

各種 凝固劑를 使用한 豆腐의 浸水時間에 따른 無機成分의 變化(Ⅱ)

A Study on Soybean Curds Prepared with Various Coagulants

—Mineral Contents in Various Stages of Soaking Time—

延世大學校 家政大學 食生活科
教 授 文 秀 才
教 授 孫 敬 喜
研究助教 金 英 姬

Dept. of Foods and Nutrition,
College of Home Economics Yonsei University

Prof., Soo Jae Moon
Prof., Kyoung Hee Sohn
Research Assistant, Young Hee Kim

<目 次>

I. 서 론	III. 결과 및 고찰
II. 실험 재료 및 방법	IV. 결 론
1. 실험 재료	References
2. 실험 방법	

<Abstract>

Three kinds of soybean curd were prepared with three coagulants such as calcium chloride, magnesium chloride and glucono delta lactone. The mineral contents of the three soybean curds were analyzed before soaking and after various lengths of soaking(1/2 hour, 1 hour, 2 hours, and 2 hours(water changed after 1/2 hour)). Results therefrom were as follows:

1. Before the three soybean curds were soaked, their moisture contents were 79-83g%. The ash contents were 5.04g% in the soybean curd made with CaCl_2 , 4.42g% in the soybean curd prepared with MgCl_2 and 3.86g% in the soybean curd coagulated by glucono delta lactone. An analysis of calcium, magnesium and phosphorous contents showed that each element had a greater concentration in the soybean curds made with divalent mineral salts than in the soybean curd made with acid.

2. Changes taking place in the mineral contents of the soybean curds according to different soaking times were examined. The mineral contents tended to decrease in process

of soaking time. The soybean curds showed the highest rate of mineral dissolution after one hour of soaking, and then they tended to reabsorb minerals. When the soybean curds were soaked in freshly changed water for one hour and 30 minutes, their mineral contents indicated a greater diminishing trend but no significant difference was noticed among the different kinds of soybean curd. In case coagulant has been used excessively, it is necessary to soak the bean curds for about one hour to get the coagulant dissolved.

I. 서 론

본 연구팀에서는 제 1 보¹⁾를 통하여 5 가지 응고제를 사용하여 제조된 두부의 texture 특성을 측정하였으며 관능검사에 의하여 기호도를 점토함으로써 표준화된 recipe를 설정하여 발표하였다.

본 연구에서는 표준화된 recipe에 준하여 두부를 제조한 후 과잉의 응고제를 용출시키기 위하여 침수시킨 두부의 침수시간에 따른 각종 두부의 무기성분 함량의 변화를 분석하여 그 결과를 보고하는 바이다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

1) 대 두

두부 제조용 시료 대두는 신촌시장에서 金剛大粒種으로 일시에 구입하여 실험용으로 시중 사용하였다.

2) 응고제

두부 제조에 사용된 응고제는 다음과 같다.

Calcium chloride; Chameleon Chemical Co. Inc. 製品。

Magnesium Chloride; 中央化學株式會社 製品。

Glucono delta lactone; Merck Co. 製品。

2. 실험 방법

1) 시료 준비

표준화된 제조법¹⁾에 의하여 복수 시료를 제조하여 각각 50g 씩 100g 의 두부를 육면체 모양으로 절단하여 (약 4cm × 4cm × 2.5cm) 시료로 사용하였다

Table 1. Preparation of Samples for Analysis of Minerals

soaking hour	침수하지 않은 두부			침수한 두부		
	0hr	1/2hr	1hr	2hr		
soybean curd made with				계속침수	30분후물 같이준후 계속침수	
CaCl ₂	Aa	Ab	Ac	Ad	Ae	
MgCl ₂	Ba	Bb	Bc	Bd	Be	
GDL	Ca	Cb	Cc	Cd	Ce	

무기질 분석을 위하여 시료를 표 1과 같이 준비하였다. 준비된 시료를 500 ml의 beaker에 300 ml의 증류수를 넣고 시료를 완전히 침수시킨 후 4°C 냉장온도에 방치하면서 시간이 되면 꺼내어 물을 따른 후 mortar로 시료를 균일하게 부수어 냉장고에 넣고 분석에 사용하였다. 각 시료는 3회 반복 실험하였다.

