

대두단백질의 유화특성에 대하여

金 中 晚

△원광대 교수▽

<서 론>

대두단백질(Soybean protein)이 식품소재로써 그의 쓰임새가 증대되고 있는 것은 곡류의 제 1 제한 amino산인 lysine이 비교적 많이 함유되고 우유처럼 allergy를 나타내지 않고, 값이 저렴한 단백질원이며, 또한 다양한 기능적 성질(functional properties)을 가지고 있기 때문이다.

최근까지는 대두단백질이 식품의 단백질 함량을 강화(fortification)할 목적으로 식품에 흔히 첨가되어 왔는데, 이제는 대두단백질이 가지는 우수한 영양성과 다양한 기능성이 인정되면서 식품학적으로 중요한 대상이 되고 있다. 더구나 대두단백질은 값이 싼 것으로 평가되어 ice cream제조사 우유를 대체하기도 하며 sausage 제조시 육의 대체는 물론 인조육의 기본체로 쓰이는 등 앞으로 식품소재로써 용도가 더욱 증대될 것으로 전망된다.

대두단백질의 기능적성질을 잘 활용하기 위해서는 먼저 대두단백질의 여러가지 물리화학적 성질의 이해가 필요하다. 필자는 빈약한 내용이지만 대두단백질의 물리화학적 성질에 대하여 정리한 바 [본지 Vol.49(6) p.22(1979)] 있어서 이번에는 대두단백질의 기능적 성질에 대하여 정리하여 보고자 한다.

<본 론>

지금까지 우유나 고기, 알류 등 동물성단백질의 기능적 성질에 대하여는 많이 연구되어 온 바이지만 식물성단백질의 일종인 유량종자(oilseed)에 관한 연구는 최근에 와서 활발한데 그 중에서도 대두단백질의 기능적성질에 대한 연구는 팔복할 만하다.

표 1.은 대두단백질의 기능적 성질과 그 기능적성질을 활용한 예를 종합한 것인데 여기에서는 지면관계상 대두단백질의 기능적 성질 중 유화특성(emulsifying properties)에 대해서만 논급한다.

대두단백질은 수용액 상태일 때 수중유적형(oil in water type)의 유화특성을 가지는데 이것은 조리 가공될 때 여러 조건에 놓이게 되기 때문에 여러 관점에서 유화특성을 생각하여 볼 수 있다.

표 1. 식품성분으로서 대두단백질 제품의 기능적성질

기능적인 성질	이용될 단백질 형태	식품
Emulsification Formation	F, C, I	Frankfurters, bologna, Sausages, Breads, Cakes, Soups.
Stabilization	F, C, I	Whipped toppings, frozen desserts Frankfurters, bologna Sausages Soups.
Fat absorption Promotion	F, C, I,	Frankfurters, bologna, Saus ages meat patties.
Prevention Water absorption Uptake	F, I	Doughnuts, Panckes
Retention Texture	F, C	Breads, Cakes Macaroni Confections
Viscosity	F, C, I	Soups, gravies, chili
Gelation	I	Simulated ground meats.
Chip and Chunkformation	F	Simulated meats
Shred formation	F, I	Simulated meats
Fiber formation	I	Simulated meats
Dough formation	F, C, I	Baked goods
Film formation	I	Frankfurters, bologna
Adhesion	C, I	Sausages, lunch meats, meat patties, meat loves and rolls boned hams Dehydrated meats
Cohesion	F, I	Baked goods Macaroni Simulated meats
Elasticity	I	Baked goods, Simulated meats
Color Control		
Bleaching	F	Breads
Browning	F	Breads, Pancakes, Waffles.
Aeration	I	Whipped toppings, chiffon mixes, Confections

F, C와 I는 각각 가루, 농축물, 분리단백을 말함

# 1. 단백질농도가 유화특성에 미치는 영향

대두단백질의 유화특성을 이용한 식품은 비교적 희박한 농도에서 부터 sausage, meat analog, coffee witener처럼 고농도로 이용되는 농도범위는 넓다.

靑木 등은 미변성탈지대두의 물추출액, 산침전단백질 및 상등액의 유화특성의 검토에서 그림 1, 그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 유화력(E.C=emulsifying capacity) 및 계면장력(I.T=Interfacial tension)은 감소하고 유화안정성(E.S=emulsifying stability)은 증가하는 경향을 볼 수 있다.

한편 고농도의 대두단백질의 유화특성에 대한 지견은 sausage조성에 상당하는 고농도대두단백질 유화물을 식품에 첨가하려는 시도에 도움이 될 것이다.

