지역에서 분리 재배되며 대두, cottonseed와 더불어 가장 많이 생산되어지는 oilseed의 하나이다. 땅콩에서 지방을 제거해내면 고단백의 땅콩가루를 얻을 수 있게 되는데 땅콩 단백질에는 bland flavor와 antinutritional flavor 함량이 낮아 바람직한 식품 첨가제이며 실제로 영양적으로나 기능적 향상제로서 땅콩 단백질의 이용은 증가되는 추세이다⁴⁾. 단백질이 가지는 식품학적 특성은 유화성, 기포성, gel 형성 능력으로 대표된다. 단백질이 가지는 여러 식품학적 특성은 단백질이 가지는 내적 요인과 외적 상황에 따라 영향을 받게 되는데 내적 요인으로는 단백질의 점성, 계면장력, 분자 구조, 분자 표면의 전하, 소수성등을 들 수 있고 외적 요인으로는 수분, pH, 열처리 유무, 첨가되는 염이나 화학 물질의 종류, 농도등이 되며 단백질이 식품내에서 처하게 되는 이런 외적 상황에 의해 단백질의 고유한 내적 성질에 변화가 오면서 단백질의 식품학

적 기능성에도 변화가 오게 된다⁵⁾. 단백질의 식품학적 기능 특성은 어떤 한 요인에 의해서가 아니라 단백질의 내적, 외적 여러 요인이 복합적으로 서로 관련되어 영향을 받는다, 이런 요인들에 대한 연구 결과 적당한 변형을 통해 식품학적 특성을 향상시키고자 하는 시도들이 이루어지고 있는데 Choi 등은 cottonseed flour의 acylation을 통해 기능성이 향상되었다고 보고하였으며⁶⁾, 김등도 변형 대두 단백질의 기능성에 대한 연구를 하였고⁷⁾ Jhonson 등은⁸⁾ pea protein isolate를 적당히 변형 시켰을때 기포 특성이 증진되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 분리 땅콩 단백질과 이를 화학적으로 수식화한 단백질의 식품학적 특성인 용해성과 유화특성, 기포 특성을 실험하여 이들이 갖는 특성의 차이를 비교하여 보고 화학적 수식의 우수성과 이용 가능성에 대하여 알아보려고 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료 및 시료의 조제

1) 분리 땅콩 단백질 가루의 제조

땅콩에 혼합된 이물질과 외피를 제거하여 적당히 분쇄시킨 후 hexane을 이용하여 지방을 제거하였다. 지방이 제거된 탈지 땅콩 가루에 10배에 증류수를 가한후 3N-NaOH로 pH를 8.2로 조정하여 단백질을 추출시키고 이를 3N-HCl로 pH 4.5로 조절하여 단백질을 침전시킨 후 1N-NaOH를 이용하여 pH를 7로 조정한 후 동결 건조하여 분리 땅콩 단백질 가루를 제조하였다.

2) 땅콩 단백질의 화학적 수식

succinylation은 Paulson 등⁹⁾의 방법에 따라 행하였다. 땅콩 단백질 가루를 20배의 증류수에 넣어 dispersion을 만든 후 4N-NaOH를 이용하여 pH를 8.0으로 맞춘다. 여기에 succinic anhydride를 첨가하여 수식화

시킨다. 수식화가 이루어지고 pH가 안정되면 원심분리에 의해 수식화된 isolate를 회수한 후 이를 동결 건조시켜 수식화된 분리 땅콩 단백질 가루를 제조한다. 수식화된 정도는 ninhydrin 용액 1ml을 1% 분리 단백질 용액 1ml에 첨가하여 580 nm에서 흡광도를 측정하여 unmodified protein 과 succinylated protein의 흡광도를 측정하여 흡광도 차로 succinylation범위를 측정했다.

