

## 응고제가 우유 첨가 두부의 품질에 미치는 영향

김태영\* · 김중만<sup>1</sup> · 조남준

농촌진흥청 농업기술연구

<sup>1</sup>원광대학교 농화학과

**초록** : 두유에 우유를 40% 첨가시킨 두부 제조를 위하여 각 응고제별 및 첨가농도별로 두부를 제조하여 gel형성, 순물(whey)의 탁도, 단백질함량, 두부 생산량, 무기질함량, 조직특성과 색도를 비교 조사하였다. Calcium염 응고제는 0.3%(v/v), magnesium chloride는 0.4%, 유기산 응고제는 0.2% 첨가수준에서 대두와 우유 단백질의 공침전이 일어 났으며 각 응고제 첨가 비율에 비례하여 whey 탁도와 단백질의 유출량이 낮아졌다. 각 응고제 첨가 적정수준은 calcium acetate, calcium sulfate, calcium lactate 가 각각 1.2%(v/v), calcium chloride, glucono-delta-lactone이 각각 1.0%(v/v), magnesium chloride, lactic acid 0.8%(v/v), acetic acid는 0.6%(v/v)였으며 두부 생산량은 calcium chloride를 응고제로 사용했을 때 가장 높았다. 무기질의 함량은 calcium염 응고제가 유기산 응고제보다 Ca은 약 3.3배 많았고 K, Mg, Na, Fe도 약간 높았다. Texturemeter에 의한 우유 첨가 두부의 조직특성 조사결과 가장 단단한 두부는 acetic acid 두부이었고 calcium염 중에서는 calcium sulfate가 단단하였다. 응고제별 두부의 색도 비교에서 명도는 유기산 두부가 약간 높았고 적색도와 황색도는 calcium염 두부가 높았다(1994년 8월 29일 접수, 1994년 9월 26일 수리).

### 서 론

두부는 대두 단백질의 주성분인 glycine이 2가의 금속염과 결합하여 단백질의 carboxyl기의 H<sup>+</sup>가 Ca<sup>++</sup> 및 Mg<sup>++</sup>에 의한 chelate 형성으로 응고하여 침전하며 또는 산을 가하면 단백질 용해도는 급격히 낮아져 등전점 범위인 pH 4.2~4.6으로 되고 이때 최소의 용해도를 보여 응고 침전하게 되는 성질을 이용하여 제조된 gel상 식품이다.<sup>1)</sup>

따라서 두부는 응고제 및 제조방법에 따라 단백질 gel의 물리적 특성을 다양하게 변화시킬수 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

응고제 첨가에 대한 국외 연구로서는 Lu 등<sup>2)</sup>이 8종류의 Ca염을 각각 첨가하였을 때 대두 단백질의 침전 특성에 대하여, Hashizume 등<sup>3)</sup>은 glucono-delta lactone과 calcium염을 사용하였을 때 침전특성의 차이에 대해서, Thompson<sup>4)</sup>은 유청과 대두 단백질 또는 면실 단백질을 추출하여 혼합한 후 calcium과 magnesium sulfate에 의한 두 가지 단백질의 공침전 특성과 공침전된 단백질의 함량 아미노산의 증가를 각각 보고하였다.

국내의 연구로는 응고제의 종류에 따른 두부의 수율과 커드 형성 조건, 응고조건과 물성에 관한 많은 보고가 있었다.<sup>5-9)</sup>

대두에는 쌀의 제한 아미노산인 lysine 함량이 많아서 쌀을 주식으로 하는 우리에게 단백질 보충 효과가 크나 대두 단백질은 함황아미노산 함량이 적기 때문에 단백질 이용 효율은 낮은데<sup>10)</sup> 이를 개선하기 위하여 함황아미노산을 풍부하게 함유한 식품소재를 선택하여 기존 두부의 품질이 저하되지 않는 범위내에서 이를 첨가시켜 두부 제조가 가능하다면 단백질 이용 효율 증진면에서 바람직할 것이다.

이러한 관점에서 볼 때 우유는<sup>11)</sup> 두부의 단백질 이용 효율 증진에 적합한 소재이며 우유 소비 촉진의 새로운 방법으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 두유와 우유 혼합물로 부터 함황아미노산이 강화되는 두부를 얻기 위한 기초 실험으로 최적 응고제의 선택을 위하여 각 응고제별로 두부를 각각 제조하면서 대두단백질과 우유 단백질의 공침전 특성 및 두부 물성 등에 대한 몇가지 품질특성을 조사하여 그 결과를 보고하는 바이다.

Key words : Soybean curd added with cow's milk, Protein coprecipitation, Calcium chloride

\*Corresponding author : T.-Y. Kim

## 재료 및 방법

### 재료

두부 제조용 원료 대두는 팔달 품종으로 농촌진흥청 작물시험장에서, 우유는 축산시험장에서 각각 분양받아 사용하였다.

### 응고제

우유첨가 두부제조용 응고제로는 calcium lactate, calcium acetate, calcium chloride, calcium sulfate, magnesium chloride, glucono-delta-lactone(GDL), acetic acid, lactic acid이었으며 모두 일급 시약을 사용하였다.

### 우유첨가 두부의 제조

정선된 콩 500 g을 수돗물에 12시간 침지하고 건져내어 뿔윤된 콩에 원료콩 무게의 10배량의 물을 가하여 blender로 3분간 마쇄한 후 두미 5000 ml를 만들었다.

