

대두올리고당 생산을 위한 대두침출액의 한외여과

목철균* · 구경형 · 박동준 · 김남수 · 손헌수**

한국식품개발연구원

*경원대학교 식품가공학과, **(주)정식품 중앙연구소

Ultrafiltration of Soybean Cooking Water for the Production of Soy-oligosaccharides

Chulkyoon Mok*, Kyung-Hyung Ku, Dong-June Park, Namsoo Kim and Heon Soo Sohn**

Korea Food Research Institute

*Department of Food Science and Technology, Kyungwon University, **Dr. Chung's Food Co., Ltd.

Abstract

Ultrafiltration was applied for the production of soy-oligosaccharides from bean cooking water(BCW), a by-product recovered in soymilk processing. The ultrafiltration of BCW on a membrane of 20,000 cutoff molecular weight recovered most oligosaccharides as permeate with concomitant removal of protein at 40% when volume concentration ratio(VCR) exceeded 5.0. When the VCR exceeded 5.0, membrane rejection value(MRV) for protein started to increase slowly while the MRV for sugar showed a sharp increasing trend showing 6.57% at VCR 5.0 and 19.96% at VCR 10. The optimum VCR based upon the MRV's was 5.0. Maximum recovery of soy-oligosaccharides was, however, obtained at VCR 10.0.

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

서 론

올리고당은 단당이 2~10개 정도 결합한 분자량 300~2,000가량의 저분자 물질로서 식품에 첨가할 경우 텍스처나 물성에 크게 변화를 주지 않으면서 종래의 당질 감미료인 설탕, 물엿과 비슷한 단맛을 부여한다. 또한 대부분의 당질이 소화효소에 의해 단당으로 분해되어 흡수되는데 반하여, 일부 올리고당은 소화효소에 의하여 분해되지 않고 대장에 도달되어 장내 유용세균인 비피더스균의 증식을 촉진시키는 기능과 충치의 원인인 글루칸 합성을 억제하는 효과가 있다고 알려져 있다¹⁾.

현재 국내외에서 식품소재로 사용되고 있는 주요 올리고당에는 프락토올리고당, 갈락토올리고당, 이소말토올리고당, 대두올리고당 등이 있는데, 이중 대두올리고당은 대두에 함유되어 있는 스타키오스, 라피노스, 수크로스 등이 주성분으로 다른 올리고당과는 달리 효소에 의해 제조되지 않고 대두 혹은 대두가공부산물을 원료로 하여 제조되며 올리고당 중에서 최초로 미국 FDA의 GRAS승인을 받음으로서 식품소재로서의 이용이 급속도로 증가하고 있다.

대두올리고당에 관한 연구는 미국 등 서구에서는 fla-

tulence인자로 인식하여 효소처리, 알코올 추출, 열수 추출 및 발아 등의 방법을 이용하여 함량을 낮추거나 제거하는 방향으로 연구^{2) 5)}가 진행되어온 반면, 일본에서는 이들 성분이 인간의 장내균총에 바람직한 영향을 주는 것을 밝히고, 이들의 상품화를 위한 연구가 계속되어 왔다^{6,7)}. 현재 착유박을 원료로한 대두올리고당 제조방법이 일본 특허⁸⁾로 등록되어 있으며 일본에서 상품화하여 시판하고 있으나 국내에서는 아직 생산되고 있지 않다. 본 연구는 두유제조시 부산물로 다량 발생하는 대두침출액을 원료로 사용하여 단백질, 염, 색소 등을 효과적으로 제거하고 올리고당을 효율적으로 분리, 회수하여 대두올리고당을 생산하기 위한 공정으로서 한외여과를 도입하였고, 한외여과에 따른 대두 침출액의 성분변화를 조사하여 대두올리고당 생산을 위한 한외여과공정의 최적화를 목적으로 수행되었다.

재료 및 방법

대두

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

대두침출액 제조

대두침출액 제조는 실제 두유생산 공정조건과 유사하게 탈피한 반할두에 열수(1:3, w/v)를 첨가하여 220초

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

동안 끓여 대두침출액(bean cooking water, BCW)을 제조한 후 8겹의 cheese cloth로 여과하였다.

