

## 응고제 양 및 Phytic acid 첨가가 두부의 칼슘, 인 함량과 물성에 미치는 효과

박찬경·황인경  
서울대학교 식품영양학과

### Effects of Coagulant Concentration and Phytic Acid Addition on the Contents of Ca and P and Rheological Property of Soybean Curd

Chan-Kyeong Park and In-Kyeong Hwang  
Department Food Nutrition Seoul National University

#### Abstract

The effect of concentration of coagulant and addition of phytic acid on physico-chemical properties of soybean curd was investigated. The results showed that the maximum protein yield in soybean curds was obtained with 0.029N Ca and the bound calcium per protein molecule significantly increased as the level of calcium increased. The highest precipitation of phytic acid occurred at 0.029N Ca. When phytic acid was added to soybean milk during soybean curd preparation, the weight of soybean curd increased. The hardness of soybean curd was remarkably reduced by the increase of phytic acid level.

Key words: soybean curd, coagulant, phytic acid

#### 서 론

콩은 40%의 단백질을 함유하고 있어 식물성 식품 중에서 가장 좋은 단백질 급원이며, 콩가공품의 인체에서의 소화 흡수율은 대단히 높아서 두부의 97%를 비롯하여 삶은 콩도 92%로 매우 양호<sup>(1)</sup>하다. 또한 콩은 우수한 영양가, 저렴한 가격, 높은 수확률 등으로 인해 식물성 식품 단백질의 좋은 급원이다. 그러나 막대한 양의 콩은 콩기름의 원료로서 이용되고 있으며 주성분인 단백질은 대부분 사료로서 이용<sup>(2)</sup>되고 있는 실정이다.

두부는 매우 유용한 비발효 대두 생산품중의 하나로서, 대두를 갈아서 수용성 성분을 뜨거운 물로 추출한 다음 여과한 액에 염을 가하여 침전 응고 시키거나, 산에 의해 등전점에서 침전하는 성질을 이용하여 제조된 가공 식품이다. 두부는 대두 단백질이 열변성 과정에서 망상 구조 사이에 물을 보유하여 제조된 유백색의 부드럽고 수분 함량이 큰 겔(gel)상 식품으로서 겔 형성시에 관여하는 결합에는 disulfide 결합, 수소 결합, 소수성 결합과 더불어 칼슘에 의한 결합<sup>(3)</sup> 등이 있다.

칼슘은 단백질의 카르복실기, 음의 전하를 갖는 아미노산, sulfhydryl기 등과 반응하며 또 phytic acid와 결

합되는 것으로 보고<sup>(3)</sup>되어 있다.

Phytic acid는 다가 음이온 물질로서 반응성이 매우 강하여 대두 단백질의 양이온기와 결합하고 있으며 이 결합물은 등전점 이하에서는 불용성을 나타내며<sup>(4)</sup> 칼슘이나 아연과의 결합물은 불용성염으로서 체내 이용률이 낮다고 보고<sup>(7)</sup>되어 있다. 또한 Phytic acid는 칼슘, 단백질과 반응하여 콜로이드성 침전물을 형성하므로 두부 겔 중에 더 많은 수분을 함유하게 하는 역할도 한다고 알려져 있다<sup>(8)</sup>.

그러나 두부 제조시 phytic acid양의 변화에 따른 두부의 수율 또는 물성의 변화에 대한 연구는 아주 미비하다. 따라서 본 연구에서는 두부의 응고 조건에 따른 대두 단백질, 칼슘과 phytic acid간의 상호 결합 관계 및 두부의 물성 변화를 알아보고자 하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

다수확 품종인 단엽콩(수원 88)을 농촌진흥청에서 89년 봄에 구입하여 냉장고에서 보관하면서 시료로 사용하였다.

##### 시약

Fiske and Subbarow 용액은 15% sodium bisulfite anhydrous 용액 200 ml에 1.0 gm anhydrous sodium

Corresponding author: In-Kyeong Hwang, Department of Food and Nutrition, Seoul National University, Kwanack-gu, Seoul 151-742, Korea

sulfite를 혼합한 후 1-amino-2-naphto-4-sulfonic acid 0.5 gm을 첨가하여 잘 섞은 후 여과하여 갈색 시약병에 보관하였다. 시약은 일주일마다 새 용액을 만들어 사용하였다.