두미를 autoclave에서 100°C로 15분간 자비한 다음 면포 주머니에 넣고 압착하여 4000 ml의 두유를 얻었다. 두유에 우유를 첨가한 두부는 Tasi 등<sup>12)</sup>과 Saio 등<sup>13)</sup>이 사용한 원심분리법으로 다음과 같이 제조하였다. 두유에 우유를 40%(v/v) 첨가하여 교반한 다음 250 ml의 tall beaker에 두유-우유 혼합물을 200 ml씩 넣고 water bath 상에서 80°C로 유지시켜 미리 10% 용액으로 만든 각 응고제를 혼합물 부피의 0.2%(v/v) 간격으로 0.2%에서 1.2%까지 첨가한 후 15분간 방치시킨 다음 응고된 내용물을 3000 rpm으로 10분간 원심분리하여 curd와 순물을 분리하여 두부를 각각 제조하였다.

### 이화학적 성분 분석

공시원료 및 두부의 일반성분은 AOAC<sup>14)</sup>법에 따라 분석하였다. 수분은 105°C 가열 건조법으로 단백질은 Macro-kjeldahl법에 의하여 전질소를 정량하고 이에 질소계수(대두: 5.71, 우유: 6.38)를 곱하여 조단백질로 환산하였다. 조지방은 chloroform-methanol 추출법으로

분석하고 환원당은 Somogyi 변법<sup>15)</sup>으로 정량하였으며 회분은 550°C 회화법으로 측정하였다.

Curd의 pH는 pH-meter (GINSOCO SA520)로 측정하였다.

순물 탁도는 원심분리법으로 분리된 순물의 상등액을 200 mesh 여과망으로 거른후 비색계(Gilford star II)로 500 nm에서 측정하였다.

두기물은 Jones 등<sup>16)</sup>의 방법에 따라 ternary solution으로 분해 후 Atomic Absorption Spectrophotometer (Perkin Elemer, Model 2280)로 분석하였다.

두부의 용적은 messcylinder에 의한 물치환법으로 측정하여 ml단위로 표시하였으며<sup>17)</sup> curd의 조직특성은 두부를 큐빅상대(3×3×3 cm)로 절단한 다음 Texturemeter(Instron 1000)를 사용하여 Two-cycle Compression test를 하여 두부의 조직감을 비교 분석하였다.

우유 첨가 두부의 색도는 Color and Color difference meter(TC-1500)로 측정하여 Hunter의 색계인 밝은 정도를 나타내는 L값, 붉은색의 정도를 나타내는 a값과 노란색의 정도를 나타내는 b값으로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 원료의 화학성분

우유첨가 두부제조에 원료로 사용한 대두, 두유 및 우유의 일반성분 분석결과는 Table 1과 같다. 두부 형성에 중요한 성분인 원료 대두의 단백질과 지방함량은 각각 39.4% 및 19.5%로 Hymowifz 등<sup>18)</sup>의 보고 결과와 비슷하였으나, 김 등<sup>19)</sup>이 보고한 값 보다는 약간 낮았다. 두유의 고형분 함량은 두유제조시 가수율에 따라 차이가 나는데 두유 제조시 원료대두의 10배의 물을 가하여 만든 대유의 고형분은 6.4%로 김<sup>20)</sup>이 제시한 고형물 6%보다 약간 높았다. 두유의 단백질과 지질함량은 Wu 등<sup>21)</sup>이 soybean film 제조시 10배 가수량으로 제조한 단백질 분석값 3.2%와 유사하였다. 우유의 성분 함량은 식품성분표<sup>22)</sup>에서 제시한 단백질 값 2.9%보다 높았으며 지방은

Table 1. Chemical composition in raw soybean, soybean milk and cow's milk\*

(Unit: %)

Raw materials	Moisture	Total solid	Crude protein	Crude fat	Carbo-hydrate	Ash	Minerals (mg%)		
							Ca	Mg	K
Soybean milk	92.6	6.4	3.1	2.7	1.2	0.4	23	28	90
Cow's milk	88.7	11.3	3.2	3.3	4.6	0.6	104	19	165
Soybean	9.2	—	39.4	19.5	26.1	5.8	181	215	776

\* Values are means of triplicate measurements.

Table 2. Coprecipitation properties for the mixture of soybean milk and Cow's milk by various coagulants<sup>a)</sup>

Coagulant	Coagulant concentrations used (v/v %)											
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
Calcium acetate	Coag <sup>b)</sup>	—	—	—	±	+	+	+	++	++	++	++
	pH <sup>c)</sup>	6.45	6.04	5.81	5.69	5.64	5.62	5.59	5.57	5.54	5.62	5.67
Calcium sulfate	Coag <sup>b)</sup>	—	—	—	±	±	+	+	++	++	++	++
	pH <sup>c)</sup>	6.45	5.92	5.75	5.73	5.68	5.68	5.81	5.74	5.70	5.81	5.85
Calcium chloride	Coag <sup>b)</sup>	—	—	—	±	+	+	+	+	++	++	++
	pH <sup>c)</sup>	6.45	5.95	5.76	5.55	5.46	5.41	5.36	5.32	5.20	5.21	5.24
Calcium lactate	Coag <sup>b)</sup>	—	—	—	±	+	+	+	+	++	++	++
	pH <sup>c)</sup>	6.45	6.18	6.08	5.93	5.89	5.80	5.78	5.64	5.60	5.61	5.95
Magnesium chloride	Coag <sup>b)</sup>	—	—	—	—	±	+	+	+	+	++	++
	pH <sup>c)</sup>	6.45	5.94	5.86	5.68	5.68	5.65	5.62	5.60	5.52	5.53	5.61
Glucono- $\delta$ -lactone	Coag <sup>b)</sup>	—	—	±	±	+	+	+	+	++	++	++
	pH <sup>c)</sup>	6.45	5.67	5.53	5.13	4.72	4.64	4.58	4.35	4.17	4.16	4.04
Acetic acid	Coag <sup>b)</sup>	—	—	±	+	+	+	++	++	+	+	+
	pH <sup>c)</sup>	6.45	5.68	4.74	4.48	4.35	4.31	4.20	4.06	3.98	3.92	3.88
Lactic acid	Coag <sup>b)</sup>	—	—	±	+	+	+	++	++	+	+	+
	pH <sup>c)</sup>	6.45	5.64	4.84	4.42	4.10	3.98	3.77	3.63	3.46	3.45	3.37

