

분리 녹두 단백질과 이를 화학적으로 수식화한 단백질간의 식품학적 기능성 비교

손경희 · 민성희 · 박현경 · 박 진

연세대학교 생활과학대학 식품영양학과

A Comparison Study on Functional Properties of Mungbean Protein and Chemically Modified Mungbean Protein

Kyunghee Sohn, Sunghee Min, Hyunkyung Park and Jin Park

Dept. of Food & Nutr., College of Home Economics, Yonsei Univ.

Abstract

This study was carried out in order to investigate the change of protein functionalities such as foaming and emulsifying properties by succinylation of protein isolates. Succinylated and unsuccinylated mungbean protein isolates were tested for finding out the effects of pH, heat treatment and sodium chloride concentration on the solubility, emulsion capacity, emulsion stability, foaming capacity, and foam stability.

The results are summarized as follows:

1. Succinylation enhanced the solubility of MPI except at pH 4.5. When heated, succinylation greatly increased the solubility of succinylated MPI above 60°C. With the addition of NaCl, succinylation increased the solubility of MPI at acidic condition.
2. Emulsion capacity of succinylated MPI showed the lowest value at pH 7 and higher values at acidic and alkaine condition. when succinylated MPI was heated, emulsion capacity showed the highest at 80°C. With NaCl was added, emulsion capacity of succinylated MPI lincreased at pH 7, 9 or 11 decreased at pH 3 except addition of 1.0M NaCl.
3. Emulsion stability of MPI and succinylated MPI showed the highest at pH 4.5. Succinylation enhanced the emulsion stability of MPI at acidic condition.
4. The foaming capacity of MPI was increased at pH 3, 7 or 9 by succinylation.
5. When heated, foam stability of MPI and succinylated MPI showed the highest at pH 4.5 and at pH 11, respectively. When heated, both proteins showed the highest stability at 100°C.

본 연구는 한국음식문화 연구원의 연구비 지원으로 수행된 연구입니다.

서 론

최근에 이르러 단백질의 영양적 측면 뿐만 아니라 다양한 식품학적 가능성이 인식되면서 여러 단백질 공급원의 개발과 이의 사용 확대를 위한 기능성 개선에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 식물성 단백질은 영양이 우수하며 경제적이므로 고가의 동물성 단백질에 대체할 수 있으며 식물성 단백질 중 가장 대표적인 것은 대두이다. 대두 단백질을 이용하여 식품계에서 기능성을 줄 수 있는 첨가제에 대한 연구가 계속되어 왔으며 최근 대두 외에 다른 종류의 단백질 공급원에 대해 관심이 높아지고 있다.

단백질의 식품학적 특성은 주로 유화성, 기포성, gel 형성능력 등으로 나타낼 수 있으며, 이 특성들은 단백질 식품의 어떤 한 요인에 의해서가 아니라 내적, 외적 여러 요인들에 의해 복합적으로 관련되어 영향을 받는다. 이러한 요인들에 대한 연구결과 적당한 변형을 통해 식품학적 기능성을 향상시키고자 하는 시도들이 이루어지고 있다.

단백질의 기능성 개선을 위한 하나의 방법으로 화학적 처리에 의한 것이 있는데 Choi 등은 cottonseed flour의 화학적 수식에 의해 기능성이 향상되었다고 보고하였으며¹⁾, Franzen 등도 대두단백질이 acylation과 succinylation에 의해 용해도와 유화 특성이 향상되었다는 보고를 한 바 있다²⁾.

녹두는 인도가 원산지로서 열대 및 아열대에 속하는 대부분의 아시아 지역과 아프리카, 페루등지에서 생산되고 있으며 우리나라에서도 녹두는 오래전부터 재배, 이용되어 왔으나 특히 청포묵의 제조시 사용되는 전분을 제외한 부분 중 상당 부분을 차지하는 단백질은 폐기되고 있어 이의 이용가능성을 검토하고자 녹두 단백질의 식품학적 특성에 관한 연구가 시도된 바 있다³⁻⁶⁾.

