

나노여과에 의한 순물 농축액의 기능적 특성 및 밀가루 반죽의 리올로지 성질에 미치는 영향

엄상미 · 김유풍 · 장은정 · 김우정 · †오훈일
세종대학교 식품공학과

Functional Properties of Soybean Curd Whey Concentrate by Nanofiltration and Effects on Rheological Properties of Wheat Flour Dough

Sang-Mi Eom, You-Pung Kim, Eun-Jung Chang, Woo-Jung Kim and †Hoon-Il Oh

Dept. of Food Science and Technology, Sejong University

Abstract

This study was designed to investigate the feasibility of utilizing concentrates of *summul*(soybean curd whey), the waste by-product of soybean curd processing, as functional food ingredients. *Summul* was concentrated by nanofiltration following ultrafiltration, and then freeze-dried. The oil adsorption capacity of the nanofiltration(NF) powder(97.33g/100g) was similar to that of *summul* powder(94.17g/100g), but was lower than that of ISP(isolated soy protein). However, the water holding capacity of NF powder could not be determined because the NF powder completely dissolved in water. The protein solubilities of *summul* powder and ISP in distilled H₂O, 0.1M and 0.5M NaCl were lowest at pH 4.0 and increased at more acidic or alkaline conditions. However, the protein solubility of NF powder was at its minimum at pH 6.0 and increased at more acidic or alkaline conditions. Emulsifying activity indexes of NF powder in 4% and 6% solution were minimal at pH 4.0 and 6.0, respectively, which were 3 to 8 times lower than that of *summul* powder. The emulsion stability of 4% *summul* solution was lowest at pH 4.0, but that of NF powder was highest at pH 6.0 and decreased at more acidic or alkaline conditions at all concentrations of solution. The total free amino acid contents of protein in *summul*, and NF powder were 99.07 and 2,110.10mg%, respectively, and NF powder exhibited especially high threonine content. Rapid viscosity analysis of dough with 1 to 5% added NF powder demonstrated that all of the peak and final viscosities decreased with increasing NF powder concentration compared to the control.

Key words : soybean curd whey, nanofiltration, solubility, emulsifying activity, free amino acid, RVA

서론

우리나라의 두부 제조 업소는 약 1,160개에 달하며 연간 두부 생산량은 2003년에 약 307,936톤 정도로 이러한 양의 두부를 제조시 폐수로 방류되는 순물의 양은 상당할 것으로 예상된다. 순물은 두부 제조시 압착

공정에서 나오는 부산물로 전체 물 첨가량의 약 50% 정도가 발생하게 되는데¹⁾ 두부 공장에서 배출되는 순물에는 콩의 불용성 섬유질과 응고된 고분자 단백질 외에 수용성 물질이 포함되어 있을 뿐만 아니라 두부 응고에 사용되고 남은 소량의 응고제가 함유되어 있어 토양과 하천의 오염원으로 작용하게 된다. 이²⁾의

† Corresponding author : Hoon-Il Oh, Department of Food Science and Technology, Sejong University, 98 Kunjodong, Kwangjingu, Seoul 143-747, Korea.

Tel : +82-2-3408-3229, Fax : +82-2-3408-3319, E-mail : ohhi@sejong.ac.kr

연구에 의하면 서울, 경기도, 강원도 일대의 두부 공장 10곳을 선정하여 조사한 결과, 규모가 작은 영세업체 3곳에서 별다른 처리 없이 두부 제조시 발생하는 순물이나 침지액을 그냥 버리고 있는 것으로 드러났으며, 이들 두부 공장에서 배출하는 두부 순물은 BOD가 13,170~22,760 ppm, COD가 17,000~37,000 ppm으로 우리나라 법적 규제치가 BOD 60~80 ppm, COD 70~90 ppm 임을 고려할 때, 환경 오염에 심각한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이렇듯 규모가 큰 공장에서는 순물을 폐수처리하여 방류하지만 일부 소규모 생산 공장에서는 처리 비용이 높아 폐수처리 없이 그대로 버려지고 있어 두부 순물이 수질 오염에 문제를 주고 있다. 그동안 식품산업의 경우 원료 특성상 폐수처리가 큰 문제가 아니었으나, 최근 환경오염에 관한 법률적 규제가 강화되면서 두부 가공공장에서 폐수처리와 이의 배출에 따른 업계의 비용 부담이 증가되고 있는 실정이다.

두부 제조시 부산물로 발생하는 다량의 두부 순물 중에는 각종 유용성 물질 및 아미노산 등 질소 화합물, 유리당, 색소 등이 다양하게 함유되어 있는데³⁾, 순물에 존재하는 총 고형분은 2.70% 정도로 그중 총 질소 화합물이 0.43%, 총 당이 1.12% 정도 함유되어 있다⁴⁾. 두부 제조 시 콩 단백질은 수화되어 3차원적 망상 구조를 형성하는데 대부분의 단백질은 두부로 이동되지만 저분자 단백질과 펩타이드, 아미노산은 두부 순물에 남기 때문에 순물의 단백질은 원료 콩 단백질보다 높은 용해도를 나타낸다.

최근 막분리 기술을 이용하여 식품 산업에서 나오는 용수로부터 부가가치가 높은 성분들을 회수하려는 노력이 많이 진행되고 있으며, 이러한 막분리 기술은 음용수 제조 등의 용수처리, 염료 및 염색 폐수 등의 폐수처리뿐만 아니라 식품 산업에서 우수성을 인정받아 산업화 응용에 적용되고 있다⁵⁾. 다양한 막분리 기술 중 특히 한외여과법(ultrafiltration)과 역삼투법은 상의 변화없이 용액 중의 물질을 분리, 농축시킬 수 있는 기술의 일종으로 기존의 방법에 비하여 공정이 간편하고, 열에 민감한 제품의 처리시 우수한 효과가 있어 다양한 분야에서 각광받고 있다. 그러나 두부 순물의 경우 기능성 성분들의 분자량이 1,000 dalton 이하여서 한외여과법으로는 회수가 불가능하며, 역삼투법으로는 염이나 단당류 등은 회수할 수 있는 반면 일정한 유속을 유지하기 위해 경제적인 손실이 따르는 단점이 있다⁶⁾.