<sup>a)</sup>Values are means of triplicate measurements. Mixture was containing 3 parts of soybean milk and 2 parts of cow's milk.

<sup>b)</sup>Rating, — coagulation negative; coagulation positive, but curd formation absent; + coagulation positive, sticky curd formed; ++ coagulation positive, semi-solid curd formed.

<sup>c)</sup>pH in the whey of milk-soy curd.

비슷하였다.

두유와 우유의 고흥물 함량에서는 두유가 6.4%, 우유가 11.3%로 우유가 두유보다 4.9%가 더 많았으며 우유첨가 두부제조시 제품 수율에 관계하는 것은 원료의 단백질과 지방의 함량인데 단백질에 있어서는 거의 비슷하였으나 지방의 함량에서는 우유가 두유보다 약 0.6%가 높았다. 무기질의 함량에서는 우유가 두유보다 Ca도 81 mg%, K도 75 mg% 많았으나 Mg은 두유보다 9 mg%가 적었다.

#### 응고제별 우유 두유 혼합물의 gel 형성

우유첨가 두부 제조에서 응고제의 종류 및 첨가농도에 따른 대두단백질과 우유단백질의 공침전 영향을 검토하고자 두유에 우유를 40%(v/v) 첨가한 혼합물을 80°C 로 가온한 후 칼슘염 응고제로 calcium acetate, calcium sulfate, calcium chloride, calcium lactate와 magnesium chloride 및 유기산 응고제로 glucono-delta-lactone, acetic acid, lactic acid를 각각 혼합물량의 0.2%(v/v)에서 1.0%(v/v)에 해당하는 수준까지 단계별로 첨가하여 첨가농도에 따른 응고 유무와 Whey의 pH변화를 본 결과는 Table 2와 같다.

유기산 응고제인 acetic acid와 lactic acid는 각각 0.2%, glucono-delta-lactone(GDL)은 0.3% 첨가시 혼합물의 응고가 시작되었으며 칼슘염 응고제인 calcium acetate, calcium chloride, calcium lactate와 calcium sulfate는 각각 0.3% magnesium chloride는 0.4%에서 응고가 시작되었다. 두부 whey의 pH 변화에서는 calcium염 및 유기산 응고제들의 첨가농도가 증가할수록 두유-우유 혼합물의 pH도 점차 낮아졌는데 칼슘염 응고제와 magnesium chloride는 유기산 응고제의 첨가량에 비해 whey의 pH의 감소는 완만했으며 대두와 우유단백질의 응고가 시작되는 점에서의 pH 값을 보면 대체적으로 2가 금속염 응고제는 pH 5.93~5.55 사이에서 유기산 응고제는 pH 4.84~4.74 범위에서 시작되었다.

Lu 등<sup>2)</sup>은 calcium염을 이용한 두부 제조에서 acetic acid는 0.1%, calcium chloride는 0.15%, calcium acetate 0.2%, calcium sulfate는 0.5% 및 GDL은 0.3%에서부터 침전이 일어났다고 하였는데 본 실험에서는 대두와 우유 단백질 혼합물에 의한 단백질 공침전의 응고 농도가 이보다 약간 높은 첨가수준에서 단백질의 공침전이 일어났다.

두유를 우유로 40%(v/v) 치환시킨 혼합물에 대해 응

Table 3. Effect of coagulant concentration on the absorbance of whey of soybean curd added with cow's milk\* (O. D.: 500 nm)

Coagulant	Coagulant concentrations used (v/v%)								
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
Calcium acetate	1.02	0.62	0.41	0.36	0.34	0.29	0.31	0.30	0.32
Calcium sulfate	1.89	1.21	1.16	0.87	0.82	0.75	0.89	1.12	1.44
Calcium chloride	1.04	0.89	0.40	0.32	0.34	0.42	0.54	0.55	0.52
Calcium lactate	1.14	0.84	0.61	0.54	0.50	0.48	0.50	0.64	0.86
Magnesium chloride	1.82	1.38	1.18	0.94	1.04	1.14	1.24	1.36	1.32
Glucono- $\delta$ -lactone	0.98	0.74	0.62	0.48	0.46	0.44	0.45	0.45	0.44
Acetic acid	1.06	0.58	0.32	0.38	0.48	0.45	0.47	0.88	0.94
Lactic acid	1.07	0.96	0.52	0.42	0.44	0.68	0.89	1.04	1.06

\* Values are means of triplicate measurements. Mixture was containing 3 parts of soybean milk and 2 parts of cow's milk.

