

脱脂大豆分解物の 흡습특성.

김재식 · 박관화

서울대학교 식품공학과

Characterization of Water Sorption
for Defatted Soybean Hydrolysates

Jae-Sig Kim and Kwan-Hwa Park

Department of Food Science & Technology, Seoul National University, Suwon

Abstract

Soybean hydrolysate (SHT) was prepared from defatted soybean by hydrolysing with papain and α -amylase and water sorption isotherms were determined as a function of proteolysis degree. The moisture content and B.E.T. value of SHT at a certain water activity ($A_w=0.80$) increased linearly with increasing degree of proteolysis. However, they changed drastically above 70% proteolysis. The water holding capacity of 78% SHT was similar to that of sorbitol. The results indicate the increase of water sorption capacity is due to the release of polar groups through hydrolysis. Mizrahi equation generally gave the best fit for isotherms of SHT. Storage stability of intermediate moisture foods containing 5~10% SHT increased considerably, although some favorable characteristics decreased.

緒 論

근래에 식품의 수분활성도에 대해 많은 연구가 진행되고 있으며 그 중에서도 中間水分食品(intermediate moisture food; IMF)의 제조⁽¹⁾와 안정성^(2,3)에 관한 많은 보고가 있었다.

중간수분식품은 수분활성도가 0.60~0.90, 수분함량으로는 20~50%인 식품으로서⁽⁴⁾ 전조식품에 비해 수분의 함량이 많아 먹기에 부드러우면서도 수분활성도가 낮아서 냉장이나 열처리 공정이 없이도 미생물의 번식을 억제하게 된다⁽⁵⁾. 중간수분식품은 애완동물용 사료⁽⁴⁾, 우주식품, 군인의 전투식량⁽⁶⁾등 그 용도가 다양하다.

중간수분식품을 만들기 위해서는 수분 활성도를 저하시키는 물질인 保濕劑(Humectant)를 첨가하게 되는데 대표적인 예로는 糖類(sugars: sucrose, dextrose, fructose, lactose, maltose 등), 多價알코올類(polyols: glycerol, sorbitol, mannitol, propylene glycol 등), 食鹽類(sodium chloride, potassium chloride), 그리고 酸과 鹽基 등이 있다.⁽⁷⁾ 첨가된 保濕劑는 수소결합, 이온결합 등을 통하여 물과 결합하고 이와같은 결합수는 化學的으로나 生物學的으로 사용될 수 없게 된다.

이 이외에도 防腐力증대, 조직감 향상, 甘味증진 등의 여러가지 기능이 있으나 비용, 풍미 등의 문제로 사

용이 제한되고 있으며⁽⁸⁾, 여기에 대해 Bone⁽⁷⁾은 개선방향을 지적한 바 있으며 소량의 保濕劑를 첨가하고도 수분활성도를 떨어뜨릴 수 있는 활성이 큰 물질이 가장 바람직하다고 하였다. 보습제를 별도로 첨가하는 대신 효소를 이용하여 식품구성성분 자체를 분해시키면 極性基⁽⁹⁾가 노출되고 그 수도 증가되어 이들이 물과 결합함으로써 수분활성도를 저하시킬 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 실험에서는 단백질이 풍부한 脱脂大豆를 단백질 분해효소인 파파인과 전분질 분해효소인 α -아밀라아제를 사용하여 동시분해시켜서 탈지대두분해물(Defatted soybean hydrolysates)을 얻고 吸濕特性을 조사하였으며 이를 이용하여 중간수분식품을 제조하고 또한 기존식품에도 첨가하여 저장성을 연구하였다.

材料 및 方法

材料

탈지대두는 동방유량의 제품을 사용하였으며 파파인은 Nagase Biochemicals, α -아밀라아제는 Junsei Chemicals 제품을 사용하였다.

脱脂大豆分解物 제조

탈지대두를 분쇄하여 60메쉬로 한 다음 증류수에 침지

하여 1시간 증자하였다. 증자한 탈지대두 680g을 0.1M 인산완충액 800ml(pH 7.0)에 3.2g의 파파인과 0.8g의 α -아밀라아제를 녹인 효소액과 혼합하고 50°C로 유지한 항온기에서 교반시키면서 분해시켰다. 탈지대두분해물을 경시적으로 얻어 효소를 불활성화시킨 다음 총질소와 가용성질소를 미량켈달법으로 定量하였으며 단백질 분해정도는 다음과 같은 방법으로 나타내었다.

$$\text{단백질 분해정도, } P = \frac{\text{가용성 질소}}{\text{총 질소}} \times 100(\%)$$

이때 가용성질소는 12%(w/v) 트리클로로 아세트산(tri-chloroacetic acid)용액에 침전되지 않는 질소로 하였다.

