

사과주스에서 카제인-펙틴 혼합물의 안정성

최문정 · 유승화* · 황재관

연세대학교 생물산업소재연구센터, *선문대학교 식품과학과

Stability of Casein-Pectin Mixtures in Apple Juice

MoonJung Choi, Seung-Hwa Yoo* and Jae-Kwan Hwang

Bioproducts Research Center, Yonsei University

*Department of Food Science, Sunmoon University

Abstract

The effect of addition of pectin on the stability of casein solution was studied to apply casein-pectin mixture to apple juice. The solubility of 0.1% casein solution was below 20% at pH 3-5. However, the solubility of 0.1% casein-0.1% pectin mixtures was over 70% at pH 2-10. The increase in the concentration of casein-pectin mixture showed adverse effect on the solubility. The apple juice (pH 3.4), containing 0.1-0.5% casein-pectin mixtures, remained stable without the precipitation of casein. The stability of apple juice including casein-pectin mixture was maintained upon heating at 100°C for 10 minutes or refrigerating for a week. This study suggested the possibility of protein fortification to acidic beverages since casein-pectin mixture maintained stability in apple juice.

Key words: casein, pectin, solubility, stability, apple juice

서 론

카제인(Casein)은 우유단백질의 80% 이상을 차지하는 대표적인 식품단백질의 일종으로서 빵이나 씨리얼 등의 제품에 단백질을 강화하기 위한 목적으로 사용되며, 이밖에도 가공육, 커피크림, 달걀대용품, 휘핑크림(whipping cream) 등의 각종 가공식품에 널리 적용되고 있다⁽¹⁾. 그러나 카제인은 등전점(isoelectric point)인 pH 4.6 부근에서 침전하는 등 산성의 pH 영역에서 용해도가 급격하게 감소하기 때문에 주스나 탄산음료 등의 음료제품에 단백질 강화의 목적으로 사용하기가 매우 어렵다⁽²⁾. 따라서 만약 산성 pH 영역에서 카제인의 용해도를 향상시켜 안정성을 유지할 수 있는 방법이 개발된다면 카제인을 산성 pH의 식품에 첨가함으로써 단백질 강화 효과를 기대할 수 있다. 또한 카제인 단독으로뿐만 아니라 전지분유 등의 전조유제품을 음료제품에 첨가할 수 있어 우유 가공제품의 산

업적인 적용성을 크게 향상시킬 수 있다⁽³⁾.

펙틴(Pectin)은 사과박이나 감귤류 껍질에서 얻어지는 다양한 메틸에스터(methyl ester)기를 함유하는 폴리갈락투론산(polygalacturonic acid)으로 수용성 음이온계 하이드로콜로이드(anionic hydrocolloids)이다. 펙틴 등의 다당류들은 단백질을 포함한 식품 시스템내에서 증점제 및 안정제로 사용되며, 이밖에도 다당류는 겔 화제, 피막제, 분산제 등의 다양한 기능성을 가지므로 많은 가공식품에 사용되고 있다⁽⁴⁻⁷⁾. 최근에는 펙틴을 이용한 지방대체제가 개발되는 등 펙틴의 산업적인 적용성이 날로 확대되고 있다.

Hansen⁽⁸⁾은 카라기난(carrageenan)을 첨가하면 칼슘이온에 의한 카제인의 침전을 막을 수 있으며, 결과적으로 가공 유제품에서 크림현상을 크게 완화시킬 수 있다고 보고하였다. 양 등⁽⁹⁾은 알긴산을 첨가한 경우 대두단백질의 거품 안정성이 현저하게 증진된다고 보고하였으며, Glahn⁽¹⁰⁾은 하이드로콜로이드를 sour milk 음료제품에 첨가하면 열처리동안에 생기는 침전을 방지할 수 있다고 보고하였다. 또한, Thakur 등⁽¹¹⁾은 토마토 소스에 대두단백질을 첨가함으로써 영양가를 증대시키는 한편 토마토 소스의 안정성이 크게 향상되었다고 보고하였다. 이같이 다당류 하이드로콜로이드는

Corresponding author: Jae-Kwan Hwang, Bioproducts Research Center, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul 120-749, Korea
Tel : 82-2-2123-3596
Fax : 82-2-312-6821
E-mail : jkhwang@yonsei.ac.kr

단백질과의 상호 분자반응을 통해 식품 시스템의 안정성을 크게 증가시키는 역할을 한다.

펙틴은 산성 pH에서 음이온을 보유하기 때문에 단백질의 양전하와 정전기적 상호작용(electrostatic interactions)에 의해 산성영역에서 단백질의 안정성을 개선하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 펙틴의 첨가가 카제인의 용해도에 미치는 영향을 알아보았으며 사과주스를 이용하여 과일음료제품에 적용성을 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

카제인(C-8654)과 감귤류 펙틴(P-9135, 메톡실 함량 10%)은 각각 Sigma Chemical Co.(USA)에서 구입하였으며, 특별한 정제과정 없이 실험에 사용하였다. 카제인의 산성식품에서의 용용성을 연구하기 위하여 사용한 사과주스는 pH 3.4의 청징주스(clear juice)로서 해당음료에서 구입하였다.