Phytic acid(myo-inositol-hexakis(dihydrogen phosphate: Aldrich)는 40% 수용액을 구입하여 사용하였다.

#### 두유의 제조

Tsai 등<sup>(9)</sup>과 윤과 손<sup>(10)</sup>의 방법을 참조하여 두유를 제조하였다. 일정량의 콩을 깨끗하게 수세한 후 대두 무게의 3~4배의 물에 12시간 수침 팽윤시켰다. 불려진 콩을 체로 걸러 물기를 빼고 무게를 잰 후 Osterizer blender로 'liquefy' mode에서 증류수를 가하면서 3분간 마쇄하였으며 가수량은 원 콩무게의 10배로 하였다. 이렇게 만든 콩국을 잘 저어주면서 100°C 에서 7분간 끓인 후에 여과포에 넣어 압출하여 두유를 제조하였다.

#### 두부의 제조 및 무게 측정

Tsai 등<sup>(9)</sup>의 방법을 변형하여 두부를 제조하였다. 두유 40 ml를 원심분리관에 넣고 80°C 로 가열한 후 응고제로서 염화 칼슘을 0.018~0.18N 범위가 되게 첨가하였다. Phytic acid 첨가에 따른 효과를 알아보기 위해 80°C 로 가열한 두유 40 ml에 응고제로 0.025N CaCl<sub>2</sub>를 가하고 phytic acid 를 인(P)으로 환산하였을 경우 3.38~10.14 mg의 범위에서 첨가하였다. 그후 실온에서 10분간 방치한 후 4,000 rpm에서 20분간 원심분리한 후 분리된 상층액(두유청)과 응고된 두부의 무게를 측정하였다.

#### 단백질, 칼슘, 인 함량 측정

단백질은 micro-Kjeldahl법<sup>(11)</sup>을 이용하였다. 칼슘 함량은 원자 흡광계(atomic absorption/spectrophotometer, 170-30 HITACHI)로 정량하였다<sup>(12)</sup>. 불꽃은 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-air를 사용하였고 4.227 Å에서 측정하였다.

인 함량은 Bartlett<sup>(13)</sup>이 기술한 방법에 따라 발색시켜 830 nm에서 SP6-400UV(spectrophotometer Pye. Unicam-LTD)로 측정하였다. 두유와 두유청의 칼슘, 인과 단백질을 분석하여 두부로 이행한 각 성분을 구하였다.

#### 두부의 관통 시험

두부의 견고성 측정은 Tsai 등<sup>(9)</sup>의 방법에 따랐다. Instron Universal Testing Machine(model 1140)을 사용하여 관통 시험을 실시하였다. 시험 조건은 4번 탐침을 사용하여 70% 변형을 주었으며 crosshead drive speed는 50 mm/min, chart speed는 200 mm/min, 가한 힘은 0.5 kg이었다.

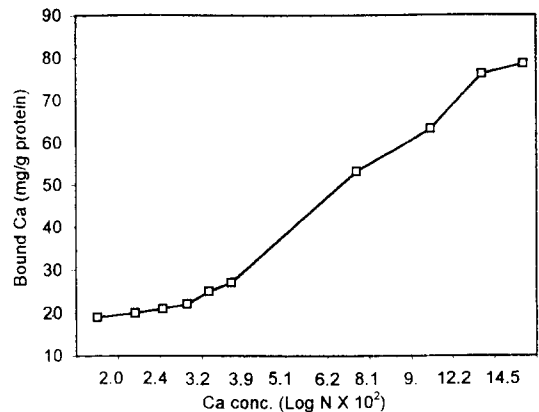
### 결과 및 고찰

#### 응고제 첨가 농도의 영향

Table 1은 두부 제조시 응고제의 첨가량이 두부에

**Table 1. Effect of calcium concentration on protein yield in soybean curd**

Added calcium (N)	Protein yield in curd (%)
0.018	78.48 ± 1.42
0.022	80.13 ± 0.56
0.025	81.17 ± 1.47
0.029	81.89 ± 1.56
0.033	81.90 ± 1.52
0.036	81.99 ± 0.38