等溫吸濕曲線

經時的으로 分獲한 탈지대두분해물을 70°C에서 10분간 열처리하여 효소를 불활성화시킨 다음 冷凍乾燥하였다. 수분활성도는 감압마노메터⁽¹¹⁾를 사용하여 측정하고 등온흡습곡선을 작성하였다.

BET값 및 등온흡습곡선식의 계산

가. BET 일분자층 값(BET monolayer value)

BET 일분자층 값은 (1)식⁽¹²⁾에 따라 曲線回歸法(Non-linear regression)을 사용하였고 Duggleby⁽¹³⁾의 방법을 변형시킨 프로그램을 사용하였고 A_w 0.60이하의 측정치로부터 그 값을 구하였다.

$$\frac{A_w}{(1-A_w)M} = \frac{1}{m_0C} + \frac{C-1}{m_0C} A_w \quad (1)$$

여기서 M은 수분함량이고 A_w 가 수분활성도이며 m_0 가 BET 일분자층 값이고 C는 상수이다.

나. 등온흡습곡선식의 適合性

지금까지 보고된 등온흡습곡선식을 요약하면 아래 8개의 式으로 표시된다⁽¹⁴⁾

- ㉠ Caurie 방정식 : $\ln M = \ln A - r \cdot A_w$
- ㉡ Halsey 방정식 : $A_w = \exp(-a'/M')$
- ㉢ Henderson 방정식 : $1 - A_w = \exp-(k \cdot M^n)$
- ㉣ Oswin 방정식 : $M = a \left[\frac{A_w}{1 - A_w} \right]^b$
- ㉤ Bradley 방정식 : $\ln l / A_w = K_2 K_1^M$
- ㉥ Kuhn 방정식 : $M = \frac{a}{\ln A_w} + b$
- ㉦ Iglesias & Chrife 방정식 : $\ln(M + \sqrt{M^2 + M_{0.5}}) = b A_w + P$
- ㉧ Mizrahi 방정식 : $A_w = \frac{b+M}{a+M}$

여기서 $M_{0.5}$ 는 수분활성도 0.50에서의 수분함량이며 기타 알파벳문자는 상수이다. 등온흡습곡선식과 실험치와의 편차 P는 식(2)에 의해 계산하였다.

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - M_i^*|}{M_i} \quad (2)$$

여기서 M_i 는 실험치의 수분함량이고 M_i^* 는 등온흡습곡선 상의 수분함량이며 n은 실험치의 개수이다. 이때 M_i 는 수분활성도 0.10에서 0.80까지의 수분함량에 한하였다.

模型 中間水分食品(Model Intermediate Moisture Food) 및 製造 食糧

일정량의 물에 글리세롤, NaCl, 소르비톨, 슈크로오스 순으로 첨가하여 침지액(infusion solution)을 만들고 여기서 냉동건조한 탈지대두분해물과 쌀가루를 동일한 양으로 섞은 混合粉을 첨가한 다음 하룻밤 방치하여 모형 중간수분식품을 제조하였다. 식빵은 밀가루에 냉동건조

Table 1. Composition of bread

(unit : gram)

Ingredients	Control	Soy 5	Soy 10	Soy 20	*IMB	IMB Soy 10
Enriched flour	100	95	90	80	100	90
Defatted soybean hydrolysate, freeze-dried	0	5	10	20	0	10
Water	65	65	65	65	50	50
Shortening	3.5	3.5	3.5	3.5	20	20
Sugar	5	5	5	5	8.5	8.5
Salt	1.5	1.5	1.5	1.5	1.75	1.75
Yeast	2	2	2	2	2	2
Yeast food	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Lactic acid	0	0	0	0	0.5	0.5
Skim milk powder	4	4	4	4	4	4

* Intermediate Moisture Bread

한 탈지대두분해물을 Table 1과 같은 비율로 섞어 常法에 따라 제조하고 5ℓ 들이 용기에 넣고 밀폐하여 25°C에서 저장하였다.