한외여과

대두침출액의 한외여과는 한외여과기(Satorius-Mini SM 17521, Satorius GmbH, Germany)에서 차단분자량(cutoff molecular weight, COMW) 20,000인 막을 사용하여 상온에서 용적농축비(volume concentration ratio, VCR) 2~20으로 여과하여 여액(permeate)을 회수하였다. 이때 용적농축비는 식 (1)로 정의하였으며, 성분별 막제거계수(membrane rejection value, MRV)⁽⁹⁾는 식 (2), 한외여과 후 회수된 여액의 성분별 회수율은 식 (3)에 의거하여 계산하였다.

$$VCR = \frac{\text{초기 부피}}{\text{잔액 부피}} \quad (1)$$

$$MRV = \left(1 - \frac{C_{pi}}{C_{ri}}\right) \times 100 \quad (2)$$

여기서, C_{pi} = 여액의 i 성분 농도

C_{ri} = 잔액의 i 성분 농도

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{C_{pi} \times V_p}{C_{bcw} \times V_{bcw}} \times 100 \quad (3)$$

여기서, C_{bcw} = 대두침출액(BCW)의 i 성분 농도

V_p = 여액 부피

V_{bcw} = 초기 부피

이화학적 특성

시료의 고형분함량은 105°C 건조법, 회분은 550°C 회화법으로 측정하였고, 총당은 sulfuric-phenol법⁽¹⁰⁾, 단백질 정량은 folin-phenol법⁽¹¹⁾으로 3회 반복하여 평균하였다. 색도는 spectrophotometer(LKB, Biochrom, Ultra-spect II)를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

올리고당 정량

대두올리고당 제조과정에서 회수한 여액과 잔액의 올리고당 함량은 HPLC로 분석하였다. 시료의 전처리에는 시료 10 ml에 10% lead acetate 용액을 2 ml 첨가하고 12,000×g에서 10분간 원심분리한 다음 상등액을 취해 10% oxalic acid 2 ml를 첨가하여 다시 같은 조건에서 10분간 원심분리하여 상등액을 취하였다. 이 상등액을 Sep-Pak C₁₈ cartridge(Waters)를 통과시킨 후 다시 분자여과(Gelman, pore size 0.45 μm)한 것을 시료로 하였으며 시료주입량은 10 μl이었다. 분석에 사용한 column은 guard pak(μ-bondapak insert C₁₈)이 부착된 Carbohydrate analysis column(3.9×300 mm, Waters)이었으며, 이동상은 탈기한 70% acetonitrile(Fisher, Co)을 사용하였고 유속은 1.2 ml/min이었다. 수크로스, 라피노스 및 스타키오스의 함량은 HPLC 분석결과를 표준검

Table 1. Proximate composition and optical density of ultrafiltrated soybean extracts at different volume concentration ratios

Fraction	VCR ¹⁾	Solid (%)	Ash (%)	Total sugar (%)	Protein (%)	O.D. at 420 nm
BCW ²⁾		2.82	0.31	0.92	2.05	1.74
Permeate	2	2.46	0.28	0.75	1.04	0.22
	3	2.49	0.27	0.87	1.10	0.22
	4	2.51	0.28	0.86	1.20	0.23
	5	2.49	0.28	0.90	1.17	0.23
	10	2.61	0.29	0.88	1.26	0.25
	20	2.37	0.26	0.92	1.32	0.29
Retentate	2	2.95	0.32	0.88	2.55	2.24
	3	3.07	0.32	0.92	2.78	2.47
	4	3.09	0.34	0.91	3.12	2.57
	5	3.15	0.33	0.96	3.86	2.59
	10	3.48	0.36	1.10	3.89	>3.00
	20	3.78	0.38	1.18	6.03	>3.00

¹⁾Volume concentration ratio

²⁾Bean cooking water

량곡선에 적용하여 산출하였다.