이러한 한외여과법과 역삼투법의 단점을 보완하기 위해 새롭게 등장한 나노여과법(nanofiltration, NF)은

분리 특성상 한외여과막과 역삼투막의 중간 정도의 특성을 지닌 여과 과정으로 분자량이 적은 기능성 성분을 효율적으로 회수하는데 적합하며 역삼투막에 비해 에너지 소비를 약 21% 정도 감소시킨다⁷⁾. 따라서 본 연구에서는 한외여과 및 역삼투법의 단점을 보완하기 위해 한외여과 후 나노여과를 실시하여 높은 부가가치를 가진 두부 순물을 분리, 농축하고 이들의 활용 측면까지 고려한다면 신소재 식품의 개발 측면에서도 큰 의미를 가지게 될 것으로 기대하여 나노여과 순물 농축액의 기능적 특성 및 밀가루 반죽의 리올로지 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 분리 대두 단백질(isolated soy protein, ISP)은 미국 Protein Technologies International의 PPTM 500E이고, 순물은 (주) 두술(충남, 예산)에서 미국산 수입콩으로 두부를 제조할 때 두부 압착 후 발생하는 순물을 사용하였으며, 두부 응고제로 CaSO_4 와 CaCl_2 의 복합 응고제를 사용하였다. 순물 분말은 두부 제조 직후 얻은 순물을 동결 건조하여 제조하였으며 NF 분리 농축 분말을 제조하기 위하여 막분리 농축기(Bedford, Millipore Corp., USA)를 사용하였다. 막분리는 순물을 마이크로 여과(microfiltration, MF)시키고 MF 여과액을 한외여과(ultrafiltration, UF)를 거쳐 분리한 후, 나노여과(nanofiltration, NF)를 실시하여 NF 분리액을 얻고 이를 동결건조하였다. 막 분리에 이용된 막의 재료는 Table 1과 같았다.

2. 일반 성분 분석

일반 성분 분석은 AOAC 방법⁸⁾에 따라, 수분은 105 °C 상압 가열 건조법, 조단백질은 micro-Kjeldahl 법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 550 °C에서 직접 회화법으로 분석하였다. 탄수화물 함량은 시료에서 수분, 조지방, 조단백질 및 회분의 함량을 빼서 계산하였다. 비단백태 질소(non-protein nitrogen, NPN)의 함량은 Bertola 등⁹⁾의 방법에 따라 trichloroacetic acid로 단백질을 침전시킨 후, 여과하여 여과지에 남은 침전물을 건조시켜 micro-Kjeldahl 법으로 질소량을 측정하여 순단백질 함량을 계산한 뒤 조단백질 함량에서 순단백질 함량을 빼서 계산하였다.

3. 유지 및 수분 흡착력

유지 및 수분 흡착력은 Lin 등¹⁰⁾의 방법을 변형하여

Table 1. Properties of membranes used in microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration

Membrane	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration
Model	Econo-Klean	Biomax-10	Nanomax-50
M.W. cut-off	1~40 microns	10K dalton	Salt rejection 65%
Material	Cellulose	Polyethersulfone	Polyamide thin film
Module size (cm)	Depth type (6.1×24.8)	Cassette type (5.6×21.0)	Spiral type(4.6×30.5)
Effective area (m ²)	-	0.1	0.4
Temp. range (°C)	121	4~50	4~50
pH range (25°C)	1~14	1~14	4~10

시료 1g을 원심분리관에 넣은 후 유지 흡착력의 경우는 콩기름(제일제당)을 사용하였고, 수분 흡착력의 경우는 증류수 20 ml를 가하여 실온에서 1시간 동안 vortex mixer로 15분마다 10초 동안 교반하였다. 이를 원심분리(1,600×g, 25 min)하여 상정액을 제거한 후 무게를 측정하여 건조 시료 1g에 대한 유지 및 수분 흡수량으로 나타내었다.

4. 단백질 용해도

단백질 용해도는 Lowhan 등¹¹⁾과 Franzen과 Kin-sella¹²⁾의 방법을 변형하여 pH 및 NaCl 농도 변화에 따른 NF 분리 농축 분말의 단백질 용해도를 측정하였다. 시료 0.1g에 증류수, 0.1M 또는 0.5M NaCl 수용액 10ml를 가하여 5분간 자력 교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 분산시키고, 4N NaOH나 4N HCl을 이용하여 pH 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 및 12.0으로 pH를 조절한 후 25 °C 진탕조에서 3시간 진탕시켜 1,700×g에서 15분간 원심분리하였다. 이들 상정액에서 0.1 ml를 취하여 3 ml의 Bradford reagent(Sigma, USA)와 상온에서 20분간 반응시킨 후 595 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 용해도는 pH 12.0에서의 흡광도를 100%로 하여 계산하였다.

5. 유화력 및 유화 안정성

NF 분리 농축 분말의 유화력 및 유화 안정성 측정은 Casella와 Whitaker¹³⁾의 방법에 따라 4% 및 6% 시료 용액의 pH를 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 및 10.0으로 조절하여 6 ml씩 취하고 여기에 콩기름(제일제당) 4 ml를 첨가하여 Waring blender로 2분간 유화시켰다. 생성된 유화 용액 0.1 ml를 0.1% sodium dodecyl sulfate(SDS) 용액으로 250배 희석한 후 500 nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도로부터 Emulsifying Activity Index(EAI)를 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$EAI = 2T / \theta \cdot C$$

T: 탁도=2.3×A/I (A=500 nm에서의 흡광도, I=빛의 통과 길이=0.01 m)

θ: 기름상의 부피 분율=0.4

C: NF 분리 농축 분말의 농도=4%(6%)

유화 안정성은 유화력 측정과 같은 방법으로 유화액을 만들어 80°C 수조에서 30분간 방치한 후 유화액 0.1 ml를 0.1% SDS 용액으로 250배 희석한 후, 500 nm에서 흡광도를 측정하여¹¹⁾ 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Emulsion stability}(\%) = (EAI_{\max} - EAI_{80^\circ\text{C}} / EAI_{\max}) \times 100$$

EAI_{max}: 초기 유화력,

EAI_{80°C}: 80°C, 30분후의 유화력

6. 유리 아미노산 분석

유리 아미노산 분석은 Herbert 등¹⁴⁾의 방법을 변형하여 시료 0.5g에 증류수 5 ml를 첨가하여 30분간 sonication시켜 아미노산을 추출하였다. 이 추출액을 0.45 μm syringe filter와 Sep-pak C₁₈(1.8×30mm, Waters Co., Milford, MA, USA) 카트리지를 통과시킨 후, 이 여액과 ortho-phthalaldehyde reagent를 같은 양으로 혼합하여 유도체화시켜 HPLC로 Table 2와 같은 조건으로 유리 아미노산을 분석하였다.