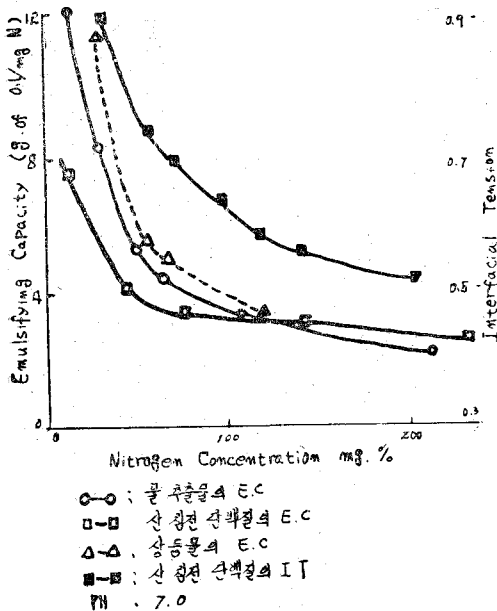


그림 1. 유화력 (E.C)과 계면장력 (I.T)에 대한 질소농도의 영향

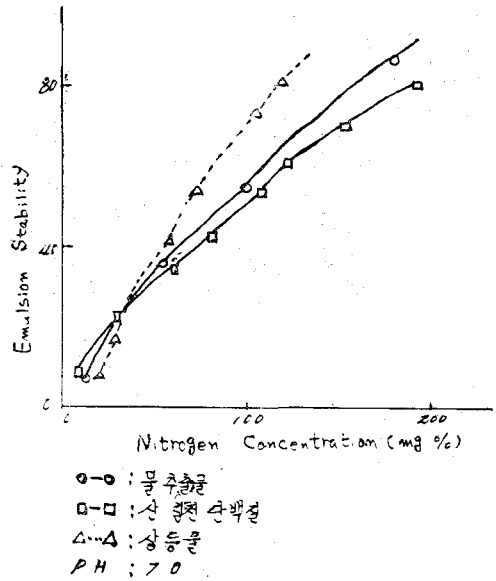


그림 2. 유화안정성에 대한 NaCl 농도의 영향

靑木은 약 17.5%라는 고농도대두단백질의 유화력(E.C) 및 유화안정성(E.S)에 대한 식염, 설탕, pH의 영향을 검토하였는데 다음과 같은 결과를 보고하였다.

등전점 부근에서는 유화물이 형성되지 않으며 미변성단백질은 열변성을 받은 단백질에 비하여 높은 유화력을 나타내지만 중성(pH=7)에서 열변성단백질은 식염이나 설탕의 첨가에 의해 2~3배 증가한다. 미변성단백질의 유화물(oil protein=4:1)을 냉동하였을 경우 등전점 부근을 제외하고는 100% 안정성을 나타내는데 가열변성단백질의 경우 60%로 저하하게 된다.

또한 유화안정성은 식염 및 설탕에 의해서 영향을 받지 않은 경우가 많지만 중성부근에서 미변성단백질의 유화물은 설탕을 첨가하면 동결에 의한 안정성이 상당히 향상 된다. 이러한 동결내성은 고농도 대두단백의 유화물을 냉동식품에 이용할 수 있음을 시사하는 것이다. 또한 유화물을 가열하면 중성~산성에서는 위약한 gel을 형성하고 alkali에서는 상당히 강고한 咀嚼성 gel을 형성한다.

결국 대두단백질용액은 분산매라는 물에 대두단백질이 분산된 상태로 있는 유체로 그의 유화특성은 분자간의 상호작용에 관여하는 여러가지 힘에 의해서 유지되는데 그의 힘의 종류는 표 2와 같다.

대두단백질의 농도가 4~6%일 때 용액은 Newtonian fluid인 것처럼 보이지만 농도가 증가하면 pseudo plastic 성질을 나타내어 12%정도가 되면 gel과 비슷한 성질을 나타내기도 한다.

표 2. 단백질 분자간에 작용하는 힘의 종류

힘의 종류	분자내 결합력 (Kcal/mole)
Long range force	
( ) waals force	1~3
Short range force	
hydrogen bond	2~10
ionic bond	10~20
covalent bond	30~100
hydrophobic association	—

## 2. pH의 영향

단백질용액은 pH의 변화에 의해서 분자상호간에 존재하는 힘에 영향을 주기 때문에 유화력 및 유화안정성에 큰 변화가 생기는 것처럼 대두단백질용액의 유화성도 pH의 변화에 의해서 크게 영향을 받는다.

대두단백질의 유화특성을 식품에 이용할 경우에 나타내는 결정은 중성으로 부터 산성으로 갈수록 유화력이 저하하는 경향을 볼 수 있는데, 대개의 식품은 약산성의 pH범위를 가지는 경우가 많아 대두단백질용액의 유화력은 많은 경우 제한을 받게 된다.