결과 및 고찰

용적농축비별 한외여과액의 특성

대두침출액을 차단분자량 20,000인 막을 사용하여 한외여과시 용적농축비(VCR)에 따른 일반성분 및 O.D.값의 변화를 조사하였다(Table 1). 용적농축비가 증가함에 따라 여액(permeate)의 고형분 함량은 전 구간에서 원료인 대두침출액보다는 약간 적은 2.37~2.61% 범위의 값을 나타내었으며, 회분의 경우도 원액보다는 약간 감소한 0.26~0.29%를 나타내었다. 총당의 경우도 전반적으로 대두침출액보다 약간 낮은 값을 보였으나, 용적농축비 5.0 이상에서는 당의 95% 이상이 여액으로 회수되었으며, 단백질 함량은 원액의 2.05%보다 50~60% 수준인 1.17~1.32%로 낮아져 한외여과공정에서 40% 이상의 단백질을 제거할 수 있었다.

한편 잔액(retentate)의 경우 용적농축비의 증가에 따라 고형분과 회분은 대두침출액의 1.3배까지 증가하였으나, 총당의 경우는 용적농축비 5.0까지는 원액과 거의 비슷하였고 그 이상의 농축비에서 약간 증가하였다. 단백질의 경우는 용적농축비가 증가함에 따라 농축효율이 크게 증가하여, 용적농축비 2.0에서는 1.2배 정도의 증가를 보이다가 용적농축비 5.0 이상에서는 원액의 2~3배 수준으로 증가하였다. 여액의 성상은 420 nm에서 흡광도 0.22~0.29으로 대두침출액 1.74에 비하여 상당히 낮아졌으며 색은 투명한 황색을 나타낸 반면 잔액은 O.D. 3.0 내외로서 불투명한 갈색을 나타내었다.

한외여과막의 제거계수

차단분자량 20,000인 한외여과막을 사용하여 대두침

출액을 한외여과할 때 용적농축비에 따른 제단백계수(membrane rejection value for protein)와 제당계수(membrane rejection value for sugar)는 Table 2와 같다. 용적농축비 2.0에서의 제단백계수는 59.21%를 나타내었으며 용적농축비 4.0까지는 거의 변화를 보이지 않다가 용적농축비 5.0이상에서 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 제당계수는 용적농축비 2.0에서 14.71%의 값을 보였고 용적농축비 3.0에서는 5.85%로 감소하였다. 용적농축비 2.0에서의 높은 제당계수는 한외여과막에 의한 당의 흡착이 있음을 의미한다. 이후 용적농축비 5.0이하에서는 5.85~6.57%로 농축비에 따라 뚜렷한 변화를 보이지 않다가 용적농축비 5.0~10.0 사이에서 급격히 증가하여 용적농축비 10.0에서 19.96%를 나타내었으며 이후 완만하게 증가하여 용적농축비 20.0에서는 21.85%를 보였다. 한외여과의 목적인 단백질 제거 측면에서는 높은 제단백계수가 바람직하며 올리고당의 회수면에서는 제당계수가 낮을수록 유리하므로 제단백 및 제당 제거계수를 기준으로한 한외여과시 적정 용적농축비는 5.0이었다.

한외여과시 각 성분의 회수율

한외여과 후 여액의 성분별 회수율은 Table 3과 같이 용적농축비가 증가함에 따라 증가하였다. 고형분, 회분의 경우 용적농축비 2.0에서 각각 43.62%, 44.25%에서 용적농축비가 증가함에 따라 증가하여 용적농축비 10.0에서는 거의 2배인 83.30%, 83.10%가 회수되었으며 이후

Table 2. Membrane rejection values for protein and sugar at different volume concentration ratios

VCR ¹⁾	Membrane rejection value(%)	
	Protein	Sugar
2	59.21	14.71
3	60.40	5.85
4	61.69	5.94
5	69.78	6.57
10	67.70	19.96
20	78.06	21.85

¹⁾Volume concentration ratio

Table 3. Recovery of bean cooking water component as permeate during ultrafiltration at different volume concentration ratios

VCR ¹⁾	Recovery(%)						
	Solid	Ash	Protein	Total sugar	Sucrose	Raffinose	Stachyose
2	43.62	44.25	25.33	40.89	48.78	43.75	45.45
3	58.89	58.18	35.78	62.87	69.96	60.14	64.81
4	66.76	67.57	43.74	69.55	76.28	69.32	70.45
5	70.64	71.31	45.52	77.74	75.21	77.27	73.68
10	83.30	83.10	55.17	85.70	94.18	82.58	90.36
20	79.84	79.52	61.34	95.10	92.68	91.52	87.31