이에 본 연구에서는 분리 녹두 단백질과 이를 화학적으로 수식한 단백질 간의 식품학적 특성인 용해성, 유화 특성과 기포특성들의 차이를 비교하여 보고 화학적 수식의 이용가능성에 대하여 알아보려고 한다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험재료 및 시료의 조제

1) 분리 녹두 단백질의 제조

녹두의 외피를 제거한 후 분쇄하여 100 mesh의 체를 통과시킨 가루에 10배의 증류수를 가하고 1N-NaOH로 pH를 9로 조정하여 단백질을 추출시킨 후 1N-HCl로 pH를 4.5로 하여 단백질을 침전시킨 후 다시 pH 7로 조정하여 동결 건조하였다.

2) 녹두 단백질의 화학적 수식

Succinylation은 Paulson등⁶⁾의 방법에 따라 행하였다. 녹두 단백질 가루를 20배의 증류수에 넣어 녹인 후 4 N-NaOH를 이용하여 pH 8로 맞춘다. 여기에 succinic anhydride를 첨가하여 수식화 시킨다. 수식화가 이루어지고 pH가 안정되면 원심분리에 의해 수식화된 isolate를 회수하고 이를 동결 건조시켜 수식화된 분리 녹두 단백질을 제조한다. 수식화된 정도는 ninhydrin 용액 1ml을 1% 분리 단백질 용액 1ml에 첨가하여 580 nm에서 흡광도를 측정하여 수식화하지 않은 단백질과 비교함으로써 succinylation 범위를 측정하였다.

2. 실험 방법

1) 용해도의 측정

용해도는 Vanauvat등⁷⁾의 방법에 의하여 측정하였다. 증류수를 이용하여 0.3% 단백질 용액을 제조하고 30분간 실온에서 교반시킨 후 이를 원심분리하여 상층액의 단백질 양을 Lowry test에 의하여 측정하였다. 용해도 측정은 단백질 용액의 pH, 염화나트륨의 첨가, 열처리 온도에 차이를 두고 실시하였다.

2) 유화 용량의 측정

Swift등⁸⁾의 방법을 수정하여 유화 용량을 측정하였다. 0.3% 단백질 용액을 pH, 열처리, 혹은 염을 첨가하여 제조한 후 homogenizer로 5,000 rpm에서 균질화시켜 phase inversion이 일어나는 지점을 종말점으로 간주하여 단백질 mg당 유화된 기름의 ml 수를 유화 용량으로 측정하였다.

3) 유화 안정성의 측정

유화 안정성은 Wang등⁹⁾의 방법을 이용하여 측정하였다. 3% 단백질 용액 10 ml에 대두유 10 ml를 첨가하여 유화액을 제조하고 80°C water bath에서 30분간 가열한

후 15°C로 급냉한 후 3,000 rpm에서 5분간 원심분리하여 분리되지 않은 유화액의 양(ml)을 측정하여 다음 공식에 의해 유화 안정성을 계산하였다.

Emulsion Stability(%)

$$= \frac{\text{volume of emulsified layer after centrifugation}}{\text{volume of total content in the tube}} \times 100$$

4) 기포 형성력의 측정

기포 형성력은 Chen등¹⁰⁾의 방법을 수정하여 측정하였다. 실온에서 3%의 단백질 용액을 만들어 pH, 열처리, 또는 염화나트륨을 첨가하여 단백질 용액을 만들어 이 용액 15 ml를 mass cylinder에 넣고 General aid model M24 mixer를 이용하여 기포를 형성시켰다.

기포 형성력(%)

$$= \frac{\text{total foam volume-final liquid volume}}{\text{initial liquid volume}} \times 100$$

5) 기포 안정성의 측정

기포 안정성은 변등¹¹⁾의 방법을 수정하여 측정하였으며, 기포형성력 측정시와 같은 방법으로 기포를 형성시키고 30분이 경과한 상태에서 남아있는 기포의 부피(ml)를 측정하여 다음의 공식에 의해 계산하였다.

기포안정성(%)

$$= \frac{\text{foam volume after 30 min}}{\text{initial foam volume}} \times 100$$

III. 실험 결과 및 고찰

1. 용해도

pH, 열처리, 염화나트륨 첨가에 따른 녹두 단백질과 succinic acid로 수식화한 녹두 단백질의 용해도는 Table 1-3과 같다. pH 3, 4.5, 7, 9, 11에서 용해도를 측정할 결과 중성 pH에서는 두 시료 간에 큰 차이를 보

Table 1. Effect of pH on the solubility of mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI)

pH	3	4.5	7	9	11
MPI	53.5	0	49.9	55.4	37.7
SMPI	76.8	0	53.6	64.3	71.4

Table 2. Effect of heating temperature on the solubility of mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI) (unit : %)

