

분리 대두단백질의 기름-물 계면흡착 과 유화안정성에 관한 연구

김영숙 · 조형용 · 조은경 · 이신영* · 변유량

(연세대학교 식품공학과, * 강원대학교 발효공학과)

A Study on the Adsorption at Oil-Water Interface and the Emulsion Stabilizing Properties of Soy Protein Isolate

Young-Sug Kim, Hyung-Yong Cho, Eun-Kyung Cho, Shin-Young Lee* and Yu-Ryang Pyun

Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul

* Department of Fermentation Engineering, Kangyeon National University, Chuncheon

Abstract

The emulsifying properties of soy protein isolate were measured at various conditions, and the relationships between the emulsifying properties and solubility, viscosity, hydrophobicity, protein adsorption, the tension at water-oil interface were investigated. The emulsifying properties are minimum at the isoelectric point(pI), and the effect of pH parallels its effect on protein solubility. The emulsifying activity is increasing up to 50°C and then is somewhat decreasing above that temperature, while the emulsion stability is continuously decreasing. Except for phosphates, the salts cause the decrease of the emulsifying properties. The hydrophobicity is increasing as the temperature increases and decreasing somewhat as pH gets lower. However, it is increasing substantially at pH below the pI. The maximum protein adsorption at the water-oil interface is 0.78, 0.47, and 0.33mg/m² at pH 2, 7, and 4, respectively. The tension at water-oil interface is 19.76 dyne/cm in the absence of soy protein, whereas it is decreasing to 11.45-18.08 dyne/cm in the presence of the protein.

서 론

대두단백질은 영양적으로 우수하며 다양한 기능 특성을 가지고 있어 식품소재로서 널리 이용되고 있다. 특히 대두단백질의 특성중에서 에멀전을 형성하고 안정화시키는 성질은 광범위한 식품, 예를 들어 대두유, coffee whitener, 소세지, 햄, 새로운 단백질 음료 등에 이용되고 있는 가장 중요한 성질이다.⁽¹⁻³⁾

대두단백질의 유화특성에 대해서는 에멀전 형성조건이나 단백질 농도, pH, 온도, 유화제 첨가 등을 중심으로한 현상론적 연구⁽⁴⁻⁶⁾와 효소 또는 화학적 방법으로 단백질을 변형시킴으로써 유화특성을 비롯한 기능 특성을 개량하고자 하는 연구가 많이 이루어지고 있다.⁽⁷⁻⁹⁾ 그러나 단백질의 에멀전을 형성하고 안정화시키는 성질은 분자의 크기나 형태등의 분자구조에 의한 내적인 요소에 일차적으로 영향을 받을 뿐만 아니라 pH, 이온강도, 점도 등의 매우 복잡한 외적 인자의 영

향을 받으며, 이들은 단백질의 계면에서의 흡착거동과 계면장력의 변화에 따른 결과이다.⁽¹⁰⁻¹³⁾

따라서 본 연구에서는 유화과정에서 일어나는 기름-물 계면에서의 단백질의 거동을 밝히고자 먼저 대두단백질 용액의 pH, 온도, 염류 등의 외적인자들에 따른 유화특성을 조사하고, 유화특성에 영향을 주는 용해도, 유동특성 및 소수성과 함께 물-기름 계면에서의 단백질의 흡착 및 계면장력과 유화능력 및 그 안정성과의 관계를 연구하였다.

재료 및 방법

재료

분리 대두단백질은 탈지대두분 100g 에 증류수를 1/를 가한 후 3N-NaOH 로 pH 를 8로 조정하여 실온에서 저어주면서 1시간동안 추출하였다. 추출액을 15,000×g 에서 20분간 원심분리하여 얻어진 상등액에 1N-HCl을 첨가하여 pH 4.5로 조정하고, 이를 다시 원심분리하여 얻어진 침전물을 증류수로 2번 세척한 후 증류수에 분산시켜 1N-NaOH 를 첨가하면서 pH 7로

본 연구는 1985년 한국과학재단 지원 연구비에 의하여 수행되었음.