7. RVA에 의한 호화 패턴 조사

밀가루와 밀가루에 순물 분말, NF 분리 농축 분말을 혼합한 복합분의 호화 패턴을 신속 점도계(RVA, Rapid Visco Analyser-4D, Newport Co., Australia)를 사용하여 ICC 표준 방법¹⁵⁾에 따라 측정하였다. 밀가루 3g(건량 기준)과 증류수 25 ml를 RVA 용기에 넣고 50°C에서 1분간 유지 후 12°C/min의 가열 속도로 95°C까지 가열하고, 95°C에서 2.5분간 유지한 다음 12°C/min

Table 2. Operating conditions for analysis of free amino acid contents by high performance liquid chromatography

Instrument	Waters Associates HPLC			
Column	Pico-tag column (3.9×150 mm)			
Eluent A	0.04 M NaH ₂ PO ₄ (pH 7.8)			
Eluent B	Acetonitrile : Methanol : Water (45 : 45 : 10 v/v/v)			
Detection	Waters 486 absorbance detector (338 nm)			
Injection volume	20 μ l			
Gradient	Time (min)	Flow (ml/min)	%A	%B
	initial	1.0	100	0
	1.9	1.0	100	0
	18.1	1.0	43	57
	18.6	1.0	0	100
	22.3	1.0	0	100

의 냉각 속도로 50°C까지 냉각시켜 50°C에서 2분간 유지하였다. RVA viscogram으로부터 최고 점도, 최저 점도, 최종 점도, setback 및 peak time(min), pasting temperature를 구하였으며, 점도 단위는 rapid visco unit(RVU)로 표시하였다.

결과 및 고찰

1. 일반 성분

두부 제조 직후 얻은 순물을 동결 건조하여 제조된 순물 분말과 순물의 NF 분리 농축 분말의 일반 성분을 분석한 결과는 Table 3과 같았다. 순물 분말과 순물의 NF 분리 농축 분말의 수분 함량에 있어서는 큰 차이가 없었고, 두부 제조 시 사용되는 CaSO₄와 CaCl₂ 때문에 칼슘의 양이 상대적으로 많은 순물 분말의 회분 함량이 NF 분리 농축 분말에 비해 27.6% 정도 높게 나타났다. 이는 칼슘과 같이 분자량이 작을지라도 전하를 띄는 회분 성분들은 단백질과 같은 물질과 결합하여 막을 통과하지 못하는 것으로 사료된다. NF 분리 농축 분말의 조지방 함량은 0.62% 정도로 순물 분말에 비해 약 4배 정도 낮게 나타났으며, NF 분리 농축 분말의 조단백질 함량도 UF막에 상당량의 조단백질이 통과되지 못하여 순물 분말에 비해 약 3배 정도 함량이 감소하였으나 비단백태 질소화합물(NPN)의 함량에는 큰

차이를 나타내지 않았다. NF 분리 농축 분말의 탄수화물 함량은 71.25% 정도로 순물 분말에 비해 약 1.4배 함량이 증가하였는데 이것은 단당류, 이·삼·사당류들이 UF막을 통과하였으나 UF막을 통과하지 못했기 때문이라고 사료된다.

2. 유지 및 수분 흡착력

유지 및 수분 흡착력을 측정한 결과는 Table 4와 같았다. 유지 흡착력은 향미를 보존해 주고 입 속에서 감촉을 좋게 해주는 기능 중 하나로 ISP의 유지 흡착력은 건조 시료 1g당 1.25 g이었다. 이것은 배와 이¹⁶⁾가 대두박을 pH 3에서 추출하여 분리한 ISP의 유지 흡착력이 1.22 g/g이었다고 보고하여 본 실험의 결과와 일치하였다. 반면 순물 분말과 NF 분리 농축 분말의 경우 유지 흡착력은 비슷하였으며 ISP보다는 다소 감소하였다.

Table 3. Proximate composition of *sunmul* powder before and after concentration by nanofiltration (%)

	SP ¹⁾	NF ²⁾
Moisture	7.87±1.08*	5.63±0.11
Ash	24.18±1.16	17.50±0.37
Crude fat	2.60±0.11	0.62±0.11
Crude protein (NPN ³⁾)	15.53±0.71 (8.02±0.75)	5.23±0.08 (5.08±0.01)
Carbohydrate	50.24±1.46	71.25±0.37

¹⁾ SP : *sunmul* powder.

²⁾ NF : *sunmul* concentrate powder by nanofiltration.

³⁾ NPN : non-protein nitrogen.

* mean value of triplicates.

Table 4. Oil adsorption and water holding capacities of *sunmul* and NF concentrate powder (g/g sample)

Sample	Oil adsorption	Water holding capacity
ISP ¹⁾	1.25±2.08	5.23±0.38
SP ²⁾	0.97±2.42	0.77±1.14
NF ³⁾	0.94±6.76	0

¹⁾ ISP : isolated soy protein.

²⁾ SP : *sunmul* powder.

³⁾ NF : *sunmul* concentrate powder by nanofiltration.

단백질의 수분 흡착력은 단백질 제품이 물과의 친수 반응 능력을 나타내는 것으로 소스나 gravies 같은 제품의 원료 배합비를 결정하는데 매우 중요하다. NF 분리 농축 분말의 경우 수분 흡착력이 나타나지 않았는데 이는 NF 분리 농축 분말이 저분자량의 탄수화물을 다량 함유하고 분자량이 작고 친수성기가 많은 펩티드를 함유하고 있어 이들이 물에 완전히 용해하여 원심분리하였을 때 침전이 거의 생기지 않았기 때문이다. 이에 비해 ISP의 수분 흡착력이 큰 것은 상업용 분리 대두 단백질을 제조하는 과정 중 산 침전을 사용하는 것이 단백질의 변성을 일으켜 수화 능력을 증가시키는데 크게 기여한 것으로 보인다. Arrese 등¹⁷⁾은 ISP에서 단백질의 변성도가 클수록 수분 흡수력이 증가한다고 보고하였는데, 이것은 polypeptide chain이 unfolding되어 흡수된 물을 trapping 할 수 있는 matrix를 형성하기 때문이라고 보고하였다.