2. 실험 방법

1) 용해도

분리 땅콩 단백질과 수식화시킨 땅콩 단백질의 기능 특성의 지표로 용해도를 측정하였다. 용해도는 Vanauvat등¹⁰⁾의 방법에 의해서 측정하였다. 증류수를 이용하여 0.3% 단백질 용액을 제조하고 30분간 실온에서 교반시킨 후 이를 원심 분리하여 상층액의 단백질을 Lowry test에 의해 측정하였다. 용해도 측정은 단백질 용액의 pH, 염화나트륨의 첨가, 열처리 온도에 차이를 두고 실시 하였다.

2) 기포 형성력 측정

기포 형성력은 Chen등¹¹⁾의 방법을 수정하여 측정하였다.

실온에서 3%의 단백질 용액을 만들어 pH에 따라 제조하거나, 가열 또는 염화나트륨을 첨가하여 단백질 용액을 만들어, 이 용액 15 ml를 mass cylinder에 넣고 General aid model m 24 mixer를 이용하여 기포를 형성시켰다.

기포 형성력 (%)

$$= \frac{\text{total foam volume} - \text{liquid volume}}{\text{initial liquid volume}} \times 100$$

3) 기포 안정성 측정

기포 안정성은 변등¹²⁾의 방법을 수정하여 측정하였는데, 기포 형성력 측정시와 같은 방법으로 기포를 형성시켜 30분이 경과 한후 남아 있는 기포의 부피를 측정하여 다음 공식에 의해 계산 하였다.

기포 안정성 (%)

$$= \frac{\text{foam volume after 30 min}}{\text{initial foam volume}} \times 100$$

4) 유화 용량 측정

Swift등¹³⁾의 방법을 수정하여 유화 용량을 측정하였다. 0.3%의 단백질 용액을 pH에 따라 제조하거나 가열, 혹은 염을 첨가하여 제조한 후, homogenizer로

5,000 rpm에서 균질화시켜, phase inversion이 일어나는 지점을 종말점으로 간주하여 최대 유화 능력을 측정하였다.

유화 능력은 단백질 mg당 유화된 기름의 ml수를 유화 용량으로 측정하였다.

5) 유화 안정성 측정

유화 안정성은 Wang등¹⁴⁾의 방법을 이용하여 측정하였다. 3% 단백질 용액 10 ml에 대두유 10 ml를 첨가하여 유화액을 제조하고, 80°C water bath에서 30분간 가열한 후, 15°C로 급냉시켜 3,000 rpm에서 5분간 원심분리하여, 분리되지 않은 유화액의 양을 측정하여 다음 공식에 의해 유화안정성을 계산하였다.

Emulsion stability (%)

$$= \frac{\text{volume of emulsified layer after centrifugation}}{\text{volume of total content in the tube}} \times 100$$

III. 실험 결과 및 고찰

1. 용해도

pH, 열처리, 염화나트륨 첨가에 의한 분리 땅콩 단백질과 수식화한 단백질의 용해도 특성을 Fig. 1, 2, 3에 제시하였다. pH 3, 4.5, 7, 9, 11의 영역에서 용해도를 측정해 본 결과 수식화하기 전의 단백질에서는 pH 4.5에서 매우 낮은 용해도를 보였으며 수식화한 단백질 용액은 pH 4.5에서도 50% 이상의 용해도를 나타내었고 모든 pH에서 수식화하기 전 보다 용해도가 증가하였다.

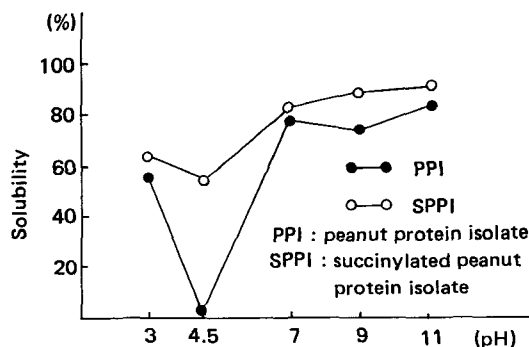


Fig. 1. Effect of pH on the solubility of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