조정한 다음 동결건조시켰다.

유화특성 측정

1% 단백질 분산액을 해당 pH로 조정하고 분산액과 기름을 3대1의 비율로 기름을 첨가한 다음 20°C에서 1분간 균질화시켜 에멀전을 조제한 후 Perce 등의 방법⁽¹⁴⁾에 따라 탁도를 측정함으로써 유화특성치를 구하였다.

온도에 따른 변화에서는 단백질분산액을 20-60°C의 항온조에서 1시간 방치시킨다음 그 온도에서 에멀전을 조제하여 측정하였다.

에멀전의 점도 측정

에멀전의 점도는 회전점도계(Haake Rotovisco Model R-12)를 이용하여 에멀전 조제 직후 20°C, 전단속도 1198 sec⁻¹에서 측정하였으며 1분후에 측정값을 centipoise(cp)로 나타내었다.

용해도 측정

단백질 분산액(1%)을 해당 pH로 조정한 다음 22,000×g에서 20분간 원심분리하고 얻어진 상등액의 단백질 농도를 Lowry 법⁽¹⁵⁾으로 측정하여 초기 단백질 농도에 따른 백분율로 나타내었다.

소수성(Hydrophobicity) 측정

대두단백질의 소수성은 1-anilino-8-naphthalene-sulfonate(ANS)를 이용한 Kato와 Nakai 등의 방법⁽¹⁶⁾에 따라 측정하였다.

먼저 단백질분산액을 0.0001-0.05%로 희석시킨 후 각 용액을 2ml 씩 취하고 10μl의 ANS 용액(8.0mM in phosphate buffer, pH 7.0)을 첨가한 다음 형광도를 측정하였다 (λex, λem: 390, 470 nm). 단백질의 형광도는 ANS를 처리하였을 때와 처리하지 않았을 때의 차이값으로 나타내며 이들을 단백질 농도(%)에 대해 도시하여 구한 초기의 기울기 값을 표면 소수성으로 나타내었다.

기름-물 계면에서의 단백질 흡착량 측정

기름-물 계면에서의 단백질 흡착량은 Das와 Chattoraj 등의 방법⁽¹⁷⁾에 의하여 구하였다.

기름-물의 계면장력 측정

단백질 용액과 기름 사이에서의 계면장력을 ring을 이용한 surface tensiometer(ESB-IV)를 사용하여 20°C에서 측정하였다.

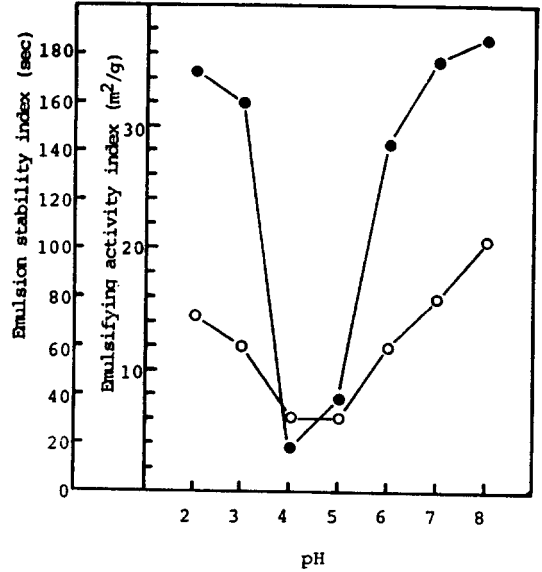


Fig. 1. Emulsifying activity index (●) and emulsion stability index (○) of soy protein isolate at 20°C as a function of pH

결과 및 고찰

유화특성

pH, 온도, 그리고 여러종류의 염들에 따른 대두단백질의 유화형성능력 및 유화안정도의 변화를 조사하였다.