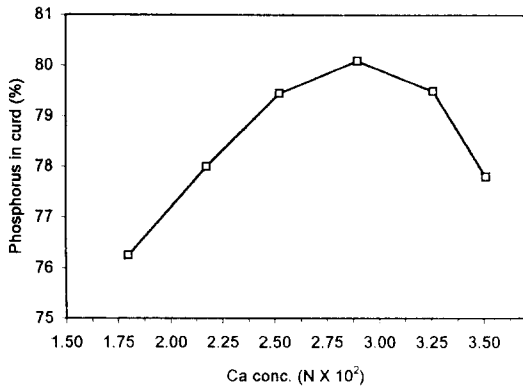


**Fig. 1. Binding affinity of calcium by soy milk protein**

N: normality

이행되는 단백질 양에 어떠한 영향을 주는지 조사하고자 칼슘의 첨가 농도를 증가시킬 때 두부에 회수된 단백질 함량의 변화를 나타낸 것이다. 그 결과 두부중 단백질 함량은 칼슘이 0.029N 일때 82% 까지 증가되었다가 완만하게 평형에 도달함을 알 수 있었다. 즉 일정량 이상의 응고제 첨가는 단백질 수율 향상에 도움되지 않음을 보여주었다. Apprao와 Narasingarao<sup>(4)</sup> 그리고 Mitchell과 Ledward<sup>(14)</sup> 등은 칼슘의 양이 과도하면 단백질 간의 결합이 아닌 단백질 분자내에 칼슘이 결합하기 시작하므로 응고가 감소하여 다시 단백질이 녹아나는 경향이 있다고 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 적당하다고 생각되는 응고제 양보다 응고제를 5배 정도 첨가해도 응고 단백질의 감소는 보이지 않았다. Fig. 1은 응고제가 증가할 수록 단백질에 결합한 칼슘의 양이 크게 증가함을 나타내고 있다. 이는 칼슘 양이 많으면 단백질 분자의 내부에도 칼슘이 결합함을 간접적으로 보여주고 있다. 단백질에서의 칼슘의 결합 부위는 aspartic acid와 glutamic acid의 카르복실기와 histidine의 imidazol기라고 Kroll<sup>(15)</sup>은 보고하였다.

Fig. 2에는 두부중에 회수된 인의 함량을 나타내었다. 콩에 함유되어 있는 인 중의 70~80%가 phytic acid에 포함되어 있으며<sup>(16, 18)</sup> 대부분은 두유에 용출되어 두부로



**Fig. 2. Percentage of phosphorus recovered in soybean curd at different calcium concentration**  
N: normality

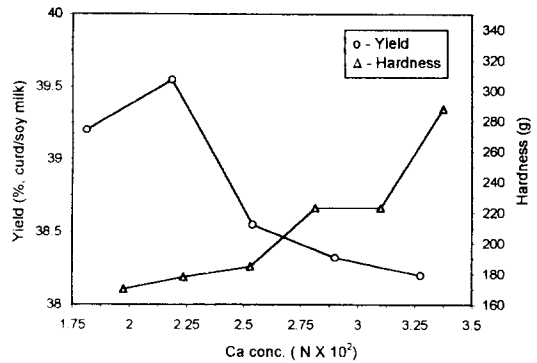
이행되므로<sup>(8,19,20)</sup> 두부 중의 인 함량으로서 phytate 함량을 간접적으로 예측할 수 있다. 인 함량은 칼슘의 농도가 0.029N 일때 까지는 증가하다가 그 후 감소하는 것으로 나타났다. 이는 과량의 칼슘이 phytic acid-단백질 결합을 깨고 경쟁적으로 phytic acid의 인산기에 결합하기 때문인 것으로 추측되어진다. 즉 과량의 칼슘 중 대두 단백질에 결합하지 않은 여분의 칼슘이 calcium phytate를 형성하여 두부에서 빠져나간 것으로 사료된다.