	Heating temp. (°C)	20	40	60	80	100
MPI	3	53.5	51.8	39.2	41.0	20.5
	7	49.9	33.9	14.0	39.3	22.0
	9	55.4	51.8	57.1	60.7	53.6
SMPI	3	76.8	42.8	58.9	69.6	62.5
	7	53.6	51.8	40.0	41.0	26.8
	9	64.3	51.8	98.2	78.6	89.3

Table 3. Effect of NaCl concentration on the solubility of mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI) (unit : %)

	NaCl conc. (M)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
MPI	3	53.5	30.3	23.2	12.0	18.5	16.8
	7	49.9	26.8	30.6	37.8	33.9	30.3
	9	55.4	33.9	37.5	28.6	33.9	30.5
SMPI	3	76.8	46.4	33.9	64.3	39.3	37.5
	7	53.6	39.3	33.9	30.4	33.9	30.6
	9	64.3	46.1	41.1	42.9	30.4	41.2

이지 않았으나 pH 9에서는 약간 증가하였고 pH 3과 11에서는 수식화한 단백질의 경우 용해도가 크게 증가하였다. 땅콩 단백질의 경우와 비교해 보면 수식화한 땅콩 단백질은 pH 4.5에서 용해도가 크게 증가한 반면 녹두의 경우는 두 시료 모두 거의 용해되지 않았다.

산, 알칼리 영역에서 수식화한 단백질의 용해도는 60°C 이상의 고온 처리시에 수식화 하지 않은것보다 현저히 높았으며 중성 영역에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

염화 나트륨의 첨가는 수식화한 단백질의 용해도를 각 pH 영역에서 수식화 하지 않은 단백질 보다 더 증가시켰으며 특히 산성 영역에서 크게 증가시켰다. 염화 나트륨 농도의 증가에 따른 용해도 변화의 증감 폭은 일정한 경향을 나타내지 않았다.

Table 4. Effect of pH on the emulsion capacity of mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI)
(ml oil/100 mg protein)

pH	3	4.5	7	9	11
MPI	25.0	49.1	20.5	28.3	28.3
SMPI	41.6	40.8	22.5	21.6	56.6

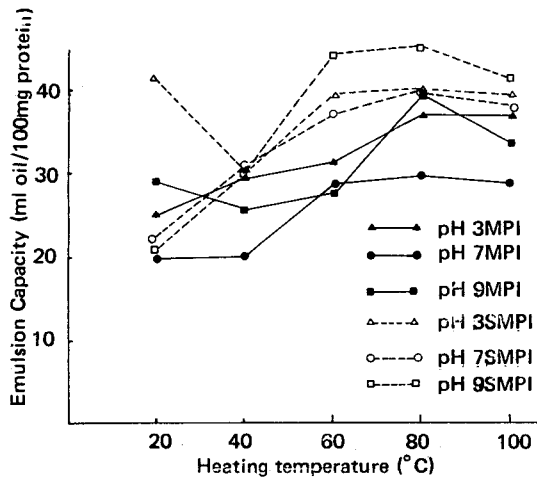


Fig. 1. Effect of heating temperature on the emulsion capacity of mungbean protein isolate and succinylated mungbean protein isolate (ml oil/100mg protein).

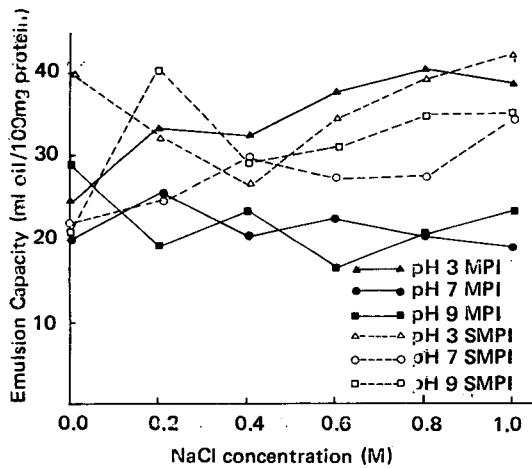


Fig. 2. Effect of NaCl concentration on the emulsion capacity of mungbean protein isolate and succinylated mungbean protein isolate.