2) 두부의 수분²⁾과 조회분³⁾ 정량

AOAC 법에 준하여 정량하였다.

3) 두부의 무기성분 정량

(1) 두부의 무기성분 정량을 위한 시료 용액 조제
Ca, Mg, 그리고 P을 분석하기 위한 시료 용액은 Wet-ashing method⁴⁾에 의하여 조제하였다. 각 시료 약 1g 을 정확히 평량하여 100ml kjeldahl flask에 넣고 conc. HNO₃ 20ml 을 가한 후, 잘섞어 서서히 온도를 올려 약하게 가열한다. (N₂O₄ 기체가 발생하므로 Hood 안에서 가열한다. 최초의 심한 반응이 끝난 다음 HNO₃ 가 거의 증발할 때 까지 계속 가열한다.) conc. HNO₃ 3ml과 H₂O₂ 2ml 을 조심성 있게 가한다. 이때도 격렬하게 반응해서 N₂O₄가 발생된다. HNO₃ 분해로는 유기물의 산화가 완만하므로 H₂O₂ 를 첨가하면서 장시간 계

속 되풀이 해야 한다. 용액이 거의 담황색이 되었으면 분해병 안에서 되도록 농축한 후 이것을 2ml의 conc. HNO₃로 쳐시고 50ml H₂O를 가하여 water bath 상에서 가용물을 완전히 녹여 여과하고 뜨거운 물로 세척하여 100ml volumetric flask에 채운다.

② Calcium 정량

Ca 함량은 AOAC 법⁵⁾에 의하여 Atomic Absorption Spectrophotometer로 측정하였다. 50ml volumetric flask에 시료용액 25ml, 0.4% Lanthanum 용액 (beaker에서 4.7g의 La₂O₃를 300ml의 dist. H₂O에 녹이고 25ml HCl을 혼합한 후 dist. H₂O 200ml을 넣고 가열하면서 시약이 녹을 때까지 저어준다. 식힌 후 1l의 volumetric flask에 여과시켜 표선까지 채운다) 5ml과 50% H₂SO₄ 1.0ml을 넣고 dist. H₂O로 표선까지 채운다. 시료용액을 잘 혼합하여 PYE UNICAM SP 192 Atomic Absorption Spectrophotometer를 사용하여 522.67nm에서 optimal density(O.D.)를 측정하였다. 한편 CaCO₃ 2.4973g을 1M HCl에 녹인 후 H₂O로 1l가 된 용액을 표준 용액으로 사용하고 이 용액에 의하여 작성된 standard curve $y = 0.018x$ 로부터 Ca의 mg 수를 계산하였다.

$$\text{mgCa\%} = \frac{\text{mgCa in aliquot}}{\text{sample(g)} \times \text{aliquot}} \times 10^4$$

③ Magnesium 정량

Mg 함량은 AOAC 법⁵⁾에 따라 Atomic Absorption Spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 50ml volumetric flask에 시료용액 1ml과 0.4% Lanthanum 용액 5ml 그리고 1ml의 H₂SO₄를 취하고 표선까지 dist. H₂O로 채운다. PYE UNICAM SP 192 Atomic Absorption Spectrophotometer를 사용하여 285.21nm에서 O.D.를 측정하였다. 한편 pure Mg metal 1000mg을 50ml 5M HCl에 용해시키어 1l가 되도록 한다. 이 용액에 의하여 작성된 standard curve $y = 0.15x$ 로부터 Mg의 mg 수를 계산하였다.

$$\text{mg Mg\%} = \frac{\text{mg Mg in aliquot}}{\text{sample(g)} \times \text{aliquot}} \times 10^4$$

