

乳清과 大豆 蛋白質 共同沈澱에 의해 製造된 아미노산 強化豆腐의 特性

魏 在 喬 · 李 焰 周

서울大學校·農科大學 食品工學科
(1983년 10월 27일 수리)

Characteristics of Amino Acid Fortified *Tofu* Manufactured
by Coprecipitation of Whey and Soybean Proteins.

Jae-Joon Wee and Hyong-Joo Lee

Dept. of Food Science and Technology, College of Agriculture,
Seoul National University, Suwon, Korea

Abstract

To investigate the characteristics of amino acid fortified tofu manufactured by coprecipitation of cheese whey and soybean proteins, experimental tofus were made from various mixtures of whey, whey powder, and soy milk, and general and amino acid compositions and physical properties were analyzed. Physical characteristics such as elasticity, hardness, and brittleness of the whey-soybean tofu were very similar to those of traditional tofu but color of the whey-soybean tofu was lighter than that of soybean tofu. The contents of total solids and protein of traditional tofu were about 19% and 13%, respectively, while those of the whey-soybean tofus were 17.3%~18.1% and 10.9~11.3%, respectively. The 5~15% of lactose in whey-soymilk mixture was transferred into the tofus. The content of sulfur-bearing amino acids in the fortified tofu from 3:1 mixture of whey and soymilk was 3.8g/100g protein which indicated about 50% fortification of the amino acids as compared to the traditional tofu which contained 2.54g/100g protein of the sulfur-bearing amino acids.

緒論

乳清에 함유된 良質의 단백질을 이용하여 大豆¹⁾ 옥수수²⁾, 綿實³⁾ 등 식물성 단백질의 아미노산을 강화시키는 것에 대하여는 여러 보고가 있었으나 편자들은 아미노산 強化豆腐를 만들기 위한 기초 실험으로서 乳清과 大豆 단백질의 共同沈澱 특성을 조사하고 乳清과 豆乳 1:1 혼합물의 경우

CaCl₂ 농도 0.0125M, pH 6.5~7.5, 온도 70~80°C 등이 두 단백질의 공동침전 최적 조건임을 보고한 바 있다.⁴⁾

乳清과 豆乳를 공동침전 시켜 얻어지는 濁固物의 조직은 주로 大豆 단백질의 젠에 유청단백질과 豆乳 등의 脂肪이 含有되는 형태로 존재하게 된다. 이때 大豆 단백질에 대한 유청 단백질의 상대적 비율에 따라, 얻어지는 커드 또는 두부의 物性이 달라지게 될 것이다. 또한 유청 단백질은 液狀

이 아닌 乳清粉末 형태로 첨가할 수도 있을 것이다. 이 경우 대두와 유청 단백질의 비율은 조절하기가 더 쉬워지게 된다.

乳清에는 유청 단백질 등 단백질과 소량의 지방, 그리고 우유 중에 들어있던 대부분의 乳糖이 함유되게 되는데 이들 성분이 두부 제조 중 凝固物과 순물 중 어느 부분에 어떻게 분배되는가하는 것은 제조되는 强化豆腐의 특성에 크게 영향을 미칠 것이며 특히 유청 단백질에 의한 아미노산 강화效果가 실제로 나타나는가를 확인하기 위해 중요한 문제이다.

본 실험에서는 乳清, 豆乳, 乳清粉末을 여러 비율로 혼합하여 두부를 제조한 다음 이 때 얻어지는 두부의 화학적 물리적 성질과 아미노산 조성 등을 분석하였으므로 그 결과를 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材 料

大豆, 乳清, 豆乳는 앞의 실험⁴에서와 같은 방법으로 준비되었다. 乳清粉末(和蘭, Domo社)은 全固形分 함량이 95.9%인 것이었는데 80°C의 증류수에 용해시켜 사용하였다. 각종 시약은 G.R. 또는 E.P. 등급의 것을 정제 없이 사용하였다.

2. 豆腐의 製造

豆乳로 부터의 재래식 두부는 豆乳를 제조한 직후 80°C 이하로 식기 전에 1.5M CaCl₂를 가하여 최종 농도가 0.0125M이 되게 하고 20분간 응고시킨 후 압착하여 만들었다. 두유 2l에서 약 390g의 두부가 얻어졌다.