2. 유화 용량

분리 녹두 단백질과 수식화시킨 단백질간의 유화 용량을 Table 4, Fig. 1, 2에 나타내었다. pH에 따른 유화 용량은 두가지 단백질 모두 pH 7에서 가장 낮게 나타났으며 산, 알칼리 영역에서 증가하였다. 이는 등전점 부근에서 유화 용량이 가장 낮게 나타났다는 땅콩 단백질의 경우와는 다른 결과를 보였다¹²⁾.

염화 나트륨의 첨가에 의해서는 중성과 알칼리 영역에서는 수식화에 의해서 유화 용량이 증가하였으나 pH 3에서는 1.0 M 첨가시를 제외하고는 수식화에 의하여 유화 용량이 감소하였다.

열처리에 의한 유화 용량은 두 단백질 모두 80°C 열처리시에 유화 용량이 가장 높게 나타났으며 수식화 한 단백질은 pH 9에서 20°C 처리한 것을 제외하고는 각 pH, 각 온도 영역에서 유화용량이 증가하였다.

Table 5. Effect of pH on the emulsion stability of mungbean protein isolate (MPC) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI)
(unit : %)

pH	3	4.5	7	9	11
MPI	25.0	29.5	26.5	24.5	22.0
SMPI	26.0	32.0	22.0	18.0	17.0

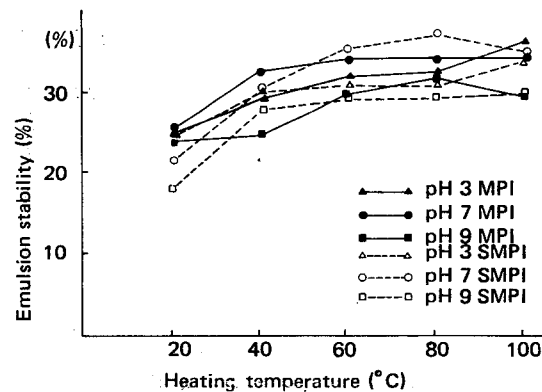


Fig. 3. Effect of heating temperature on the emulsion stability of mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI).

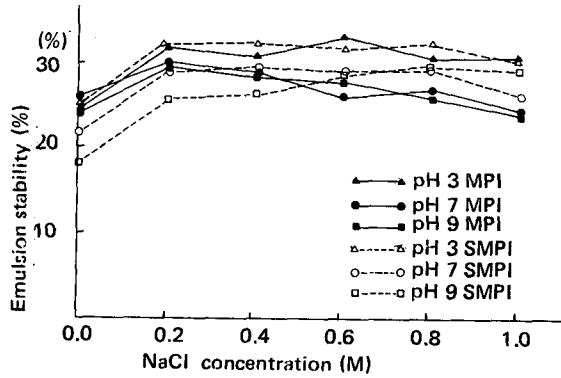


Fig. 4. Effect of NaCl concentration on the emulsion stability of mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI).

3. 유화 안정성

녹두 단백질과 수식화한 단백질의 유화 안정성의 결과를 Table 5, Fig. 3, 4에 나타내었다. 두가지 단백질 모두 등전점 부근에서 유화 안정성이 가장 높게 나타났으며 그 외의 pH 영역에서는 유화 안정성이 감소되었다. 수식화 한 경우 수식화하지 않은 단백질과 비교하여 산성영역에서 안정성이 약간 증가하였으며 중성과 알칼리성에서는 감소하였다.

염화나트륨에 의한 유화 안정성은 두가지 단백질에 있어서 차이를 보이지 않았다. 열처리에 의해서는 pH간에 상호 관계를 나타내지 않았으며 수식화 한 경우에도 큰 변화를 나타내지 않았다.

4. 기포 형성력

녹두 단백질과 수식화한 단백질의 기포 형성력을 Table 6, Fig. 5, 6에 나타내었다. 일반적으로 열처리된 단백질을 변성시키므로 기포 형성력을 증가시켰다. pH에 따른 기포 형성력은 수식화 하지 않은 경우 기포 형성력이 높았던 등전점의 경우 오히려 감소하였으며 이는 땅콩 단백질의 경우와는 반대의 현상이었다¹²⁾. pH 3, 7, 9에서는 수식화에 의해 기포 형성력이 증가하였으며 pH 11에서는 변화가 없었다.