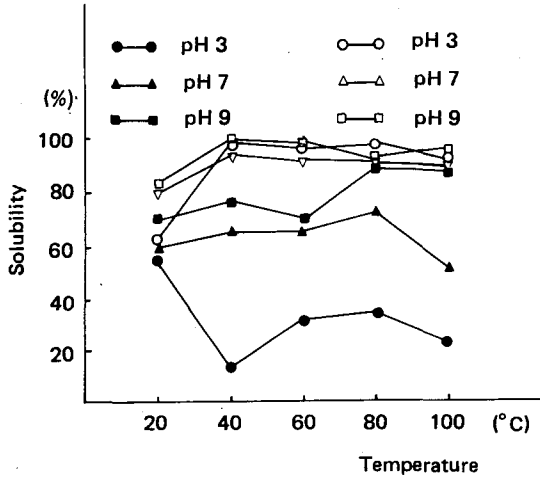


Fig. 2. Effect of heating temperature on the solubility of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

이는 단백질 용액에 succinic anhydride가 첨가됨으로서 음이온인 carboxyl기가 만들어져 분자내 전기적 반발력이 생기며 분자들이 unfolding되어 용해도가 증가된 것으로 보이며 Choi등의 연구 결과와도 일치한다.

수식화하기 전의 단백질은 열처리시 용해도 변화가 컸고 특히 pH 3에서는 용해도가 매우 감소하였다. 그러나 수식화하였을 때 열처리에 의한 용해도 변화가 적었으며 특히 pH 3에서는 열처리에 의해 용해도가 매우 증가하였다.

염화나트륨 첨가에 의해 역시 수식화하기 전에는 첨가되는 염화나트륨 농도에 따라 용해도 차이가 컸으며 pH 3에서는 매우 감소하였으나 수식화한 후에 pH 7, pH 9에서는 염화나트륨 첨가에 의해서 오히려 용해도가 증가되는 경향을 보였으며 pH 3에서 수식화하기 전과 같이 용해도가 감소되기는 하였으나 감소되는 정도가 훨씬 낮았다.

2. 기포 형성력

분리 땅콩 단백질과 수식화한 단백질의 기포 형성력의 차이를 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다.

pH에 따른 기포 형성력은 두 단백질간에 큰 차이가 없었으며 pH 4.5에서 수식화한 단백질이 수식화하기 전보다 약간 기포 형성력이 증가되었다. 열처리와 염화

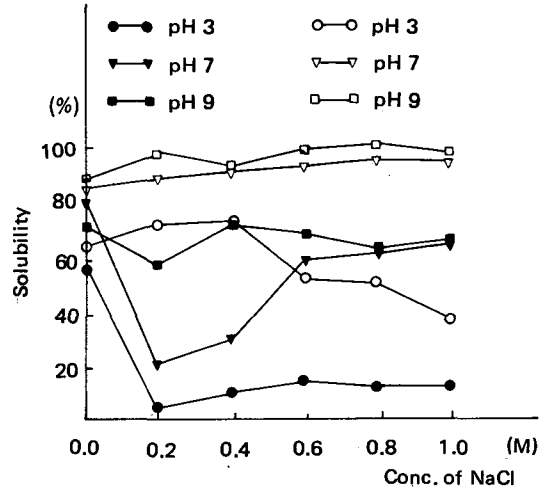


Fig. 3. Effect of NaCl concentration of the solubility of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

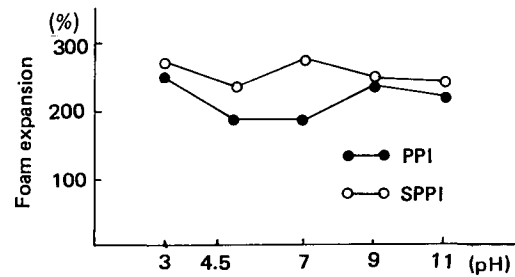


Fig. 4. Effect of pH on the foam expansion of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