乳清豆乳 혼합물로 부터의 强化 두부를 만들기 위해서는 먼저 유청의 pH를 6.5~6.7로 높이고 항온수조에서 가열하여 80°C로 하였다. 이 유청을 금방 제조하여 온도를 80°C로 식힌 두유와 1:1 및 3:1 부피비로 혼합한 후 80°C의 항온수조에 넣었다. 이에 앞에서와 같이 1.5M CaCl₂ 용액을 가하여 응고시키고 압착하였는데 2l의 1:1 혼합물에서는 약 275g의, 그리고 3:1 혼합액에서는 약 163g의 강화 두부가 얻어졌다.

유청 대신 乳清粉末을 사용한 경우에는 80°C의 증류수 1l에 두유 1l 중의 총질소 함량과 같은 질소량을 갖는 유청분말 250g을 취하여 용해했다. 이에 방금 제조된 두유 1l를 섞어 80°C로 한 후 응고제를 가하여 앞에서와 같은 방법으로 두부를 제조했는데 2l의 혼합물에서 약 360g의 강화 두부가 얻어졌다.

3. 원료 및 두부의 분석

두유, 유청, 순물의 全固形分은 Mojonnier 방법으로⁵, 두부는 100~102°C 送風乾燥機에서 건조시켜⁶ 측정하였다. 粗脂肪은 chlorform-methanol 추출법⁶으로, 粗蛋白質은 micro-Kjeldahl 방법⁷으로 분석하였는데 단백질 계수는 대두 단백질은 5.71, 유청은 6.38을 사용하였다. 환원당은 Luff-Schoorl의 방법으로⁸, 全糖은 IN 염산 가수분해 후 같은 방법으로 정량하였다. 아미노산 분석은 자동분석기(Hitachi, Model KLA-5)를 사용하였는데 보통 아미노산은 6N 염산 가수분해법⁹으로, cysteine과 methionine은 performic acid 산화⁹ 후 분석하였다.

Table 1. Composition of soymilk, whey, whey powder and mixtures.

| Components | SM | W | WP | (% W/W) | | WP Soln. +SM |
|----------------|------|------|------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | | W : SM 1 : 1 | W : SM 3 : 1 | |
| Moisture | 94.3 | 94.2 | 4.1 | 94.2 | 94.2 | 83.3 |
| Total solids | 5.7 | 5.8 | 95.9 | 5.8 | 5.8 | 16.7 |
| Total nitrogen | 0.52 | 0.14 | 2.1 | 0.32 | 0.27 | 0.52 |
| Crude protein | 3.0 | 0.88 | 13.6 | 2.0 | 1.6 | 3.2 |
| Crude fat | 1.3 | 0.59 | 0.82 | 0.77 | 0.66 | 0.81 |
| Reducing sugar | 0.20 | 3.9 | 74.0 | 2.0 | 3.0 | 8.9 |
| Total sugar | 0.95 | 3.9 | 74.6 | 2.6 | 3.1 | 10.5 |
| Ash | 0.48 | 0.44 | 6.9 | 0.45 | 0.43 | 2.2 |

*SM: soymilk, W: whey, WP: whey powder

*WP Soln: Two hundred and fifty grams of whey powder was dissolved in 1l of water.

Table 2. Amino acid composition of whey and soymilk protein

| Amino acid | Lys | Thr | Val | Ile | Leu | Phe | Met | Cys | Cys+Met | His |
|-------------|-----------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|---------|-----------------|
| | (g amino acid/100g protein) | | | | | | | | | |
| Soymilk | 6.00 | 3.03 | 4.30 | 4.99 | 6.73 | 5.09 | 1.40 | 1.03 | 2.43 | 2.38 |
| Cheese whey | 9.13 | 5.93 | 5.32 | 6.73 | 9.56 | 2.87 | 2.07 | 1.61 | 3.68 | 1.63 |
| Amino acid | Arg | Asp | Ser | Glu | Pro | Gly | Ala | Tyr | Total | NH ₃ |
| Soymilk | | | | | | | | | | |
| Cheese whey | 2.02 | 12.4 | 4.68 | 17.59 | 3.94 | 1.88 | 4.52 | 2.43 | 94.31 | 3.35 |

