

난각으로부터 두부응고제 제조와 그 이용에 관하여

김 중 만 · 백 승 화 · 황 호 선

원광대학교 농과대학 농화학과

(1988년 1월 12일 접수)

Preparation of the Tofu Coagulant from Egg-shell and It's Use

Joong-Man Kim, Seung-Hwa Baek and Ho-Sun Hwang

Dept. of Agricultural Chemistry, College of Agriculture
Wonkwang University, IRI, 570-180, Korea

(Received January 12, 1988)

Abstract

The crude calcium acetate (CCA) was made from egg-shell and acetic acid to use the CCA as a coagulant for Tofu (soy bean curd). Amount of CCA, CO₂ and residue made from 5.6g egg-shell (average weight of a egg-shell) and 10% acetic acid (50ml) was 3.8g, 300±10ml (at 25°C) and 2.1g, respectively. Tofu formable minimum concentration of the CCA was about 0.14% similar to that of CaCl₂, MgCl₂. Volume, hardness, taste and content of protein and lipid of Tofu by addition of CCA were not significantly different in those of Tofu that magnesium chloride and calcium chloride were used.

서 론

두부는 대두중의 수용성 성분을 추출한 후 적당한 응고제로 응고시킨 후 탈수 성형한 것으로, 소화성이 좋고 경제적인 gel 상의 단백질 식품이다. 두부 응고제로는 magnesium chloride, calcium chloride, calcium sulfate, glucono- δ -lactone (이하 GDL) 등이 쓰이고 있으나 이들은 거의가 수입되어 소비되고 있다.

이들 응고제중 GDL을 제외하고는 2개의 금속이온이 대두단백을 효과적으로 응고시키는 성질을 이용한 것인데 magnesium염 보다는 calcium염이 보다 보편적으로 쓰이고 있다.

한편 경제기획원이 발표한 85년 사회 지표를 보면 국민 1인당 연간 평균 계란 소비량은 122개로 발표되었다.¹⁾ 난각은 건물을 기준으로 계란 무게의 약 10% (1개에 약 5.6g)을 차지하므로 우리 국민 (약 4천만)이 1년에 약 25,000~30,000 tones 의 계란 껍질을 쓰레기화 하고 있는 실정이다.

난각에는 CaCO₃와 MgCO₃가 각각 93.7%, 1.3%이고 Ca₃(PO₄)₂가 0.8%, 유기물이 4.2% 들어 있다.²⁾ 이중에 들어 있는 금속이온들은 닭의 생체에서 축적된 것으로 잠재적인 두부 응고제로서는 물론 mineral 공급원이 될 수 있다. 그러나 난각중의 calcium과 magnesium은 비 수용성 상태로 두유의 응고작용이 없어서 응고제로 사용하기 위해서는 이들

을 수용성 상태로 전환하는 것이 필요하다.

지금까지 두부 제조에 관한 연구는 기존 응고제를 상호 비교한 것^{3,4)}, 품질 특성과 수율에 관한 보고^{5~12)}, 영양소의 이동에 대한 연구^{13,14)}가 있으나 난각 성분을 응고제로 이용하고자 한 보문은 아직 발견하지 못하였다. 따라서 폐자원의 일종이지만 제빵, 제과, 마요네즈 제조시 비교적 수집이 용이하고 자연성이 있는 난각으로부터 조 calcium acetate (이하 CCA로 표기)을 제조하여 기존의 응고제를 대체 활용하는 것은 응고제 수입을 줄이는 한편 두부의 자연성을 강화시키는 효과와 아울러 폐자원을 활용한다는 의미가 있음에 착안하여 난각에 초산을 반응시켜 CCA를 얻어 두부를 만들어 사용하여 본 바 그 의 실용성이 인정되었기에 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 재료

대두는 시중에서 구입한 광고품종을, 응고제로는 magnesium chloride ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, SAKA藥理化學, 特級), glucono- δ -lactone [$C_6H_{10}O_6$ (GDL), BDH chemicals, 1級], calcium chloride ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 島久藥品, 1級), calcium sulfate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 島久藥品, 1級) 및 CCA [$(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$] 을 사용하였다.

난각은 내막을 손으로 제거한 후 $110^\circ C$ 에서 20분간 열처리한 후 20~40 mesh로 제분하여 사용하였다.