Fig. 3에는 응고제의 증가에 따른 두부의 수율과 두부의 견고성을 나타내었다. 응고제가 0.018N 일때는 콩 단백질의 완전한 응고가 이루어지지 않았으므로 두부의 수율은 39.2%로 나타났고 0.022N 일때 응고물의 수율은 최고에 달한 후 계속 감소하였다. 이는 두부중에 함유된 수분의 감소 때문이라고 생각되어지며 장<sup>(21)</sup> 등의 결과와 같은 경향이였다.

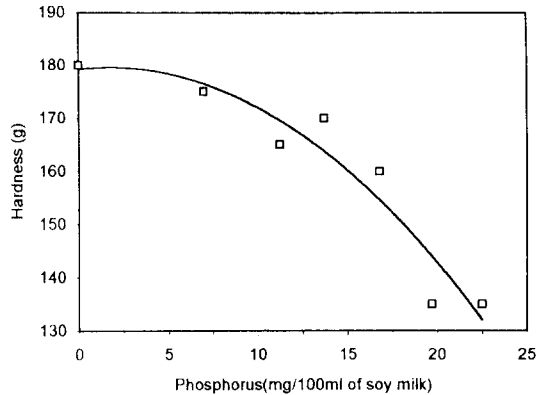
견고성은 서서히 증가하여 칼슘 농도가 0.033N 이상에서 급격히 증가하였다. 두부의 수율과 관련지어 생각할 때 견고성의 증가는 두부의 수분 함량이 감소 했기 때문이라 생각된다. Mulvihill과 Kinsella<sup>(22)</sup>는 단백질 겔은 단백질-단백질, 단백질-용매 간의 인력에 의해 이루어지며 단백질의 3차원 망이 그 안에 물을 가두어 탄력성을 띄게 되는데 너무 빠른 응고는 단백질이 일정한 모양으로 정렬될 시간이 없으므로 단단해지며 물이 빠져나오는 이수현상(syneresis)을 가져 온다고 설명하였다.

**Phytic acid 첨가의 영향**

Fig. 2와 Fig. 3으로부터 두부중의 phytic acid 함량 감소는 두부의 무게 감소와 두부의 수분 함량과 관련이 있음을 간접적으로 알 수 있었다. Fig. 4에는 두부 제조시 두유에 phytic acid를 첨가함에 따른 두부의 견고성을 나타내었다. Phytate 첨가량이 증가함에 따라 강도가 현저하게 낮은 두부를 형성하였다. 이 결과는 Sio 등<sup>(23)</sup>이 phytic acid는 칼슘과 결합하여 콩단백질이 칼슘과 결



**Fig. 3. Hardness and yield of curd prepared with various calcium concentration**  
N: normality



**Fig. 4. Hardness of curd prepared with various phytic acid contents**

합하는 것을 지연시키므로 보수력(water holding capacity)을 증가시켜 부드러운 겔을 형성하게 한다고 보고한 것과 유사하였다. 그러므로 두부의 강도는 고형분<sup>(8)</sup>과 응고제의 첨가 농도 뿐 아니라 두유에 존재하는 phytic acid 함량에도 영향을 받음을 알 수 있었다. 또한, 콩 단백질중의 phytic acid는 대부분이 7S 분획에 존재하므로<sup>(24)</sup> 원료로 사용하는 콩의 단백질 함량과 조성에 따라 두부의 수율과 강도는 크게 영향을 받을 것으로 사료되지만 앞으로 더욱 연구되어야 할 것이다.

**요 약**

두부 제조시 응고제의 첨가량과 phytic acid의 첨가량 두부의 물리화학적 특성에 미치는 효과를 검토하였다. 칼슘 농도가 0.029N 일때 응고한 단백질이 평형에 도달하기 시작하였으며, 칼슘 농도가 증가할수록 단백질 분자에 결합하는 칼슘의 양은 크게 증가하였다. 두부로 회수된 phytic acid 함량은 칼슘 농도가 0.029N 일때

최대에 이르렀다가 그 이상의 농도에서는 감소하였다. 두부의 강도는 응고제의 증가에 따라 급격히 증가하였고, 두부의 무게는 칼슘 농도가 0.022N 일때 최대에 이르렀다가 그 이상에서 감소하였다. 두부 제조시 phytic acid를 첨가하면 강도는 현저히 감소한 반면 무게는 증가하였다.