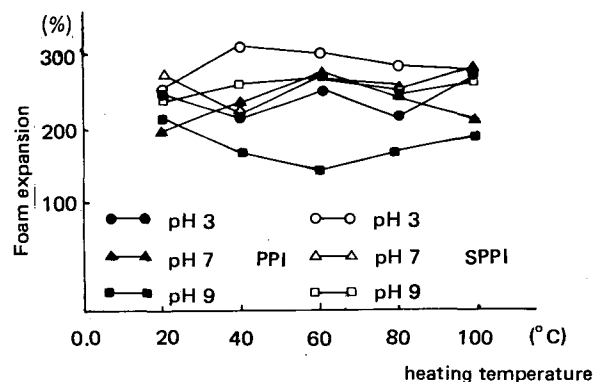


Fig. 5. Effect of heating temperature on the foam expansion of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

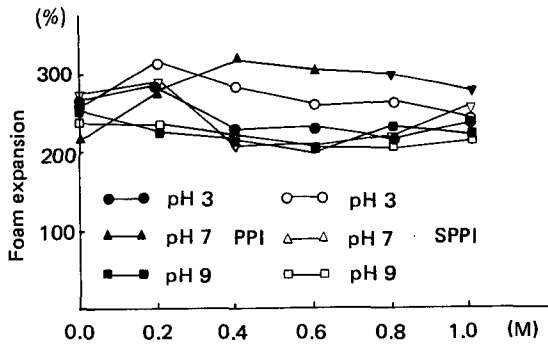


Fig. 6. Effect of NaCl concentration on the foam expansion of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

나트륨의 첨가에 의한 영향을 더 받는 것으로 나타났다. 특히 pH 3에서는 수식화된 단백질이 적당한 열처리에 의해 기포 형성력이 매우 증가되는 경향을 나타냈으며, pH 9에서는 수식화된 단백질이 수식화하기 전과 비교해서 열에 매우 안정됨을 보여 주었다. 염화나트륨 첨가에 의해서도 수식화된 단백질이 pH 3에서 기포 형성력이 향상되는 것을 볼 수 있었으나, pH 7에서는 오히려 감소되는 경향을 보였다. 이는 Johnson등이 pea protein isolate를 화학적으로 변형시켰을 때 기포특성이 증진되었던 것과는 다른 결과였다⁸⁾.

3. 기포 안정성

Fig. 7, 8, 9에 분리 땅콩 단백질과 수식화시킨 단백질의 기포 안정성의 결과를 표시하였다. 두 단백질 모두 pH 4.5에서 가장 낮은 기포 안정성을 보여 주었고, pH 3에서 기포 안정성이 가장 높은 것으로 나타났다. pH에 따른 기포 안정성에 대한 경향은 두 단백질이 비슷하였다. 수식화 하지 않은 땅콩 단백질과 수식화한 땅콩 단백질 모두 pH 3에서 열처리 했을 경우 기포 안정성이 증가됨을 보여 주었다. pH 7에서 역시 열처리에 의해 기포 안정성은 증가되었지만, pH 9에서는 수식화 시킨 경우 60°C 이상의 열처리에 의해 오히려 기포 안정성은 감소되었다.

염화나트륨의 첨가시 두 단백질 모두 pH 3과 pH 7에서는 기포 안정성이 증가되는 결과를 보였으나, pH 9에서는 수식화시킨 경우 0.8 M 이상의 염화나트륨 첨가시 오히려 기포 안정성이 감소되는 결과를 보였다.