2. CCA용액 제조와 수율조사

분상난각 대 10% acetic acid의 비율을 5.6g:50ml로 섞어 자석 교반기 상에서 반응시켜 CO_2 발생이 극히 미약할 때까지 일차 반응시키어 여과한 다음 잔류 acetic acid를 제거하기 위해 소량의 난각층에 통과시켜 CCA용액을 얻었다. 수율은 정량적으로 반응시켜 얻은 CCA용액을 $110^\circ C$ 에서 열풍건조시켜 건조된 CCA를 얻어 백분율(%)로 나타냈다.

3. 두유 응고력 조사 및 두부제조

Fig.1에 따라 만든 두유 50ml을 200ml beaker

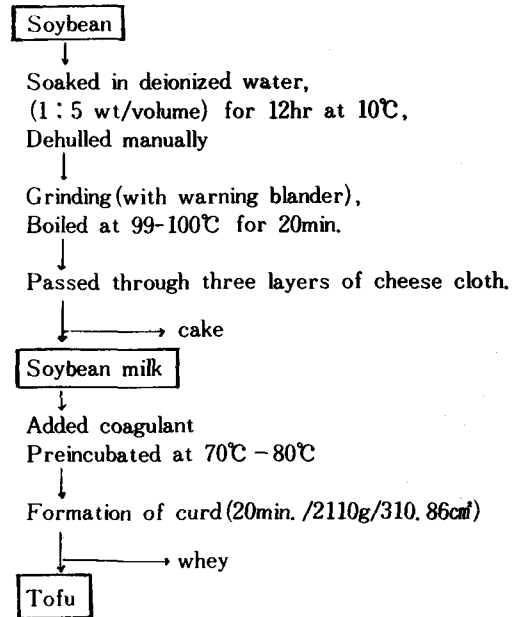


Fig.1 Flow sheet for the preparation of Tofu (soybean curd)

에 넣고 최저 0.06%, 최고 0.22%의 범위로 각 응고제를 가하여 반응시킨 후 두부 형성에 적합한 응고 정도는 응고시킨 beaker의 상부에 대두알(183.8 ± 0.8mg)을 조용히 놓아 그 대두알이 침몰하면 두부가 형성될 수 없는 응고 상태로, 반대로 침몰하지 않으면 두부 형성이 가능한 curd가 형성되었다고 판단하였다.

4. 조성분 정량

수분함량, pH, 단백질함량, 지방함량은 각각 적외선 Kett 수분 측정기, Beckman $\phi 31$ pH meter, Microkjeldahl 법, Soxhlet 추출법으로 정량하였고, Ca, Mg 함량은 Atom Absorption Spectrometer (IL-257AA/AE)로 정량하였다.

5. 두부 수율조사

수율은 Fig.1에 따라서 만든 두유(5l)에 각 응고제를 최저량의 농도로 첨가하여 응고시키고 curd를 두부틀(15.7" × 19.8" × 7.5" cm)에 넣어 탈수 성형시켜 얻은 두부 부피를 물치환 방법으로 측정하여

ml로 나타냈다.

6. 관능검사

두부의 맛에 익숙한 대학원생 5명과 학부생 5명으로 하여금 맛에 대하여 최고 10점, 최저 1점으로 하여 각 점수를 합한 다음 평균하여 나타냈다.

7. 견고성조사

각 응고제로 만든 두부를 10" × 10" × 3" cm로 절단하여 FUDOH RHEOMETER-NEM-2002 J을 이용하였는데 측정 조건은 penetration : 2cm, Table speed : 6 cm/min, Plunger No. : 1, Chart speed : 2 cm/min, Max scale : 2 kg 이었다.

8. CO₂ 발생량조사

CO₂ 발생량은 Fig.2의 장치를 이용하여 측정하였다. 즉 A에 5.6g의 난각가루를 넣고 B에서 10% acetic acid 50ml을 가하여 반응시에 발생하는 CO₂를 포집하여 그 부피를 읽어 다음 식으로부터 구하였다.