結果 및 考察

탈지대두 분해과정 중의 단백질 분해정도

파파인과 α-아밀라아제의 혼합효소액으로 분해시키는 과정중에 단백질 분해정도는 Fig. 1과 같다. 분해시간이 경과할수록 단백질 분해정도는 증가하여 24시간 후에는 72%로서 거의 최고치에 도달하였으며 以後로는 조금씩 증가하여 72시간 후에 76%였고 120시간이 지난 후의 단백질 분해정도는 78%였다.

탈지대두분해물의 吸濕特性

가. 等溫吸濕曲線

단백질의 분해정도에 따른 탈지대두분해물의 등온흡습곡선은 Fig 2와 같다. 등온흡습곡선은 낮은 수분활성도에서 변곡점을 보이며 그 이후 수분함량이 증가함에 따라 수분활성도가 계속해서 증가하는 Type II 등온흡습곡선⁽¹⁵⁾을 나타내었다. 단백질 분해정도가 증가할수록 일정한 수분활성도에서 수분함량이 상당히 증가하였는데 특히 분해율 76%와 78%에서 현저하였다. 이는 단백질 및 전분질이 분해 될수록 -OH, -COOH, -NH₂ 등의 극성기 수가 증가하고 노출되어 더 많은 물과 결합할 수 있는 것으로 생각된다. 이는 Malthlouthi 등⁽¹⁶⁾이 보고한 결과와 유사한 경향을 보였다.

수분활성도 0.80에서 탈지대두 분해물의 수분함량은 Fig. 3과 같다. 단백질의 분해정도가 70%이상일때 수분활성도 0.80에서의 수분함량이急增하였다. 단백질분해정도가 76%와 78%인 경우 50%이상의 수분을 보유하

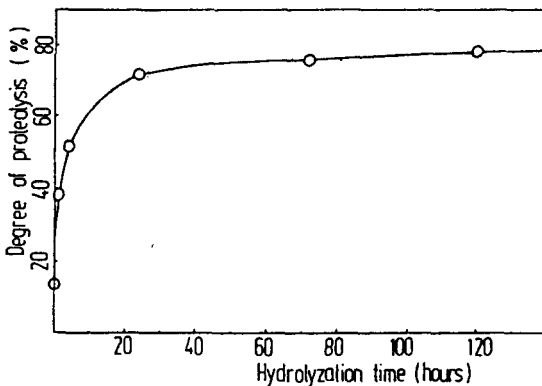


Fig. 1. Degree of proteolysis at various stages of hydrolyzation of defatted soybean by papain and α-amylase

