

대두올리고당 생산을 위한 한외여과 대두침출액의 이온교환

구경형 · 박동준 · 목철균*

한국식품개발연구원, *경원대학교 식품가공학과

Ion Exchange of Ultrafiltrated Soybean Cooking Water for the Production of Soy-oligosaccharides

Kyung-Hyung Ku, Dong-June Park and Chulkyoon Mok*

Korea Food Research Institute

*Department of Food Science and Technology, Kyungwon University

Abstract

Ion exchange process was optimized to purify ultrafiltrated bean cooking water(BCW) for the production of soy-oligosaccharides. The ultrafiltrated BCW with cutoff MW(COMW) 20,000 membrane was treated with various ion exchange resins. Protein and ash were mostly removed by anion and cation exchange resins, respectively. Based upon removing capabilities for ash and protein, a cation exchange resin(SK1B) and an anion exchange resin(WA30) were selected. Protein and ash were more efficiently removed at low extract/resin ratios(ERR), but part of the oligosaccharides were concomitantly lost. When 2-step-ultrafiltrated BCW first with COMW 20,000 membrane and successively with COMW 5,000 membrane was treated with a mixed resin(SK1B : WA30=1 : 2) at ERR 5.0, most oligosaccharides were recovered in a clear protein- and ash-free liquid.

Key words: soy-oligosaccharides, bean cooking water, ultrafiltration, ion exchange

서 론

대두올리고당은 스타키오스, 라피노스, 수크로스 등이 주성분으로 프락토올리고당, 말토올리고당 등 다른 올리고당과는 달리 효소반응에 의하여 생산되지 않고 대두 또는 대두가공부산물로부터 추출, 정제, 농축공정을 거쳐 생산되며 올리고당 중 최초로 FDA의 GRAS승인을 받은 식품소재이다. 대두올리고당은 난소화성 저칼로리 감미료로서 장내 유해세균의 생육억제 및 *bifidus*균의 생육촉진에 의한 장내균총 개선, 장내 부패산물의 생성억제, 변성 개선 등의 기능성이 확인된 바 있다¹⁻³⁾.

현재 대두올리고당은 일본에서만 착유박을 원료로 한 분리대두단백 제조시 부산물로 발생하는 whey로부터 생산되고 있으며 염석, 한외여과, 전기투석, 이온교환 등의 공정을 거치며 정제된 후 농축하여 제조되고 있다^{4,5)}. 그러나 국내에서는 착유박을 2차 가공하고 있지 않으며 대부분 사료로 이용하고 있어 착유박으로부터의 대두올리고당 생산은 현재까지 이루어지고 있지 않다.

한편 두유제조시 부산물로 다량 발생하는 대두침출액에도 올리고당이 함유되어 있으므로 이를 이용하면 대

두올리고당을 생산할 수 있으며 아울러 폐수로 발생하는 대두침출액의 폐수처리 효과도 거둘 수 있다. 따라서 본 연구에서는 대두침출액의 한외여과에 관한 전보⁶⁾에 이어 한외여과한 대두침출액으로부터 대두올리고당을 정제하기 위하여 이온교환수지의 선택 및 이온교환공정의 최적화를 시도하였다.

재료 및 방법

대두

대두는 탈피 후 반할한 반할두를 (주)정식품에서 제공받아 사용하였다.

이온교환수지

본 실험에 사용한 이온교환수지는 양이온교환수지 3종(SK1B, PK218, PK228, 삼양 Diaion사)과 음이온교환수지 3종(SA10AP, SA20AP, WA30, 삼양 Diaion사)이었다.