CO₂ 발생량 = A - B

A : 반응후 C의 상부에 생긴 공간용적(ml)

B : 첨가한 acetic acid ml 수

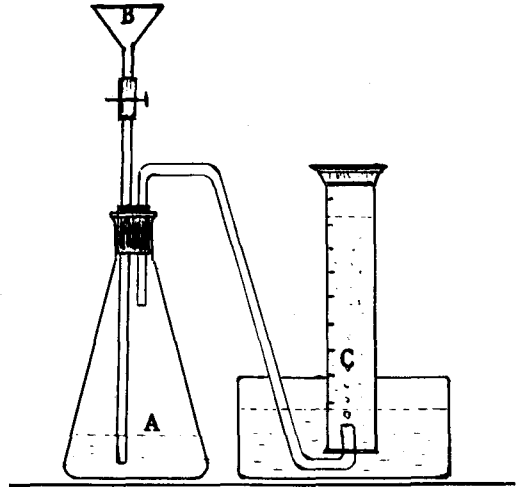


Fig. 2. Apparatus for collection of carbon dioxide(CO₂)

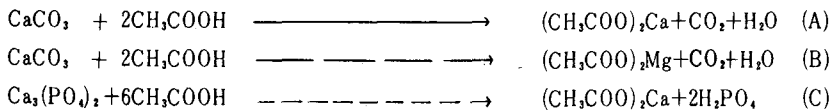


Fig. 3. Possible reactions between acetic acid and Egg-shell
(\longrightarrow : major, \longrightarrow : minor, \dashrightarrow : little reaction)

결과 및 고찰

1. 난각과 초산과의 반응

난각으로부터 calcium의 용출은 여러 가지 산으로 가능하나 난각 중의 calcium성분과 magnesium 성분을 효과적으로 용출하면서도 용출이 완료된 후 잔류되어 신맛을 내지 않는 것이 바람직하기 때문에 휘발성산인 초산을 용출제로 하였다.

난각의 성분조성비율²⁾로 보아 Fig.3 과 같은 반응이 일어날 것으로 예측된다.

난각의 주성분이 CaCO₃인 점으로 보아 CCA [(CH₃COO)₂Ca]을 생성하는 반응(A)이 주가 되고, (B)(C) 반응에서도 소량이지만 각각 magnesium acetate 및 CCA가 생성될 것이다. 반응이 진행되는 동안 gas의 발생이 육안적으로 관측되므로써 gas 발생의 유무는 반응종결을 확인하는 지표가 되었다.

한편 얻어진 CCA에는 난각의 성분 조성으로 보아 calcium acetate 외에 magnesium acetate 도 혼재하기 때문에 CCA로 간주해야 할 것이다. 이 CCA 중의 magnesium acetate의 혼재는 매우 단백질

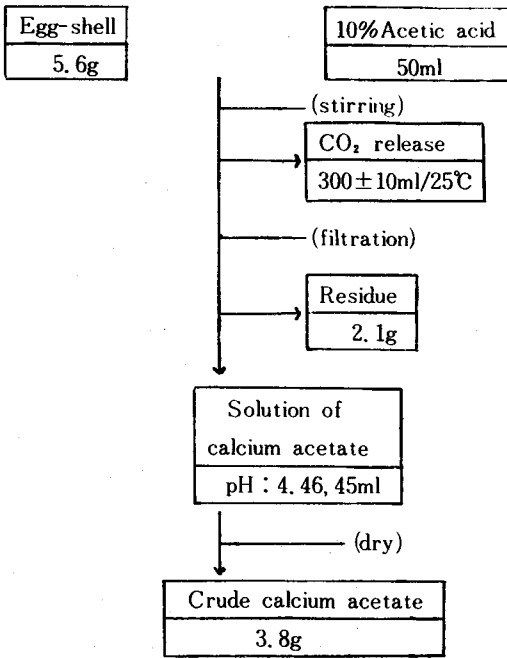


Fig. 4. Quantitative changes during calcium acetate preparation from Egg-shell and acetic acid

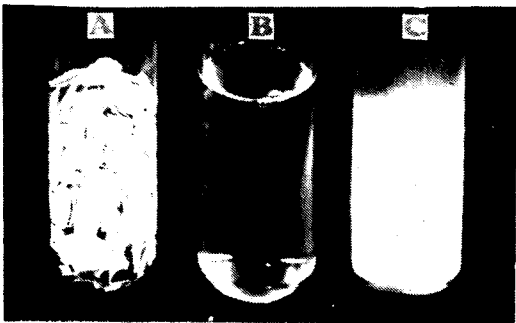


Fig. 5. Appearance of Egg-shell (A), crude calcium acetate solution (B), and dried calcium acetate (C)

의 응고와 영양적 측면에서 유용한 성분이 된다. 건조된 CCA를 얻는 과정에서의 양적 변화를 보면 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 난각 1개에 해당하는 난각가루 5.6g과 10% acetic acid 50ml을 넣어 반응시킨 결과 일차적으로 CCA용액, CO₂ 잔사가

각각 45ml, 300 ± 10ml (25°C에서), 3.8 ± 0.5g이 얻어졌다. 여기서 얻은 용액상의 CCA 45ml를 건조한 결과 고상의 CCA 3.8g이 얻어져 난각에 대한 CCA수율은 약 67%였다. CCA 용액을 건조하여 고상으로 하면 취급, 포장, 저장에 편리하나 제조 후 바로 사용하면 건조, 포장 등에 드는 비용을 절약할 수 있다고 사료되었다.