¹⁾Volume concentration ratio

약간 감소하는 경향을 보였다. 단백질과 총당의 회수율은 용적농축비가 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보였으며 최대치는 용적농축비 20.0에서 각각 61.34%, 95.10%를 나타내었다. 올리고당의 회수율은 수크로스 와 스타키오스는 용적농축비가 증가함에 따라 증가하여 용적농축비 10.0에서 각각 94.18%와 90.36%로 최대치를 보이고 이후 약간 감소하는 경향을 보인 반면, 라피노스는 용적농축비 20.0에서 최대의 회수율인 91.52%를 보였다. 그러나 라피노스는 수크로스나 스타키오스에 비하여 그 함량이 적어(Table 4) 전체 올리고당함량에 미치는 영향은 미미하므로 대두올리고당의 회수율을 기준으로 한 적정 용적농축비는 10.0임을 알 수 있었다.

용적농축비 10.0으로 한외여과한 여액의 올리고당 함량은 Table 4에서 보는 바와 같이 스타키오스 0.47%, 라피노스 0.07%, 수크로스 0.74%이었다. 한편 총올리고당의 함량은 1.28%로서 Table 1의 총당 0.88% 보다 높은 수치를 보였는데 이는 분석방법의 차이, 즉 총당 정량은 sulfuric-phenol법⁽¹⁰⁾으로 정량한 반면 올리고당 정량은 HPLC로 하였기 때문으로 사료된다.

요 약

두유제조공정에서 부산물로 다량 발생하는 대두침출액으로부터 대두올리고당을 생산하기 위한 공정으로 한외여과의 적용가능성을 조사하였다. 차단분자량 20,000인 막을 사용하여 용적농축비 5.0 이상으로 한외여과할 경우 단백질을 약 40% 정도 제거할 수 있었으며 올리고당은 거의 전량을 여액으로 회수할 수 있었다. 제단백계수는 용적농축비 5.0 이상에서 완만하게 증가하기 시작한 반면

Table 4. Contents of oligosaccharides in ultrafiltrated bean cooking water

Oligosaccharide	Content(%)
Sucrose	0.74
Raffinose	0.07
Stachyose	0.47
Total	1.28

제당계수는 용적농축비 5.0에서 6.57%이었다가 용적농축비 10.0에서 19.95%로 급격하게 증가하는 양상을 나타내었다. 제거계수를 기준으로한 적정 용적농축비는 5.0이었다. 반면 대두올리고당의 회수율은 용적농축비 10.0에서 최대치를 나타내었다.

감사의 말

본 연구는 1992~1993년도 과학기술처 선도기술개발 사업으로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문헌

1. 박관화 : 탄수화물 신소재의 개발. 식품과학과 산업, 25 (2), 73 (1992)
2. Borejszo, A. and Khan, K.: Reduction of flatulence-causing sugars by high temperature extrusion of pinto bean high starch fraction. *J. Food Sci.*, 57(3), 771 (1992)
3. Calloway, D.H., Hickey, C.A. and Murphy, E.L.: Reduction of intestinal gas-forming properties of legumes by traditional and experimental food processing methods. *J. Food Sci.*, 36, 251 (1971)
4. Chang, K.C., Chang, D.C. and Phatak, L.: Effect of germination on oligo-saccharides and non starch polysaccharides in navy and pinto bean. *J. Food Sci.*, 54(6), 1615 (1989)
5. Conderton, E.J., Parrish, F.W., Chapital, D.C. and Ory, R.L.: Isolation of a stachyose-sucrose complex from soybeans and peanuts. *J. Food Sci.*, 48, 1269 (1983)
6. 福山忠男 : 機能性 食品의 開發과 實際. 食品과 科學, 1, 93 (1990)
7. 正井輝久 : 大豆 올리고糖의 開發과 今後的 展望. *New Food Industry*, 32, 5 (1990)
8. 正井輝久, 涉田隆伸, 吉田泰行 : 비피더스菌 増殖物質의 製造法. 日本公開特許公報, 平 3-22971 (1991)
9. Omosaiye, O. and Cheryan, M.: Ultrafiltration of soybean water extracts: processing characteristics and yields. *J. Food Sci.*, 44, 1027 (1979)
10. 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)
11. 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)