대두침출액 제조 및 한외여과

두유제조에 사용하는 탈피한 반할두를 사용하여 전보⁶⁾에 준하여 10 L의 대두침출액을 제조한 후 Satorius-Mini 한외여과기(SM 17521, Satorius GmbH, Germany)에 차단분자량(cutoff molecular weight, COMW) 20,000

Corresponding author: Chulkyoon Mok, Department of Food Science and Technology, Kyungwon University, San 65 Bokjung-dong, Sujung-ku, Sungnam, Kyongki-do, 461-701, Korea

또는 5,000인 막을 장착하여 용적농축비(volume concentration ratio, VCR) 10.0으로 한외여과를 행하였다. 이때 inlet 및 outlet 압력은 각각 2 bar와 0.5 bar로 유지하였다.

이온교환수지의 활성화

이온교환수지의 활성화는 양이온교환수지의 경우 일정량의 수지에 1 N NaOH를 1 : 5(w/v)로 첨가하여 1시간 침지시킨 후 중성이 될때까지 증류수로 세척하고, 다시 1 N HCl을 1 : 5(w/v)로 1시간 처리한 후 중성이 될때까지 증류수로 세척하여 사용하였다. 음이온교환수지는 산-세척-알카리-세척 순으로 처리하였고 처리방법은 양이온교환수지와 동일하게 활성화시켰다.

이온교환 및 수지의 선정

한외여과한 대두침출액을 액/수지비율(extract/resin ratio, ERR)을 5.0으로 고정하여 상온에서 15분 간격으로 1회씩 저어주면서 2시간 동안 이온교환하였다. 이온교환 후 당의 손실이 작고 제단백, 탈염 및 탈색효과가 큰 수지를 선정하였다. 이온교환공정의 최적화 선정된 양이온교환수지 및 음이온교환수지를 미리 활성화시키고 각각의 수지와 혼합수지(양이온교환수지 : 음이온교환수지 = 1 : 2, w/w)를 한외여과한 대두침출액에 ERR 1.0~10.0로 처리하여 2시간 동안 이온교환 처리한 액의 고형분, 회분, 단백질과 올리고당 함량 및 색도를 측정하여 최적 ERR을 결정하였다.

이화학적 특성

시료의 고형분함량은 105°C 건조법, 회분은 550°C 회화법으로 측정하였고, 총당은 sulfuric-phenol법⁽⁷⁾, 단백질 정량은 folin-phenol법⁽⁸⁾으로 하였다. 또 색도는 spectrophotometer(LKB, Biochrom, Ultraspect II)를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

올리고당 분석

올리고당 함량은 HPLC를 사용하여 분석하였으며 시료의 전처리 및 분석조건은 전보⁽⁶⁾와 같다.

결과 및 고찰

이온교환수지 선정

차단분자량 20,000인 막을 사용하여 용적농축비 10.0으로 한외여과한 대두침출액의 조성은 Table 1과 같이 단백질 1.58%, 회분 0.36%를 함유하였으며 이들의 제거를 위하여 이온교환처리를 행하였다. 이들 불순물의 제거에 적당한 이온교환수지를 선정하기 위하여 여러종류의 수지를 비교한 결과(Table 1), 양이온교환수지 처리 후의 고형분과 총당은 약간 감소하였으나, 회분은 대조구에 비해 60~90% 정도가 제거된 0.05~0.13%를 나타내었고, 단백질은 40~60% 정도가 제거되었다. 수지

Table 1. Proximate composition of ultrafiltrated soybean extract(MWCO 20,000) treated with different ion exchange resins at ERR 5.0 (%)

Resin	Solid	Ash	Total sugar	Protein
Control	2.60	0.36	1.09	1.58
Cation exchange resin				
SK1B	2.47	0.05	1.00	0.95
PK218	2.74	0.05	0.96	0.71
PK228	1.74	0.13	0.99	0.92
Anion exchange resin				
SA10AP	2.48	0.21	0.73	0.58
SA20AP	2.61	0.26	0.79	0.52
WA30	2.46	0.22	0.89	0.28

종류별로는 SK1B와 PK218의 회분제거효과가 86%로서 동일하였으나 당함량을 감안할 때 SK1B가 더욱 적합하였다.