Fig. 1은 pH에 따른 유화특성의 변화로서 유화형성 능력과 유화안정도는 용해도가 가장 낮은 등전점(pH 4.5) 부근에서 최저가 되고 등전점으로부터 산성, 알칼리성 쪽으로 갈수록 급격히 증가하였다. 이는 유화특성의 증가를 위해서는 우선적으로 단백질의 용해도가 높아야 하며 유화특성과 용해도 사이에 상관관계가 있음을 제시하고 있다.

온도에 따른 변화는 Fig. 2와 같다. 유화형성능력은 가열온도가 증가함에 따라 계속 증가하다가 50°C 이상에서는 더 이상 증가하지 않은 반면 유화안정도는 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 가열에 의해 단백질이 unfolding되면서 소수성 group들이 노출되므로 유화형성에는 유리하나 이를 지속적으로 유지시킬 수 있을 정도로 안정한 구조를 이루지 못하고 있음을 알 수 있다.

인삼염, 황산염, NaCl 및 CaCl₂이 대두단백질의 유화특성에 미치는 영향을 Fig.3에 나타내었다. K₂HPO₄와 Na₂HPO₄의 경우 염농도에 따라 유화형성 능력은 큰 차이를 보이지 않았으나, 유화안정도는 K₂HPO₄의

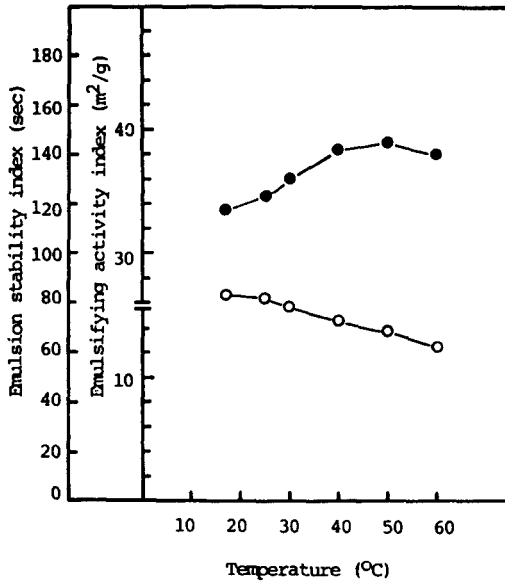


Fig. 2. Emulsifying activity index (●) and emulsion stability index (○) of soy protein isolate at pH 7.0 as a function of temperature

경우 20mM까지는 거의 일정하였으나 그 이상에서 감소하였고, Na₂HPO₄의 경우 10mM 정도에서 최대값을 보이면서 그 이상에서는 감소함으로써 K₂HPO₄와 Na₂HPO₄는 10mM 정도에서 최대의 유화안정도를 나타내었다. Na₂SO₄와 NaCl의 경우 염의 농도가 증가함에 따라 유화형성능력 및 유화안정도가 계속 감소하는 경향을 나타내었다. CaCl₂의 경우 미량의 Ca²⁺이 존재할 때는 형성된 에멀전이 높은 안정도를 유지하였으나 농도가 증가하면서 그 안정도가 크게 감소하였는

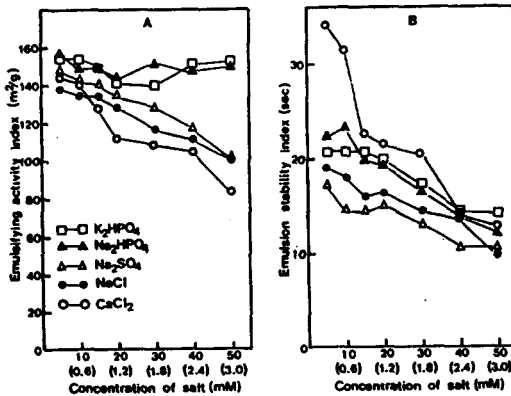


Fig. 3. Changes of emulsifying activity index (A) and emulsion stability index (B) of soy protein isolate at 20°C by the concentration of salts; The values in the parentheses are for CaCl₂