열처리에 의한 기포 형성력은 40°C pH 7과 pH 9, 100°C pH 9를 제외하고는 수식화에 의하여 약간씩 감소하였다. 땅콩 단백질의 경우 열처리시 수식화에 의하여

Table 6. Effect of pH on the foaming capacity of the mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI) (unit : %)

pH	3	4.5	7	9	11
MPI	153.3	446.7	160.0	113.3	460.0
SMPI	200.0	273.3	266.7	253.3	460.0

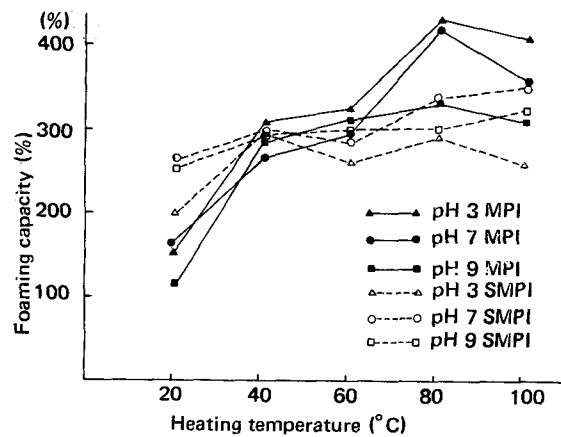


Fig. 5. Effect of heating temperature on the foam expansion of mungbean protein isolate and succinylated mungbean protein isolate.

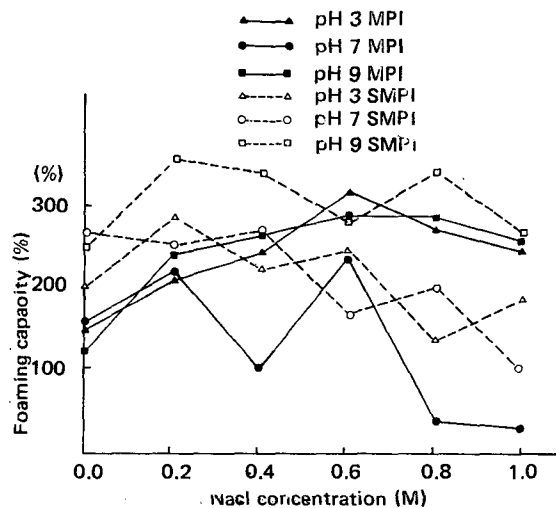


Fig. 6. Effect of NaCl concentration on the foam expansion of mungbean protein isolate and succinylated mungbean protein isolate.

pH 3에서 기포형성력이 크게 증가하였다고 보고된 반면¹²⁾ 녹두의 경우에는 이런 경향과는 다른 결과를 보여 주었다. 수식화하지 않은 녹두 단백질인 경우 0.6 M의 NaCl 첨가시 가장 높은 기포 형성력을 나타냈고 각 농도의 염을 첨가함에 의해 첨가하지 않은 경우와 비교하여 기포 형성력이 증가하였으나, 수식화한 녹두 단백질은 0.4 M 이상의 농도에서 pH 3 영역에서 기포 형성력이 오히려 감소하였고 pH 7의 경우는 모든 농도의 염 첨가로 기포력이 감소하였다.

5. 기포 안정성

녹두 단백질과 수식화한 녹두 단백질의 기포 안정성을 Table 7, Fig. 7, 8에 나타내었다. 수식화 하지 않은 단백질은 pH 4.5 부근에서 가장 높은 기포 안정성을 보였고 수식화 한 단백질은 pH 11에서 가장 안정하였다. 각

Table 7. Effect of pH on foam stability of mungbean protein isolate (MPI) and succinylated mungbean protein isolate (SMPI)

pH	(unit : %)				
	3	4.5	7	9	11
MPI	26.3	93.9	17.9	34.4	15.4
SMPI	44.4	75.0	50.9	50.9	85.7

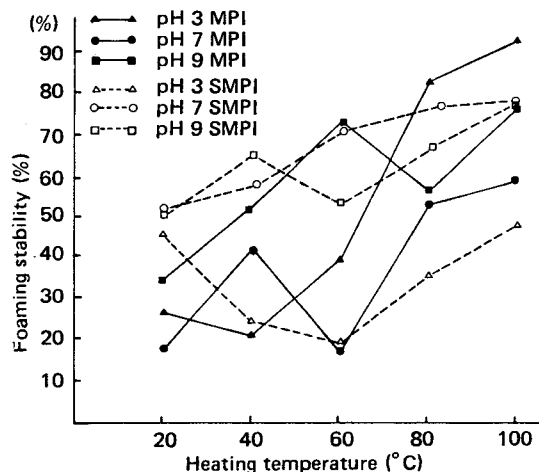


Fig. 7. Effect of heating temperature on foam stability of mungbean protein isolate and succinylated mungbean protein isolate.