음이온교환수지 처리시 고형분은 수지종류에 관계없이 거의 감소하지 않았고, 회분은 0.21~0.26%의 값으로 30~40% 정도의 제거효과만을 보여 양이온교환수지에 비하여 회분제거효과가 낮았으며, 총당함량은 양이온교환수지에 비하여 낮은 0.73~0.89%를 나타내었다. 그러나 단백질제거효과는 양이온교환수지에 비하여 현저하게 높아 음이온교환수지 처리한 액의 단백질함량은 0.28~0.58%를 나타내었다. 수지별로는 WA30이 다른 수지에 비하여 단백질 제거능력이 월등하였고 회분 제거능력도 비교적 우수하여 조사한 음이온교환수지 중에는 가장 양호한 것으로 선정되었다. 이상의 결과로부터 양이온교환수지는 회분의 제거에, 음이온교환수지는 단백질제거에 효과가 높음을 알 수 있었다.

액/수지비율(ERR)의 영향

선정된 양이온교환수지 SK1B, 음이온교환수지 WA30 및 혼합수지(SK1B : WA30 = 1 : 2 w/w)를 사용하여 한외여과한 대두침출액을 ERR 1.0~10.0 범위로 처리하여 회분, 단백질, 총당 및 색도를 측정된 결과는 각각 Fig. 1~4와 같다. 양이온교환수지(SK1B)는 ERR 5.0 이하에서는 회분제거효과가 유사하였으나 ERR 7.5 이상에서는 제거효과가 약간 저하되었다. ERR 5.0에서는 원액의 회분함량(0.36%)의 75% 정도가 제거된 0.09%를 보였다. 음이온교환수지(WA30)는 양이온교환수지에 비하여 회분제거효과는 미미하였으며 혼합수지 사용시의 회분 제거효과는 양이온교환수지와 음이온교환수지의 중간정도를 나타내었다. ERR별 회분 제거효과는 ERR이 증가함에 따라 감소하였다(Fig. 1). 단백질의 경우(Fig. 2) 음이온교환수지 및 혼합수지의 단백질 제거효과가 양이온교환수지에 비하여 월등히 높았으며 ERR 2.5~5.0에서 85~90%의 제거율을 보였으나 ERR 7.5 이상에서는 제거율이 둔화되었다.

총당함량은 ERR 1.0을 제외하고는 전체적으로 80% 이상이 회수되었으며 음이온교환수지 및 혼합수지의 경

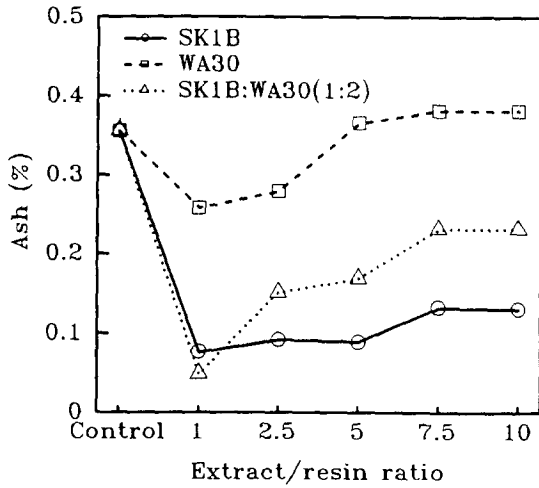


Fig. 1. Effect of resin type and extract/resin ratio on ash content of ultrafiltrated bean cooking water