고제에 따른 대두와 우유단백질의 공침전 정도는 유기산 응고제를 사용하였을 경우는 대두 및 우유단백질의 등전점과 비슷한 pH 4.7 부근에서 응고가 일어났으며 2가 금속염을 응고제로 사용하였을 때는  $Ca^{++}$  이나  $Mg^{++}$  이온농도에 의해서 단백질 공침전이 일어나는 것으로 판단할 수 있었다.

**응고제별 두부 whey의 탁도**

두유에 우유를 40%(v/v) 첨가한 혼합물에 10% 용액으로 각각 제조한 응고제를 혼합물에 0.2%(v/v)에서 1.8%(v/v)수분까지 0.2%(v/v) 농도 간격으로 각각 첨가하여 원심분리법으로 우유 첨가 두부를 제조한 다음 그 상등액의 순물(whey)의 탁도를 측정된 결과는 Table 3과 같다.

응고제별 첨가 수준에 따른 순물 탁도의 변화에 있어서 calcium acetate, calcium chloride, GDL, calcium lactate, acetic acid는 0.8% 첨가 수준까지는 거의 첨가량에 비례하여 직선적으로 탁도가 감소하다가 그 이상의 첨가 수준부터 약간씩 감소하는 경향이었던 반면 calcium lactate와 acetic acid 및 lactic acid는 1.4% 첨가 수준 이상에서는 직선적으로 순물 탁도가 증가하였다.

한편, 응고제에 의한 대두단백질과 우유단백질의 공침전이 잘 이루어져 순물의 탁도가 제일 낮아진 각 응고제별 첨가 수준은 calcium acetate, calcium sulfate, calcium lactate, GDL은 각각 1.2%, calcium chloride, magnesium chloride, lactic acid는 각각 0.8%, acetic acid는 0.6%이었다. 그러나 calcium sulfate와 magnesium chloride는 다른 응고제에 비하여 최적 첨가 수준에서도 순물탁도가 상당히 높아 단백질의 공침전이 잘

이루어지지 않는 것으로 나타났다.

일반 두부제조시 부산물로 나오는 순물은 응고제에 의해 변성응고된 대두단백질을 압착 성형하는 과정에서 응고 되지 않은 단백질이 수분과 함께 폐수로 배출되므로 이들 순물폐수의 탁도를 보고 응고제의 첨가량을 조절하기도 한다. 따라서 우유첨가 두부를 제조할 때는 대두단백질과 우유단백질이 공침전되어 curd로 얼마나 많이 이행되었는지의 여부는 두부 순물의 탁도를 분석하므로써 가능하다.

또한 두부 순물은 폐수로 배출되므로 순물중의 고형분 최소화는 두부의 제조 수율 영양가 증대 및 폐수의 BOD 감소에 의한 환경오염 방지 효과가 클 것으로 사료된다.

이상의 두부 순물 탁도 변화를 본 결과 우유 첨가 두부 제조시 응고제로서는 calcium acetate, calcium chloride, GDL, acetic acid, calcium lactate, lactic acid, calcium sulfate, magnesium chloride 순으로 좋았다.

**응고제별 whey의 단백질함량**

응고제별 우유두부 순물 중 단백질함량 Table 4와 같다.

Calcium chloride, magnesium chloride, calcium lactate, GDL은 각각 1.0% 첨가수준에서 우유 두부 순물의 단백질함량이 각각 0.22%, 0.38%, 0.26%, 0.21%로 순물로 유출되는 단백질량이 제일 낮았으며, calcium acetate와 calcium sulfate는 각각 1.2% 첨가시 각각 0.26%, 0.32%였으며 acetic acid와 lactic acid는 각각 0.6% 첨가 수준에서 각각 0.28%, 0.30%로 순물 중 단백질함량이 제일 낮아 우유단백질과 대두단백질의 공침전이 잘 이루어지는 것으로 나타났다.

Table 4. Effect of coagulant concentrations on the crude protein in whey of soybean curds added with cow's milk by various coagulants\*

Coagulant	Coagulant concentration (v/v, %)								
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
Calcium acetate	0.48	0.35	0.31	0.28	0.28	0.26	0.27	0.28	0.28
Calcium sulfate	0.55	0.46	0.44	0.38	0.34	0.32	0.37	0.40	0.45
Calcium chloride	0.45	0.36	0.34	0.30	0.22	0.24	0.25	0.24	0.26
Calcium lactate	0.46	0.37	0.29	0.28	0.26	0.28	0.28	0.31	0.32
Magnesium chloride	0.52	0.45	0.43	0.42	0.38	0.42	0.44	0.48	0.46
Glucono- $\delta$ -lactone	0.47	0.38	0.32	0.26	0.21	0.25	0.25	0.27	0.29
Acetic acid	0.42	0.33	0.28	0.31	0.30	0.30	0.31	0.37	0.43
Lactic acid	0.36	0.31	0.30	0.30	0.32	0.38	0.42	0.43	0.46

\* Values are means of triplicate measurements. Mixture was containing 3 parts of soybean milk and 2 parts of cow's milk.

각 응고제별 최적 첨가 수준에 따른 우유두부 순물 중의 단백질함량은 상당한 차이가 있었는데 calcium sulfate와 magnesium chloride 및 lactic acid는 최적 첨가 수준에서도 순물로 유출되는 단백질의 함량이 다른 응고제에 비하여 높았으므로 우유첨가 두부제조시 응고제로 사용하기에는 부적합 한 것으로 여겨진다.