3. 단백질 용해도

순물 분말 및 NF 분리 농축 분말의 pH와 NaCl 농도에 따른 단백질 용해도를 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. 순물 분말과 ISP의 경우 증류수에 용해시 대두 단백질의 등전점인 pH 4.0에서 단백질 용해도가 각각 70.85%와 0.33%로 감소한 반면, NF 분리 농축 분말의 경우 pH 6.0에서 51.32%로 가장 낮은 단백질 용해도를 나타내었다. 단백질은 pH에 의해 크게 영향을 받는데 등전점에서는 순전하(net charge)가 '0'이 되므로 분자간에 반발력이 최소화되며 분자간 S-S 결합이나 소수 결합이 연계되어 침전이 일어나기 때문에 pH 4.0에서 가장 낮은 용해도를 나타내고, 등전점에서 멀어질수록 순전하가 증가하여 단백질 분자간에 반발력이 증가하여 용해도가 증가하게 된다¹⁵⁾. 따라서 NF 분리 농축 분말의 단백질 용해도 결과로 판단할 때 등전점은 pH 4.0~6.0으로 보인다. 김 등¹⁸⁾은 pH 2.0에서의 용해도가 pH 4.0에서 보다 높은 이유를 단백질의 재용해 때문이며, 단백질의 용해도는 pH 및 분자내의 전하 외에도 분자의 크기 및 배치 등의 영향을 받는 것으로 생각된다고 하였다.

NaCl 농도에 따른 단백질 용해도를 조사한 결과 순물 분말의 경우 0.1M NaCl 용액에 용해시, pH 4.0 이하의 산성 조건을 제외한 전 pH 구간에서 증류수 처리구보다 평균 14.62% 증가하였으나, NF 분리 농축 분말은 pH 6.0을 제외한 pH 구간에서 증류수 처리구보다 용해도가 감소하여 pH 4.0에서 18.62%로 가장 감소하였다. Kakalis와 Regenstein¹⁹⁾은 달걀 흰자 단백질에 소량의 염을 첨가하면 단백질의 용해도가 증가한다고 보

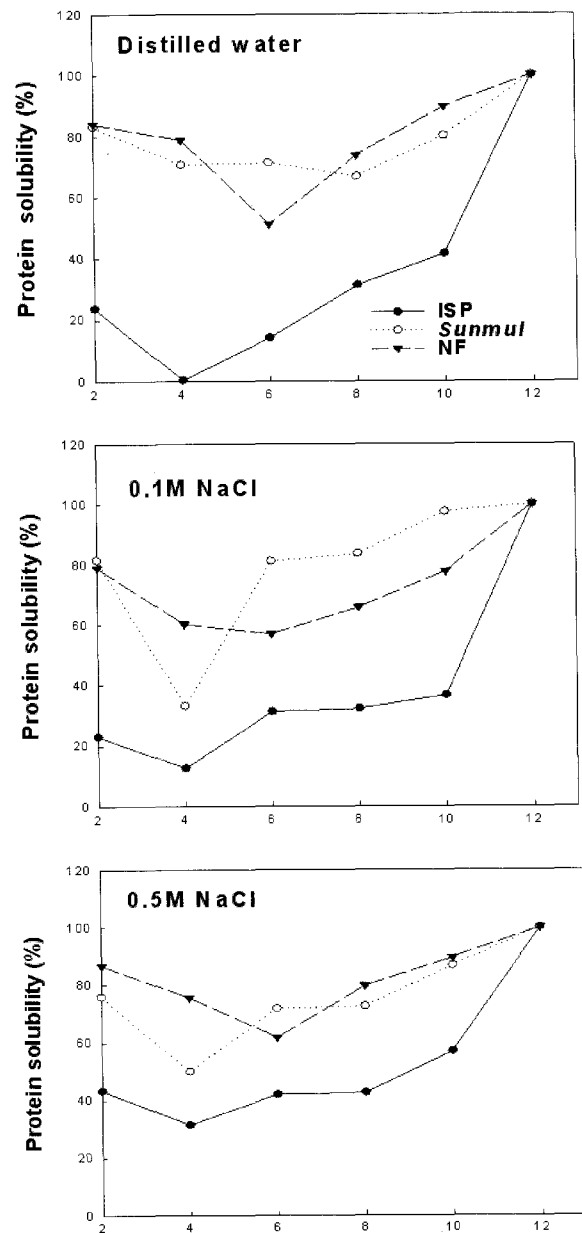


Fig. 1. Effects of pH and NaCl concentrations on the solubility index of ISP, sunmul and NF retentate powders.

고하였는데, 이것은 염 농도가 낮을 때 염과 단백질 사이의 인력으로 정전기적인 단백질-단백질간의 상호작용(결합력)이 억제되어 용해도가 증가하는 염용(salting in)을 보이기 때문이라고 보고하였다.

0.5M NaCl을 첨가하면 순물 분말의 경우 pH 6.0 이상의 알칼리 영역에서는 용해도가 증류수 처리구보다 평균 6.36% 증가하였다. 반면 0.1M NaCl 첨가구와 비교시 순물 분말의 경우 pH 4.0을 제외한 전 pH 구간에서 평균 9.24% 감소하여 pH 8.0에서 11.1%로 가장 감

소하였다. 이와 대조적으로 ISP와 NF 분리 농축 분말은 0.5M NaCl 첨가 시 0.1M NaCl 첨가구에 비해 모든 pH 조건에서 단백질 용해도가 크게 증가하였다. 염 농도가 증가할수록 순물 분말의 단백질 용해도는 감소한 반면, NF 분리 농축 분말은 증류수 처리구와 0.5M NaCl 첨가구의 단백질 용해도가 유사하였다. 그러나 0.1M NaCl 첨가시 평균 67%로 가장 낮은 용해도를 나타내었으나 전 pH 구간에서 가장 완만한 형태의 용해도 곡선을 나타내었다. 전반적인 용해도 곡선을 비교시 순물 분말과 NF 분리 농축 분말이 전반적으로 모든 pH 구간에서 ISP보다 높은 용해도를 나타내었는데 이는 역삼투압법으로 분리 농축한 두부 순물 단백질과 ISP의 용해도를 비교한 김 등⁶⁾의 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 또한 염을 첨가할 경우, 염과 단백질이 결합하여 불용성의 복합체를 형성하거나, 염의 이온이 수화되려는 경향이 강해 단백질과 서로 경쟁하게 되므로 용해도가 감소된 것으로 생각된다. 그러나 NF 분리 농축 분말의 경우, 나노여과를 통해 저분자의 친수성 펩타이드로 구성되어 순물 분말의 단백질 용해도 결과와는 상이하게 나타난 것으로 사료된다.