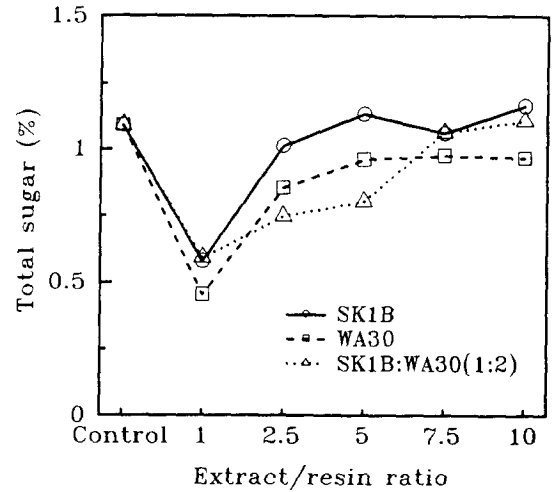


Fig. 3. Effect of resin type and extract/resin ratio on total sugar content of ultrafiltrated bean cooking water

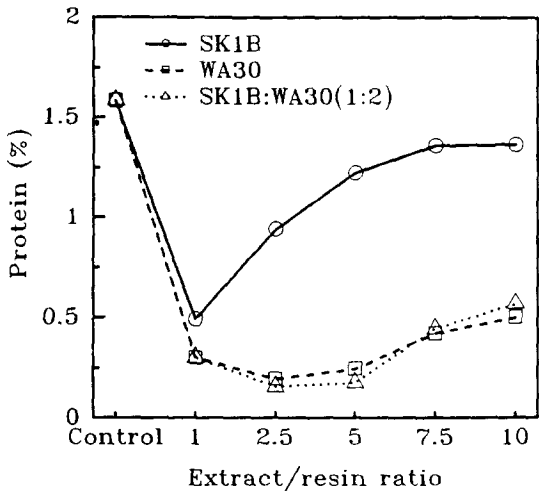


Fig. 2. Effect of resin type and extract/resin ratio on protein content of ultra filtrated bean cooking water

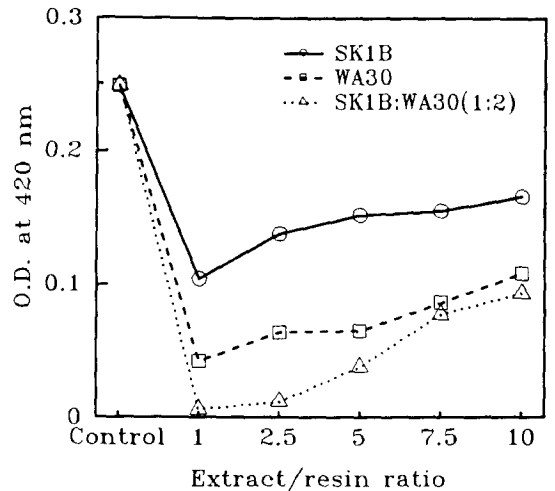


Fig. 4. Effect of resin type and extract/resin ratio on color of ultrafiltrated bean cooking water

우 양이온교환수지에 비하여 당의 일부가 흡착됨을 알 수 있었다(Fig. 3). 색택의 경우(Fig. 4) 음이온교환수지의 색소제거효과가 양이온교환수지에 비하여 컸으며 혼합수지 사용시는 양이온교환수지 또는 음이온교환수지를 단독으로 사용할 때 보다 색택제거효과가 커서 수지혼합에 의한 색제거효과의 상승작용이 있음을 알 수 있었다.

한편 이온교환수지 처리에 따른 올리고당 함량의 변화는 Table 2에서 보는 바와 같이 낮은 ERR에서는 수지종류에 관계없이 올리고당 함량이 전반적으로 낮아 올리고당이 수지에 흡착됨을 알 수 있었다. 특히 ERR 5.0 이하에서는 상당량의 올리고당이 수지에 흡착되어

손실되었으며 올리고당 중 수크로스의 손실이 스타키오스나 라피노스에 비하여 두드러졌다. ERR 5.0에서 수크로스는 약 50% 정도 제거되었으며 스타키오스는 약 15%, 라피노스는 약 30% 정도가 손실되었다. 이상의 결과로부터 단백질 제거효과가 큰 낮은 ERR에서는 올리고당의 손실도 커지게 되므로 이온교환에 의한 단백질 제거에는 한계가 있음을 알 수 있었으며 올리고당의 손실 없이 단백질을 제거할 수 있는 별도의 공정이 필요할 것으로 사료되었다.

