KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 22, No. 3, 319~324 (1990)

pH, 화학적 조성 및 첨가제가 두유(豆乳)의 현탁안정성에 미치는 영향

김은수·정성수·조재선*
주식회사 정·식품, *경희대학교 식량자원개발연구소

Effect of pH, Chemical Composition and Additives on Stability of Soymilk Suspension

Eun-Soo Kim, Seong-Soo Chung and Jae-Sun Jo*
Dr. Chung's Food Company, Ltd.
**Institute of Food Research and Development, Kyung Hee University*

Abstract

The effects of pH, protein and fat content, addition of emulsifiers, stabilizer, sugar, salt and calcium salt on the stability of soymilk suspension were investigated by analyzing the cream separated and precipitates of soymilk which is prepared by various conditions. In the alkaline region of pH, soymilk showed a good stability of the suspension and particularly, above pH 10, precipitates were not formed. When 1.5%of palm oil with 0.4% of glycerine monostearate was added to soymilk in the hydrophile-lipophile balance (HLB) value of 4 to 7, resulted maximal emulsion stability occured below HLB 6. The stability was decreased with increasing the fat concentration and soy oil showed better emulsion stability than that of palm oil. Among the commercial stabilizers, 0.03% of carrageenan was most effective. The stability was not decreased by addition of sugar up to 3% while it was decreased by addition of sodium salt and calcium salt at low level.

Key words: soymilk, stability of soymilk suspension

서 론

두유의 현탁안정성은 제조조건에 따른 입자의 크기, 균질처리 및 열처리에 의한 단백질의 변성 등에 의해서도 영향을 받지만 제품의 성분과 감미료 및 안정제 등의 첨가물, pH, 그리고 화학적 조성에 따라서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

Actone 등[1-3]은 단백질과 지방의 조합에 따른 유화안정성의 변화, 지방의 양과 종류에 따른 유화안정성에 관하여 연구하였는 바 지방농도 20%에서 단백질은 0.5 mg/m*l* 까지, 35%의 지방에서는 7.50 mg/m*l* 까지, 또 50%의 지방에서는 단백질 5.0 mg/m*l* 까지 단백질 함량이 증가함에 따라 유화안정성이 증가한다고 하였다. 한편 青木[4]은 당과 염의 첨가에도 별다른 영향이 없다하였고, Yeh 등[5]은 pH 7.0~7.7에서 가장 안정하였다고 한다. 또 Weingartner 등[6]은 calcium citrate 및 tricalcium phosphate와 같은 칼슘염의 첨가는 pH와 점도를 감소시키지만 단백질의 안정성에는 별다른 영향을 주지 않는다고 하였다.

본 연구는 전보[7]에 이어 pH, 조성 및 각종 첨가제가 두유의 현탁안정성에 미치는 영향을 연구하였다.

Corresponding author: Jae-Sun Jo, Department of Food Processing, Kyunghe University, 1, Seochun-ri, Kiheung-myun, Yongin-gun, Kyunggi-do, Korea

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 콩은 1988년 수원산 황금콩과 부재료로 사용한 팜유, glycerin monostearate는 전보[7]와 같은 것을 사용하였고, 대두유는 동방유량제품(산값 0.034, 요오드값 130, 과산화물값 1.5), 카라기난은 명신화성회사제품, calcium proteinate는 삼풍주식회사제품, 그리고 각종 안정제, HCl, NaOH, 칼슘염, 식염, 설탕 등은 시판품을 사용하였다.

두유의 조제

본 실험에 사용한 시료 두유는 전보[7]와 같이 조제하되

각종 첨가제는 대두를 마쇄, 원심분리하여 배지를 제거한 후에 첨가하여 혼합·균질화, 살균공정을 전보와 같은 조건으로 하여 조제하였다. 이 때 안정제는 0.03%, 칼슘염은 0.1~0.3%, 설탕 1~4%, 식염 0.1~0.5%, 함유는 0.5~3.5%를 각각 첨가하였으며 물을 가하여 전체성분을 전보의 시료두유의 조성과 일치하도록 조정하되 필요에 따라 일부 성분은 가감하였다.

성분 및 특성치 분석

일반성분 분석, 점도, 침전량, 크림분리량 등의 정량 및 측정은 전보[7]와 같이 하였다.

결과 및 고찰

pH 변화에 따른 두유의 현탁안정성

대두를 마쇄하여 추출할 때의 용액의 pH는 대두단백질의 용해도와 추출률에 영향을 미치고 제품의 현탁안정성에도 영향을 미치는 바 pH를 달리하여 조제한 두유 중 침전량의 변화를 측정한 결과는 Table 1과 같다.