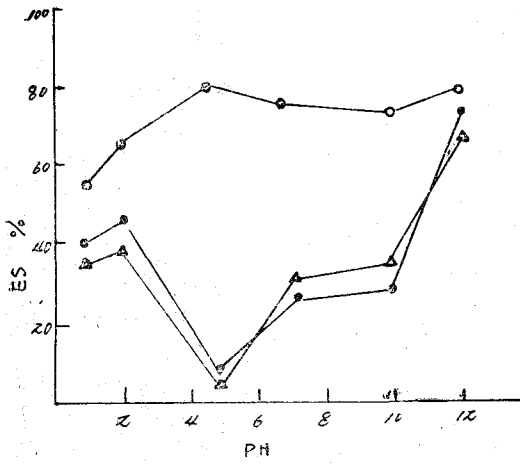
대두단백질용액은 豆臭를 가지고 있어서 기호도가 낮게 되는데 pH가 중성에서 산성쪽으로 낮아지면 비례적으로 두취가 masking 되어 기호도가 높아지게 된다. 이러한 특성에서 볼 때 대두단백질을 식품에 첨가 할 경우에는 어느 범위의 산성조건에서도 그의 유화성을 발휘할 수 있도록 첨가하는 방법이 앞으로 연구되어야 할 과제이다.

靑木 등은 대두단백질을 dil-HCl로 부분 가수분해 (partial hydrolysis)하여 대두단백질의 유화성을 개선한 바 있다. 즉 미분해단백질의 유화력 및 유화안정성은 그림 3에서 보는 바와 같이 등전점범위 (pH=4.5)에서 단백질의 농도에 관계 없이 최저값을 나타내는데 부분적으로 분해된 단백질의 경우에는 등전점영역에서 유화안정성 (E. S)이 저하하지 않음은 물론 전 pH영역에서 미분해단백질보다 현저히 높은 유화안정성을 나타내기 때문에 부분분해효과는 유화안정성을 향상시켜준다. 예를 들면 농도가 34mN%인 미분해단백질이 pH 4.5에서 가지는 유화안정성은 부분분해단백질이 가지는 것에 대하여 1%이하의 수준에서 80%이상까지 증가하고 또한 부분분해의 유화안정성에 대한 효과는 높은 식염농도 (0.5M)에서도 뚜렷이 높다.

대두단백질의 부분분해물 (dil-HCl)이 얻어지는 초기단계에는 Aspartic acid만이 선택적으로 유리되는 것을 표 3에서 볼 수 있다.

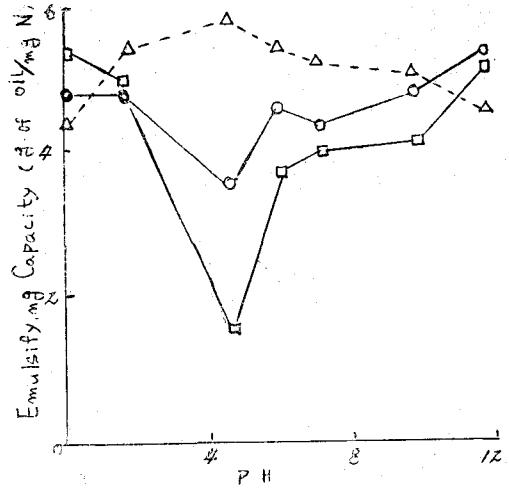
대두단백질의 부분분해가 유화안정성 및 유화력에 미치는 가장 효과적인 부분분해 정도는 Asparagine산만 유리되고 다른 amino산은 아직 유리되지 않은 분해 정도이다.

유화특성에 미치는 pH영향은 경우에 따라서 다른데 유화력이나 유화안정성은 추출액 및 산으로 침전한 단백질의 경우에는 비슷한 거동을 나타낸다. pH 4.5의 등전점 부근에서



○—○ : 부분적으로 가수분해된 단백질  
 ●—● : 무화되지 않은 단백질  
 △—△ : Skimmed milk  
 단백질 농도 : 24mg N%

그림 3. 유화안정성(E.S)에 대한 pH의 영향



○—○ : 단백질 추출물 > 70 mg N%  
 □—□ : 산 침전 단백질 20 mg N%  
 △—△ : 상등액 70 mg N%

그림 4. 유화력에 대한 pH의 영향

표 3. 부분가수분해에 의해 유리된 Amino산량

Amino acid	Hydrolyzing time(hr)							
	0	5	15	48	60	72	315	
Asp.	0	4.1 <sup>a)</sup>	17.6	20.9	22.3	25.7	35.5	
He.	0	0	0	0	0	0.4	1.3	
Leu.	0	0	0	0	0	0.6	2.6	
Lys.	0	0	— <sup>b)</sup>	—	—	—	4.2	
Met.	0	0	0	0	0	1.0	—	
Cys.	0	0	0	—	—	1.8	2.2	
Phe.	0	0	—	—	—	0.6	2.3	
Tyr.	0	0	—	—	—	0.4	1.8	
Thr.	0	0	0	—	0.5	1.0	2.0	
Val.	0	0	0	0	0	1.1	—	
Arg.	0	0	0	—	—	—	7.3	
His.	0	0	—	—	—	—	12.6	
Ala.	0	0	0	—	0.8	1.0	4.2	
Glu.	0	0	—	0.4	0.6	0.8	2.0	
Gly.	0	0	—	0.7	0.9	1.2	5.7	
Pro.	0	0	0	—	—	0.3	0.8	
Ser.	0	0	0	0.5	0.5	1.4	6.4	