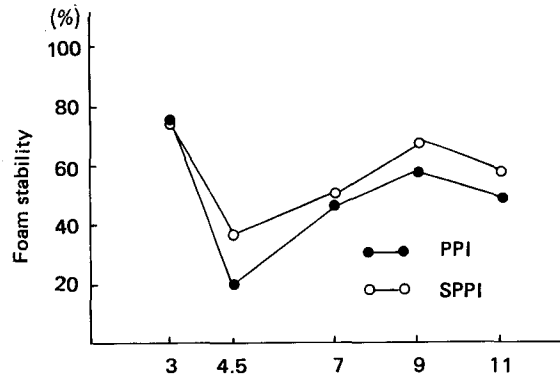


Fig. 7. Effect of pH on the foam stability of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

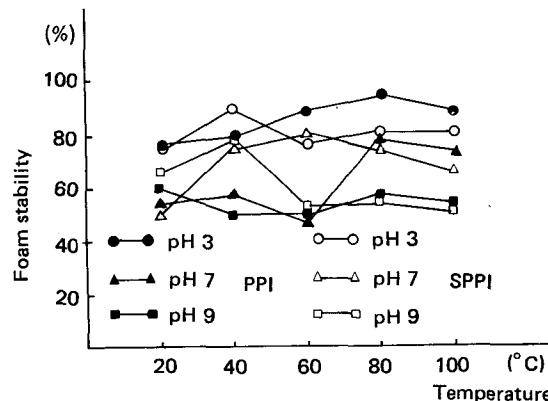


Fig. 8. Effect of heating temperature on the foam stability of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

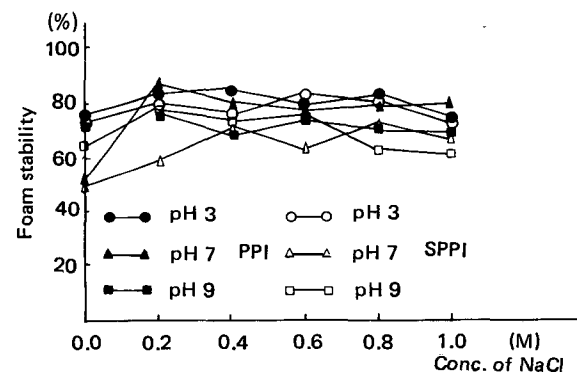


Fig. 9. Effect of NaCl concentration of the foam stability of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate.

4. 유화 용량

분리 땅콩 단백질과 수식화시킨 단백질의 유화용량 결과를 Fig. 10, 11, 12에 표시하였다. pH에 따른 유화 용량은 수식화한 분리 땅콩 단백질이 수식화하지 않은 단백질에 비해 크게 증가하였다. 이들 두 단백질 모두 pH 11에서 가장 높은 유화용량을 나타내었고 특히 등전점인 pH 4.5에서 succinylation에 의해 유화용량이 현저히 증가하였다. 염화나트륨의 첨가 및 열처리시에도 수식화한 분리 땅콩 단백질은 수식화하지 않은 경우보다 유화 용량이 높았는데 염첨가시 수식화시킬 경우 pH 2를

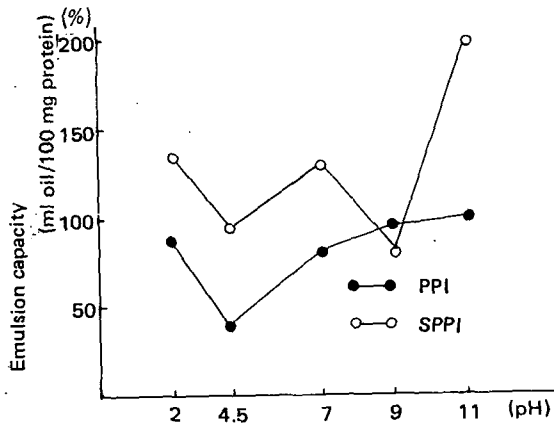


Fig. 10. Effect of pH on the emulsion capacity of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate. (unit: ml oil/100 mg protein)