즉, 두유의 침전물은 pH 6.0에서 5.08 ml이던 것이 pH가 증가함에 따라 감소하여 pH 10.0에서는 침전이 거의 되지 않았다.

Shen 등[8]은 산성에서 침전된 단백질과 분리 대두단백질에서 이와 유사한 결과를 얻었으며 특히 pH 12로 처리된 분리 대두단백질은 중성 pH에 비해 용해도는 증가하지만 54%가량이 변성되었다고 하였고 Ishino 등[9]은 대두단백질의 강알카리가 이들 단백질 특히 11s와 7s 글로불린의 4차 구조를 변형시킬 뿐만 아니라 물분자에 의한 수화를 촉진시켜 용해도를 향상시킨다고 하였다.

Bourne[10]에 의하면 NaOH로 pH를 7.0~7.5로 조절한 두유가 기호성은 좋지만 그 이상의 pH에서는 비누냄새가 나서 좋지않다고 하였다.

각종 안정제의 영향

두유의 현탁안정성을 증진시킬 목적으로 각종 안정제를 첨가하여 두유를 조제한 후 30일간 정치하여 침전량과 두유의 혼탁정도를 정성적으로 관찰한 결과는 Table 2와 같고 그 중에서 안정효과가 가장 큰 carrageenan을 세분하여 그 효과를 살펴본 결과는 Table 3과 같다.

즉, 어느것이나 0.03%의 carrageenan을 첨가할 때 침전되지 않았다. 카라기난은 단백질과 반응하여 안정된 현탁액을 만들지만 그 반응기구는 매우 복잡하다. Lin 등[11]에 의하면 카라기난 구조 중의 3,6-anhydro-D-galactose기와 우유성분 중 α 및 β-casein이 반응하여

Table 1. Changes in stability of soymilk suspension at different pH after 30 days of storage at 20±2°C

pH	Precipitates (ml)	pH	Precipitates (ml)
6.0	5.08	7.2	4.50
6.2	4.78	7.4	4.48
6.4	4.78	7.6	4.33
6.6	4.63	7.8	4.18
6.8	4.58	8.0	4.08
7.0	4.55	10.0	—

Table 2. Effect of commercial stabilizers on stability of soymilk suspension after 30 days of storage at 20±2°C

Stabilizers	Precipitates (ml)	Degree of emulsification[a]
Control	5.6	G
Carrageenan J	—	M
Carrageenan SPI	—	G
Carrageenan HGE	—	M
Carrageenan GE	—	M
Carrageenan JDS	—	G
Xanthan Gum F	2.05	P
Guar Gum(FG)	2.32	P
Xanthan Gum	1.41	P
Guar Gum Powder	2.52	P
Guar Gum (HV)	2.44	P
P.G.A.	3.27	P
Guar Gum (Luxara 9907)	3.23	M
Sodium Polyacrylic acid	1.73	M

[a]Turbidity of soymilk evaluated by eye. G: Good, M: Medium, P: Poor

Table 3. Effect of carrageenans on stability of soymilk suspension after 30 days of storage at 20±2°C

Item / Types[a]	Concentration (%)	Precipitates (ml)	Cream (ml)
Control	—	5.6	3.6
J	0.01	4.9	3.1
	0.02	3.2	2.6
	0.03	—	—
SPI	0.01	5.1	2.3
	0.02	3.8	1.7
	0.03	—	1.5
GE	0.01	4.7	3.1
	0.02	3.3	2.0
	0.03	—	1.5

[a]Commercial products

가열이나 칼슘에 안정한 복합체를 만든다고 하였다. 이때 칼슘의 존재여부는 중요하지만 카라기난 분자내의 황산기의 위치가 중요하여 C_2와 C_4에 위치하면 반응성이 좋은 반면 C_6에 존재하면 좋지 않다고 하였다. 대두단백질의 경우 구조 특이성에 의한 카라기난과의 반응에 대하여는 밝혀진 바가 없다.

Table 4. HLB values of mixed emulsifiers of different products (%)

Emulsifiers[a] / HLB value	Span 60	Tween 80
5	97.1	2.9
6	87.5	12.5
7	77.7	22.3
8	68.0	32.0
9	58.2	41.8
10	48.5	51.5
11	38.8	61.2
12	29.1	70.9
13	19.1	80.9
14	9.5	90.5
15	0.3	99.7

[a]HLB values of Span 60 and Tween 80 were 4.7 and 15, respectively.