2. CCA의 특성

난각과 초산으로부터 만든 CCA 수용액과 분상 CCA는 Fig. 5와 같으며 그의 몇가지 이화학적 성질은 Table 2와 같다.

Table 2. Some properties of the crude calcium acetate *

Description	Characteristics
Appearance	White crystalline powder
Clarity	Colorless, Clear
Solubility (20°C)	30.1g (37.4g)
pH _a	7.42 (8.86)
Ca	16.73%
Mg	1.14%

() : reagent grade, * : Dry weight basis
 a : pH of solution of 0.5g calcium acetate + 5.0ml distilled water

Fig. 5 및 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 CCA의 외관은 백색 결정성이고 용액은 무색 투명하였다. CCA의 용해도는 30.1g/20°C으로 시약용 calcium acetate가 37.4g¹⁵⁾인데 비하여 다소 낮은데 이는 calcium acetate 외에 다른 염이 존재한데 기인한다고 본다. pH는 시약용일 경우 pH 8.86이나 CCA의 경우 pH는 7.42였다. 한편 Ca과 Mg의 함량을 보면 각각 16.73%, 1.14%로 Fig. 3에서 제시한 반응중에서 (A)의 반응이 주로 일어남을 추정할 수 있었다.

3. CCA의 응고력 비교

일반적으로 쓰이는 응고제(MgCl₂·6H₂O, CaCl₂·2H₂O, CaSO₄·2H₂O와 GDL) 그리고 CCA가 나타내는 두부형성 최저 농도를 조사하기 위하여 대두에 10배 가수해서 만든 두유 50ml에 대하여 응

고제 농도 0.06%~0.22%까지의 농도로 첨가하여 응고시킨 결과는 Fig.6에서 보는 바와 같다.

응고제를 사용할 때 최저 농도를 정하는 것은 두부 제조에 있어 생산원가와 품질면에서 중요한 일이다.⁴⁾

본 실험에서는 응고 반응이 완료된 상면에 대두알을 조용히 놓아 두부 형성능의 가부를 판정하였는데 실용성 있는 방법으로 확인되었다.

Fig.6에서 볼 때 각 응고제의 두부 형성에 적합한 응고제의 농도는 CCA, MgCl₂, CaCl₂의 경우는 0.1%, GDL은 0.14%, CaSO₄은 다른 응고제보다 높은 농도인 0.22%에서 두부 형성에 유효한 응고가 일어났다. 이상에서 볼 때 CCA는 GDL(0.14%)과 CaSO₄(0.22%) 보다는 낮은 농도로, MgCl₂와 CaCl₂와는 같은 농도(0.1%)로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

이러한 최저 농도는 두유 제조시 가수량, 분쇄도, 응고시 온도에 따라서 가변적일 것이나 CCA에는 Ca²⁺ 뿐만 아니라 Mg²⁺이 소량 함유되어 있어서 응

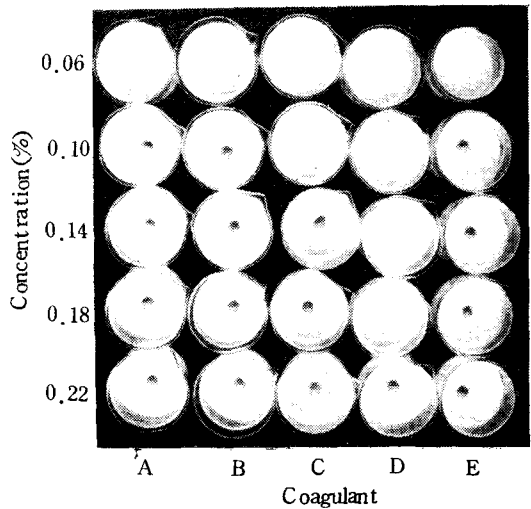


Fig. 6. Comparison in curd formable concentration of some coagulants (A: MgCl₂·6H₂O, B: CaCl₂·2H₂O, C: Glucono-δ-Lactone, D: CaSO₄·2H₂O, E: Crude (CH₃COO)₂Ca, dots in beakers are soybean grains

Table 3. Comparison of Tofus (soybean curds) by various coagulants.