4. 유화력 및 유화 안정성

순물 분말과 NF 분리 농축 분말을 각각 4%, 6% 용액으로 만든 후, pH에 따른 단백질의 유화력 및 유화 안정성을 측정한 결과는 Fig. 2, 3과 같았다. 4% 및 6% 순물 분말 용액의 유화력은 pH에 따른 변화없이 pH 2~10 사이에서 EAI 값이 각각 150, 110으로 거의 일정하였으며 4% 및 6% NF 분리 농축 분말 용액의 EAI 값은 19~50으로 순물분말보다 3~8배 정도 낮았다. 이는 NF 분리 농축 분말의 단백질 함량이 순물 분말보다 3배 정도 낮았고, 분자량이 작은 단백질을 함유하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 한편 ISP는 등전점 부근인 pH 4.0에서 유화력이 급격히 감소하였으며, pH 8.0~10.0 정도의 알칼리 조건에서 유화력이 급격히 증가하여 pH 10.0에서는 4% 용액의 경우, EAI가 510 정도로 상당히 높은 수치를 나타내었다. 한편 ISP 6% 용액의 경우, 4% 용액보다 EAI가 34%가 감소하였는데, 이것은 윤 등²⁰⁾이 4%의 유청 단백질(WPC; whey protein concentrate)용액에 비하여 6%의 용액에서 EAI가 약 27%가 감소하였으며, 이들은 유화력이 단백질에 의하여 형성되는 수분층/기름층의 계면 면적에 상관관계가 있다고 보고하였다. 오²¹⁾는 두부 순물에서 단백질을 등전점인 pH 4.1에서 추출하여 유화력을 측정한 결과 등전점인 pH 4.1에서 최소치를 보였고 등전점에서 멀어질수록 유화력이 증가하는 경향을 보였다고 보고

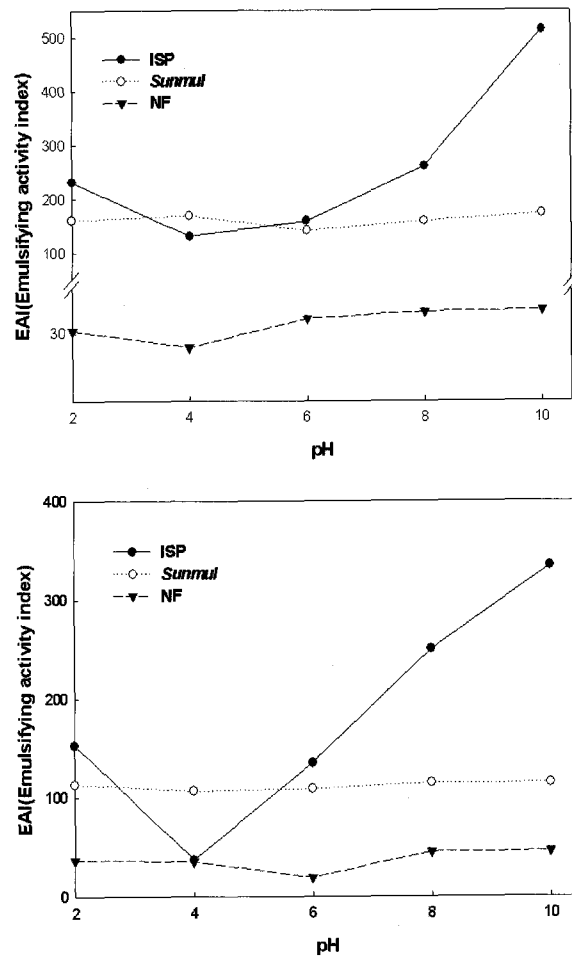


Fig. 2. Effects of pH on the emulsifying activity index of ISP, *sunmul* and NF retentate powders. Upper: 4% concentration, lower: 6% concentration.

하였다. 그러나 본 실험에서는 동결 건조시킨 순물 및 NF 분리 농축 분말을 사용하기 때문에 등전점이 다른 여러 가지 단백질이 포함되어 있어 pH 4.0에서도 다른 pH 영역의 유화력과 큰 차이를 보이지 않는 것으로 사료된다. 김과 이²²⁾는 pH 변화에 따른 루우핀콩 단백질의 유화력이 pH 4.0에서도 다른 pH 영역의 유화력과 큰 차이를 보이지 않는다고 보고하여 본 실험 결과와 유사하였다.

4% 순물 분말 용액의 유화 안정성은 4% ISP 용액과 같이 pH 4.0에서 가장 낮았고, 전반적으로 ISP와 유사한 경향을 보였다. 그러나 4% 및 6% NF 분리 농축 분말 용액의 유화 안정성은 각각 pH 8.0, pH 6.0에서 최대값을 보였으며, pH가 이보다 산성이나 알칼리 쪽으로 향할수록 유화 안정성이 감소하였다. pH 변화에 따른 6% ISP 용액의 유화 안정성은 pH 10을 제외한 나머지 구간에서 4% 용액에서와 비슷한 경향을 나타내

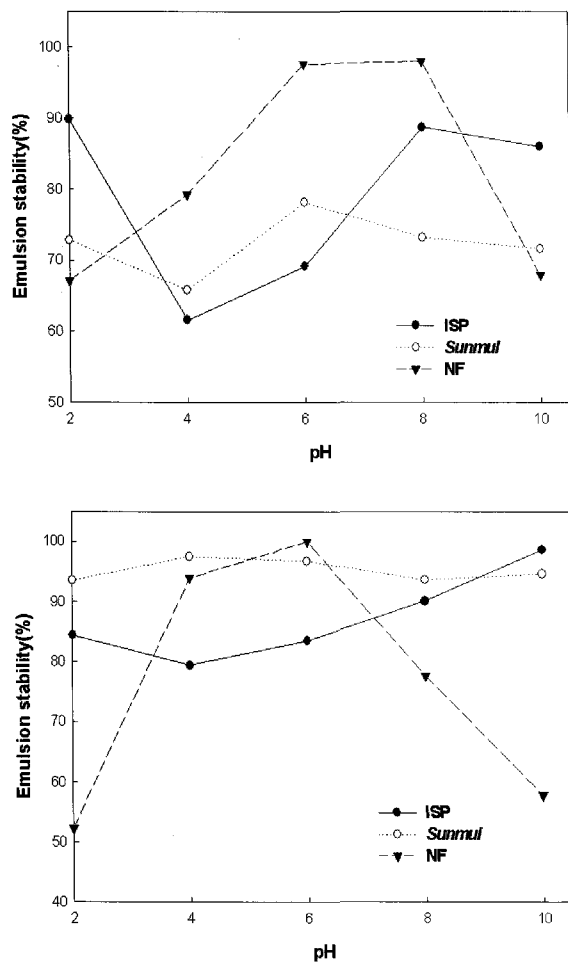


Fig. 3. Effects of pH on the emulsifying stability of ISP, *sunmul* and NF retentate powders. Upper: 4% concentration, lower: 6% concentration.