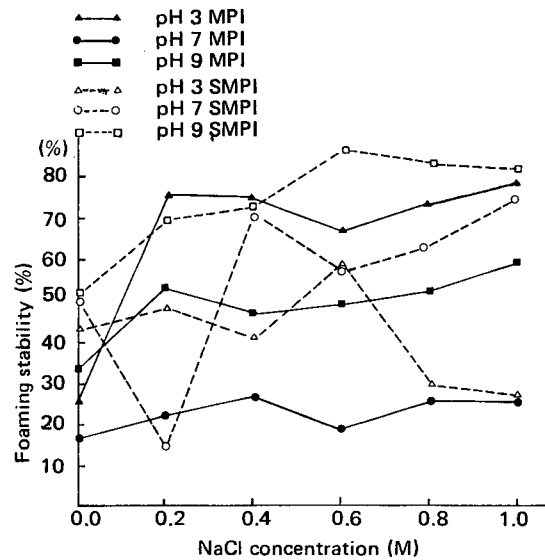


Fig. 8. Effect of NaCl concentration on foam stability of mungbean protein isolate and succinylated mungbean protein isolate.

pH에서 수식화에 의해 안정도가 크게 증가하였으나 수식화 하기 전 가장 높은 안정도를 보였던 등전점 부근에서 안정도가 오히려 감소하였다. 땅콩 단백질의 경우에는 수식화 한 것과 수식화 하지 않은 두가지 단백질에서 모두 등전점 부근에서 가장 낮은 기포 안정성을 나타냈는데 녹두의 경우는 오히려 pH 4.5에서 안정성이 높은 것으로 나타나 땅콩과는 반대의 결과를 나타내었다¹²⁾.

열처리에 의한 기포 안정도는 두가지 단백질 모두 100°C 처리에서 가장 높은 안정도를 나타냈으며 수식화에 의해 pH 3에서는 안정성이 감소하였고 pH 9에서는 각 농도의 염화나트륨 첨가시 안정성이 증가하였다.

IV. 결론 및 제언

pH, 열처리 NaCl 첨가에 따른 분리 녹두 단백질과 이를 succinic acid로 수식화한 단백질의 용해도, 유화 용량, 유화 안정성, 기포 형성력, 기포 안정도의 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH에 따른 용해도는 분리 녹두 단백질의 경우 pH 4.5에서 전혀 용해되지 않았으며 이 pH에서는 수식화에 의해서도 변화가 없었다. 그 외의 pH 범위에서는 수식화에 의하여 용해도가 증가하였으며 pH 11에서는 현저

한 증가를 보였다. 열처리에 의해서 산, 알칼리 영역에서 수식화 한 단백질의 용해도는 60°C 이상의 고온 처리에 의해서 현저히 증가하였으며 중성 영역에서는 열처리에 의해 큰 차이를 보이지 않았다. 염화나트륨 첨가에 있어서는 수식화에 의하여 단백질의 용해도가 각 pH 영역에서 증가하였으며 특히 산성 영역에서 크게 증가하였다.

2. pH에 따른 유화 용량은 두가지 단백질 모두 pH 7에서 가장 낮게 나타났으며 산, 알칼리 영역에서 증가하였다. 염화나트륨의 첨가에 의해서는 중성과 알칼리 영역에서는 수식화에 의하여 유화 용량이 증가하였으나 pH 3에서는 1.0 M 첨가시를 제외하고는 수식화에 의하여 유화 용량이 감소하였다. 열처리에 의한 유화 용량은 두 단백질 모두 80°C에서 유화 용량이 가장 높게 나타났으며 수식화 한 단백질은 각 pH, 온도에서 유화 용량이 증가하였다.

3. 유화 안정성은 두가지 단백질 모두 등전점 부근에서 유화 안정성이 가장 높게 나타났다. 수식화한 경우 수식화하지 않은 단백질과 비교하여 산성 영역에서 안정성이 증가하였으며 중성, 알칼리 영역에서는 감소하였다.