Table 1. Solubility(%) of soy protein isolate at various pH(20°C) and various temperature (pH 7.0)

pH	Solubility	Temperature(°C)	Solubility
2.0	66.0	20	58.2
3.0	60.0	30	61.0
4.0	3.8	40	62.6
5.0	5.2	50	64.8
6.0	48.2	60	66.3
7.0	63.8		
8.0	66.8		

데 이는 Ca²⁺의 농도가 높으면 단백질의 응집으로 용해도가 크게 감소하기 때문이다. 그러나 Ca²⁺가 아주 미량 존재할 경우에는 단백질의 (-)전하와 결합하면서 다른 1가의 양이온들보다 단백질을 보다 안정화시켜줌으로써 형성된 에멀전을 보다 안정되게 유지시켜 주는 것으로 생각된다.

용해도

용해도와 유화특성과의 관계를 살펴보기 위해 유화 특성에서와 동일한 조건에서 용해도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 단백질의 용해도는 pH6 이하에서 현저히 감소하여 등전점 영역인 pH4-5에서 최저가 되고 등전점 이하의 산성 영역에서는 재용해되어 Fig. 1의 유화특성과 비슷한 경향을 보였다. 한편 온도가 증가함에 따라 전반적으로 용해도는 증가하여 유화형성능력과 거의 유사한 경향을 나타내나 유화안정도와는 반대 경향을 나타내는 점을 고려해 볼 때 유화안정도는 용해도 외에 다른 인자의 영향을 받음을 알 수 있다. Chen⁽¹⁸⁾등과 Franzen⁽⁷⁾등의 연구에서 변형단백질의 경

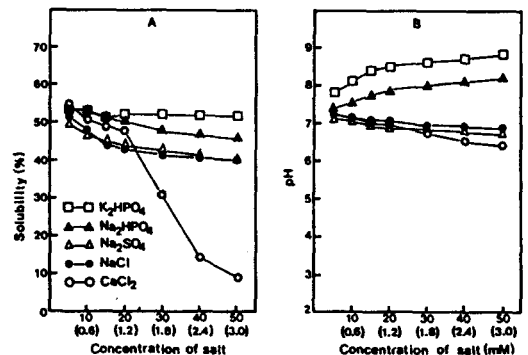


Fig. 4. Changes of solubility (A) and pH(B) of soy protein isolate at 20°C by the concentration of salts; The values in the parentheses are for CaCl₂

유화특성과 용해도의 변화가 일치하고 있으며, Canella등⁽²⁷⁾도 용해도와 유화 특성사이의 직접적인 관계를 보고하고 있지만, Aoki⁽⁴⁾ 등은 용해도와 유화 특성 사이에서 항상 일치하는 경향을 보이지는 않는다고 하였다.

Fig. 4는 염들의 농도에 따른 단백질의 용해도와 pH 변화를 나타낸 것이다. K₂HPO₄의 경우는 염농도에 따라 용해도에 큰 차이를 보이지 않는데, 이는 염에 의해 용액의 pH가 8.5 이상으로 증가함으로써 pH 증가에 따른 용해도 증가와 염에 의한 용해도 감소가 상쇄된 것으로 생각된다. Na₂HPO₄의 경우에는 염농도가 증가함에 따라 pH는 다소 증가하나 염에 의한 용해도의 감소를 완전히 보완해 주지 못하여 용해도가 다소 감소하였으며, Na₂SO₄와 NaCl의 경우에는 pH와 용해도가 감소되었다. CaCl₂의 경우 pH는 Na₂SO₄나 NaCl과 거의 비슷한 변화를 보이나 용해도에서는 CaCl₂ 1.2mM 이상에서부터 급격히 감소되었는데 이러한 용해도의 감소가 유화특성이 감소하는 원인이 된다고 생각된다.