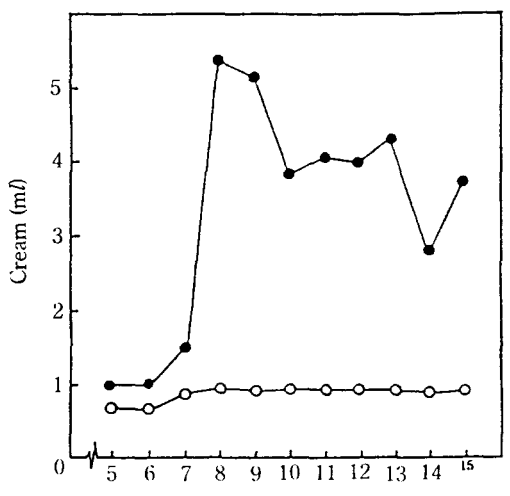

Fig. 1. Changes in cream separation of soymilk supplemented with palm oil and palm oil in water emulsion having different HLB value after 10 days of storage
●—●: soymilk supplemented with palm oil
○—○: palm oil in water emulsion

유화제의 영향

두유에 팜유를 1.5% 첨가하고 Table 4와 같이 hydrophile-lipophile balance(HLB)값을 조정한 Span 60과 Tween 80을 첨가하여 균질 및 열처리하여 안정성을 살펴본 결과는 Fig. 1과 같다.

즉, 팜유를 첨가한 두유는 HLB값이 5~6에서 가장 안정하였고 7 이상에서는 크림층 분리가 증가하여 8 이상에서는 5~6의 경우에 비해서 약 3~5배까지 증가하였다.

한편, Span이나 Tween 대신에 glycerine monostearate를 사용할 경우에도 HLB값이 6 이하에서 최대의 안정성을 나타내었다(Table 5).

유지와 단백질의 영향

팜유 및 단백질농도에 따른 두유의 점도변화는 Fig. 2와 같다. 즉, 첨가되는 팜유의 농도가 0.5~2.0%에서는 점도의 차이가 거의 없지만 단백질이 2.5%에서 3.5%로 증가할 때는 점도에 차이가 컸다. 이와 같이 유지

Table 5. Changes in cream separation of soymilk supplemented with palm oil at different HLB values of glycerine monostearate after 10 days of storage

HLB	Cream (ml)
4	0.50
5	0.50
6	0.48
7	0.71

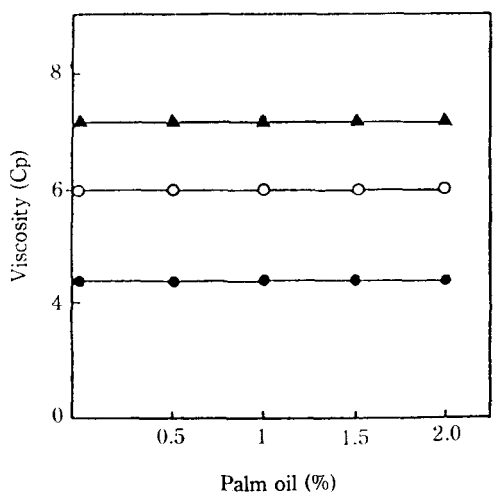

Fig. 2. Changes in viscosity of soymilk at different concentrations of protein and fat
●—●, ○—○, ▲—▲: 2.5%, 3.0%, 3.5% of protein