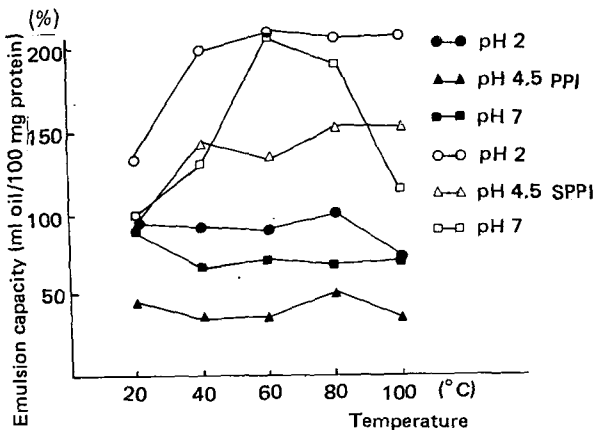


Fig. 11. Effect of the heating temperature on the emulsion capacity peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate. (unit: ml oil/100 mg protein)

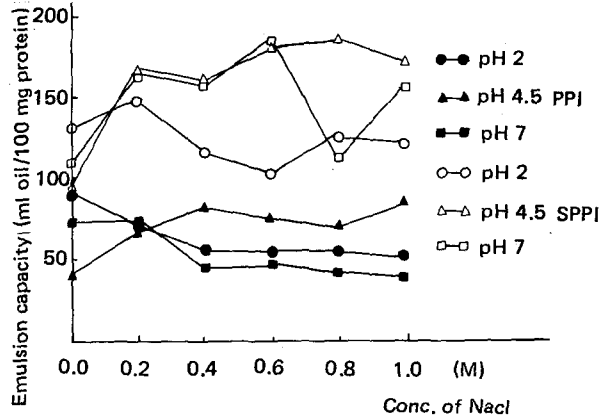


Fig. 12. Effect of NaCl concentration on the emulsion capacity of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate. (unit: ml oil/100 mg protein)

제외하고는 유화용량이 증가하는 경향을 나타내었다. 열처리시 수식화하지 않은 분리 땅콩 단백질의 경우에는 유화용량이 감소하는 경향을 보이는데 비해 수식화한 단백질은 pH 2, 4.5에서 크게 증가하였다. pH 7에서는 60°C에서 유화용량이 가장 높았고 100°C의 고온에서는 크게 감소하였다. 따라서 단백질을 수식화시킬 경우 열처리에 그다지 영향을 받지 않아 식품제조시 수반되는 가공조건에서도 높은 유화특성을 유지할 것으로 여겨진다.

5. 유화 안정성

분리 땅콩 단백질과 수식화한 땅콩 단백질의 유화안정성의 결과를 Fig. 13, 14, 15에 표시하였다. 수식화한 분리 땅콩 단백질과 수식화하지 않은 단백질의 pH에 따른 유화 안정성은 이들 두 단백질 모두 pH 11에서 가장 높았으며 유화 용량결과와 비슷하게 pH 4.5에서 수식화시킬 경우 안정성이 크게 증가되었다. 또한 수식화한 단백질이 수식화하지 않은 경우보다 유화 안정성이 다소 향상되는 추세를 보였다.

염화나트륨 첨가에 의한 유화 안정성은 수식화한 경우에 다소 증가하며 pH 2, 4.5에서는 수식화하지 않은 분리 땅콩 단백질과 마찬가지로 낮은 염농도에서 유화 안정성이 높게 나타났다. 열처리시 수식화한 분리 땅콩 단백질의 유화 안정성은 pH 2에서는 열처리에 의해 다소 증가하였으나 pH 4.5에서는 60°C에서 안정성이 가장

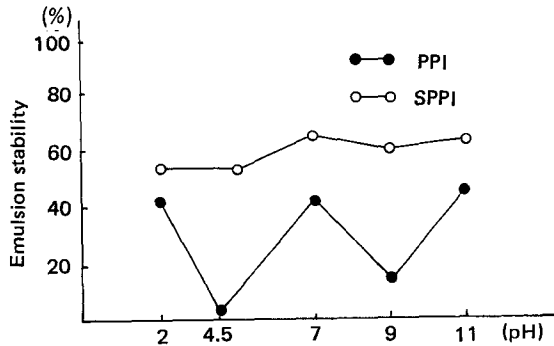


Fig. 13. Effect of the pH on the emulsion stability of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate. (unit: %)