이상의 결과로부터 용해도(S)와 유화특성 사이의 상관관계를 구한 결과 다음과 같다.

$$EAI = 0.4385 S + 6.8621$$

$$ESI = 0.6250 S + 51.4573$$

즉, 용해도와 유화형성능력 사이에는 상당히 밀접한 관계(r=0.9247)를 보였으나 용해도와 유화안정도 사이는 상관계수가 0.3739로 유화안정도는 용해도 외에 다른 인자가 크게 작용함을 제시하고 있다.

점도

각 조건에 따른 에멀전의 점도 변화를 Table 2와 3에 나타내었다. 용해도나 유화특성과 마찬가지로 PH

Table 2. Viscosity of emulsion at various pH(20°C) and various temperature (pH 7.0)

unit; centipose (cp)			
pH	Apparent viscosity	Temperature(°C)	Apparent viscosity
2.0	5.5	20	4.57
3.0	4.12	30	4.83
4.0	4.93	40	5.29
5.0	4.21	50	5.73
6.0	4.12	60	5.20
7.0	4.57	:	:
8.0	5.47	:	:

Table 3. Effect of various salts on the viscosity of the emulsion at 20°C
unit; centipose (cp)

Salts	Concentration(mM)						
	5 (0.3)	10 (0.6)	15 (0.9)	20 (1.2)	30 (1.8)	40 (2.4)	50 (3.0)
K ₂ HPO ₄	4.57	5.47	5.29	5.11	5.20	5.29	4.93
Na ₂ HPO ₄	5.20	5.47	5.47	5.02	5.11	4.93	5.47
Na ₂ SO ₄	5.20	5.11	5.11	5.11	5.20	4.75	5.47
NaCl	5.02	5.02	4.93	5.11	4.57	5.20	5.47
CaCl ₂	5.47	5.47	4.93	4.84	4.75	5.47	5.47

The values in the parentheses are for CaCl₂.

가 등전점에서 벗어날수록 점도는 증가하였다. 등전점 영역에서 오히려 높은 점도를 보이는 것은 침전된 단백질 입자들이 점도를 증가시키기 때문이라 생각된다. 온도가 증가함에 따라 50°C까지는 에멀전의 점도는 증가하였으나 그 이상에서는 다시 감소하는 현상을 보였다. pH와 온도에 따른 에멀전의 점도 변화를 관찰해 볼때 용해도가 유화특성에 미치는 영향과 비슷한 경향을 나타내고 있으므로 점도 역시 용해도와 함께 유화특성에 영향을 미치는 인자로 생각할 수 있다. Table2에 나타난 것처럼 염의 존재에 따라 에멀전의 점도는 전반적으로 4.5-5.5cp 범위의 값을 가졌으며 염농도의 변화에 따른 일정한 점도 변화를 관찰할 수 없었다.

소수성

단백질은 물과 기름의 계면에 흡착되면서 구조의 변화과정을 거쳐 아미노산 잔기중 소수성 group은 기름과 친수성 group은 물과 결합함으로써 에멀전을 보다 안정하게 해주는 고분자 surfactant이므로, 각 조건에

Table 4. Hydrophobicity(S_h) of soy protein isolate measured at various conditions

Condition	S _h	Condition	S _h
pH 2.0 at 20°C	7817	K ₂ HPO ₄ , 10mM	387
pH 3.0 at 20°C	6282	50mM	499
pH 4.0 at 20°C	686	Na ₂ HPO ₄ , 10mM	400
pH 5.0 at 20°C	328	50mM	452
pH 6.0 at 20°C	323	Na ₂ SO ₄ , 10mM	212
pH 7.0 at 20°C	318	50mM	366
pH 8.0 at 20°C	313	NaCl, 10mM	357
20°C at pH 7.0	320	50mM	412
40°C at pH 7.0	336	CaCl ₂ , 0.3mM	171
60°C at pH 7.0	376	3.0mM	192