a) 완전 가수분해에 의해 유리된 각 Amino산의 총량에 대한 %

b) 검출은 되나 정량이 되지 않음

는 모두 최저값을 나타내며 특히 산침전의 경우  
 우에 제일 낮은 유화력을 나타낸다.

한편 분자량이 작은 미번성의 상등액은 전

혀 다른 거동을 나타낸다 (그림 4). 이렇게  
 등전점 영역에서 유화력 및 유화안정성 (그림 5)

이 향상되는 이유는 상등액에는 당연히 단백

질 이외의 다른 성분의 영향도 생각되지만 상등액에는 유화특성에 유리한 분산매 내지 분자의 크기가 작은 즉 분자량이 적은 분자가 많기 때문으로 본다.

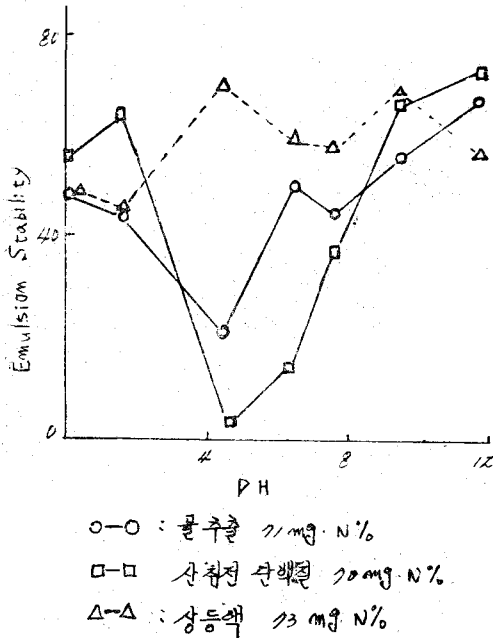


그림 5. 유화안정성에 대한 pH의 영향

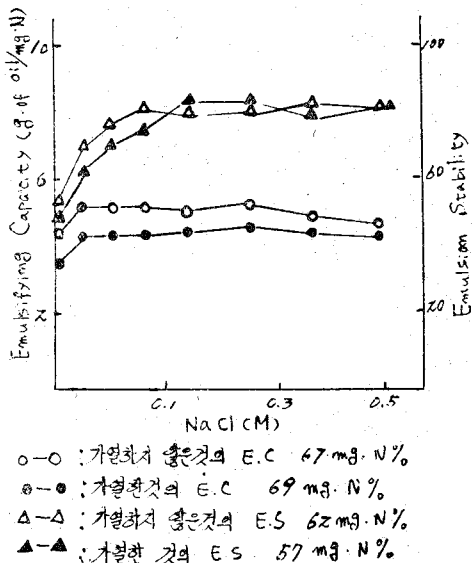


그림 6. 물 抽出物의 유화력 (E.C)과 유화안정성 (E.S)에 대한 NaCl 농도 영향

### 3. 식염농도의 영향

식염은 대두가공품에 조미를 할 목적으로 첨가되는데 유화특성에 미치는 영향은 그림과 같이 추출액의 경우는 식염농도 0.02M에서 약간 증가하고 가열하지 않은 경우는 가열처리한 경우 보다 전체적으로 유화력의 값이 높게 된다. 한편 유화안정성에 있어서 식염농도가 0.1M 정도까지는 증가하나 그 보다 높아지면 증가하지 않는다. 산으로 침전한 단백질의 경우 현저한 변화는 없으며 가열처리한 산침전 단백질의 유화안정성은 0.15M 정도의 식염농도에서 식염을 첨가하지 않은 경우보다 2배정도 증가한다 (그림 7).