結果 및 考察

1. 原料의 組成

두부 제조의 원료로 사용된 乳清, 乳清粉末, 豆乳, 그리고 乳清·豆乳 혼합액의 일반조성을 분석한 결과는 표 1에 나타나 있다. 乳清과 豆乳의 화학조성은 앞 실험⁴에서의 결과와 거의 같다. 乳清의 조성은 외국의 것¹⁰과 약간 달라 전고형분 함량과 유당함량은 각각 0.5%, 0.9% 낮았고 단백질 함량은 약간 높았다. 유청분말 용액과 豆乳 혼합물의 전고형분은 16.7%로 豆乳나 다른 혼합물의 전고형분 함량 5.7~5.8%보다 월등히 높으나 고형분의 절반 이상은 乳糖으로서 대부분 순물로 배출되므로 두부의 수율에는 별로 기여하지 못하게 된다. 두부의 수율에 관계하는 것은 주로 원료 중 단백질과 지방의 함량이기 때문이다. 유청분말 수용액을 두유와 혼합할 때에는 두 용액 중 함유된 질소 함량이 비슷하도록 하였는데 豆乳 1l 중 총질소 함량은 약 5.3g이며 이것

은 유청분말 250g 중의 총질소 함량 5.35g과 거의 같다. 같은 계산법으로 豆乳 1l 중의 총질소 함량과 같은 수준의 질소량을 갖는 유청의 부피를 3l로 하였다.

乳清의 사용 목적이 大豆 단백질에 含硫黃 아미노산을 강화시키기 위한 것이었으므로 유청과 豆乳의 아미노산 조성을 분석하여 비교한 결과는 표 2에 나타나 있다. 豆乳의 경우 매치오닌을 제외한 필수 아미노산은 비교적 끌고루 들어 있으나 매치오닌, 시스테인 등 含硫黃 아미노산의 함량은 매우 낮아 두 아미노산의 총량은 100g 단백질 당 2.43g으로 나타났다. 그러나 乳清의 경우 두 아미노산의 총량은 3.68g으로 나타나 豆乳 보다 50% 이상 많이 함유되어 있어 乳清이 含硫黃 아미노산의 좋은 强化源이 될 수 있음을 보여주고 있다. 乳清은 含硫黃 아미노산 외에 페닐알라닌을 제외한 필수 아미노산의含量도 豆乳에 비해 높아 生物價를 높여줄 수 있으리라 생각된다.

2. 아미노산 强化豆腐의 特性

1) 物理的 特性 : 실험에서 얻어진 아미노산 강

Table 3. Composition of tofu and tofu wheys

| Components | Tofus | | | | Wheys | | | |
|----------------|-------|-------------|-------------|------|-------|-------------|-------------|------|
| | SM | W:SM 1:1 | W:SM 3:1 | WP | SM | W:SM 1:1 | W:SM 3:1 | WP |
| (% W/W) | | | | | | | | |
| Moisture | 81.2 | 82.0 | 82.7 | 82.7 | 97.4 | 96.1 | 94.2 | 85.0 |
| Total solids | 18.8 | 18.9 | 17.3 | 17.3 | 2.6 | 3.9 | 4.8 | 15.0 |
| Crude protein | 13.1 | 11.3 | 10.9 | 11.4 | 0.61 | 0.63 | 0.62 | 1.2 |
| Crude fat | 4.0 | 3.4 | 3.1 | 2.2 | 0.7 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| Reducing sugar | 0.19 | 1.6 | 2.0 | 2.6 | 0.22 | 2.0 | 3.0 | 10.3 |
| Total sugar | 1.3 | 2.9 | 2.7 | 2.7 | 1.0 | 2.6 | 3.3 | 11.7 |
| Ash | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 1.5 |

*SM: soymilk, W: cheese whey, WP: whey powder solution

화 두부는 乳清이나 乳清粉末을 사용한 경우 모두 결着力과 弹性이 豆乳로 부터의 재래식 두부와 거의 같아 우수했으며 乳清粉末을 사용한 경우가 乳清을 사용한 경우 보다 더 큰 結着性을 보였다.