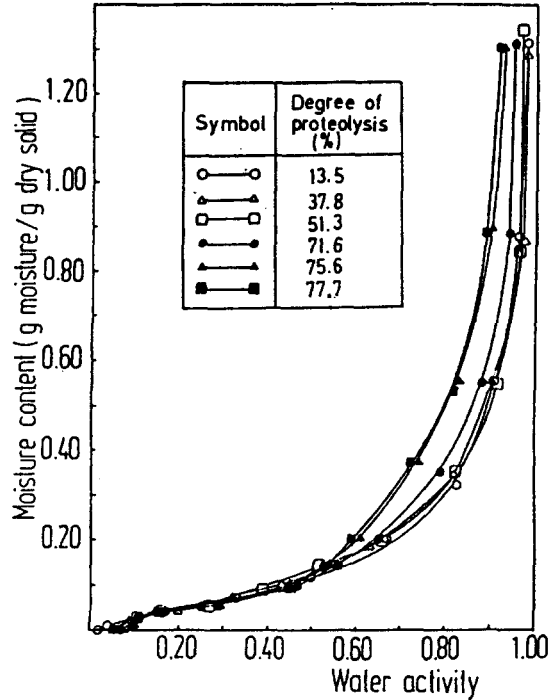


Fig. 2. Moisture sorption isotherms of defatted soybean hydrolysates at 25°C

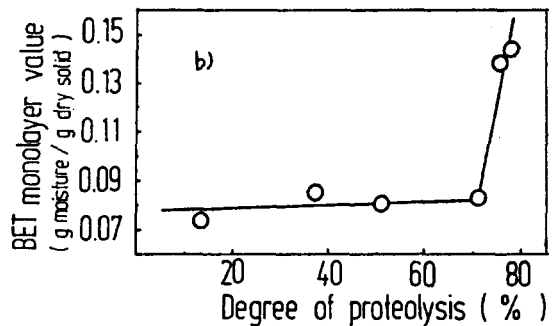
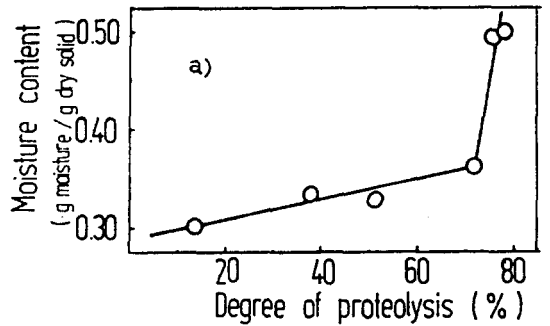


Fig. 3. Moisture sorption properties of defatted soybean hydrolysates as a function of degree of proteolysis

- a) Moisture content change at A_w=0.80, 25°C
- b) BET monolayer value at 25°C.

Table 2. Goodness of fit for moisture sorption isotherms of defatted soybean hydrolysates, expressed as mean relative percentual deviation (P)

Degree of proteolysis (%)	*P(%)							
	Caurie	Halsey	Henderson	Oswin	Bradley	Kuhn	Iglesias & Chrife	Mizrahi
13.5	13.42	10.56	18.32	8.53	29.19	54.53	24.56	11.04
37.8	20.51	13.45	8.76	9.72	13.97	11.01	10.30	12.23
51.3	9.23	11.86	7.94	6.77	26.30	9.10	13.59	11.30
71.6	8.49	18.15	16.92	8.06	33.15	5.43	36.91	4.22
75.6	11.65	9.02	19.70	13.45	42.69	15.19	41.96	12.11
77.7	9.51	9.63	17.41	11.76	40.61	15.18	39.36	12.79

* mean relative percentual deviation,
$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - M_i^*|}{M_i}$$

where M_i = experimental moisture content
 M_i^* = moisture content on the curve representing isotherm equation
 n = number of data point

고 있다. 대부분의 박테리아의 생육한계 수분활성도에서 충분한 수분을 함유하고 있는 것으로 보아 중간수분 식품의 제조 가능성을 보여주고 있다.

다. 등온흡습곡선식의適合性
 탈지대두분해물의 등온흡습곡선에의 적합성여부를 판단한 결과는 Table 2와 Table 3과 같다. 흡습곡선식과 실험치와의 편차인 P가 적을수록 적합도가 높아지는데

나. BET 일분자층 값

탈지대두분해물에서 단백질 분해정도에 따른 BET 일분자층 값은 Fig. 3과 같다. 단백질 분해정도가 증가함에 따라 BET 일분자층 값은 조금씩 증가하다가 단백질 분해정도가 70%정도에 이르러 급증하였다. McLaren 등⁽⁶⁾은 BET 값이 극성기의 습과 관계가 있다고 하였는데 이로 미루어보아 단백질이 분해되는 동안 구조적 변화와 함께 극성기가 많이 노출됨을 알 수 있다.

Table 3. Average goodness of fit moisture sorption isotherms of defatted soybean hydrolysate

Equation	Average	P (%)	
		Degree of hydrolysis	
		<76%	>76%
Caurie	12.14	12.91	10.58
Halsey	12.11	13.51	9.33
Henderson	14.84	12.99	18.56
Oswin	9.72	8.27	12.61
Bradley	30.99	25.65	41.65
Kuhn	18.41	20.02	15.19
Iglesias & Chrife	27.78	21.34	40.66
Mizrahi	10.62	9.70	12.45