Coagulants	Chemical added (%)	Whey pH	Water content (%) [*]	Protein (%) [*]	Lipid (%) [*]	Volume (ml) [*]
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.14	6.42	78.4	7.61	7.01	1008±20
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.14	6.41	78.9	7.84	7.20	995±20
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.22	6.44	76.5	7.77	7.41	980±20
GDL	0.18	6.45	76.6	7.63	7.87	985±20
CCA	0.14	6.43	78.5	7.59	7.91	1017±20
Range	0.14	6.41	76.5	7.59	7.01	980±20
	0.22	~6.45	~78.9	~7.84	7.91	~1017±20
Average	0.61	6.43	77.78	7.68	7.48	997±20

* : Fresh soybean curd obtained from 5 liter of soymilk
 GDL : glucono-δ-Lactone, CCA : crude calcium acetate

고력 발휘에서 보완적 효과가 있다고 본다.

4. 응고제를 달리한 두부의 특성비교

Table 3에서 보는 바와 같이 whey의 pH값은 최저 6.41에서 최고 6.45로 CCA 첨가의 경우는 6.43이었다. CCA의 용액은 미알카리성이나 응고 반응

이 일어난 후 whey의 pH는 미산성을 나타냈다.

수분의 함량은 76.5~78.9% 범위이고 평균은 77.88%로 CCA의 경우 78.5%인 것과 큰 차이가 없다. protein의 함량은 전체적으로 7.59~7.84% 범위로 평균은 7.68%였다.

CCA로 만든 두부의 단백질 함량은 7.59%로 평

균치보다 약간 낮았다. lipid의 함량은 7.01~7.91% 범위로 평균 7.48%였다. CCA를 사용한 두부의 lipid 함량은 7.91%로 타응고제로 만든 두부보다 함량이 다소 높았다. 지질의 함량이 약간 높은 이유는 소수성 영역의 증가에 기인한 것으로 생각되며 그에 따라 부피의 증가가 부수되는 것으로 추정된다. Volume은 980 ± 20 ~ 1017 ± 20ml 범위이고, 평균은 997 ± 20ml로 CCA의 경우 1017 ± 20ml 이었다. 이상의 결과로 볼 때 CCA를 응고제로 하여 두부를 만들 경우 현재 널리 쓰이고 있는 CaCl₂, MgCl₂를 사용한 것과 수율, 단백질함량, 수분함량, 지질함량에 큰 차이가 없고 수율면에서는 CCA가 다소 유리하였다.

응고제 종류에 따른 두부의 Ca과 Mg 함량을 보면 Table 4와 같다.

Table 4. Comparison in the content of calcium and magnesium of the Tofu by various coagulants*

Coagulant	Mineral(g/100g)	
	Ca	Mg
MgCl ₂ ·6H ₂ O	1.48	2.10
CaCl ₂ ·2H ₂ O	5.32	0.03
CaSO ₄ ·2H ₂ O	3.98	0.03
GDL	1.33	0.02
CCA	4.94	0.84

GDL : glucono-δ- lactone, CCA : crude calcium acetate.

* : Dry weight basis, average of three determinations.

GDL과 MgCl₂을 사용한 경우는 Ca 함량이 각각 1.33g/100g, 1.48g/100g으로 이들은 calcium 공급원으로는 큰 가치가 없다고 보나 CaCl₂, CCA, CaSO₄을 첨가한 경우는 각각 5.32g, 4.94g, 3.98g/100g으로 GDL과 MgCl₂을 첨가한 것 보다 Ca 공급 식품으로 가치가 높다고 할 수 있다.

Mg 함량은 MgCl₂를 첨가한 경우 2.10g/100g이고, CaCl₂, CaSO₄, GDL의 경우 각각 0.03g, 0.03g, 0.02g/100g이었고 CCA를 응고제로 한 경

우는 0.84g/100g으로 CCA를 첨가하는 것은 CaCl₂을 첨가하여 만든 두부보다 Ca의 함량은 다소 낮으나 Ca과 Mg이 균형있게 함유되어 있어서 Ca과 Mg이 혈압조절¹⁶⁾ 골조손증(osteoporosis)예방¹⁷⁾ 근육운동¹⁸⁾에 유효한 무기질로 보고 되어진 점에 비추어 볼 때 CCA에는 Ca과 Mg이 비교적 균형있게 들어 있어서 이를 사용하여 만든 두부는 단백질은 물론 무기질을 공급하는 좋은 식품이라 할 수 있다.