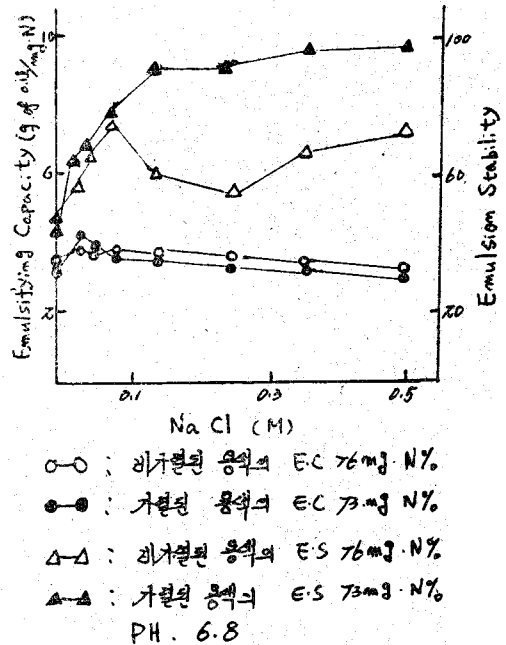


그림 7. 산침전 단백질의 유화력 (E.C) 및 유화안정성 (E.S)에 대한 NaCl의 농도 영향

또 부분분해 (partial hydrolysis)란 단백질의 경우 그림 8에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 전영역에서 유화력은 공존하는 식염의 농도에 비례하여 감소하는 경향을 나타낸다.

Alkali성의 조건에서는 중성이나 산성측에

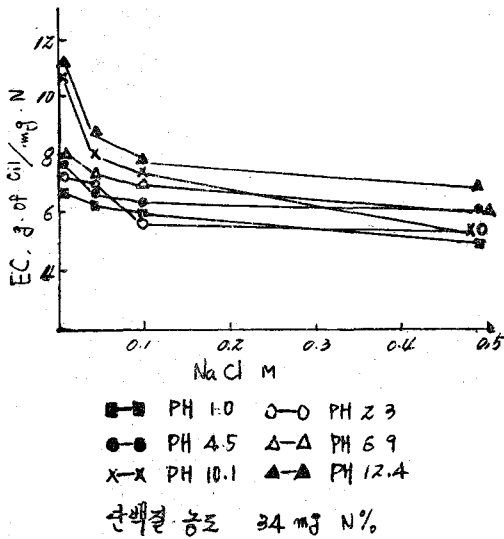


그림 8. 유화력에 대한 NaCl 농도의 영향

있는 것보다 식염농도의 영향이 크다. 예를들면 pH10에서 유화력은 0.5M의 식염농도에서보다  $\frac{1}{2}$  정도 감소하며, pH 7 및 pH 4.5에서는 20%이하 정도 감소한다.

그림 9에서 볼 수 있는 바와 같이 유화안정성도 산성측과 alkali측에서 다른 경향을 나타

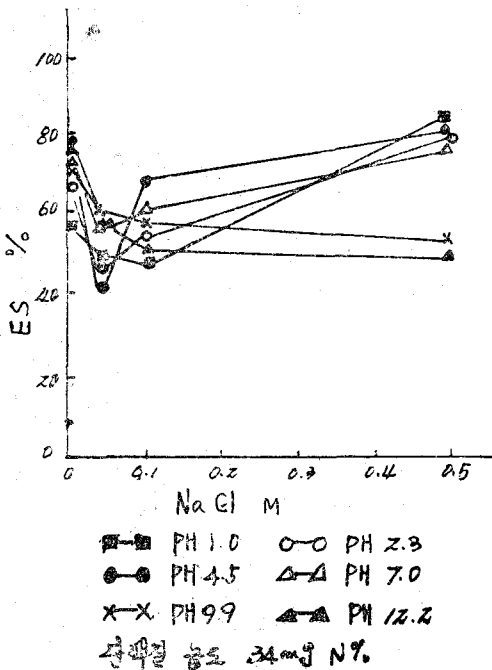


그림 9. 유화안정성(E.S.)에 대한 NaCl 농도의 영향

낸다. 일단 극소치를 나타낸 후에는 다시 증가한다. 그러나 pH 7 이하에서 식염농도가 높은 경우(0.5M)는 유화안정성은 식염을 첨가하지 않은 쪽보다 높은 경향을 나타낸다. 한편 alkali성 측에서는 유화력의 경우처럼 유화안정성이 식염농도가 증가하면 감소한다.

Kayh McWatters 등의 대두분(Soybean flour)의 식염농도 영향에 대한 보고에 의하면 증류수에 Soybean flour을 2%(w/v)혼화하고 식염농도가 0.1M NaCl (10W Salt) 혹은 1.0 M NaCl (high salt)이 되도록 혼합하고 그다음 pH는 2.0~1.0의 범위에서 1단위씩 1N-HCl 혹은 1N-NaOH도 조정하여 조사한 결과를 그림 10에서 볼 수 있다. 그림 10에서 nitrogen solubility는 저식염농도와 고식염농도에서 pH변화에 따라서 차이가 생긴다. 대두단백질의 등전점이 포함되는 pH 4.0과 pH5.0사이에서 물과 저식염농도 시료의 nitrogen solubility는 고식염농도의 경우보다 훨씬 낮다 (각각 11.4와 19.9%). pH는 4.0 보다 낮거나 높아지면 저식염농도의 경우와 물로 혼합한 경우 모두 nitrogen solubility는 증가한다.