었으나 4% 용액에서 보다 훨씬 안정하였다. 이와 대조적으로 6% 순물 분말 용액의 유화 안정성은 4% 용액과는 달리 pH 4.0 부근에서 최대값을 나타내었으나 pH에 따른 변화는 거의 나타나지 않았으며, NF 분리 농축 분말 용액의 유화 안정성은 53~98%로 유화력 자체가 매우 낮았기 때문에 상대적으로 매우 높게 측정되었다.

5. 유리아미노산의 함량 및 조성

순물 분말과 NF 분리 농축 분말의 유리 아미노산 조성을 HPLC로 분석한 결과는 Table 5와 같았다.

순물의 경우, 총 유리아미노산 함량은 99.07 mg%로 그 중 glutamic acid가 27.33 mg%로 전체 아미노산 중 약 27.5%로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음이 histidine, arginine 순으로 높은 함량을 나타내었다. 이³⁾에 의하면 염화칼슘, 염화마그네슘, 황산칼슘을 응고제로

Table 5. The composition of free amino acids in *sunmul* powder before and after concentration by nanofiltration (mg%)

Amino acid	<i>Sunmul</i> powder	NF
Aspartic acid	5.34±1.08	61.08± 3.58
Glutamic acid	27.33±0.64	54.37± 1.07
Serine	6.96±0.08	7.04± 1.00
Histidine	14.13±0.13	27.03± 4.23
Threonine	2.88±0.77	854.81±19.42
Alanine	6.74±0.33	20.14± 1.45
Arginine	12.59±0.01	486.25±15.27
Tyrosine	3.28±0.24	372.84±28.87
Glycine	2.21±0.01	104.97± 3.48
Cysteine	0.64±0.02	-
Valine	3.41±0.23	7.94± 0.42
Methionine	1.97±0.08	29.15± 3.45
Phenylalanine	0.81±0.90	27.36± 6.30
Isoleucine	0.84±1.09	14.51± 3.32
Leucine	1.08±1.06	1.91± 0.41
Lysine	8.86±1.53	40.70± 6.80
Total	99.07	2,110.10

사용한 두부 순물의 경우 glutamic acid 함량이 가장 많았고, 다음으로 aspartic acid가 많았다고 보고하였는데 본 실험에서는 응고제로 황산칼슘과 염화칼슘의 복합 응고제를 사용하여 glutamic acid 함량이 가장 높아 유사한 결과를 나타내었다. 김과 김²³⁾도 역삼투법으로 농축시킨 두부 순물에 함유된 단백질의 아미노산 조성을 조사한 결과 콩 단백질과 유사하게 glutamic acid가 6.99%, aspartic acid가 4.39%로 높은 비율을 나타내었으며, cysteine이 0.61%로 가장 낮은 함량을 나타내어 본 실험과 유사한 결과를 보였다. NF 분리 농축 분말의 총 유리아미노산 함량은 2,110.10 mg%로 그 중 threonine이 854.87 mg%로 전체 아미노산 조성 중 약 40%를 차지하며 가장 많이 함유되었고, 그 다음이 arginine > tyrosine > glycine 순으로 높은 함량을 보였다. NF 분리 농축 분말의 아미노산 조성은 serine, cysteine 및 leucine을 제외한 대부분의 아미노산이 순물 분말에 비해 높은 함량을 보였으며 총 유리아미노산 함량도 순물 분말보다 약 21배 정도 높았다. 유리아미노산의 함량은 맛과 깊은 관계가 있으므로, 순물 분말과 NF

분리 농축 분말을 물에 녹여 맛을 본 결과, 순물 분말의 경우 딸기잼 향과 유사한 풍미를 가진 반면 NF 분리 농축 분말의 경우에는 약한 짠맛과 단맛을 나타내었다.

6. RVA에 의한 호화 패턴 조사

RVA는 밀가루나 전분의 호화 특성을 측정하기 위

하여 amylograph를 대신하여 사용되고 있으며 적은 양의 시료를 사용할 수 있고 기계 작동 시간이 빠르다는 이점을 가지고 있다. ISP, 순물 분말 및 NF 분리 농축 분말을 밀가루 량의 1, 3 및 5% 씩 첨가하여 호화 패턴의 변화를 RVA로 측정한 결과는 Fig. 4 및 Table 6과 같았다. ISP를 첨가한 경우, 그 첨가량이 증가할수록 최고 점도와 최종 점도가 모두 감소하였고, 순물 분말을