응고제 종류에 따른 경도 및 맛에 대한 관능검사 결과는 Table 5와 같다.

Table 5. Comparison in hardness and taste of the Tofu made from various coagulants**

Coagulant	Hardness * (unit : g)	Taste
MgCl ₂ ·6H ₂ O	825	8.5
CaCl ₂ ·2H ₂ O	975	9.0
CaSO ₄ ·2H ₂ O	725	8.0
GDL	793	8.9
CCA	810	9.0
Range	725-975	8.0-9.0
Average	825.60	8.68

CCA : crude calcium acetate, GDL : glucono-δ- lactone

* : plunger NO. 1, sample size : 10x10x3cm

** : means of three determinations

경도 범위는 725~975g였고 평균은 825.60g으로 CCA로 만든 두부는 810g으로 평균보다 낮은값을 나타냈다. 맛에 있어서 panel score의 범위는 8.0~9.0이고 평균은 8.68으로 CCA로 만든 두부의 경우 9.0으로 기존 응고제와 큰 차이가 없었다. 이상의 결과로 볼 때 난각으로부터 제조한 CCA는 기존 응고제 즉 MgCl₂, CaCl₂, CaSO₄, GDL를 대체 사용할 수 있다고 본다.

요 약

난각과 초산용액으로부터 조 calcium acetate로 조하여 두부용 응고제로의 활용성을 검토한 것이다.

즉 난각을 110 °C에서 20 ~ 30 분간 가열 살균하고 이것을 20 ~ 40 mesh로 분쇄한 후 난각분에 10% 초산 용액을 가하여 난각의 calcium염중 Ca을 수용성인 calcium acetate [(CH₃COO)₂ Ca]로 만들었다.

난각 1개의 무게는 약 5.6g 이었고, 난각 1개로 부터 3.8g의 CCA를 얻을 수 있었다. 300g 짜리 두부 1모블 만드는데는 난각 약 1.2개 필요하였다.

난각으로부터 얻은 응고제를 이용하여 만든 두부는 기존 응고제(MgCl₂, CaCl₂ 등)를 이용하여 만든 두부와 비교에서 즉 수율, 단백질함량, 경도, 맛에서 큰 차이가 없었다. 따라서 기존 응고제 대신 CCA 사용은 닭이라는 생체 중에서 농축된 calcium을 두부로 이행시킴으로써 폐기물을 활용하는 효과와 아울러 두부의 자연성을 높이는 데 의미가 있다고 하겠다.

(이 논문은 1987년도 문교부 학술연구 조성비로 수행된 연구임)

문 헌

- 경제기획원 조사통계국 : 한국통계연감, 33 (1986).
- 황철성 : 축산가공학, 신진문화사, p.152 (1979).
- 김영희 : 연세대학교 석사학위논문 (1978).
- Lu, J.Y., Eloise Carter and Chung, R.A. : *J. of Food Sci.*, 45, 32 (1980).
- Appu Rao, A.G. and Narasiga Rao, M. S. : *J. Agri. Food Chem.*, 23 (4), 657 (1975).
- 芳賀聖一, 大橋登美男 : 日本食品工業學會誌, 26 (10), 429 (1979).
- 川口豊 : 日本食品工業學會誌, 26 (10), 434 (1979).
- Tsai, S.J., Lan, C.Y., Kao, C.S., Chen S.C. : *J. of Food Sci.*, 46, 1734 (1981).
- Kantha, S.sri., Hettiarachchy, N.S. and J. W. Erdman, JR. : *J. of Food Sci.*, 48, 441 (1983).
- Wu., H.M. and Peng, A.C. : *J. of Food Sci.*, 48, 1562 (1983).
- 박용곤 : 영남대학교 석사학위논문 (1984)
- 윤영미 : 연세대학교 석사학위논문 (1985)
- 김순희 : 영남대학교 석사학위논문 (1982)
- 유재일 : 영남대학교 석사학위논문 (1984)
- Dean, J.A. : *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, 4-30 (1973).
- Luft, F., Aronoff, G.R., Solan, R.S., Feinberg, NS., and Weiberger, M.H. : *Clin. Pharmacol. Ther.*, 39 (4), 414 (1986).
- 최건혁 : 家庭醫, 8 (6), 25 (1987).
- 이기열, 문수재 : 기초영양학, 수학사, p.159, 172 (1977).