응고제 첨가수준에 따른 순물로 유출되는 단백질 함량변화를 보면 calcium염 응고제 중 calcium chloride, calcium acetate 및 calcium lactate는 적정 첨가 수준 이상에서도 거의 적었고 공침전된 curd의 상태도 양호하였다.

Tsai 등<sup>12)</sup>도 두부응고제별 순물 흡광도 측정에서 GDL로 만든 두부 순물의 흡광도가 calcium chloride의 것보다 약간 높다고 하였는데 본 실험에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 유기산류 응고제 중 GDL과 acetic acid는 비교적 우유와 대두 단백질의 공침전이 잘 이루어져 curd의 상태도 양호하였으나 적정량 이상 첨가시 순물로 유출되는 단백질의 양은 다소 증가하는 경향이 었다.

이와 같이 응고제의 종류 및 농도에 따라 우유단백질과 대두단백질의 공침전에 대한 순물 탁도와 순물로 배출되는 단백질의 함량의 변화가 다른것은 우유첨가 두부 제조시 2가 금속염 응고제는 대두단백질의 globulin과 우유단백질의 casein 사이에 disulfide bond 및 hydrogen bond 등에 의해서 단백질간의 chelate 가교물을 형성하는 차이에 기인된 것이며 특히 calcium acetate와 calcium chloride 및 GDL 응고제에 있어서 두부 순물 탁도와 순물로 유출되는 단백질의 함량이 가장 낮았던 것은 대두 단백질 분자와 우유단백질 분자 사이를 calcium 이온이

Table 5. Weight and volume of the soybean curd products added with cow's milk by various coagulants\*

Coagulant	Curd product	
	Weight (g)	Volume (ml)
Calcium acetate	417.4 ± 4.2**	409.2 ± 3.5**
Calcium sulfate	405.7 ± 2.6	400.5 ± 4.1
Calcium chloride	423.2 ± 3.4	414.4 ± 3.4
Calcium lactate	410.5 ± 5.2	402.2 ± 4.6
Magnesium chloride	403.4 ± 8.2	395.6 ± 4.2
Glucono- $\delta$ -lactone	405.4 ± 4.5	401.6 ± 5.2
Acetic acid	392.3 ± 3.5	390.5 ± 4.4
Lactic acid	396.5 ± 4.7	390.4 ± 5.6

\* Values are means of triplicate measurements. Measurements taken immediately after preparation. Coagulant concentrations used were 1.2% (v/v) for calcium acetate, calcium sulfate and calcium lactate 1.0% (v/v) for calcium chloride and glucono delta lactone, 0.8% (v/v) for magnesium chloride and lactic acid, 0.6% for acetic acid. Data are expressed as weight and volume of fresh curd obtained from 2l of boiled milk (soy milk: cow's milk=3:2, v/v).

\*\* Mean ± S. D.

다른 2가 금속염에 의한 chelate 형성물보다 calcium bridge가 잘 형성되어 gelation이 잘 이루어진 것으로 판단된다.

#### 응고제별 두부의 무게와 부피

두유에 우유를 40% 첨가하고 각 응고제는 우유 두부

Table 6. Mineral content of soybean curds product added with cow's milk by various coagulants\*

Coagulant	Minerals (mg/100 g dry weight)				
	Ca	Mg	K	Na	Fe
Calcium acetate	1314.8± 12.4	131.6± 4.8	181.4± 5.3	61.2± 2.7	12.6± 3.2
Calcium sulfate	1622.5± 21.2	137.2± 5.3	153.8± 4.6	67.8± 2.4	14.3± 2.1
Calcium chloride	1362.2± 18.6	143.4± 6.2	159.2± 3.7	72.4± 1.8	13.2± 2.2
Calcium lactate	1289.3± 24.1	126.5± 4.1	129.6± 5.2	59.6± 3.6	15.7± 3.4
Magnesium chloride	529.4± 15.6	424.7± 7.6	174.8± 3.8	57.4± 1.6	4.8± 2.7
Glucono-δ-lactone	47.1± 10.5	127.2± 6.3	132.3± 5.3	62.6± 3.4	0.6± 1.8
Acetic acid	412.5± 12.2	108.3± 5.4	121.8± 6.2	52.1± 2.5	13.1± 2.7
Lactic acid	426.7± 14.7	115.2± 7.1	116.7± 3.4	58.4± 1.9	12.4± 2.4

\* Values are means of triplicate measurements coagulant concentrations used are the same as Table 5. Measurements taken after soaking the curd in running water for 2 hours.

순물의 탁도와 단백질함량 측정 실험 결과에서 결정된 최적 첨가 수준을 적용하여 calcium acetate, calcium sulfate, calcium lactate 각각 1.2% calcium chloride, GDL은 각각 1.0%, magnesium chloride, lactic acid는 각각 0.8%, acetic acid는 0.6% 수준으로 첨가하여 각각 제조한 우유첨가 두부의 무게와 부피는 Table 5와 같다. Calcium염 응고제로 제조된 두부와 유기산 응고제로 제조된 두부의 무게와 부피를 비교하여 보면 calcium염 응고제 두부의 무게가 많았고 부피는 두부 수득량에 비례하여 증가하였다.

두부 무게에 있어 calcium chloride 응고제 두부가 423 g으로 가장 많았으며 그 다음이 calcium acetate 두부로 417 g, calcium lactate 두부는 410 g의 순으로 무거웠으며 calcium sulfate와 magnesium chloride 두부는 이보다 수득량이 적었는데 이것은 순물 탁도의 측정에서도 높게 나타난 바와 같이 대두단백질과 우유 단백질의 공침전이 이들 응고제에서는 완전히 이루어지지 않아서 순물 중으로 유실되는 단백질 및 기타 성분들이 많은데 기인된 것으로 여겨진다.