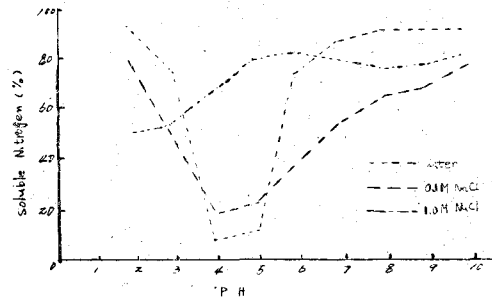


그림 10. pH 2.0~10.0범위에서 증류수, 0.1M NaCl, 1.0MNaCl (2% 현탁w/v)에 현탁된 대두분의 질소용해도

고식염농도의 경우 pH 2~pH 6의 범위에서 pH가 낮은 값으로 부터 높아지면 가용성 단백질(Soluble protein percentage)은 증가하며 pH6.0~8.0 사이에서는 약간의 감소 경향을 보이다가 pH 8.0~10.0에서는 점차 증가

하는 경향을 나타낸다. 높은 수준의 가용성 단백질은 pH 4.0과 pH 5.0을 제외하고 낮은 식염농도의 경우 보다 물현탁의 경우에 일정하게 높은 가용성 단백질을 나타낸다. 이들 세 가지 분산매 중에서 물은 pH 3.0 혹은 pH 2 이하와 pH 7.0 혹은 그 이상에서 가장 높은 nitrogen solubility를 나타낸다. pH 10.0에서 물로 희석하였을 경우 거의 모든 질소가 녹는다.

대두분에 대한 유화력은 그림 11에서 볼 수 있는데 물 0.1M-NaCl, 1.0M-NaCl을 분산매로 한 것이다. pH변화에 따른 유화안정성의 변화는 물과 저식염농도 현탁의 경우에는 고식염농도 현탁의 경우와는 다르다. 저식염농도의 경우 pH 4.0~5.0에서는 유화가 전혀

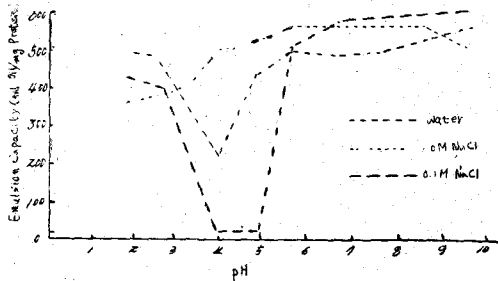


그림 11. 증류수, 0.1M-NaCl, 1.0M-NaCl에 현탁된 대두분의 유화력

일어나지 않지만 pH 4.0 이하로 또는 5.0 이상으로 변하면 극적으로 유화성은 향상된다. 물에 현탁 하였을 경우는 역시 pH 4.0에서는 빈약하지만 pH 4.0을 기준하여 비교할 때 그보다 낮아지거나 높아지면 크게 유화력은 증가한다.

반대로 고식염농도 현탁액의 유화력은 pH가 2.0에서 9.0으로 증가 될 때까지 증가하고 그 이상에서는 다소 낮아진다. 고식염농도 현탁액을 pH 4.0로 했을 때 유화력은 물이나 저식염농도 현탁액의 경우보다 훨씬 높아지는 흥미있는 현상을 나타낸다. pH 3.0~4.0 수

준에서 단백질의 유화성은 Salad dressing과 Mayonnaise 생산에 중요한 의미를 가진다.

한편 pH 6.0이상에서는 세 가지 분산매 모두가 높은 유화력을 가지는데 이러한 pH수준에서 유화형성(emulsifying formation)에 관여하는 가용성 단백질(soluble protein)의 역할은 아직 확실히 구명되어 있지 않다. 왜냐하면 가용성질소의 수준이 높은 것과 유화력이 가장 높은 것과 반드시 일치하지 않기 때문이다. pH 7.0이나 그 이상에서 물현탁액의 경우에는 가용성질소가 가장 높은 수준을 나타내지만 고·저식염농도의 경우보다 적은 양의 oil에서는 유화되지 않는다. 그러나 등전점 근처에서 가용성 단백질의 수준은 아주 의미가 깊는데 그 이유는 등전점 부근의 pH에서 Soluble nitrogen을 함유한 고식염농도 현탁액의 경우 많은량의 oil을 유화시키기 때문이다. 이렇게 이온환경의 변화와 염의 영향은 아주 명백하다.