단백질 용해도 측정

pH 2~10의 buffer에 카제인 0.1% 또는 적정농도의 카제인과 펙틴을 첨가하여 1시간 동안 용해시킨 후 10,000×g에서 10분간 원심분리하였다. 다음의 상등액의 단백질 농도는 Bio-Rad (USA)의 protein assay kit를 이용한 Bradford법⁽¹²⁾에 의해 결정하였다. 용해도는 전체 단백질 농도에 대한 상등액의 단백질 농도의 비율로 다음과 같이 결정하였다⁽²⁾.

$$\text{단백질 용해도(\%)} = \frac{\text{상등액의 단백질 농도}}{\text{전체 단백질 농도}} \times 100(\%)$$

카제인-펙틴 혼합물의 첨가에 따른 사과주스의 안정성

1% 카제인 용액(pH 7)과 1% 카제인-펙틴 혼합용액(pH 7)을 사과주스에 최종 농도가 0.1~0.5%가 되도록 첨가한 후 카제인의 침전여부로 안정성을 측정하였다. 또한, 4°C에서 7일동안 냉장보관한 후 침전물의 형성정도를 관찰함으로써 저온에서의 저장안정성을 측정하였으며, 열안정성(thermal stability)은 100°C에서 10분 동안 가열한 후 측정하였다.

결과 및 고찰

카제인의 용해도에 대한 펙틴의 첨가효과

카제인 용액과 카제인-펙틴 혼합용액의 pH에 따른 용해도를 Fig. 1에 나타내었다. 카제인을 단독적으로

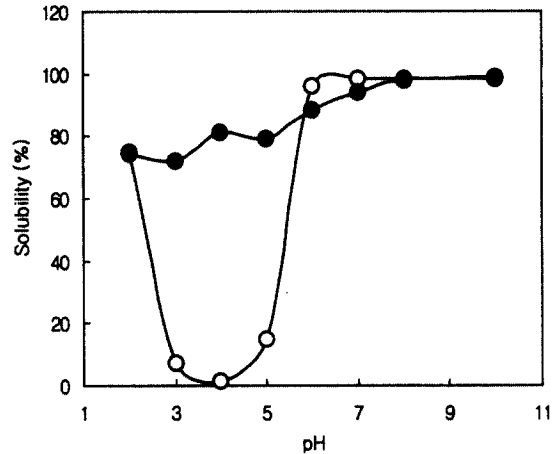


Fig. 1. Solubility of 0.1% casein and 0.1% casein-0.1% pectin mixtures at various pH.

○ : casein; ● : casein-pectin mixture.

사용하였을 때 pH 3~5에서 용해도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 카제인의 등전점(pH. 4.6) 부근에서 용해도가 급격히 감소한다는 Vojdani⁽²⁾의 보고와 일치한다. 등전점에서 단백질의 낮은 용해도는 분리대 두단백질(soy protein isolate)에 대해서도 김 등⁽¹³⁾에 의해 보고된 바 있다. 반면에 카제인에 펙틴을 혼합한 경우에는 pH 3~5에서도 70~80%의 상당히 높은 용해도를 나타내었다. 이는 산성영역에서 음이온을 포함하는 펙틴분자가 양이온의 카제인 분자와 정전기적 결합에 의해 분자간의 균형을 이루어 안정성에 기여하는 것으로 해석된다. 또한 펙틴의 첨가에 의한 점도의 증가도 산성영역에서 카제인의 안정성에 영향을 주었을 것으로 생각된다.

카제인-펙틴 혼합물의 용해도

카제인의 등전점 영역인 pH 4에서 0.1% 카제인 용액에 0.05~0.25%의 펙틴을 첨가했을 때 카제인의 용해도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 카제인은 펙틴을 첨가하지 않았을 경우 pH 4에서 1.5%의 용해도를 나타낸 반면에 펙틴을 0.05%와 0.1% 첨가하였을 경우에는 용해도가 각각 73%와 81%로서 급격하게 증가하였다. 반면에 펙틴농도가 0.15% 이상일 경우에는 용해도가 오히려 점차 감소하는 경향을 보여, 카제인의 안정성이 펙틴의 농도에 의존하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 결과는 카제인과 펙틴의 농도가 단백질-다당류의 상호 결합정도와 안정성에 영향을 미치는 것을 의미한다.

Takada와 Nelson⁽¹⁴⁾은 토마토 제품에 있어 펙틴과 토마토 단백질의 상호작용에 의해 제품의 안정성이 유

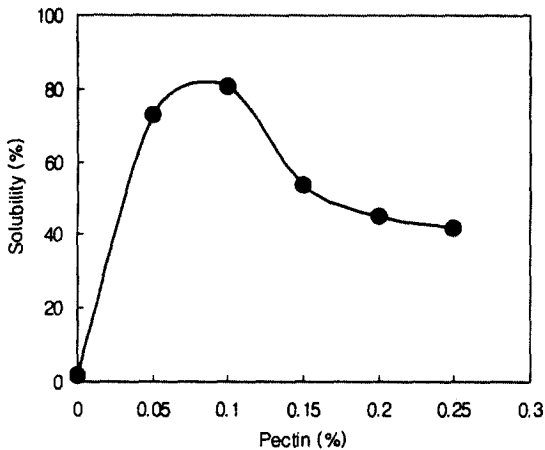


Fig. 2. The effect of pectin concentration on the solubility of 0.1% casein at pH 4.