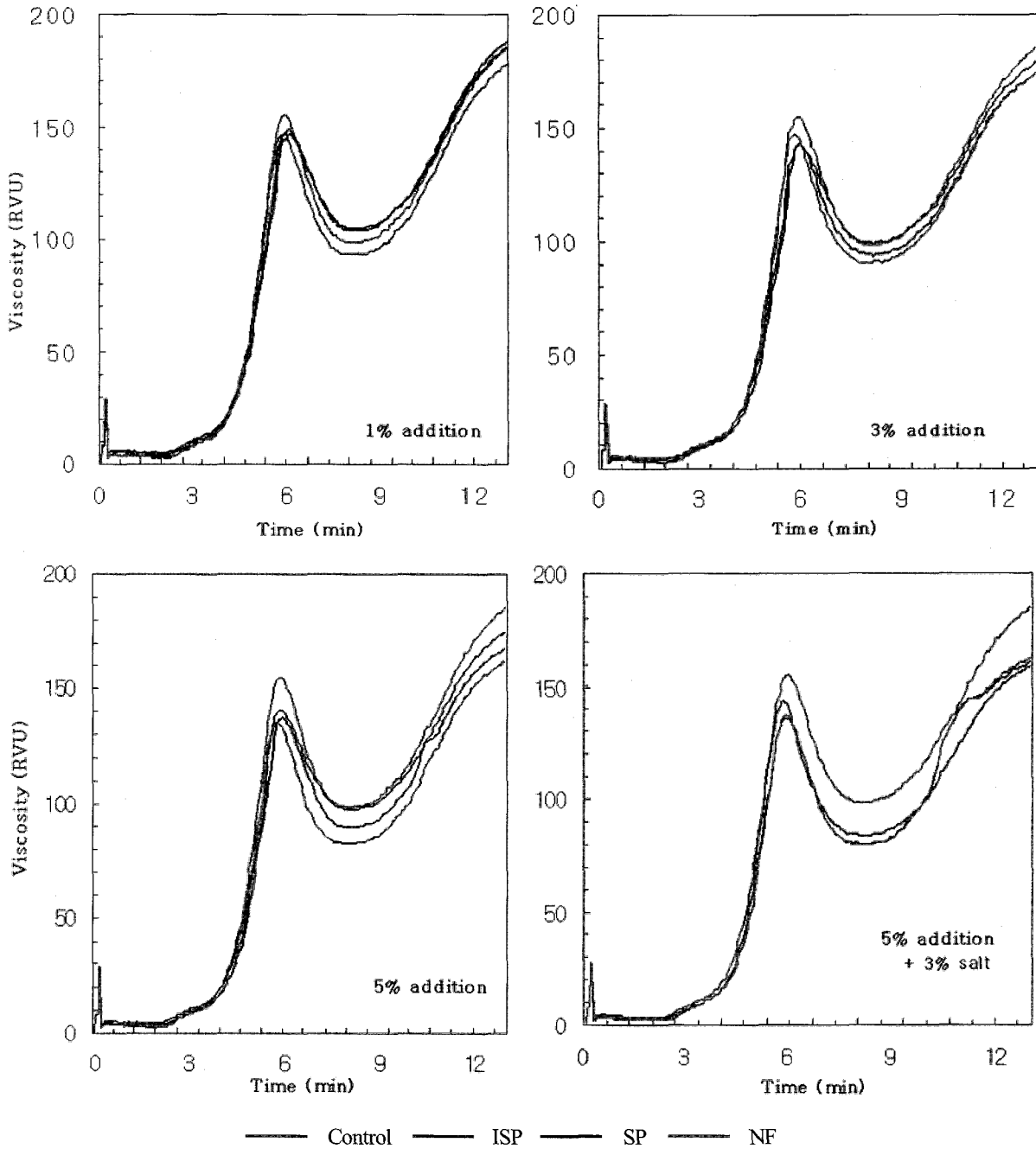


Fig. 4. Viscograms of wheat flour added with various concentrations of ISP, sunmul and NF powders by RVA.

Table 6. Effects of addition of ISP, *summul* and NF powder on RVA viscogram properties

Added amount		Peak(RVU)	Trough(RVU)	Final viscosity(RVU)	Peak time(min)
Control (0%)		154.813±0.14	98.50±0.97	185.557±1.18	5.91±0.00
1 %	ISP	149.110±0.13	104.66±1.01	186.973±1.29	6.00±0.00
	SP	142.557±0.59	92.25±1.82	172.223±1.58	5.91±0.04
	NF	146.697±2.38	95.72±2.77	178.463±0.48	5.82±0.02
3 %	ISP	143.223±0.94	99.14±0.88	179.473±1.15	5.95±0.04
	SP	142.577±0.59	92.25±1.83	172.530±1.28	5.91±0.04
	NF	147.167±0.44	90.17±0.17	174.057±0.58	5.80±0.00
5 %	ISP	141.197±1.04	98.08±1.88	175.473±1.54	5.93±0.00
	SP	136.693±1.47	89.31±1.82	166.083±2.33	5.91±0.04
	NF	135.720±1.10	82.00±0.96	162.027±2.13	5.75±0.04
5 % + 3 % salt	ISP	143.277±0.25	83.19±0.17	158.473±1.04	5.78±0.04
	SP	133.083±2.32	76.70±4.33	156.943±3.73	5.82±0.04
	NF	135.917±1.92	79.17±0.58	161.747±1.26	5.85±0.04

첨가한 경우 3% 첨가할 때까지 변화를 보이지 않다가 5% 첨가시 최고 점도와 최종 점도가 감소하는 경향을 나타내었다. NF 분리 농축 분말을 첨가한 경우도 순물 분말과 유사하게 3% 첨가할 때까지는 최고 점도의 변화를 나타내지 않다가 5% 첨가시 감소하는 경향을 보였으며 최종 점도에 있어서는 ISP와 마찬가지로 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 또한 ISP, 순물 분말 및 NF 분리 농축 분말 모두 소금의 첨가가 점도의 상승 효과를 나타내지 않았으며 호화 개시 시간은 5.75~6.00분 사이로 비슷한 시간대에 호화가 일어났다.

김²⁴⁾은 발아 콩가루를 4, 6, 8, 10 및 12%씩 밀가루에 첨가하여 RVA로 호화 패턴을 비교하였는데, 발아 콩가루의 함량이 많아질수록 최고 점도, 최저 점도, 최종 점도, setback 및 peak time이 낮아져 이를 개선하기 위해 3%의 소금을 첨가하여 호화 패턴을 측정 한 결과 전체적인 모든 점도에 대해 5% 정도의 상승 효과가 나타났다 보고하였으며 정과 김²⁵⁾도 소금이 밀가루 반죽의 리올로지 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 밀가루 량의 1.7%에 해당하는 소금을 반죽에 첨가한 후, farinograph와 extensograph 및 amylograph의 최고 점도를 비교하였는데 그 결과 역시 소금의 첨가가 gluten 형성을 촉진시킴으로써 점도의 상승 효과를 나타내었다고 보고하였다. 또한 김 등²⁶⁾은 밀가루에 1.7% 소금을 첨가하여 아밀로그래프를 측정 한 결과 호화 개시 온도는 약간 감소하였으나 점도는 증가하였다고 보고하였으며, Dick 등²⁷⁾도 밀가루에 소금을 0.5~3.0% 첨가

했을 때 호화 온도는 1%까지는 농도가 증가할수록 증가하였고 2%에서는 감소하였으나 최고 점도는 농도 증가에 따라 계속적으로 증가하였다고 보고하였다. 하지만 본 실험의 경우 5% NF 분리 농축 분말의 첨가로 인한 점도 감소를 개선하기 위해 3%의 소금을 첨가하여도 점도의 회복이 이루어지지 않았는데 이는 NF 분리 농축 분말에 다량 존재하는 무기염류들이 소금의 반죽 촉진 작용을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