유기산 응고제에서는 GDL 응고 두부가 405 g으로 acetic acid나 lactic acid 두부보다 두부 생산량이 높았는데 응고제 특성상 GDL 응고제는 두유내에서 서서히 gluconic acid가 유리되어 상대적으로 다소 수분이 많은 gel이 형성되었기 때문에 이것들 보다 높게 나타난 것으로 사료된다. 이상의 결과에서 여러 응고제 중 calcium chloride 응고제로 만든 우유 첨가 두부의 생산량이 많았던 것은 단백질 공침전이 잘 이루어져 우유첨가 두부 제조시 순물로 유실되는 단백질, 지질 및 당류 성분들이 보다 많이 curd로 이행되었기 때문으로 생각된다.

**응고제별 두부의 무기질함량**

각 응고제별로 우유 첨가 두부를 제조하여 무기질함량을 분석한 결과는 Table 6과 같다. 응고제별로 제조한 두부의 무기질함량은 Ca, K, Mg, Na, Fe의 순으로 많이 높았다. Ca함량은 calcium염을 응고제로 사용한 calcium sulfate, calcium chloride, calcium acetate, calcium sulfate 두부가 가장 많아서 평균값은 각각 1622.5 mg%, 1362.2 mg%, 1314.8 mg%, 1289.3 mg%였다.

유기산류로 제조한 두부의 경우에 있어서 Ca함량은 상대적으로 낮아서 GDL, acetic acid, lactic acid 두부는 각각 447.1 mg%, 412.5 mg%, 426.7 mg%였고 magnesium chloride 두부는 829.0 mg%였다.

Calcium염 응고제 두부와 유기산 응고제 두부와와의 두부 중 Ca함량을 비교해 보면 calcium염 두부가 약 3.3 배 정도 높았다.

이러한 결과들은 Chang 등<sup>23)</sup>이 보고한 calcium chloride 두부의 Ca함량 690 mg%와 비교할 때 calcium chloride, calcium acetate, calcium lactate로 만든 우유첨가 두부가 약 1.9배 정도 Ca함량이 많았는데 이는 원료의 차이 등에서 오는 것으로 생각된다.

한편 Tseng 등<sup>24)</sup>이 calcium sulfate로 제조한 두부의 경우 Ca함량이 853 mg%이고 Hashizume<sup>25)</sup>가 보고한 1143 mg%와 비교할 때 본 실험에서는 우유두부의 Ca함량이 1622.5 mg% 값으로 높게 나타났다. 이러한 결과로 두부의 Ca함량은 응고제의 종류, 첨가량 및 원료의 차이에 의해서 두부내 Ca의 함량에 차이가 있음을 알 수 있었다.

Mg함량에 있어서 magnesium chloride를 응고제로 사용하여 제조한 두부의 Mg함량은 calcium염 응고제에

Table 7. Comparison of textural properties of soybean curd added with cow's milk prepared with various coagulants\*

Coagulant	Hardness (kg/force)	Cohesiveness	Adhesiveness	Springness	Gumminess	Chewiness
Calcium acetate	0.90	0.33	5.03	3.0	0.28	0.89
Calcium sulfate	0.94	0.36	7.90	2.8	0.34	0.95
Calcium chloride	0.86	0.29	5.70	3.0	0.24	0.71
Calcium lactate	0.92	0.35	7.24	2.9	0.32	0.93
Magnesium chloride	0.75	0.31	4.52	3.1	0.23	0.78
Glucono- $\delta$ -lactone	0.95	0.21	3.98	2.7	0.20	0.56
Acetic acid	1.16	0.30	4.72	2.8	0.35	0.98
Lactic acid	1.05	0.28	7.52	3.2	0.25	0.94

\* Values are means of triplicate measurements. Concentrations used are the same as Table 5. Measurements taken after soaking the in curd in running water for 2hrs.

Table 8. Color and color difference of soybean curd added with cow's milk produced with various coagulants\*

Coagulant	L**	a	b	$\Delta E$ ***
Calcium acetate	85.55	-1.46	13.67	17.16
Calcium sulfate	85.66	-1.47	13.75	17.17
Calcium chloride	85.52	-1.61	13.93	17.39
Calcium lactate	82.40	-1.32	13.24	17.16
Magnesium chloride	84.26	-1.68	14.71	18.79
Glucono- $\delta$ -lactone	86.20	-1.28	12.87	16.12
Acetic acid	86.05	-1.13	13.00	16.30
Lactic acid	85.15	-1.64	13.36	17.19

\* Values are means of triplicate measurements. Measurements taken immediately after preparation.

\*\* L: lightness (100=white, 0=black)

a: redness (-=green, +=red)

b: yellowness (-=blue, +=yellow)

\*\*\*  $\Delta E$ : color difference ( $\Delta E = \sqrt{(L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2}$ )

NBS( $\Delta E$ ): unit classification: 0~0.5=trace, 0.5~1.5=slight

1.5~3.0=noticeable, 3.0~6.0=appreciable

6.0~12.0=much, over 12.0=very much

비하여 상대적으로 높았다.

우유두부의 K함량은 calcium 응고제로 제조한 두부의 경우 129.6 mg%~181.4 mg% 범위이고 유기산 응고제로 제조한 두부의 경우는 116.7 mg%~132.3 mg% 범위이며, magnesium chloride 두부의 경우 174.8 mg%였고 calcium염 응고제와 유기산 응고제 두부를 비교할 때 calcium염 응고제로 만든 두부의 K함량이 약간 높았다.