Colloid 입자(예 : 단백질)는 전하를 가지며 하전하는 비슷한 입자끼리 서로 반발(repel)하여 침전을 막기 때문에 유화의 형성 뿐만 아니라 colloid상태에서 안정성을 증진시킨다.

Wolf와 Cowan은 대두단백질의 주된 fraction인 7S와 11S globulin fraction에 대한 ion 강도(ion strength) 실험에서 ion 강도변화에 아주 예민함을 지적하였다. 이 두 fraction은 ion 강도가 변할 때 서로 회합-해리반응(association-dissociation)을 일으키는 데 이들 반응의 비율과 정도는 ion강도에 좌우된다.

#### 4. 가열처리의 영향

대두단백질이 식품에 첨가될때는 살균 변형 등의 목적을 위해서 열처리공정을 가하게 되는데 농도가 낮은 대두단백질용액을 가열처리



하였을 때의 결과는 그림 12에서 볼 수 있다.

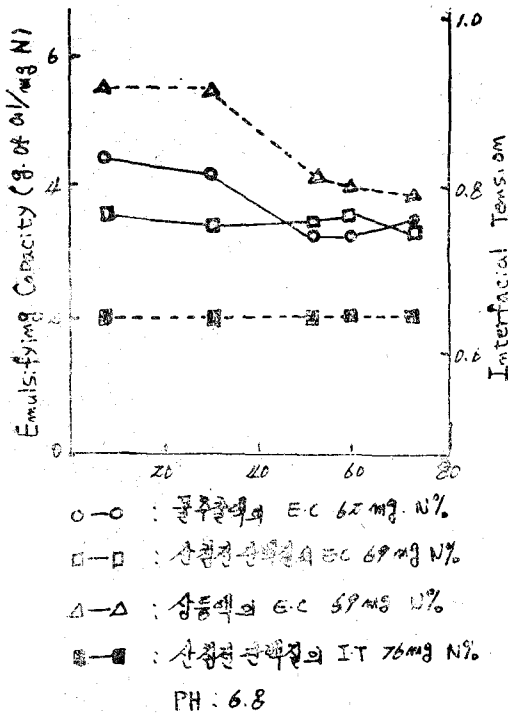


그림 12. 유화력(E.C)에 대한 가열의 영향

가열처리는 8분정도 소정의 온도(°C)에서 가열하고 5분간 두었다가 급냉하여 측정한다. 결과인데 추출액, 상등액의 유화물은 70°C 이상의 가열로 유화력이 저하하지만 산침전단백질의 유화력 및 비계면장력에는 거의 변화가 없으며 유화안정성(E.S)도 유화력처럼 상등액은 상대적으로 온도의 영향을 받기 쉽지만 추출액 및 산침전단백질에서는 가열처리에 의해서 별로 영향을 받지 않는다(그림 13).

한편 유화물의 특성을 논할때 保形性도 다루는데 대개 Jelly-strength 값으로 비교된다. 그림 14에서 보면 추출액 및 산침전 단백질로 만든 유화물의 Jelly-strength는 가열처리 영향을 받으며 70°C 이상의 가열은 Jelly strength를 크게 증가시킴을 볼 수 있다.

그러나 가열하지 않은 경우에 있어서 유화물은 완전한 유동상태가 되어 강도를 측정할 수 없다.