④ Phosphorous 정량

P의 함량은 Vanado-Molybdate Method⁶⁾에

의하여 정량하였다. 시료용액 20ml을 취하여 100ml의 volumetric flask에 넣고 vanado-molybdate reagent (ammonium molybdate 20g, ammonium meta vanadate 1g을 각각 dist. H₂O에 용해시킨 다음 혼합하여 여기에 conc. HNO₃ 140ml을 넣고 증류수로 1l까지 회석한다) 10ml을 넣고 잘 혼들어 dist. H₂O로 표선까지 채우고 10분간 방치하여 빨색시킨 다음 Beckman Model 25 Spectrophotometer를 사용하여 420nm에서 O.D.를 측정하였다. 한편 KH₂PO₄ 1.9173g을 dist. H₂O에 녹여 1l로 한 용액을 표준용액으로 하고 이 용액에 의하여 작성된 standard curve $y = 0.052x$ 로부터 P₂O₅의 mg 수를 계산하였다.

$$\text{mgP\%} = \frac{\text{mg P in aliquot}}{\text{sample(g)} \times \text{aliquot}} \times 10^4$$

무기성분의 함량 표시는 모두 dry weight basis로 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

두유 응고시 두부에 결합되었거나 부착된 과잉의 응고제를 용출시키기 위하여 침수시키는 동안 두부내의 무기성분의 변화를 검토하였다.

1. 두부 제조 직후의 무기성분 함량

CaCl₂, MgCl₂, 그리고 GDL에 의하여 제조된 두부의 수분, 회분 및 Ca, Mg, 그리고 P의 함량을 표 2에 요약하였다.

1) 수분함량

각 두부의 수분함량은 약 79~83g% 정도였으며 이 함량은 한국 식품 첨가물 규격 기준 함량인 85g% 이하⁷⁾와 식품 분석표의 83g%⁸⁾ 그리고 Markley와 Tseng⁹⁾ 등이 보고한 84~90g%와는 약간의 차이는 있었으나 이는 각 실험조건이 다르기 때문인 것으로 사려되나 유사한 함량이었다.

2) 회분 함량

응고제조 직후의 두부내 회분함량은 무기염을 응고제로 사용하여 제조한 두부의 회분함량이 높았다. 즉 CaCl₂를 사용한 두부, MgCl₂ 두부, GDL 두부의 무기질 함량은 각기 5.04g%, 4.42g% 그리고 3.86g%였다. GDL두부의 3.86g%는 Tse-

Table 2. Minerals Content of Various Soybean Curd before Soaking (Unit: dry weight basis)

elements soy bean curd made with	Moisture(g%)		Total Ash (g%)		Ca(mg%)		Mg(mg%)		P(mg%)	
	\bar{X}	S.D.	\bar{X}	S.D.	\bar{X}	S.D.	\bar{X}	S.D.	\bar{X}	S.D.
CaCl ₂	82.75	0.28	5.04	1.96	774.42	149.79	293.46	61.06	661.14	86.91
MgCl ₂	81.28	0.33	4.42	0.17	321.65	7.99	452.00	89.97	929.18	19.83
GDL	79.22	0.31	3.86	0.82	206.22	46.48	230.11	50.93	513.14	31.39

 \bar{X} : Mean Value

S.D. : Standard Deviation

ng¹⁰의 분석치인 3.03g%와 거의 비슷한 결과였다. 또한 식품 분석 표의 회분합량 5.29g%와 비교하면 본 실험치의 함량은 약간 낮아진 펑량을 보여주었다.