차단분자량 20,000인 막을 사용하여 1차 한외여과한 여액의 단백질 등 불순물 함량을 낮추기 위하여 차단분자량 5,000인 여과막을 사용하여 2차 한외여과하였다. 2차 한외여과한 여액은 Table 3과 같이 회분과 단백질이 뚜렷이 감소하여 회분 0.29%, 단백질 1.12%를 함유하였다. 회분이 감소한 이유는 무기질중 일부는 단백질과

결합된 상태로 존재하므로 단백질과 함께 2차 한외여과에 의하여 제거되었기 때문인 것으로 여겨진다.

한편 2차 한외여과한 여액을 선정된 이온교환수지를 사용하여 ERR별로 처리한 결과, Table 3과 같이 1차 한외여과한 여액의 이온교환 결과(Table 1)과 비슷하게 회분은 양이온교환수지에 의하여 대부분 제거되고 단백질은 음이온교환수지에 의하여 제거되었으며 색소의 제거에는 혼합수지가 효과적이었다. 특히 음이온교환수지인 WA30을 사용하여 ERR 5.0이하로 처리하거나 혼합수지(SK1B:WA30=1:2)를 사용하여 ERR 2.5이하로 처리하면 단백질이 전량 제거됨을 알 수 있었다. 단백질 제거와 올리고당의 회수율을 감안할 때 적절한 이온교환처리는 WA30을 ERR 5.0으로 처리하는 것이었으나 이 경우 회분함량(0.20%)과 색도(0.108)가 높아 부적합하였다. 반면 혼합수지를 사용하여 ERR 5.0에서 처리할 경우 약간의 단백질(0.06%)을 함유하였으나 무시할 수 있는 수준이었고, 회분(0.07%)과 색도(0.039)가 낮고 올리고당 회수율도 높아 대두올리고당 생산을 위한 2차 한외여과액의 처리에 적합한 이온교환공정은 혼합수지를 ERR 5.0으로 처리하는 것임을 알 수 있었다. 이상의 결과로 부터 대두올리고당 생산을 위한 대두침출액의 처리공정은 1차 한외여과(차단분자량 20,000)-2차 한외여과(차단분자량 5,000)-혼합수지(SK1B:WA30=1:2) 처리로 결정되었다.

요 약

대두침출액으로 부터 대두올리고당을 생산하기 위하여 한외여과한 대두침출액의 정제를 목적으로 이온교환공정을 검토하였다. 차단분자량 20,000인 막을 사용하여

Table 2. Effect of different ion exchange resins on oligosaccharide contents of ultrafiltrated bean cooking water

Resin	ERR ¹⁾	Stachyose	Raffinose	Sucrose
Control		0.47	0.07	0.74
Cation exchange resin (SK1B)	1.0	0.24	0.03	0.30
	2.5	0.41	0.04	0.40
	5.0	0.37	0.02	0.39
	7.5	0.52	0.05	0.56
	10.0	0.51	0.05	0.73
Anion exchange resin (WA30)	1.0	0.22	0.03	0.25
	2.5	0.34	0.04	0.43
	5.0	0.39	0.05	0.51
	7.5	0.51	0.05	0.56
	10.0	0.45	0.07	0.81
Mixed resin (SK1B:WA30=1:2, w/w)	1.0	0.27	0.03	0.31
	2.5	0.36	0.04	0.36
	5.0	0.38	0.04	0.42
	7.5	0.35	0.07	0.43
	10.0	0.51	0.07	0.83

¹⁾Extract/resin ratio

Table 3. Proximate composition and optical density of 2-step ultrafiltrated bean cooking water treated with ion exchange resins at different ERR