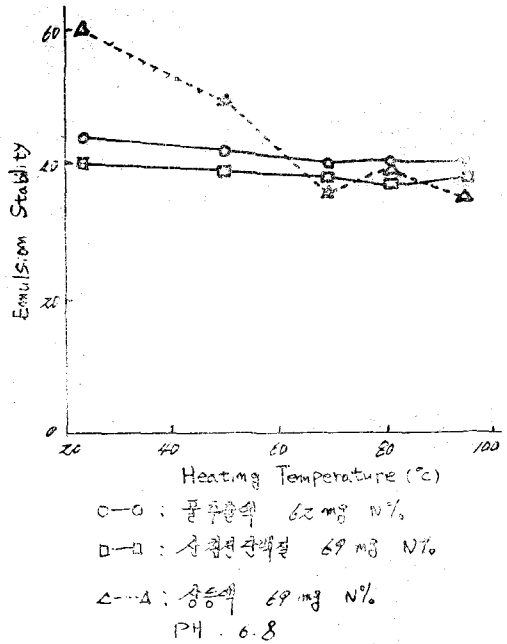


그림 13. 유화단정성(E.S)에 대한 가열의 영향

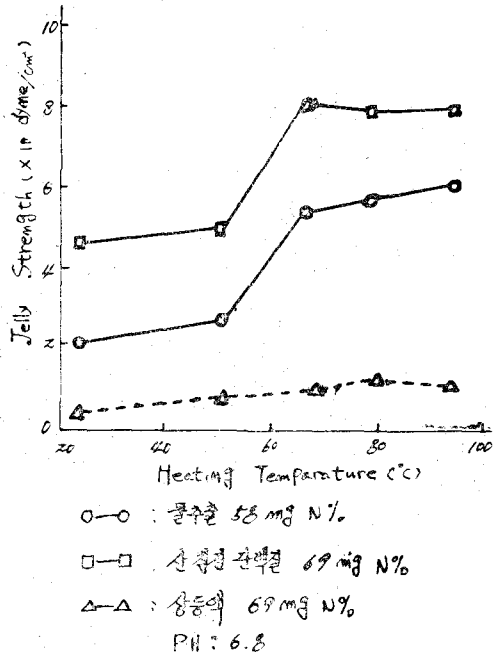


그림 14. 유화물의 Jelly강도에 대한 가열의 영향

5. 화학적수식 및 효소적수식의 영향

단백질의 기능적성질을 변화시킬 목적으로 화학적수식 (Chemical Modification)이나 효소적수식 (Enzymatic Modification) 방법이 응용

되는데 예를들면 단백질의 조직화성(texturization)의 改變, 발포성(whipping property)의 향상, 물이나 지질과의 상호작용 변화(친수성, 소수성 변화), 용해성의 증가, 소화성향상, 특정 단백질의 불해 및 불활성화, 조리가공중의 악변(예: 갈변)방지 등에서 효과를 얻고 있다. 역시 수식에 의하여 대두단백질의 기능적 성질도 개변시킬 수 있어서 효소적 수식으로 대두단백질의 분산성, 유화성, 유화안정성의 증대, 포립성의 증가, 대두취 제거, 고미 제거 등의 개선이 가능하다. 화학적수식 역시 최근에 시도 되고 있는데 현재까지 발표된 방법과 효과 등을 종합하여 보면 표 4와 같다.

Bruce G, B 등이 soy proteinisolate을 acet-

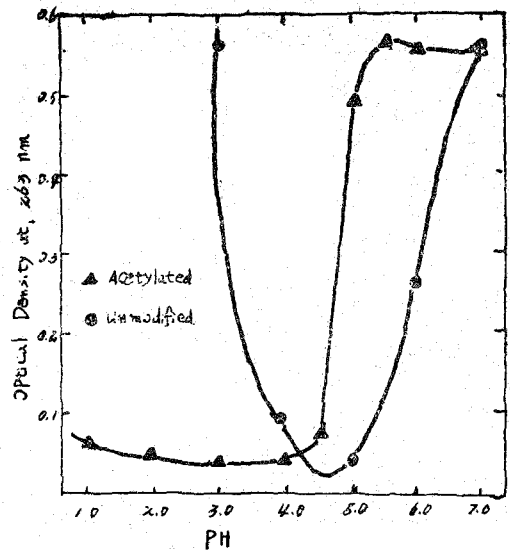


그림 15. 비수식 단백질과 수식 단백질의 각 pH에 대한 용해도

표 4. 大豆 蛋白質의 化學的修飾에 의한 가공특성의 변화

반응	변화
alkali (pH>10)	a) 용해성, 분산성의 향상 b) 응고(가열에 의한다)에 대한 저항성의 증가 c) 탄성 및 曳糸性的의 개량
acylation acetylation succinylation 등에 의한다	a) 산성에서의 용해성 향상 b) 점성저하 c) Ca <sup>++</sup> 에 대한 耐性的의 증대 d) 응고에 대한 저항성 증가
산화 과산화수소, 염소, 過酸塩	a) 점도저하
환원 아황산염 또는 관련물질	a) 물에 분산시켰을 때의 점성저하 b) 염용액으로 하였을 때 점성증가 c) 온도에 대한 저항성의 증가

ylation시켜 용해도를 비수식 대두단백 isolate 와 비교 조사한 결과를 보면 그림 15와 같다. 즉 acetylation시키면 용해도가 pH 4.5에서 극적으로 증가하여 pH 5.0에서 최대치에 이르는데 비수식의 경우에는 pH 7.0이하에서 계속 저하하여 pH 4.6 부근에서 최저치를 나타낸후 서서히 증가하는 경향을 볼 수 있다.

## 결론

대두단백질용액의 유화특성은 분자 구조에 의

한 내적요소들 즉 단백질 분자의 크기, 형태 등에 의해서 일차적으로 영향을 받으나 가공 공정중 가해지는 외적요소인 즉 산, 열, 알카리, 염도, 단백질농도, 금속이온, 다른 고분자 물질, 기계적 교반 등에 의해 영향을 크게 받기 때문에 이들 조건들이 적절히 조합되고 조절되면 가공목적에 좋은 결과를 줄 것이다. 최근에는 보다 능률적인 기능성을 위해 효소적 수식이나 화학적 수식도 활발하게 연구되고 있다.