4. pH에 따른 기포 형성력은 pH 3, 7, 9에서 수식화에 의해 증가하였으며 pH 11에서는 변화가 없었다. 열처리에 의한 기포 형성력은 40°C 처리시의 pH 7과 pH 9, 100°C 처리시 pH 9를 제외하고는 수식화에 의하여 약간씩 감소하였다. 수식화 하지 않은 녹두 단백질인 경우 0.6 M의 NaCl 첨가시 가장 높은 기포 형성력을 나타냈고 각 농도의 염을 첨가함에 따라 기포 형성력이 증가하였으나, 수식화한 녹두 단백질은 0.4 M 이상에서 pH 3 영역에서 기포 형성력이 오히려 감소하였다.

5. 녹두 단백질의 기포 안정도는 pH 4.5 부근에서 높았고 수식화 한 경우 pH 11에서 가장 안정하였다. 열처리에 의한 기포 안정성은 두가지 단백질 모두 100°C 처리에서 가장 높은 안정성을 나타냈다. 염화 나트륨 첨가에 의하여 수식화 하지 않은 경우 기포 안정성이 증가했는데 수식화에 의하여 pH 3에서는 안정성이 감소하였고 pH 9에서는 각 농도의 염화나트륨 첨가시 증가하였다.

이상의 결과로 볼때 분리 녹두 단백질을 succinic acid로 수식화시킨 경우 pH 4.5를 제외하고는 용해도가 증가하였으며 각 pH에 따라 유화 용량이 증가하였고 산성영역에서 유화 안정성이 증가하였으므로 산성의 유화

식품 가공에 이용 가능할 것으로 보인다. 기포 형성력은 pH 3, 7, 9의 영역에서 수식화에 의하여 증가하였으며 수식화 한 경우 낮은 염 농도에서 기포성이 증가한 것으로 보아 부분적으로 적용 가능할 것이다. 유화와 기포성 등 식품학적 기능성은 식품이 가지고 있는 내부와 외부의 여러 요인에 의하여 영향을 받으므로 이러한 요인들을 더욱 고려하여 식품가공에 이용해야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) Choi, Y.R., Lusas, E.W. and Rhee, K.C., Effect of acylation of defatted cottonseed flour with various acid anhydrides on resalting protein isolates, *J. Food Sci.*, 87:1713, 1982.
- 2) Franzen, K.L. and Kinsella, J.E., Functional properties of succinylated and acetylated soy protein, *J. Agric. Food Chem.*, 24(2):788, 1976.
- 3) 박혜원, 녹두 단백질의 이화학적 특성과 식품학적 특성에 관한 연구, 연세대학교 식생활학과, 1987.
- 4) 임경미, 분리 녹두 단백질의 유화 특성에 관한 연구, 연세대학교 식생활학과, 1987.
- 5) 민성희, 녹두 단백질의 기포 특성에 관한 연구, 연세대학교 식생활학과, 1988.
- 6) Paulson, A.T. and Tung, M.A., Solubility, hydrophobicity and net charge of succinylated canola protein isolate, *J. Food Sci.*, 52:1577, 1982.
- 7) Vanauvat, P. and Kinsella J.E., Some functional properties of protein isolate from yeast, *Saccharomyces fragilis*, *J. Agric. Food Chem.*, 23:613, 1972.
- 8) Swift, C.E., Locket, C. and Fryer, A.J., Comminuted meat emulsion: The capacity of meats for emulsifying fat, *Food Tech.*, 15:468, 1961.
- 9) Wang, J.D. and Kinsella, J.E., Functional properties of novel proteins: Alfalfa leaf protein, *J. Food Sci.*, 41:286, 1976.
- 10) Chen, B.H.Y. and Morr, C.V., Solubility and foaming properties of phytate-reduced soy protein isolate, *J. Food Sci.*, 50:1139, 1985.
- 11) 변시명, 김철진, 탈지 대두박에서 추출한 분리 대두 단백질의 식품학적 성질, 한국식품과학회지, 9:123, 1977.
- 12) 손경희, 민성희, 박현경, 박진, 분리 땅콩 단백질과 화학적으로 수식화한 단백질 간의 식품학적 특성 비교, 한국조리과학회지, 7(2):97, 1991.