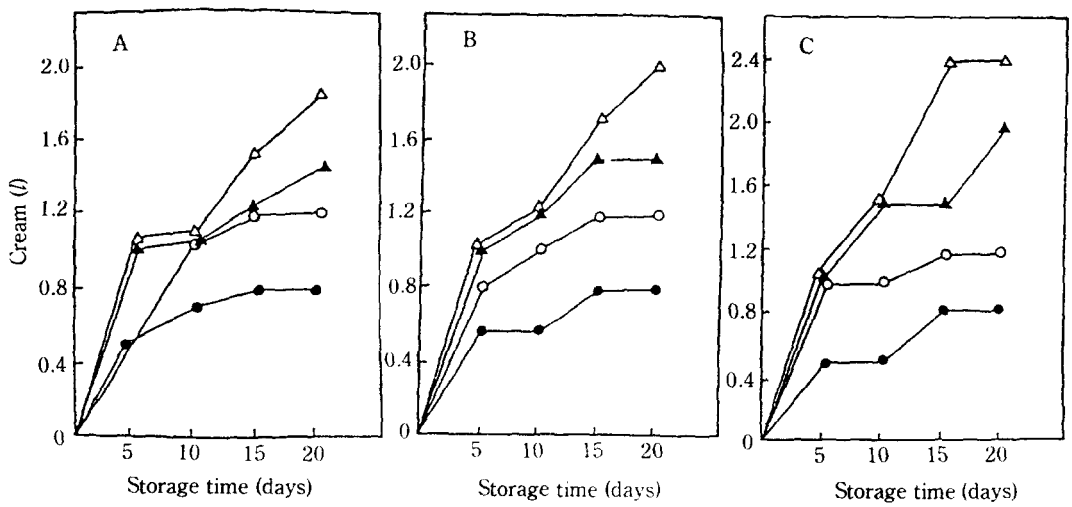

Fig. 3. Changes in cream separation of soymilk at different concentrations of palm oil [2.5%(A), 3.0%(B) and 3.5%(C) of protein]

●—●, ○—○, ▲—▲, △—△: 0%, 0.5%, 1.5%, 2.0% of palm oil

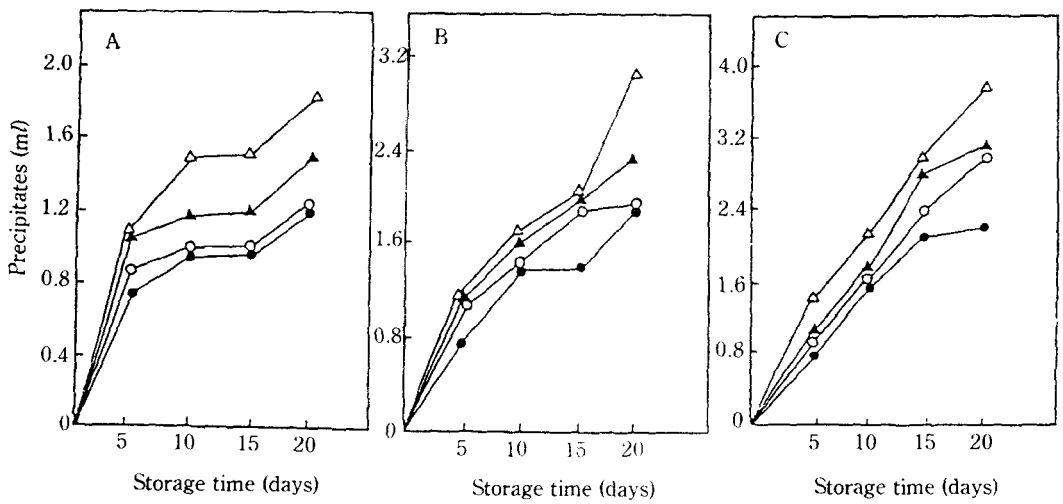

Fig. 4. Changes in precipitates of soymilk at different concentration of palm oil [2.5%(A), 3.0%(B) and 3.5%(C) of protein]

●—●, ○—○, ▲—▲, △—△: 0%, 0.5%, 1.5%, 2.0% of palm oil

농도보다 단백질의 농도에 따라 점도에 차이가 나는 것은 지방질이 소수성인데 반하여 단백질이 친수성이기 때문인 것으로 추정된다.

한편, 단백질 함량과 팜유의 농도를 달리하였을 때 저장기간에 따라 분리되는 크림층과 침전량의 변화는 Fig. 3 및 4와 같다.

즉, 시료를 5일간 저장할 때까지는 지방 첨가량에 따라 크림층 분리가 현저하였으나 그 이후에는 완만하였다. 한편 침전량도 같은 경향이었지만 크림층 분리현상에 비해서 대조군과 큰 차이가 없었다.

한편, 단백질, 팜유 및 대두유의 첨가량에 따른 stability index는 Fig. 5와 같다.

즉, 단백질의 농도보다는 지방의 함량에 따라 안정성이 감소하였고 대두유보다는 팜유를 첨가시 현저히 감소하였는 바 이것은 대두유가 두유 중의 단백질이나 그 밖의 성분과 친화성이 있기 때문인 것으로 생각된다.