3) Calcium 함량

Ca 함량은 Ca 염을 응고제로 사용한 두부가 역시 우세하여 Mg 염을 사용한 두부보다 약 2.5배, GDL 인 산을 이용한 두부보다는 약 3배 가량 많은 펑량을 나타낸 774.42mg%였다. MgCl₂, GDL 두부의 Ca 함량은 각각 321.65mg%, 206.22mg%로써 Chang 과 Murray 가 보고¹¹한 CaCl₂ 두부의 Ca 함량 690mg%와 비교할 때 다소 함량이 많았으며 MgCl₂ 두부의 Ca 함량 240mg%와도 비교할 때 다소 함량이 많았다. 이러한 분석치의 차이는 두부제조시 응고제의 첨가상태와 양에 따라 크게 영향 받는 것으로 사려된다.

4) Magnesium 함량

응고제조 직후 Mg 을 첨가한 두부의 Mg 함량이 452.00mg%인데 비하여 다른 응고제를 사용한 두부의 Mg 함량은 낮아서 CaCl₂, GDL 두부 각각 293.46mg%와 230.61mg%의 실험치를 보였다.

5) Phosphorous 함량

응고제조 직후 각종 두부의 P 함량은 무기염을 첨가한 두부에 많아 CaCl₂, MgCl₂ 두부에 있어서 각각 661.14mg%, 929.18mg%였으며 산을 이용한 GDL 두부에 있어서 513.14mg%였다. Tseng¹⁰이 보고한 GDL 두부의 P 분석치인 383.84mg%와 비교할 때 본 실험치가 75%나 더 많은 분석치를 보였다. 이 역시 실험조건의 차이에서 유래되는 것으로 사려된다.

2. 침수시간에 따른 무기성분 함량의 변화

각종 응고제에 의하여 제조된 두부를 침수시켜 시간의 경과에 따른 무기성분의 함량 변화를 측정하였다. 침수시간은 30분, 1시간, 2시간, 그리고 2시간 침수시키고 침수후 30분 뒤에 물을 바꾸고 1시간 반 침수시키는 방법을 택하여 그에 따른 무기성분의 함량 변화를 측정한 결과는 다음과 같다.

1) 회분 함량의 변화

침수시간에 따른 각종 두부내의 회분함량을 표 3에 요약하였다.

모든 두부는 침수 후에 모든 무기질의 함량이 감소되었다. 회분 함량은 침수 1시간 후에 가장 빠른 용출 속도(약 30~40%)를 보였으며 그 후 1시간 동안 서서히 함량이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 2시간 침수하는 동안 30분 후에 물을 바꾸어 준 경우의 두부의 회분 함량은 계속 침수한 두부의 회분 함량보다 낮았다. 계속하여 침수한 경우 다소 양이 증가되는 것은 침수액에 용출되었던 회분이 재흡수를 일으킨 것으로 생각된다. 이 결과 과잉의 응고제를 용출시키기 위한 침수시간은 1시간 계속 침수하는 경우에 가장 용출율이 높은 것을 알 수 있었다. 또한 응고제를 달리한 각 두부간의 회분 함량은 침수한 후에 있어서는 무기염을 사용한 두부에 있어서나 산을 이용한 두부에 있어서 별 차이를 보이지 않았다.

2) Calcium 함량의 변화

각종 응고제를 사용하여 제조한 두부의 침수시간에 따른 Ca 함량의 변화를 표 4에 요약하였다.

Table 3. Ash Content According to Duration of Soaking Time (Unit; g% dry weight basis)

soybean curd made with soaking time(hour)	CaCl ₂			MgCl ₂			GDL		
	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)
0 a	5.04	0.96	100.00	4.42	0.17	100.00	3.86	0.82	100.00
1/2 b	4.06	0.17	80.56	3.69	0.14	83.48	3.47	0.42	89.90
1 c	3.61	0.26	71.63	2.48	0.13	56.11	2.68	0.18	69.43
2 d	3.86	0.36	76.59	3.25	0.20	73.53	3.36	0.14	87.05
2 e	2.74	0.28	54.37	3.11	0.29	70.36	2.75	0.24	71.24
F-Value	11.63			24.09			6.13		
P-Value	0.0001*			0.0001*			0.0025*		