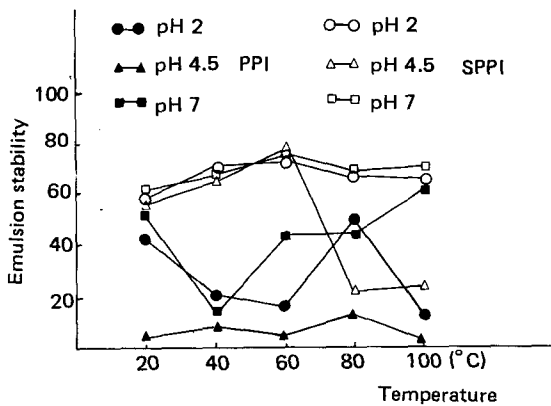


Fig. 14. Effect of Heating Temperature on the emulsion stability of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate. (unit: %)

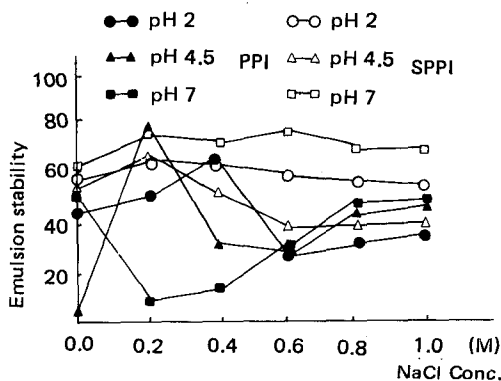


Fig. 15. Effect of NaCl concentration on the emulsion stability of peanut protein isolate and succinylated peanut protein isolate. (unit: %)

높았고 pH 7에서는 열처리에 의해 거의 영향을 받지 않았다.

IV. 결론 및 제언

분리 땅콩 단백질과 이를 수식화한 단백질의 pH, NaCl, 열처리에 따른 단백질의 용해도, 유화용량, 유화안정성, 기포 형성력, 기포 안정성의 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) pH에 따른 용해도는 분리 땅콩 단백질의 경우, 등전점인 pH 4.5에서 가장 낮았으나, 수식화한 단백질에서는 50% 이상으로 용해도가 증가하였으며, 모든 pH에서 수식화 전보다 용해도가 증가하였다. 분리 땅콩 단백질은 열처리에 의해 영향을 받으며 pH 3에서는 용해도가 매우 감소했으나, 수식화한 경우 용해도 변화가 적었고, 특히 pH 3에서 열처리에 의해 용해도가 크게 증가되었다. 염의 첨가시에는 pH 3에서 크게 낮았으나 수식화한 단백질은 pH 7, 9에서 용해도가 증가하였다.

2) 분리 땅콩 단백질과 수식화한 단백질의 pH에 따른 기포 형성력은 두 단백질간에 큰 차이가 없었으며, pH 4.5에서 수식화한 경우 열처리 및 염의 첨가에 의해 수식화한 단백질은 pH 3에서 기포 형성력이 크게 증가하였다.

3) pH에 의한 기포 안정성은 단백질과 수식화한 단백질 모두 pH 4.5에서 가장 낮았고, pH 3에서 안정성이 가장 높게 나타났다. 열처리시 이들 두 단백질 모두 pH 3에서 기포 안정성이 증가되어 비슷한 양상을 보였으나, pH 9에서는 수식화한 경우 60°C 이상에서는 기포 안정성이 감소하였다.

염의 첨가시에는 두 단백질 모두 pH 3과 pH 7에서 기포 안정성이 증가되나 pH 9에서는 수식화한 경우 0.8 M 이상에서는 안정성이 감소하였다.