서 대두단백질의 소수성을 측정한 결과는 Table 4와 같다. pH가 낮을수록 소수성은 약간 증가하는 경향을 보이다가 등전점 이하 산성영역에서는 급격히 증가하였다. 등전점보다 알칼리 영역에서는 단백질들이(-) 전하를 띠면서 unfolding 되는데 이때 아미노산기의 소수성 group이 많이 노출되지 않았는데도 유화특성이 높은 점을 생각할 때, 단백질이 물-기름 계면에 흡착된 후 구조적인 변화에서 unfolding 되면서 오히려 많은 소수성 group이 노출되어 이들이 기름과 결합하면서 유화특성을 높여준다고 생각된다. 한편 등전점보다 PH가 낮은 산성영역에서는 단백질들이(+)-전하들의 반발력에 의하여 unfolding 되면서 많은 소수성 group이 노출되어 유화특성을 높여준다고 생각한다. 즉, 등전점 이상의 영역에서는 대두 단백질들이 용액중의 free 상태에서보다는 물-기름 계면에 흡착된 후 구조적인 변화가 주로 일어나며 반대로 등전점 이하의 영역에서는 흡착되기 전에 이미 단백질의 구조가 변화된 다음 흡착반응이 일어난다고 생각할 수 있다.

온도의 영향으로는 온도가 증가할수록 소수성이 증가하는 경향을 보였는데 온도가 높아짐에 따라 단백질의 구조가 unfolding 되어 소수성 group이 보다 많이 노출되고 결과적으로 유화특성을 향상시켜 줄 수 있다.

염들의 존재하에서는 CaCl_2 를 제외하고는 염이 존재하지 않는 경우보다 전반적으로 높은 소수성을 나타내며 염의 농도가 높을수록 더 높은 소수성을 보였다. 이와 같이 높은 소수성에도 불구하고 일반적으로 염이 존재할 경우 유화 특성이 낮아지는 것은 염들이 용액 중에 free 상태로 존재하는 (-)전하의 단백질과 결합하여 보다 안정된 구조를 이루어 기름-물 계면에 흡착된 후 큰 구조적 변화를 일으키지 않음으로써 유화 과정에 유리한 흡착후의 구조적 변화가 염의 존재로 저해받아 유화 특성이 감소되는 것으로 생각된다.

물-기름 계면에서의 단백질 흡착

Chattoraj 방법⁽¹⁷⁾에 의하여 물-기름 계면에서의 pH에 따른 대두단백질 흡착량을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. pH 2, 4 및 7에서의 adsorption isotherm들을 보면 최대 흡착량(pm)은 pH 2에서 0.78 mg/m^2 으로 최대이고 다음으로 pH 7이었으며, 등전점인 pH 4에서 가장 낮았다.

이러한 흡착량은 주로 단백질의 분자내 혹은 분자간의 결합에 영향을 받으므로 pH 2의 경우에는 protein이 높은 소수성을 나타내는 점(Table 4)을 고려해 볼 때 분자들이 unfolding 됨으로써 많은 소수기가 노출되고

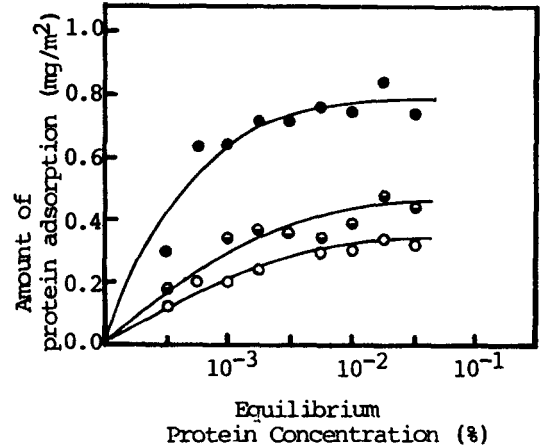


Fig. 5. Plot of the amount of protein adsorption vs percentage equilibrium concentration at various pH; pH 7.0 (○), pH 4.0 (◊), pH 2.0 (●)