 \bar{X} ; Mean Value

*; p<0.01

S.D.; Standard Deviation

Table 4. Calcium Content According to Duration of Soaking Time (Unit; mg% dry weight basis)

soybean curd made with soaking time(hour)	CaCl ₂			MgCl ₂			GDL		
	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)
0 a	774.42	149.79	100.00	321.65	7.99	100.00	206.22	46.48	100.00
1/2 b	616.27	167.59	79.58	271.58	67.92	84.52	179.01	17.85	86.81
1 c	579.69	86.35	74.85	215.06	35.05	66.86	218.74	—	106.07
2 d	591.09	64.15	76.33	235.59	17.90	73.24	158.97	47.86	77.09
2 e	459.35	121.47	59.32	217.44	19.37	67.60	179.82	13.70	87.20
F-Value	4.07			3.59			0.92		
P-Value	0.0186			0.0254			0.5334		

 \bar{X} ; Mean Value

S.D.; Standard Deviation

Ca의 경우도 회분의 경우와 마찬가지로 1시간 후에 가장 용출율이 높았고 그 후 서서히 증가하는 경향을 보였다. 이도 역시 용출된 Ca의 재흡수 때문으로 생각되나 각 두부의 침수시간에 따른 함량 변화는 통계적으로 유의적인 차이 ($p>0.01$)를 보이지 않았다. 침수 1시간 후 Ca 양의 변화가 가장 큰 두부는 MgCl₂ 두부로써 33.14% 감소되었다. GDL 두부의 1시간 침수후의 Ca 양의 증가는 실험의 오차로 생각된다.

3) Magnesium 함량의 변화

각종 두부내의 침수 시간에 따른 Mg 함량의 변화를 표 5에 요약하였다.

침수 1시간 후 무기염을 사용한 두부의 용출율이 산을 사용하여 제조한 두부보다 커으며(약 25~30%) 그 후 시간이 경과함에 따라 차츰 용출율이 감소되어 침수 2시간 후에는 재흡수를 일으키는 경향을 보였다. 산을 이용한 두부에 있어서는 침수 30분 후의 용출속도가 가장 커으며(약 25%) 1시간 후에 재흡수가 되었다가 다시 용출율이 감소하는 경향을 보였다. 침수 1시간 후에 가장 Mg 함량의 감소가 심한 두부는 CaCl₂ 두부로써 211.71 mg%로 28%가 감소된 반면 GDL 두부는 가장 적게 감소되어 197.31mg%로 15%정도 감소되었다. 시간의 경과에 따른 Mg 함량의 변화는 CaCl₂ 두부

Table 5. Magnesium Content According to Duration of Soaking Time (Unit: mg% dry wt. basis)

soybean curd made with	CaCl ₂			MgCl ₂			GDL		
	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)
0 a	293.46	61.06	100.00	452.00	89.97	100.00	230.61	50.93	100.00
1/2 b	232.83	45.74	79.34	455.90	96.77	100.86	175.25	34.06	75.99
1 c	211.71	21.50	72.14	359.81	75.38	79.60	197.31	75.42	85.56
2 d	232.68	1.13	79.29	416.42	35.05	92.13	154.05	10.60	66.80
2 e	155.55	16.88	53.01	310.28	17.89	68.65	122.66	12.57	53.19
F-Value	7.84			6.33			2.09		
P-Value	0.0018*			0.0027*			0.1779		

 \bar{X} ; Mean Value* $p < 0.01$

S.D.; Standard Deviation

Table 6. Phosphorous Content According to Duration of Soking Time (Unit: mg% dry wt. basis)

soybean curd made with	CaCl ₂			MgCl ₂			GDL		
	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)	\bar{X}	S.D.	residence rate (%)
0 a	661.14	86.91	100.00	929.18	19.83	100.00	513.14	31.39	100.00
1/2 b	633.18	107.15	95.77	771.83	156.46	83.07	444.00	11.57	86.53
1 c	470.34	66.20	71.14	434.23	87.11	46.73	475.09	71.13	92.58
2 d	599.93	60.13	90.74	626.06	109.65	67.38	359.12	30.49	69.98
2 e	600.56	96.65	90.84	495.34	58.61	53.31	370.18	—	72.14
F-Value	1.89			11.77			5.47		
P-Value	0.1630			0.0001*			0.0210**		