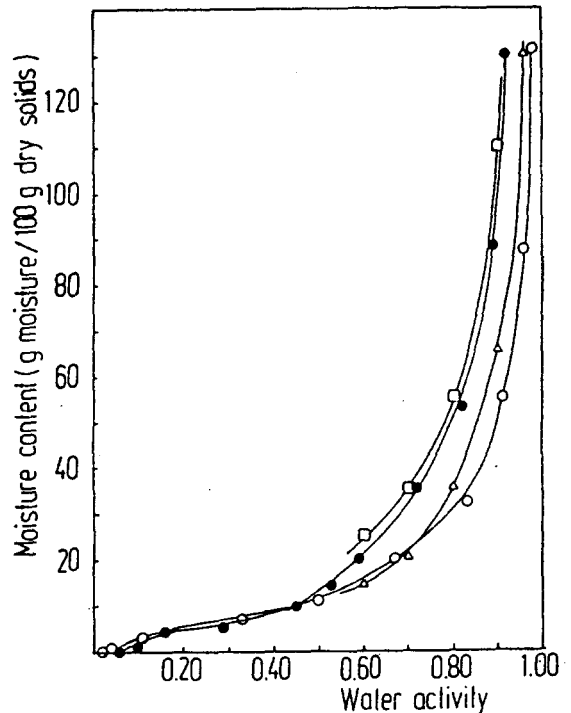


Fig. 4. Water holding capacity of sorbitol (□—□), sucrose (△—△), defatted soybean (○—○) and defatted soybean hydrolysate (77.7% degree of proteolysis) (●—●) expressed by water sorption isotherms at 25°C

탈지대두분해물의 등온흡습곡선에 가장 적합한 式은 단백질 분해정도에 따라 각기 달랐으나 그 중 Oswin 式이 가장 적합하였다. 그러나 극성기가 많이 노출되어 BET 일분자층 값이 급증한 후에는 Halsey 式이 가장 적합하였다.

라. 保水力(Water Holding Capty)비교

保濕劑 건물(dry solid)100g당보유하는 물의 무게(g)를 Fig 4.에 표시하였다. 즉 단백질 분해정도가 78%인 탈지대두분해물과 분해시키기 전의 탈지대두의 保水力을 슈크로오스, 소르비톨 등과 비교하였다. 분해시키기 전의 탈지대두의 保水力은 슈크로오스보다 뒤떨어졌으나 단백질 분해정도가 78%인 탈지대두분해물의 保水力은 수분활성도 0.80에서 약 50g으로 35g인 슈크로오스를 능가하였으며 55g인 소르비톨보다 약간 뒤떨어졌다. 따라서 효소를 이용하여 식품내 존재하는 극성기의 수를 증가시킬 경우 기존 保濕劑첨가와 대등한 수분활성도 저하효과를 얻을 것으로 기대된다.

마. 脫脂大豆分解物의 利用

탈지대두분해물을 식품에 첨가하였을 때 흡습특성의

변화를 조사하고 저장성을 검토하였다.

바. 쌀-탈지대두분해물 모형 중간수분식품

쌀가루와 냉동건조한 탈지대두분해물을 1:1로 섞은 혼합분에 기존 여러 保濕劑를 첨가하여 모형 중간수분식품을 만들고 수분활성도를 측정하였다. 모형 중간수분식품의 수분활성도는 대부분 0.70에서 0.90 사이에 분포하며 수분함량은 40~60%로서 중간수분식품으로 적합하였다(Table 4). Grover⁽¹⁷⁾, Norrish⁽¹⁸⁾, Ross⁽¹⁹⁾, Lang⁽²⁰⁾ 등이 중간수분식품의 수분활성도를 예측하기 위하여 제안한 계산식을 이용하여 모형 중간수분식품의 수분활성도를 계산하고 실험치와 비교한 결과는 Table 5와 같다. Norrish 방정식이나 Ross 방정식에 비해 Grover 방정식과 Lang 및 Steinberg 방정식의 경우가 誤差가 적었으며 이들 두 式으로 모형 중간수분식품의 수분활성도를 10% 오차 범위내에서 예측할 수 있었다.