당과 염농도의 영향

두유의 풍미를 개선하기 위해서 설탕과 식염을 첨가하는 바 이들이 두유의 현탁안정성에 미치는 영향을 살펴

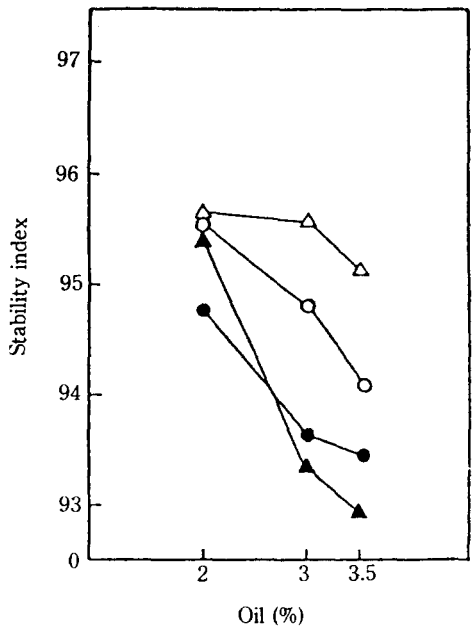

Fig. 5. Changes in stability index of soymilk at different concentrations of protein and fat
○—○: protein 3.0% with soy oil
●—●: protein 3.0% with palm oil
△—△: protein 3.5% with soy oil
▲—▲: protein 3.5% with palm oil

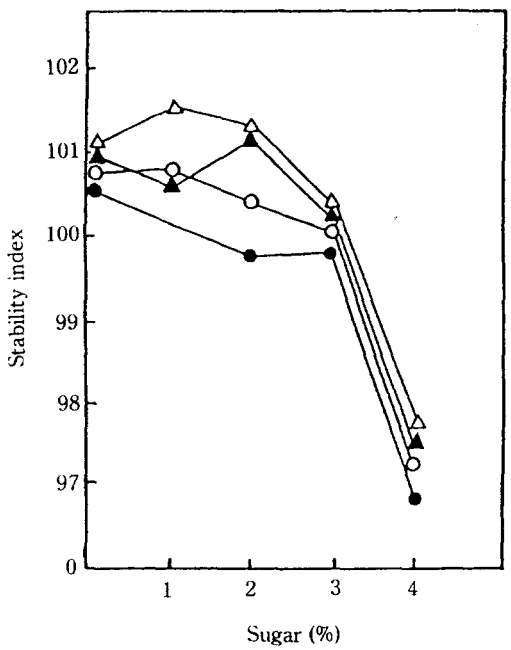

Fig. 6. Changes in stability index of soymilk by addition of sugar and sodium chioride
△—△, ▲—▲, ○—○, ●—●: 0%, 0.1%, 0.3% 0.5% of sodium chloride

본 결과는 Fig. 6과 같다.

즉, 당 함량이 3%까지는 완만하게 감소되었으나 4%에서는 현저히 감소되었고 식염 함량을 0~0.5%까지 첨가시 당 농도가 3%까지는 상당한 차이를 나타내었으나 3~4%의 당농도에서는 식염함량 차이에 따른 안정성에 큰 차이가 없었다.

일반적으로 대두의 주 단백질인 글로불린은 염류 용액에 잘 녹지만 대두 자체에 비해 약간의 무기염류가 들어 있어 추가되는 식염은 단백질의 염색효과에 의하여 안정성을 오히려 감소시킨 것으로 추정되어 설탕의 첨가는 점도를 상승시켜 어느 정도 안정성에 기여하지만 3% 이상으로 과량 첨가시에는 탈수작용에 의해서 단백질의 용해도를 감소시키는 것으로 생각된다.

칼슘의 영향

두유의 영양강화를 목적으로 칼슘을 첨가하는 바 칼슘염의 종류와 농도에 따른 안정성은 Table 6과 같다. 이때 calcium proteinate는 물에 직접 용해되지 않으므로 HCl에 용해시킨 후에 첨가하였으며 모두 pH를 6.8로 조정하였다.

Table 6에서 보는 바와 같이 칼슘염은 안정성을 저해하지만 그 중에서도 calcium citrate에 의한 저해정도가 다소 적었다. 칼슘은 대두단백질의 아미노산 잔기를

Table 6. Changes in stability of soymilk suspension by addition of calcium salts[a)]

Ca-salts / Concentration (%)	Calcium citrate	Calcium phosphate	Calcium chloride	Calcium proteinate	
				ISP[b)]	SE[b)]
0.1	99.58	99.36	99.61	94.52	96.03
0.2	99.03	98.97	94.48	97.90	96.95
0.3	98.50	98.50	93.75	94.50	91.1

a)Stability of soymilk was expressed as stability rating
b)Trade name

Carboxylate기 및 imidazole기와 정전기적으로 결합하여 이온화된 기를 중화시키고 단백질 구조의 변화없이 소수성 결합에 의하여 결합하는 것으로 추정하고 있다[12-16]

Calcium citrate는 우유에 존재하는 칼슘의 이용률과 유사하게 이용되기 때문에[17] 두유에 적절한 칼슘염이라 생각된다.