또한 強化豆腐는 재래식 두부에 비해 더 연하고 부드러운 조직을 나타내었다. 또한 冷藏 저장하는 동안 재래식 두부는 단단하게硬化되었는데 반해 강화 두부는 부드럽고 매끈한 조직을 그대로 유지하고 있었다. 또한 유청 단백질을 많이 함유 할수록 강화 두부의 색깔은 재래식 두부보다 백색에 더 가까워졌는데 이는 乳清만에서의 응고물이 두유로 부터의 응고물보다 더 밝은 색을 갖는 데서도 예상할 수 있었다.

2) 化學的 特性: 실험에서 제조된 각종 두부와 각자의 경우에서 얻어진 순물의 일반성분 분석을 한 결과는 표 3에 나타내었다. 全固形分 함량은 17.3~18.8% (W/W)로 재래식 두부와 강화 두부 사이에 큰 차이가 없었으나 粗蛋白質 함량은 재래식 두부가 강화 두부보다 2% 정도 높아 13% 정도를 나타내었는데 이는 원료인 豆乳 중의 粗蛋白質 함량이 유청보다 높기 때문일 것이다. 한편 아미

노산 강화 두부의 全糖은 재래식 두부보다 2% 이상 높게 나타났으며 이는 유청이나 유청분말 중의 乳糖이 두부에 이행되었기 때문이다. 유청 및 유청분말의 粗脂肪 함량은 매우 낮아 豆乳에 비해 떨어지므로 유청의 혼합비율이 클수록 강화 두부 중의 粗脂肪 함량은 감소하였다. 순물(tofu whey)의 전고형분은 유청 강화 두부의 경우 유청의 혼합비율이 높을수록 높았고 유청분말 강화 두부의 경우 15%로서 월등히 높았다. 이것은 모두 혼합된 유청 또는 유청분말 중에 함유된 乳糖의 대부분이 순물로 배출되기 때문이다.

표 4는 각종 두부의 원료인 豆乳, 유청·두유·혼합물, 또는 유청분말·두유 혼합물 100g 중의 각 성분이 각각의 두부와 순물에 어떻게 분배되는가를 밝혀 놓은 것이다. 먼저 두부의 收率을 보면 豆乳 100g에서 재래식 두부 약 19g, 유청·두유 1:1 혼합물에서 약 13.5g, 3:1 혼합물에서 약 8g, 그리고 유청분말을 사용했을 경우 약 18g이 얻어졌다.

각 두부의 원료 중 粗蛋白質이 순물에 유실되는 비율은 재래식 두부의 경우 약 16%이고 강화 두

Table 4. Distribution of solids in 100g of raw materials into various tofus and tofu wheys. (g/100g)

| Components | SM | tofu | whey | W : SM 1 : 1 | tofu | whey |
|----------------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|
| Moisture | 94.3 | 15.4 | 78.9 | 94.2 | 11.1 | 83.1 |
| Total solids | 5.7 | 3.6 | 2.1 | 5.8 | 2.4 | 3.4 |
| Crude protein | 3.0 | 2.5 | 0.49 | 2.0 | 1.5 | 0.5 |
| Crude fat | 1.3 | 1.76 | 0.57 | 0.77 | 0.46 | 0.35 |
| Reducing sugar | 0.95 | 0.25 | 0.80 | 2.6 | 0.4 | 2.3 |
| Ash | 0.48 | 0.08 | 0.24 | 0.45 | 0.05 | 0.3 |
| Total | 100 | 19 | 81 | 100 | 13.5 | 86.5 |
| Components | W : SM 3 : 1 | tofu | whey | WP Soln +SM | tofu | whey |
| Moisture | 94.2 | 6.6 | 86.7 | 83.3 | 14.9 | 69.7 |
| Total soilds | 5.8 | 1.3 | 4.5 | 16.7 | 3.1 | 12.3 |
| Crude protein | 1.6 | 0.9 | 0.6 | 3.2 | 2.0 | 1.0 |
| Crude fat | 0.66 | 0.25 | 0.46 | 0.81 | 0.39 | 0.49 |
| Reducing sugar | 3.0 | 0.16 | 2.8 | 8.9 | 0.46 | 8.4 |
| Total sugar | 3.1 | 0.2 | 3.0 | 10.5 | 0.48 | 9.7 |
| Ash | 0.43 | 0.04 | 0.37 | 2.2 | 0.2 | 1.2 |
| Total | 100 | 8 | 92 | 100 | 18 | 82 |

*SM:soy milk, W:cheese whey, WP Soln: whey powder solution.