## 문 헌

1. 김우정 : 콩 단백질의 영양과 이용. 미국대두협회, 이경원. p.24(1987)
2. 김길환, 권태완 : 콩의 품질과 가공 이용. 농촌진흥청 심포지엄, 3, 5(1988)
3. Lee, C.H. and Rha, C.K.: Microstructure of soybean protein aggregates and relation to the physical and textural properties of the curd. *J. Food Sci.*, **43**, 79 (1978)
4. Apprao, A.G. and Narasingarao, M.S.: Binding of Ca (II) by the 11S fraction of soybean proteins. *Cereal Chem.*, **52**, 21(1973)
5. de Rham, D. and Jost, T.: Phytate-Protein interactions in soybean extracts and low-phytate soy protein products. *J. Food Sci.*, **44**, 596(1979)
6. Okubo, K., Myers, D.V. and Lacobucci, G.A.: Binding of phytic acid to glycinin. *Cereal Chem.*, **53**, 513(1976)
7. Erdman, J.W., Weingartner, K.E., Mustakas, G.C., Schumutz, R.D., Parker, H.M. and Forbes, R.M.: Zinc and Magnesium bioavailability from acid-precipitated and neutralized soybean protein products. *J. Food Sci.*, **45**, 1193(1980)
8. Sio, K.: Tofu-relationship between texture and fine structure. *Cereal Food World*, **24**, 342(1979)
9. Tsai, S.J., Lan, C.Y., Kao, C.S. and Chen, S.C.: Studies on the yield and quality characteristics of tofu. *J. Food Sci.*, **46**, 1734(1981)
10. 윤영미, 손경희 : 두부의 생산량 및 수율에 미치는 지방의 영향. 한국조리과학회지, **1**, 1(1985)
11. A.O.A.C.: *Association of Official Analytical Chemists. 14th Ed.* Washington D.C.(1984)
12. Anon.: *Analytical method for atomic absorption spectrophotometer.* Perkin-Elmer Corp. Conn(1984)
13. Bartlett, G.R.: Phosphorus assay in column chromatography. *J. Biol. Chem.*, **234**, 467(1959)
14. Mitchell, J.R. and Ledward, D.A.: *Functional properties of food macromolecules.* p.105(1986)
15. Kroll, R.D. : Effect of pH on the binding of calcium ions by soybean proteins. *Cereal Chem.*, **61**, 490(1984)
16. Lolos, G.M., Palamidis, N. and Marakakis, P.: The phytic acid-total phosphorus relationship in barley, oats, soybean and wheat. *Cereal Chem.*, **53**, 867(1976)
17. Lolos, G.M. and Markakis, P.: Phytic acid and other phosphorus compounds of beans. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 13(1975)
18. Boland, A.R., Garner, G.B. and O'Dell, B.L.: Identification and properties of phytate in cereal grains and oilseed product. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 1186(1975)
19. Sio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Protein-calcium-phytic acid relationships in soybean. Part I. Effects of calcium and phosphorus on solubility characteristics of soybean meal protein. *Agr. Biol. Chem.*, **31**, 1195(1967)
20. Sio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Protein-calcium-phytic acid relationships in soybean. Part III. Effects of phytic acid on coagulative reaction in tofuumaking. *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 36(1969)
21. 장학길, 전승규, 이동태, 김을인 : 대두분을 이용한 두부의 제조 조건에 관한 연구. 농사시험 연구논문집, **28**, 85(1986)
22. Mulvihill, D.M. and Kinsella, J.E.: *Gelation characteristics of whey proteins and  $\beta$ -lactoglobulin.* *Food Tech.* **41**, 9: 102(1987)
23. Sio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Protein-calcium-phytic acid relationships in soybean. Part II. Effects of phytic acid on combination of calcium with soybean meal protein. *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 448(1968)
24. Murphy, P.A. and Resurrection, A.P.: Varietal and environmental differences in soybean glycinin and  $\beta$ -conglycinin. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 911(1984)

(1993년 12월 8일 접수)