결과적으로 형성된 소수 결합에 의해 분자들 사이에서 보다 밀집되고 안정된 구조를 이룰 수 있으며, 한편 일반 기름들은 pH 4-7에서 (-)전하를 띠므로 pH 7에서는 단백질의 (-)전하로 기름과의 정전기적 반발력이 형성되지만 높은 용해도와 안정된 구조로 pH 4보다 높은 흡착량을 보여 주는 것으로 생각된다. Das와 Chattoraj⁽¹⁷⁾등의 보고에서도 단백질들이 (+)전하를 띠었을 경우보다 (-)전하를 띠었을 때 보다 높은 흡착량을 가지며, 이는 단백질내 분자간의 인력을 비롯하여 소수성 결합, 단백질 구조의 변화 등 복합적인 영향 때문이라고 하였다.

낮은 농도(CaCl_2 는 0.3 mM , 나머지는 10 mM)의 염의 영향을 조사해 본 결과 K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 및 NaCl 은 pm이 $0.7-0.8 \text{ mg/m}^2$ 로 염에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나 CaCl_2 의 경우는 1.2 mg/m^2 로 다른 염에 비해 큰 값을 나타내었다. 이와 같이 CaCl_2 의 높은 흡착량은 결국 낮은 농도에서 CaCl_2 가 유화 안정도를 증가시키는 현상과 상관이 있는 것으로, 단위 면적당 흡착량이 증가함으로써 형성된 에멀전 자체의 안정도를 증가시키는 것으로 생각할 수 있다.

물-기름에서의 계면장력

물-기름의 계면에서 대두단백질이 흡착됨으로써 나타나는 계면장력의 변화를 측정한 결과는 Table 5와 같다. 대두단백질이 존재하지 않을 때 물-기름의 계면장력은 19.76 dyne/cm 인데 반해 단백질이 존재할 경우 전반적으로 계면 장력이 이보다 낮아 단백질은 물-기름과 공기-물의 표면에 흡착되어 계면 혹은 표면장력을 감소시켜 유화특성이나 기포특성을 증가시키는

Table 5. Interfacial tension at water-oil interface in the existence of soy protein isolate

Condition	Interfacial Tension (dyne/cm)	Condition	Interfacial Tension (dyne/cm)
pH 2.0 at 20°C	18.08	K ₂ HPO ₄ 10mM	12.20
pH 3.0 at 20°C	17.29	50mM	11.45
pH 4.0 at 20°C	16.79	Na ₂ HPO ₄ 10mM	12.39
pH 5.0 at 20°C	16.85	50mM	11.51
pH 6.0 at 20°C	15.72	Na ₂ SO ₄ 10mM	13.48
pH 7.0 at 20°C	14.67	50mM	14.40
pH 8.0 at 20°C	14.31	NaCl 10mM	14.14
20°C at pH 7.0	14.69	50mM	14.73
40°C at pH 7.0	13.48	CaCl ₂ 0.3mM	13.70
60°C at pH 7.0	13.43	3.0mM	15.59

surfactant 작용을 한다는 것을 확인할 수 있다.

등전점 이상의 영역에서는 pH 증가에 따라 계면장력이 감소하는 현상을 보였으며, 이는 유화특성과 같은 경향으로 계면장력의 저하는 유화특성의 증가와 직접적인 관련이 있음을 알 수 있다. 한편 등전점 이하에서는 유화특성이나 소수성을 고려해 볼때 낮은 계면장력을 보일 것으로 예상하였으나 반대 현상을 나타냄으로써 이 영역에서는 복합적인 인자들이 작용하는 것으로 생각되며 더욱 검토해 볼 문제이다.

한편 계면장력은 온도가 증가할수록 다소 감소하는 경향을 보여 소수성과 함께 유화특성과의 관련성을 보여주었다.

염에 의한 영향으로는 K₂HPO₄와 Na₂HPO₄의 경우 염 농도가 50 mM 일때 10 mM에서보다 낮은 계면장력을 나타내는 반면 Na₂SO₄, NaCl 및 CaCl₂는 반대 현상을 나타내어 앞에서의 유화형성능력과 같은 경향을 보였다.