요 약

두부 순물 분말 및 NF 분리 농축 분말의 일반성분과 이들 분말을 식품에 첨가할 경우 반드시 고려해야 할 유지 및 수분 흡착력, 용해도, 유화력과 밀가루 반죽에 첨가시 리올로지 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 일반 성분의 경우, 순물 분말과 순물의 NF 분리 농축 분말의 수분 함량은 큰 차이가 없었고, NF 분리 농축 분말의 회분 함량은 17.5%로 순물 분말에 비해 27.6% 정도 낮았다. 순물 분말과 NF 분리 농축 분말은 각각 0.97, 0.94 g/g의 유지 흡착력을 가지고 있어 ISP의 유지 흡착력에 비해 낮았으며, NF 분리 농축 분말의 경우 수분 흡수력은 나타나지 않았다. 증류수, 0.1M 및 0.5M NaCl 처리구에서 NF 농축 분말은 순물 분말과는 달리 pH 6.0 부근에서 각각 가장 낮은 단백질 용해도를 나타내었다. 4% 및 6% NF 분리 농축 분말 용액의 유화력은 각각 pH 4.0 및 6.0에서 최저값을

나타내었으며 EAI 값은 19~50으로 순물 분말보다 3~8배 정도 낮았다. 유리아미노산 함량에 있어서 NF 분리 농축 분말의 경우 threonine이 854.87 mgg%로 가장 많이 함유되었으며 그 다음이 arginine > tyrosine > glycine 순으로 높게 나타났다. NF 분리 농축 분말의 총 유리아미노산 함량은 2,110.1 mgg%로 순물 분말보다 약 21배 정도 높았다. 또한 밀가루에 NF 분리 농축 분말을 첨가한 경우 그 첨가량이 증가할수록 최고 점도와 최종 점도 모두 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 농림기술개발사업 (ARPC, 102001-02-5B010)의 연구비 지원으로 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Kim, HY, Eom, KY, Kim, JS and Kim, WJ. Drying of isoflavone and oligosaccharides retentates separated by membrane filtration from tofu sunmul. *Food Engineering Progress* 9: 81-87. 2005
- Lee, YK. Studies on physicochemical properties and functional components of soybean soaking water and soybean-curd whey. MS thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea. 1997
- Lee, SM. Texture characteristics of soybean-curds prepared with different coagulants and compositions of soybean-curd whey. MS thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea. 1996
- Seo, SH and Hwang, IK. Ultrafiltration of soybean curd whey for the separation of functional components. *Korean J. Soc. Food Sci.* 13: 507-513. 1997
- Kim, HY. Separation of isoflavone and oligosaccharides from tofu sunmul by ultra and nanofiltration. MS Thesis, Sejong Univ., Seoul, Korea. 2002
- Kim, DM, Baek, HH, Jin, JS, Lee, SE and Kim, KH. Physico-chemical properties of soybean curd whey concentrated by reverse osmosis. *Korean J. Food Sci. Technol.* 24: 311-314. 1992
- Climb, L. Using nanofiltration in beverage production. *Beverage Industry.* pp. 3. 1991
- A.O.A.C. Official Methods of Analysis, 15th. ed., pp. 791 The Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. 1990
- Bertola, NC, Califano AN, Bevilacqua, AE and Zaritzky, NE. Textural changes and proteolysis of low-moisture Mozzarella cheese frozen under various conditions. *Lebensm. Wiss. U. Technol.* 29: 470-474. 1996
- Lin, M, Jin, Y and Humbere, ES. Certain functional properties of sun flower meal products. *J. Food Sci.* 39: 368-371. 1974
- Lowhan, JT, Rooney, LW, Cater, CM and Mattil, KF. Evaluation of a protein concentrate produced from glandless cottonseed flour by a wet-extraction process. *J. Food Sci.* 37: 778-782. 1972
- Franzen, KL and Kinsella, JE. Functional properties of succinylated and acetylated soy protein. *J. Agric. Food Chem.* 24: 788-795. 1976
- Casella, MLA and Whitaker, JR. Enzymatically and chemically modified zein for improvement of functional properties. *J. Food Biochem.* 14: 453-475. 1990
- Herbert, P, Santos, L and Alves, A. Simultaneous quantification of primary, secondary amino acids and biogenic amines in musts and wines using OPA/3-MPA/FMOC-Cl fluorescent derivatives. *J. Food Sci.* 66: 1319-1325. 2001
- International Association for Cereal Science and Technology (ICC). Rapid pasting method using the Rapid Visco Analyser, pp. 62. ICC-Standard Draft, Vienna. 1994
- Bae, SH and Rhee, C. Influences of extraction pH on the functionality of soybean protein isolate. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30:557-561. 1998
- Arrese, EL, Sorgener, JR and Anon, MC. Electrophoretic solubility and functional properties of commercial soy protein isolates. *J. Agric. Food Sci.* 39: 1029-1032. 1991
- Kim, YS, Hwang, JK, Cho, WK, Lee, SY and Pyun, YR. Studies on the functional properties of modified soy isolate. *Korean J. Food Sci. Technol.* 17: 383-388. 1985
- Kakalis, LT and Regenstein, JM. Effects of pH and salts on the solubility of egg white protein. *J. Food Sci.* 51: 1445-1450. 1986
- Yun, SS, Lee, HG, Choi, YJ, Song, ES and Juhn, SL. Analysis of the plasma proteins from bovine and porcine blood and their emulsifying activity. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30:988-991. 1998
- Oh, JA. Functional and nutritional characteristics of

- protein recovered from soybean curd whey. MS thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea. 1998
22. Kim, YW and Lee, CH. Functional properties of lupin seed protein concentrate. *Korean J. Food Sci. Technol.* 19: 499-505. 1987
23. Kim, DM and Kim, KH. Removal of water soluble solids from soybean curd whey by reverse osmosis and chemical characteristics of the retentate. *Korea Soybean Digest*, 10:20-27
24. Kim, JS. Effects of germination and pickling in vinegar on isoflavone of soybean. Ph.D. Thesis, Sejong Univ., Seoul, Korea. 2002
25. Chung, GS and Kim, SK. Effects of salt and alkaline reagent on rheological properties of instant noodle flour differing in protein content. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 192-199. 1991
26. Kim, SK, Kim, HR and Bang, JB. Effects of alkaline reagent on the rheological properties of wheat flour and noodle property. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 58-65. 1996
27. Dick, JW, Shelke, K, Holm, Y and Loo, KS. The effect of wheat flour quality, formulation and processing on Chinese wet noodle quality. Department of Cereal Science and Food Technology, North Dakota State Univ., Fargo, USA. 1986
-
- (2006년 4월 21일 접수; 2006년 6월 14일 채택)