 \bar{X} ; Mean Value*; $p < 0.01$

S.D.; Standard Deviation

**; $p < 0.05$

와 MgCl₂ 두부에 있어서는 유의적인 차이를 보였다. ($p < 0.01$)

4) Phosphorous 함량의 변화

각종 두부내의 침수시간에 따른 P 함량의 변화를 표 6에 요약하였다.

침수 1시간 후 P의 용출량을 보면 MgCl₂ 두부, CaCl₂ 두부, GDL 두부 순으로 적었다. 가장 용출량이 큰 두부는 MgCl₂ 두부로써 434.23mg%로 53.27%가 용출되었다. MgCl₂ 와 GDL 두부의 침수시간에 따른 P 함량의 변화는 $\alpha=5\%$ 수준에서

유의적인 차이를 보였다.

IV. 결론

본 연구에서는 CaCl₂, MgCl₂ 그리고 GDL 등 3 가지 응고제를 사용하여 두부를 제조한 후 제조된 두부의 무기성분을 (Ca, Mg, P) 분석하고 침수시간에 따른 두부내의 무기성분의 변화를 검토하였다. 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 제조 직후의 두부내의 수분 함량은 79.83g%

였으며 회분 함량은 무기염을 사용하여 제조한 두부에 있어서는 CaCl_2 두부는 5.04g%, MgCl_2 는 4.42g%였으며 산에 의하여 제조된 두부는 3.86g%였다. Ca, Mg, 그리고 P을 정량 분석한 결과 각각의 무기성분 함량은 무기염을 사용하여 제조된 두부가 산에 의한 두부보다 많았다.

2. 침수 시간에 따른 무기성분 함량 변화를 검토한 결과 무기질의 함량은 침수시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 침수 1시간 후에 용출율이 가장 커으며 그후 재흡수되는 경향을 보인 반면, 30분 후 물을 갈아 주고 1시간 30분을 더 침수한 결과 함량이 더욱 감소됨을 보였으나 유의적인 차는 없었다. 과잉의 응고제를 사용하였을 경우 응고제를 용출시키기 위해서는 1시간 정도 침수시키는 것이 적당하다고 본다.

References

1. 문수재, 손경희, 김영희, 각종 응고제에 따른 두부의 Texture 특성에 관한 연구, 대한 가정학회지, 17(1):11, 1979.
2. AOAC; Official Methods of Analysis 7. 008 p.130, 12th ed. 1975
3. AOAC; Official Methods of Analysis 7. 010 p.130, 12th ed. 1975
4. Balletine, R. and D.D. Burford; Methods in Enzymology Ⅲ p.1002~1004, 1974
5. AOAC; Official Methods of Analysis 2. 096-2.1000, p.22~23, 12th ed. 1975
6. Snell F.D. and Snell C.T., Colorimetric Methods of Analysis, 3rd ed p.3, 1963
7. 한국 식품공업협회, 식품 첨가물 규격 및 기준, p.11, 1977
8. 농촌 진흥청, 식품분석 표—한국 응용영양 사업용—p.14, 1970
9. Markley K.S., Soybeans and Soybean Products Vol.2, Interscience Pub. New York 1951
10. Tseng R.Y.L., E. Smith-Nury and Y.S. Chang, Calcium and Phosphorous Contents and Ratio and Tofus as Affected by the Coagulants Used., Home Economic Rec. J. 6(2), 191, 1977
11. Chang I.C.L. and Murray H.C., Biological Value of Protein and Mineral, Vitamin and Amino Acid Content of Soy Milk and Curd, Cereal Chem, 26, 297, 1949