그외 Na, Fe의 함량에 있어서는 응고제에 따라 약간의 차이는 있었으나 비슷한 값을 보였다. 이상의 결과로 보아 두부제품에 무기질 함량을 강화시키고 섭취시 체내 흡수가 용이한 우유두부를 제조하기 위해서는 유기산이

나 magnesium chloride 보다 calcium염 중에서도 calcium chloride를 응고제로 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

#### 응고제별 두부의 조직특성

두유에 우유를 40% 첨가한 혼합물을 calcium염, 유기산, magnesium chloride 응고제로 각각제조한 두부의 조직변화를 알아보기 위하여 texturemeter를 이용하여 얻은 force distance curve Texture Profile을 산출하여 두부의 경도(hardness), 결착성(cohesiveness), 점착성(adhesiveness), 탄성(springiness), 쫄득성(gumminess),

씹힘성(chewiness) 등을 측정된 결과는 Table 7과 같다.

우유두부의 단단함을 나타내는 정도의 경우 acetic acid 두부가 1.16(kg/force)으로 가장 단단하였으며 그 다음은 lactic acid, GDL, calcium sulfate, calcium lactate, calcium acetate, calcium chloride, magnesium chloride 두부 순이었다.

따라서 유기산류로 제조한 두부의 경도가 calcium염 응고제나 magnesium염 응고제로 제조한 두부보다 평균 1.3배 더 단단하였다.

이는 Hashizume 등<sup>3)</sup> 이 GDL과 calcium염을 이용한 두부제조 실험에서 GDL 두부가 calcium sulfate 두부보다 약 2.5배 단단하며 쉽게 부수어진다는 연구보고와 유사한 결과를 보였으며 한편 calcium염 응고제 중 calcium chloride 두부의 경도가 가장 낮았다. 두부의 결착성은 대체적으로 calcium염 응고제 및 magnesium chloride로 제조한 두부가 유기산류로 제조한 두부보다 약간 높은 경향을 보였으며 calcium염 응고제에서는 calcium chloride로 만든 두부가 0.29로 가장 낮았고 전 응고제 중에서는 lactic acid로 만든 두부가 0.18로 제일 낮게 나타났다.

두부의 점착성을 보면 결착성과 마찬가지로 calcium염 응고제로 만든 두부가 유기산류의 응고제로 만든 두부보다 높은 값을 나타내었다. 일반적으로 점착성은 정도에 비례하여 커진다는 사실로 보아 본 실험에서도 같은 경향을 보였다. 탄성의 경우는 2.7~3.2로 응고제간의 별 차이가 없어서 두부의 탄성에 미치는 응고제의 영향은 그리 크지 않은 것으로 생각된다.

두부의 쫄득성은 정도와 결착성의 곱으로 나타내기 때문에 경도가 높은 acetic acid 두부의 쫄득성이 0.35로 가장 높았다. 또한 씹힘성에 있어서는 acetic acid 두부가 0.98로 이들 중 가장 높았으며 그 다음은 lactic acid로 0.94인 반면 두부 GDL은 0.56(kg/force)으로 가장 낮았으며 calcium염 응고제중 calcium sulfate가 0.95로 가장 높았고 그 다음은 calcium lactate, calcium acetate, calcium chloride 두부 순이었다.

#### 응고제별 두부의 색도

응고제별로 우유첨가 두부를 제조한 후 두부의 색도를 측정된 결과와 색도의 차이( $\Delta E$ )는 Table 8과 같다.

밝은 정도를 나타내는 L(lightness) 값은 유기산으로 제조한 두부가 calcium염으로 제조한 두부보다 다소 높은 값을 나타내었고, 붉은 색도를 나타내는 a(redness) 값은 calcium염 응고제 두부가 유기산 응고제 두부보다 green 색이 다소 높은 값을 보였고 노란색을 나타내는 b(yello-

wness) 값은 magnesium chloride로 만든 두부가 calcium염이나 유기산 응고제로 만든 두부보다 약간 높았으며 calcium염과 유기산 응고제 두부는 비슷한 값을 나타냈다.

각 응고제별로 제조된 두부의 색도의 차이( $\Delta E$ )를 보면 calcium염 두부의 경우 각 응고제별  $\Delta E$  값의 차이가 "trace"하며 유기산 두부와 calcium 두부간의 색도의 차이는 slight하고 magnesium chloride 두부와 calcium염 및 유기산 두부와의 색도의 차이는 "noticeable" 하나 실제 관능검사에 있어서는 각 응고제 별로 제조된 두부간의 색도의 차이를 구별할 수 없었다. Lu 등<sup>2)</sup>은 calcium염을 이용한 curd제조에서 두부로서 바람직한 색 같은 흰빛을 띄면서 약간 노란색을 내는 두부가 가장 좋다고 하였는데 본 실험에서도 calcium염을 사용한 두부가 유기산으로 제조한 두부보다 색택이 좋은 편이었다.