부의 경우 25~38%로 나타났다. Becker 등에¹¹⁾ 의 하반 탈지태두 중 非蛋白態 질소 함량은 2.88~7.80%로서 이것의 대부분은 豆乳에 이행되며 두부 제조 시에 순물로 대부분 배출된다. 따라서 유질된 粗蛋白質에는 이 같은 비단백질 질소가 포함된 것으로 생각된다. 乳清·豆乳 혼합물의 경우에는 豆乳 中의 비단백질 질소 뿐만 아니라 乳清 중에 함유되어 가열 및 칼슘 이온에 의해 침전되지 않는 proteosepeptone 및 비단백질 질소가 함유되어 있어 이들 역시 순물로 배출되므로 강화 두부에서의 순물에는 粗蛋白 함량이 더 높게 나타난 것으로 생각된다.

강화 두부 특히 乳清粉末을 사용한 경우 순물 중에 유실되는 全固形分의 함량이 높게 나타나 있는데 이는 원료 중의 乳糖함량 때문으로 원료의

Table 5. Amino acid composition of experimental tofu

| Amino acid | Raw materials of tofu | | | |
|-------------------------------|-----------------------|-------------|-------------|-------|
| | SM | W:SM 1:1 | W:SM 3:1 | WP |
| —(g amino acid/100g protein)— | | | | |
| Lys | 6.04 | 6.22 | 6.47 | 7.65 |
| Thr | 3.13 | 3.20 | 3.63 | 4.48 |
| Val | 4.75 | 5.76 | 4.17 | 4.36 |
| Ile | 5.00 | 5.55 | 4.55 | 4.74 |
| Leu | 7.45 | 8.06 | 8.57 | 9.59 |
| Phe | 4.98 | 5.71 | 3.98 | 3.42 |
| Met | 1.41 | 1.46 | 2.09 | 2.01 |
| Cys | 1.08 | 1.08 | 1.71 | 2.18 |
| Cys+Met | 2.49 | 2.54 | 3.80 | 4.19 |
| His | 2.23 | 1.97 | 2.18 | 2.14 |
| Arg | 6.99 | 5.71 | 4.70 | 3.23 |
| Asp | 11.84 | 11.55 | 12.08 | 11.92 |
| Ser | 4.59 | 4.35 | 4.40 | 4.07 |
| Glu | 20.23 | 19.22 | 20.28 | 19.59 |
| Pro | 3.46 | 3.44 | 5.72 | 5.52 |
| Gly | 3.95 | 4.18 | 2.65 | 1.90 |
| Ala | 4.02 | 3.96 | 3.64 | 3.88 |
| Tyr | 3.39 | 3.34 | 2.73 | 2.31 |
| Total | 94.54 | 93.76 | 93.56 | 93.01 |
| NH ₃ | 1.44 | 1.31 | 0.97 | 1.18 |

*SM: soymilk, W: cheese whey, WP: whey powder.

유당 중 85~95%는 순물에 배출되기 때문이다.

豆乳 중에도 환원당이 0.2% 가량 들어 있으므로 강화 두부 중의 환원당 함량은 이행된 유당과 두유에서 온 환원당량의 합으로서 나타나 있다.