사. 食糧 製造에의 利用

밀가루에 탈지대두분해물을 섞어 식빵을 제조한 다음 25°C에서 저장하면서 곰팡이의 생육과 저장 중의 수분활성도 변화를 관찰하였다(Fig. 5). 저장 약 5일후의 수

Table 4. Composition of model IMF and their water activity

No.	Sodium chloride (g)	Sorbitol (g)	Sucrose (g)	Glycerol (g)	*Mixed flour (g)	Water (ml)	Water activity	Moisture content (dry basis)
1	1	10	10	15	50	30	0.781	0.385
2	2.5	5	2.5	15	50	30	0.789	0.443
3	2	2.5	5	15	50	30	0.806	0.446
4	2	10	2.5	10	50	30	0.808	0.447
5	2.5	2.5	10	10	50	30	0.814	0.443
6	2.5	10	5	5	50	30	0.825	0.459
7	2	5	10	5	50	30	0.838	0.462
8	1	5	5	10	50	30	0.840	0.469
9	1	2.5	2.5	5	50	30	0.914	0.549
a	1	10	10	15	50	40	0.824	0.504
b	2.5	5	2.5	15	50	40	0.833	0.580
c	2	2.5	5	15	50	40	0.847	0.585
d	2	10	2.5	10	50	40	0.847	0.585
e	2.5	2.5	10	10	50	40	0.849	0.581
f	2.5	10	5	5	50	40	0.860	0.602
g	2	5	10	5	50	40	0.870	0.606
h	1	5	5	10	50	40	0.871	0.615
i	1	2.5	2.5	5	50	40	0.914	0.719

* 5 parts of defatted soybean hydrolysate + 5 parts of rice flour

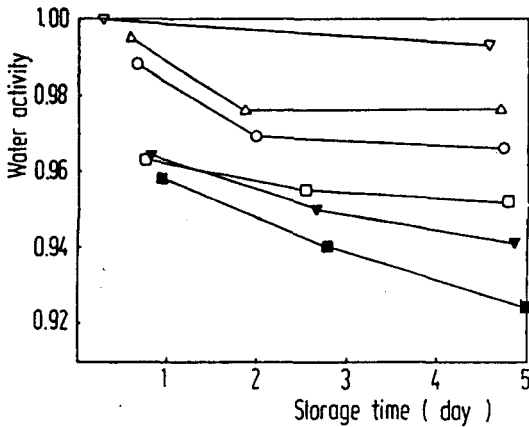


Fig. 5. Water activity change of bread during storage at 25°C

▽—▽ Control △—△ Soy 5
 ○—○ Soy 10 □—□ Soy 10
 ▼—▼ IMB ■—■ IMBSoy 10

분활성도는 IMB에 비해 탈지대두분해물을 첨가한 IMB Soy 10이 낮았으나 저장 중의 변화는 비슷한 양상이었다. 또한 대조구에 비해 탈지대두분해물을 첨가한 Soy5, Soy 10, Soy 20 순으로 낮았다. 식빵에 탈지대두분

해물을 첨가할 수록 수분활성도는 낮아졌다. 이는 첨가한 탈지대두분해물이 물과의 결합력이 크기때문인 것으로 생각된다. 저장 10일 후에는 대조구, Soy 5, Soy 10, IMB는 곰팡이가 발생하였으나 Soy 20, IMB Soy 10은 곰팡이가 발생하지 않아 저장기간이 연장됨을 알 수 있었다. 그러나 탈지대두분해물을 첨가하면 빵의 부피가 감소하는 것을 볼 수가 있었는데 이를 개선한다면 빵의 저장성 향상도 가능하리라 본다.

要 約

탈지대두를 과과인 및 α-아밀라아제를 사용하여 분해시켜 얻은 탈지대두분해물의 흡습특성을 조사하였고 이를 이용하여 모형 중간수분식품을 제조하였다. 탈지대두분해물의 등温吸湿曲线은 단백질 및 전분질이 많이 분해될 수록 동일한 수분함량에서 수분활성도가 저하되었으며 BET 일분자층값(BET monolayer value)은 증가하였다. 단백질분해정도가 약 78%인 탈지대두분해물의 보수력은 슈크로오스보다 높았으며 소르비톨에 조금 뒤떨어졌다. 탈지대두분해물의 등온흡습곡선에 가장 적합한 식은 Oswin식이었고 단백질 분해가 많이 진행된 경

Table 5. Comparison of experimental and calculated water activity(Aw) of model IMF