4) pH에 따른 유화용량은 단백질을 수식화한 경우 현저히 증가하였고, pH 11에서 유화용량이 가장 높았다. 또한, 수식화시킬 경우 등전점인 pH 4.5에서 유화용량이 크게 향상되었다. 열처리시 단백질의 유화용량은 감소하는데 비해 수식화한 단백질은 pH 2, 4.5에서 크게 증가하였다. 염을 첨가하는 경우 수식화한 단백질의 유화용량은 수식화시키지 않은 단백질과 비교할 경우 크게 증가 하였으며 pH 4.5, 7에서는 염첨가에 의해 유화용량이 다소 증가하였다.

5) 분리 땅콩 단백질과 수식화한 단백질의 유화안정성은 pH에 의해 영향을 받는데, pH 11에서 유화 안정성이 가장 높았고, 수식화한 단백질의 경우 pH 4.5에서 안정성이 크게 증가하였다. 염의 첨가 및 열처리시 수식화한 분리 땅콩 단백질의 유화안정성은 수식화하지 않은 단백질보다 다소 증가하는 경향을 보였다. 이상의 결과로 미루어 볼때 분리 땅콩 단백질을 화학적으로 수식화시킬 경우 수식화하지 않은 단백질에 비해 용해도, 유화용량, 유화 안정성이 크게 향상되며 특히 열처리에 거의 영향을 받지 않고 우수한 유화 특성을 유지하는 것으로 미루어 식품가공시에 이용 가능할 것으로 여겨진다. 한편, 기포 특성은 단백질의 수식화가 기포성을 크게 향상시키지는 않으나 낮은 산성영역에서 열처리할 경우 아주 미세한 기포를 형성하므로 기포성을 요하는 식품에 제한적으로나마 적용 가능할 것으로 사료된다.

REFERENCES

- 1) Shen, J.L., Soy protein solubility: The effect of experimental conditions on the solubility of soy protein isolate, *Cereal Chem.*, **53**:902, 1976.
- 2) Thompson, L.V., Liv, R.F.K., and Jones, J.D., Functional properties and food applications of rapeseed protein concentrate. *J. Food Sci.*, **47**:1175, 1982.
- 3) Sathe, S.K., Lyer, V., and Salunkhe, D.K., Functional properties of the great northern bean protein: Amino acid composition, in vivo digestibility and application to cookies. *J. Food Sci.*, **46**:8, 1981.
- 4) Hoolsonn, Development in food protein-5. Peanuts as food protein, Elsevier Applied Science London and New York, 1987.
- 5) Fennema, O.R., *Food Chemistry*, Harcel Dekker, Inc., 1985.
- 6) Choi, Y.R., Lusas, E.W., and Rhee, K.C., Effects of acylation of defatted cottonseed flour with various acid anhydrides on resalting protein isolates. *J. Food Sci.*, **87**:1713, 1982.
- 7) 김영숙, 황재관, 조은경, 이신경, 변유량, 변형 대두 단백질의 기능 특성에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **17**:383, 1985.
- 8) Johnson, E.A., and Breclcke, C.J., Functional properties of acyated pea protein isolate. *J. Food Sci.*, **48**:722, 1983.
- 9) Allan T. Paulson and Marvin A. Tung, Solubility, hydrophobicity and net charge of succinylated canola protein isolate. *J. Food Sci.*, **52**:1557, 1982.
- 10) Vananuvat, P. and Kinsella, J.E., Some functional properties of protein isolate from yeast, *saccharomyces fragilis*. *J. Agric Food Chem.*, **23**:613, 1972.
- 11) B.H.Y. Chen, and C.V. Morr, Solubility and foaming properties of phytate-reduced soy protein isolate. *J. Food Sci.*, **50**:1139, 1985.
- 12) 변시명, 김철진, 탈지대두박에서 추출한 분리 대두 단백질의 식품학적 성질. *한국식품과학회지*, **9**:123, 1977.
- 13) Swift, C.E., Locket, C., and Fryer, A.J., Comminuted meat emulsion: The capacity of meats for emulsifying fat. *Food Tech.*, **15**:468, 1961.
- 14) Wang, J.D., and Kinsella, J.E., Functional properties of novel proteins: Alfalfa leaf protein. *J. Food Sci.*, **41**:286, 1976.