3) 아미노산 組成: 유청 단백질 강화 두부의 아미노산 강화 효과를 확인하기 위해 여러 두부의 아미노산 조성을 분석한 결과는 표 5에 나타나 있다. 표의 월 부분에는 메치오닌 까지 成人の 필수 아미노산을 먼저 나타내었다. 含硫黃 필수 아미노산인 methionine의 함량을 보면 재래식 두부의 경우 1.41g(100g 단백질, 이하 단위 생략)인데 비해 3:1 및 유청분말 강화 두부의 경우 2.0g 이상으로 전자에 비해 40% 이상의 강화효과를 보였다. methionine의 일부 보족효과를 나타내는 cysteine을 합쳐 계산할 경우 재래식 두부의 2.5g 정도에 비해 3:1 및 유청분말 강화 두부는 3.80~4.19g을 보여 약 50%의 강화효과를 나타내었다. 1:1 강화 두부의 경우에는 재래식 두부와 큰 차이가 없었는데 이는 含硫黃 아미노산 뿐만 아니라 기타 아미노산에서도 마찬가지였으며 이는 1:1 혼합물의 경우 유청 단백질의 양이 두유의 그것에 비해 매우 적었기 때문이다. 유청·대두유 3:1 강화 두부의 경우 유청 단백질의 총질소 함량은 4.3g이고 유청분말 강화 두부의 경우 5.3g이었는데 따라서 유청분말 강화 두부의 경우 유청 단백질의 아미노산 조성 특성이 더욱 두드러져 phenylalanine을 제외하고는 필수 아미노산의 강화효과가 더욱 커졌다.

이상의 결과에서 보면 乳清에 의한 강화 두부는 외관상의 물리적 성질로 볼 때 재래식 두부에 손색이 없었고 含硫黃 아미노산이 크게 강화되었다. 앞으로 재래식 두부, 아미노산 강화 두부 및 대두유의 혼합비율에 따른 각종 커드의 物性學의 특성은 조직측정기 등에 의해 객관적 분석이 필요할 것으로 생각된다. 또한 유청과 두유 혼합비율에 따른 물리적 성질, 아미노산 등 화학조성 변화나 관능검사도 연구가 필요한 분야라 하겠다.

抄 錄

乳清과 大豆 蛋白質 共同沈澱에 의해 제조된 아미노산 強化豆腐의 特性을 조사하기 위하여 乳清 또는 乳清粉末과 豆乳를 혼합하여 두부를 제조하고 이때 얻어지는 강화 두부의 일반조성, 아미노산 조성을 분석하고 물리적 특성도 비교하였다.

강화 두부는 외관이나 特性에서 재래식 두부와 큰 차이가 없었다.

전고형분 함량은 재래식 두부가 약 19%, 강화 두부가 17.3~18.1%이고 단백질 함량은 재래식 두부가 13.1% 강화 두부의 경우 10.9~11.4%로서 모두 재래식 두부가 높았다. 유청의 粗脂肪 含量이 낮으므로 유청의 혼합비율이 높아질수록 두부 중 지방함량은 낮아졌으며 乳清·豆乳 혼합물 중의 유당은 5~15%가 강화 두부에 이행되었다. 유청과 두유를 3:1로 혼합하여 제조한 강화 두부의 合硫黃 아미노산 함량은 3.80g/100g 단백질로서 재래식 두부의 2.54g에 비해 약 50% 강화효과를 보였다.

參 考 文 獻

1. Rham, O.D., Rovaart, P.V.D., Bujard, E., Mottu, F., and Hidalgo, J.: Cereal Chem. 54 (2) : 238 (1977)
2. Racotta, V., Bourges, H., Navarrete, A., and Zuckermann, J.: J. Agri. Food Chem. 27 : 668 (1979)
3. Thompson, L.U.: J. Food Sci. 43 : 790(1978)
4. 魏在暎·李炯周: 韓農化 26: 인쇄 중(1983)
5. Atherton, H.V., and Newlander, J.A.: Chemistry and Testing of Dairy Products. Avi. Westport, CT(1977)
6. Osborne, D.R. and Voogt, P.: The Analysis of Nutrients in Foods, Academic Press. London. (1981)
7. Horwitz, W. (ed): Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC. Wash., D.C.(1980)
8. Joslyn, M.A.: Methods in Food Analysis. Academic Press. New York(1970)
9. Moore, S.: J. Biol. Chem. 238 : 235(1963)
10. Kosikowski, F.V.: J. Dairy Sci. 62 : 1149(1979)
11. Becker, H.C., Milner, R.T., and Nagel, R.A.: Cereal Chem. 17 : 447(1940)