요 약

대두단백질의 용해도, 소수성, 에멀전의 유동특성, 물-기름 계면에서의 단백질 흡착 및 계면장력과 유화특성과의 관계를 연구 검토 하였다.

등전점 부근에서 단백질의 유화능력과 유화안정도가 최소였으며, 단백질 용액의 pH가 이로부터 산성과 알칼리성 쪽으로 갈수록 유화특성이 증가하는 경향으로,

대두단백질의 용해도와 비슷한 경향을 보였다. 에멀전의 온도가 증가함에 따라 50°C까지는 유화형성능력이 증가하다가 그 이상에서는 약간 감소하였으며, 유화안정도는 온도 증가에 따라 계속 감소하는 경향을 보였다. 인산염이 존재할 경우를 제외하고는 전반적으로 염은 유화특성을 감소시켰다. 단백질의 소수성은 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, pH가 낮아질수록 약간 증가하는 경향을 보이다가 등전점 이하 산성영역에서 급격히 증가하였다.

기름-물 계면에서 단백질의 최대 흡착량은 pH 2.0에서 0.78mg/m²로 가장 높았으며, 다음 pH 7이었고, 등전점인 pH 4에서 가장 낮았다. 대두단백질이 존재하지 않을때 물-기름 계면장력은 19.76dyne/cm 이었으나 단백질이 존재할 경우 각 조건에 따라 다소 차이는 있으나 11.45-18.08dyne/cm 로 전반적으로 저하되었다.

문 헌

1. Puski, G.; *Cereal Chem.*, 52, 655 (1975)
2. Wolf, W. J.; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 54, 112A (1977)
3. Yasumatsu, K., Sawada, K., Moritaka, S., Misaki, M., Toda, J., and Ishih, K.; *Agr. Biol. Chem.*, 36, 719 (1972)
4. Aoki, H., Shirase, Y., Kato, J., and Watanabe, Y.; *J. Food Sci.*, 49, 212 (1984)
5. Aoki, H., Taneyama, O., and Inami, M.; *J. Food Sci.*, 45, 534 (1980)
6. Pearson, A. M., Spooner, E., Hegarty, G. R., and Bratzler, L. J.; *Food Tech.*, 19, 1841 (1965)
7. Franzen, K. L., and Kinsella, J. E.; *J. Agri. Food Chem.*, 24, 788 (1976)
8. Barman, B. G., Hansen, J. R., and Mossey, A. R.; *J. Agri. Food Chem.*, 25, 638 (1977)
9. Aoki, H., Taneyama, O., Orimo, N., and Kitakawa, I.; *J. Food Sci.*, 46, 112 (1981)
10. Phillips, M. C.; *Food Tech.*, 35(1), 50 (1981)
11. Acton, J. C. and Saffle, R. L.; *J. Food Sci.*, 35, 852 (1970)
12. Acton, J. C. and Saffle, R. L.; *J. Food Sci.*, 36, 1118 (1971)
13. Cante, C. J., Franzen, R. W., and Saleeb, F. Z.; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 56, 71A (1979)
14. Pearce, K. N. and Kinsella, J. E.; *J. Agri. Food*

- Chem.*, 26, 716(1978)
15. Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., and Randall, P.J.: *J. Biol. Chem.*, 193, 265(1951)
 16. Kato, A. and Nakai, S.: *Biochim. Biophys. Acta*, 624, 13(1980)
 17. Das, K.P. and Chattoraj, D.K.: *J. Colloid Interface Sci.*, 78(2), 422(1980)
 18. Chen, L., Richardson, T., and Amundson, C.M.: *J. Milk Food Technol.*, 18, 89(1975)
 19. Canella, M., Castritta, C., and Bernardi, A.: *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 12, 95(1979)
 20. Sherman, P.: "*Emulsion Science*", *Academic Press* (1968)

(1986년 8월 26일 접수)