요 약

두유를 저장하고 유통하는 중에 크림층 분리와 침전물의 발생 등 현탁안정성에 미치는 pH, 단백질과 유지함량, 유화제, 안정제, 당, 식염 및 칼슘염의 영향을 조사하였다. 두유현탁액은 pH가 증가할 수록 침전의 발생이 적어져 pH 10에서는 저장하는 동안에 침전이 전혀 생성되지 않았다. 각종 안정제 중 0.03%의 카라기난을 첨가시 안정성이 가장 좋았으며 함유를 1.5% 첨가시 glycerine monostearate와 sorbitan monostearate 등의 HLB값은 5~6에서 안정효과가 컸다. 두유 중 지방 함량에 따라 점도변화는 크지않았지만 크림층 분리가 현저하였고 대두유보다는 함유를 첨가시 안정성이 더 떨어졌다. 설탕 첨가량은 3%까지 안정성에 큰 영향을 주지않았고 식염은 0.5%까지는 첨가량이 증가할 수록 안정성이 감소되었다. 각종 칼슘염 중에서는 모두 안정성을 저해하였지만 그 중에서 시트르산칼슘을 첨가시 안정성의 저해정도가 가장 적었다.

문 헌

1. Sherman, P.: *Emulsion science*. Academic Press, London and New York(1986)
2. Saffle, R.L. *et al.*: Stability of oil-in-water emulsion. 2. Effects of oil phase volume, stability test, viscosity, type of oil and protein additives. *J. Food Sci.*, 36, 1118(1971)
3. Inklaar, P.A. *et al.*: Determing the emulsifying and emulsion stabilizing capacity of protein meat additives. *Food Technol.*, 23, 103(1969)
4. 青木：大豆タンパクの乳化特性に關する研究(第4報), 高タンパクの濃度に おける乳化擧動, 日本食品工業學會誌, 24, 618(1977)
5. Yeh, S.W., Wei, L.S., Nelson, A.I. and Sterinberg, M. P.: Freeze- thaw stability of Illinois soybean beverage, *J. Food Sci.*, 47, 299(1981)
6. Weingartner, J.A. *et al.*: Effect of emulsifiers on the stability of sausage emulsions. *Food Tchnol.*, 18, 1796(1964)
7. 김은수, 조재선 : 두유의 현탁안정성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 투고 중(1990)
8. Shen, J.L.: Solubility profile, intrinsic vsicosity and optical rotation studies of acid precipitated soy protein and of commercial soy isolate. *Food Agric.*, 28, 661(1977)
9. Ishino, K. and Okamoto, S.: Molecular interaction in alkali denatured soy bean proteins. *Cereal Chem.*, 52, 9(1975)
10. Bourne, M.C., Escneta, E.E. and Banzan, J.: Effect of sodium alkalis and salts on pH and flavor of soymilk. *J. Food Sci.*, 41, 62(1976)
11. Lin, M.H.Y., Humbert, E.S. and Sosulski, F.W.: Certain functional properties of sunflower meal products, *J. Food Sci.*, 39, 368(1974)
12. Saio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Protein-calcium-phytic acid relationships in soybean. Part I. Effects of calcium and phosphorus on solubility characteristics of soybean meal protein. *Agric. Biol. Chem.*, 31, 1195(1967)
13. Saio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Protein-calcium-phytic acid relationships in soybean. Part II. Effects of phytic acid on combination of calcium with soybean meal protein. *Agric. Biol. Chem.*, 32, 448(1968)
14. Appurao, A.G. and Narasingarao, M.S.: Binding of Ca(II) by the 11s fraction of soybean proteins. *Cereal. Chem.*, 52, 21(1975)
15. Sakakibara, M. and Noguchi, H.: Interaction of 11s fraction of soybean protein with calcium ion. *Agric. Biol. Chem.*, 41, 1575(1977)
16. Kroll, R.D.: Effect of pH on the binding of calcium ions by proteins. *Cereal Chem.*, 61, 491(1984)
17. Steggerda, F.R. and Mitchell, H.H.: The effect of the citrate ion on the calcium metabolism of adult human subjects. *J. Nutrition*, 31, 423(1946)

(1990년 3월 20일 접수)