No.	Experimental Aw	Grover		Norrish		Ross		Lang & Steinberg	
		Calculated Aw	% Error	Calculated Aw	% Error	Calculated Aw	% Error	Calculated Aw	% Error
1	0.781	0.732	-6.3	0.885	13.3	0.863	10.5	0.764	-2.2
2	0.789	0.762	-3.4	0.896	13.6	0.874	10.8	0.764	-3.2
3	0.806	0.789	-2.1	0.900	11.7	0.881	9.3	0.778	-3.5
4	0.808	0.772	-4.5	0.909	12.5	0.889	10.0	0.783	-3.1
5	0.814	0.814	0	0.916	12.5	0.894	9.8	0.788	-3.2
6	0.825	0.802	-2.8	0.927	12.4	0.907	9.9	0.797	-3.4
7	0.838	0.849	1.3	0.935	11.6	0.919	9.7	0.819	-2.3
8	0.840	0.834	-0.7	0.920	9.5	0.909	8.2	0.823	-2.1
9	0.914	0.919	0.5	0.954	4.4	0.946	3.5	0.883	-3.4
a	0.824	0.794	-3.6	0.907	10.1	0.896	8.7	0.821	-0.4
b	0.833	0.819	-1.7	0.916	10.0	0.904	8.5	0.820	-1.6
c	0.847	0.842	-0.6	0.919	8.5	0.911	7.6	0.834	-1.5
d	0.847	0.827	-2.4	0.927	9.4	0.918	8.4	0.839	-1.0
e	0.849	0.862	1.5	0.933	9.9	0.922	8.6	0.840	-1.1
f	0.860	0.852	-0.9	0.942	9.5	0.932	8.4	0.850	-1.2
g	0.870	0.891	2.4	0.947	8.9	0.940	8.0	0.870	0
h	0.871	0.896	2.9	0.937	7.6	0.932	7.0	0.879	0.9
i	0.914	0.946	3.5	0.964	5.5	0.961	5.1	0.931	1.9

$$\% \text{ Error} = \frac{\text{Experimental Aw} - \text{Calculated Aw}}{\text{Experimental Aw}} \times 100 (\%)$$

우에는 Halsey식이 가장 적합하였다.

쌀가루와 탈지대두분해물로 제조한 模型 中間水分食品은 Grover식과 Lang 및 Steinberg식으로 수분활성도를 예측할 수 있었다. 탈지대두분해물을 첨가하여 제조한 식품에서는 저장성이 向上됨을 관찰하였다.

문 헌

1. Obanu, Z.A, Ledward, D.A. and Lawrie, R.A.: *J. Fd Technol.*, **10**, 657(1975)
2. Labuza, T.P., Tannenbaum, S.R. and Karel, M.: *Fd Technol.*, **24**, 543(1970)
3. Karel, M.: *Freeze Drying and Advanced Food Technology* (ed. Goldblith, S.A., Rey, L. and Rothmayer, W.W.), Academic Press, London, 643 (1973)
4. Kaplow, M.: *Fd Technol.*, **24**, 889(1970)
5. Davies, R., Birch, G.G. and Parker, K.J.: *Intermediate Moisture Foods*, Applied Science Publishers Ltd, London, 10 (1976)
6. Brockmann, M.G.: *Fd Technol.*, **24**, 896(1970)
7. Bone, D.: *Fd Technol.*, **27**, 71(1973)
8. Sloan, A.E. and Labuza, T.P.: *Fd Prod. Dev.*, **9**, 75(1975)
9. Eagland, D.: *Water Relations of Foods* (Duckworth, R., ed.), Academic Press, London, 73(1975)
10. Malthiouthi, M., Michel, G.F. and Maitenaz, P.C.: *Lebensm.-Wiss. u. Technol.*, **14**, 163(1981)
11. 황인영, 박관화 : 한국식품과학회지, **13** (3), 227(1981)
12. Brunauer, S., Emmet, D.H. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938)
13. Duggleby, R.G.: *Anal. Biochem.*, **110**, 9-18(1981)
14. Boquet, R., Chrife, J. and Iglesias, H.A.: *J. Fd Technol.*, **13**, 319(1978)
15. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London and New York, 41(1982)
16. McRalene, A.D. and Rowerr, J.W.: *J. Polym. Sci.*, **7**, 289(1952)
17. Grover, D.W.: *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 201(1947)
18. Norrish, R.S.: *J. Fd Technol.*, **1**, 25(1966)
19. Ross, K.D.: *Fd Technol.*, **29**, 26(1975)
20. Lang, K.W. and Steinberg, M.P.: *J. Fd Sci.*, **46**, 670(1981)

(1986년 4월 9일 접수)