#### 참 고 문 헌

1. 渡邊篤二, 海老根英雄, 大田輝夫 (1971) 大豆食品, p. 75-17, 光琳書院
2. Lu, J. Y., E., Canter and R. A., Chang (1980) Use of calcium salts for soybean curd preparation, *J. Food Sci.*, 45, 32-34
3. Hashizume, K., and Ka, G. (1978) Difference between tofus as coagulated with gluco delta lactone and calcium sulfate, *J. Food Sci. & Tec. (Japan)*, 25, 383-385
4. Thompson, L. U. (1978) Coprecipitation of cheese whey with soybean and cottonseed protein using acid and heat treatment, *J. Food Sci.*, 43, 790-792
5. 장천일, 이정근, 구경형, 김우정 (1990) 콩 품종에 따른 두부의 수율 및 화학적, 관능적 특성의 비교, *한국식품과학회지*, 22, 439-444
6. 문수재, 손경희, 김영희 (1982) 각종 응고제에 따른 Texture 특성에 관한 연구, *대한가정학회지*, 17, 7-11
7. 고순남, 김우정 (1992) 분리 대두단백 두부의 물리적 특성에 미치는 응고온도 및 응고제의 영향. *한국식품과학회지*, 24, 154-159
8. 윤영미, 손경희 (1985) 두부의 생산량 및 수용력에 미치는 지방의 영향, *한국 조리과학회지* 1, 1-8
9. 이명환, 안혜숙 (1983) 두부 제조시 응고제 및 성형 압력이 미치는 영향, *서울 여자대학 논문집*, 12, 345-350
10. Wolf, W. J. (1972) What is soy protein? *Food Technol.*, 26, 44-49
11. Cambell and Marshall (1985) The Science of provi-



- ding Milk for man, Kingsport press
12. Tasi, S. J., C. Y., Lan, C. S., Kao and S. C., Chen (1981) Studies on the yield and quality characteristics of tofu, *J. Food Sci.*, 46, 1734-1737
  13. Saio, K., E.Koyama, S., Yamazaki and T. Watanabe (1968) Effect of phytic acid on coagulative relation in tofu-making. *Agr. Biol. Chem.*, 33, 36-39
  14. A.O.A.C. Official methods of analysis. 14th ed. (1984) Association of Official Analytical Chemists. Washington, D. C.
  15. 食品分析法 (1983) 日本食品工業學會, p. 168-2, 光琳
  16. Jones, J. B. and R. A., lasac (1969) Comparative elemental analysis of plant tissues by spark emission and atomic absorption spectroscopy. *Agron. J.*, 61, 393-396
  17. 김중만, 최용배, 김형태, 김태영, 황호선, 황신목 (1991) 난백첨가가 두부 품질에 미치는 영향. *한국영양식량학회지*, 20, 363-368
  18. Hymowitz, J., F. I., Collins, J., Panezner and W. M., Walker (1972) Relationships between the content of oil, Protein and sugar in soybean seed. *Agron.*, 64, 616-619
  19. 김길환, 김동만, 이부용, 김승호, 차성관 (1991) 장려 품종 콩의 이화학적 특성. *한국콩연구학회지* 8, 27-41
  20. Colowick S. P. (1987), *Methods in Enzymology* Vol., 111, p. 469-3
  21. Wu., L. C. and R. P., Bates (1972) Soy protein-lipid films. 2, Optimization of the film formation *J. Food Sci.*, 37, 40-43
  22. 식품성분표 (제4개정판) (1991) 농촌진흥청 농촌영양개선연수원, p. 38-2
  23. Chang I, C. L. and H. C., Murray (1949) biological value of protein and the Mineral vitamin and Amino acid content of Soymilk and Curd, *Cereal Chem.*, 26, 297-300
  24. Tseng R.Y.L, E., Smith-Nury and Y. S., Chang (1977), Calcium and Phosphorous contents and Ratio in Tofus as affected by the Coagualnts used. *Home Economics Res, J.*, 6, 171-174

### Effect of Coagulants on the Quality of Soybean Curd Added With Cow's Milk

Tae-Young Kim\*, Joong-Man Kim<sup>1</sup>, and Nam-Jun Cho (Agricultural Science Institute, Rural Development Administration, Suwon, 441-100, Korea, <sup>1</sup>Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Wonkwang University, Iri, Cheonbug, 570-749, Korea)

**Abstract** : Soybean curd added with 40% of cow's milk was prepared with eight coagulants such as calcium acetate, calcium lactate, calcium chloride, calcium sulfate, magnesium chloride, glucono-delta lactone (GDL), acetic acid and lactic acid. The curd products were evaluated by the chemical composition, coprecipitation properties, mineral content, yield, color and textural characteristics. The lowest concentrations for protein coprecipitation were 0.3% (v/v) for calcium salts, 0.4% (v/v) for magnesium chloride, 0.2% (v/v) for organic acids. Turbidity and crude protein of whey were markedly decreased at these concentrations. The optimal concentrations of coagulants used for soybean curd preparation were 1.2% (v/v) for calcium acetate, calcium sulfate and calcium lactate, 1.0% (v/v) for calcium chloride and GDL, 0.8% (v/v) for magnesium chloride and lactic acid, 0.6% (v/v) for acetic acid. It was observed that of the eight coagulants tested, calcium chloride provided a satisfactory curd in quality. Calcium content of soybean curds by the calcium salt coagulants was higher than that by organic acid coagulants. Through the examination on the textural properties by a texturemeter was found out that acetic acid treated soybean curd among the organic acids, calcium salts and magnesium chloride treated curds had very high hardness value. All the curd products prepared in this experiment had a pale yellow color as affected by the value of L (lightness), a (redness) and b (yellowness). Although the colorimetric readings showed that the soybean curds prepared with the organic acids had higher L value but lower a and b value in comparison to calcium salts and magnesium chloride treated curds.