Resin type	ERR ¹⁾	Solid (%)	Ash (%)	Protein (%)	Stachyose (%)	Raffinose (%)	Sucrose (%)	O.D. at 420 nm
Control		2.52	0.29	1.12	0.50	0.07	0.84	0.211
Cation exchange resin (SK1B)	1.0	1.03	0.00	0.41	0.33	0.06	0.45	0.092
	2.5	1.21	0.01	0.84	0.43	0.05	0.68	0.136
	5.0	1.73	0.06	0.94	0.41	0.06	0.67	0.126
	7.5	1.99	0.08	1.14	0.44	0.06	0.74	0.158
	10.0	2.05	0.05	1.26	0.45	0.04	0.73	0.164
Anion exchange resin (WA30)	1.0	1.00	0.02	<0.01	0.26	0.03	0.43	0.012
	2.5	1.80	0.09	<0.01	0.38	0.03	0.64	0.058
	5.0	1.98	0.20	<0.01	0.40	0.07	0.73	0.108
	7.5	1.93	0.22	0.09	0.38	0.10	0.69	0.113
	10.0	2.04	0.24	0.32	0.42	0.05	0.69	0.133
Mixed resin (SK1B:WA30=1:2)	1.0	1.25	0.00	<0.01	0.29	0.04	0.44	0.006
	2.5	1.67	0.02	<0.01	0.36	0.06	0.61	0.025
	5.0	1.80	0.07	0.06	0.41	0.06	0.73	0.039
	7.5	1.92	0.14	0.11	0.45	0.10	0.75	0.090
	10.0	2.05	0.14	0.27	0.42	0.05	0.73	0.108

¹⁾Extract/resin ratio

한외여과한 대두침출액을 이온교환처리할 경우 회분은 양이온교환수지에 의하여 대부분 제거되었으며 단백질 및 색소제거에는 음이온교환수지의 효과가 높았다. 회분 및 단백질 제거효과가 높은 수지는 각각 양이온교환수지 SK1B 및 음이온교환수지 WA30이었다. 이온교환시 ERR이 낮을 경우 단백질과 회분의 제거는 효과적이었으나 상당량의 올리고당이 수지에 흡착되어 소실되었다. 차단분자량 20,000인 막을 사용하여 한외여과한 대두침출액을 차단분자량 5,000인 막으로 2차 한외여과하여 단백질을 추가로 제거하고 혼합수지를 사용하여 ERR 5.0으로 이온교환처리한 결과, 단백질, 회분, 색소가 거의 전량 제거되었고 올리고당의 회수율도 높아 적정 이온교환조건으로 결정되었다.

감사의 말

본 연구는 1992-1993년도 과학기술처 선도기술개발사업으로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 손현수, 김강성, 정형근, 최연배, 신해철: 대두올리고당

분리, 정제. 기능성 올리고당 생산기술 개발. 과학기술처 보고서 (1993)

2. 福山忠男: 機能性 食品의 開發과 實際. 食品과 科學, 1, 93 (1990)
3. 正井輝久: 大豆 올리고糖의 開發과 今後的 展望. *New Food Industry*, 32, 5 (1990)
4. 吉積智司, 伊藤汎, 太田明一, 田寸力: 新食品開發用素材 便覽. 光琳, 東京, p.196 (1991)
5. 正井輝久, 涉田隆伸, 吉田泰行: 비피더스菌 增殖物質의 製造法. 日本公開特許公報, 平 3-22971 (1991)
6. 목철균, 구경형, 박동준, 김남수, 손현수: 대두올리고당 생산을 위한 대두침출액의 한외여과. 한국식품과학회지, 27, 181 (1995)
7. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F.: Determination of total sugar using phenol-sulphuric acid method. *Anal. Chem.*, 28, 350 (1956)
8. Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L. and Randall, R.J.: Protein measurement with the folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 193, 265 (1951)

(1994년 10월 18일 접수)