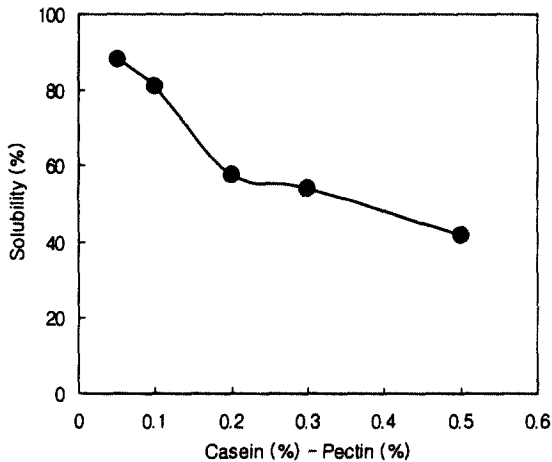


Fig. 3. Solubility of 1:1 mixtures of casein-pectin at pH 4.

지된다고 보고하였다. 한편, Glahn⁽¹⁰⁾은 유제품의 안정제로서 음이온의 다당류인 carboxymethylcellulose (CMC)나 propylene glycol alginate(PGA)를 첨가한 경우 제품의 안정성이 크게 증가하였다고 보고하였다. 이 결과는 다당류의 첨가에 의한 점도 증가와 함께, 음이온의 다당류와 단백질과의 상호작용을 통하여 식품 시스템이 안정화되는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 지금까지 펙틴의 단백질에 대한 안정화 기작은 현상학적인 연구결과가 대부분으로 앞으로 펙틴의 분자미세구조(molecular microstructure)를 고려한 보다 체계적인 연구를 필요로 한다.

Fig. 3은 pH 4에서 펙틴과 카제인을 동일한 농도로 0.05~0.5% 혼합한 경우, 즉 카제인-펙틴 혼합물의 농

Fig. 4. Stability of casein-pectin mixtures in apple juice. a: The addition of casein to apple juice (AJ: Apple juice, 1: 0.1%, 2: 0.2%, 3: 0.3%, 4: 0.4%, 5: 0.5%); b: The addition of casein-pectin mixture to apple juice (AJ: Apple juice, 1: 0.1%, 2: 0.2%, 3: 0.3%, 4: 0.4%, 5: 0.5%).

도증가에 따른 카제인의 용해도 변화를 나타낸다. 카제인과 펙틴의 농도비율은 일정하나 전체 농도가 증가할수록 카제인의 용해도가 점차 감소하여 펙틴에 의한 안정화 효과가 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 카제인의 농도가 증가함에 따라 확률적으로 카제인-카제인 분자간의 상호작용이 증가하면서 카제인-펙틴 분자간의 이온균형에 대한 펙틴의 영향이 상대적으로 약화되어 안정화 효과가 감소한 것으로 해석된다.

카제인-펙틴 혼합물의 첨가에 따른 사과주스의 안정성 사과주스(pH 3.4)에 최종 농도가 0.1~0.5%가 되도록 카제인 또는 카제인-펙틴 혼합액(1:1)을 첨가한 후 안정성을 비교하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 카제인을 단독으로 첨가한 경우에는 첨가하는 즉시 카제인이 가라앉아 침전물이 형성되었다. 반면에 카제인-펙틴 혼합액을 첨가하는 경우에는 동일한 실험조건에

서 전체적으로 안정된 형상을 나타내었다. Klavons 등⁽¹⁵⁾은 오렌지 주스에 분리대두단백질을 첨가한 경우 펙틴의 존재하에서 그 안정성이 유지되었다고 보고하였다. 또한 카제인-펙틴 혼합물을 첨가한 사과주스는 100°C에서 10분 동안 가열하거나 4°C에서 7일간 보관한 경우에도 전혀 침전물이 발생하지 않았다(결과 생략). 따라서 카제인-펙틴 혼합물이 첨가된 사과주스는 가공시 열처리나 저온 유통과정에도 안정성을 유지할 수 있다는 것을 의미하는 것으로 산업적인 측면에서 매우 유용하다.

요 약

본 연구에서는 펙틴의 첨가가 카제인의 용해도에 미치는 영향과 산성의 사과주스에서 카제인-펙틴 혼합물의 적용성을 검토하였다. 0.1% 카제인 용액은 pH 3~5에서 20% 이하의 낮은 용해도를 나타내었다. 카제인과 펙틴을 각각 0.1%로 혼합한 용액은 pH 2~10에서도 70% 이상의 우수한 용해도를 가지며, 혼합액의 전체농도가 낮을수록 더 큰 용해도를 나타내었다. 카제인-펙틴 혼합용액을 사과주스에 최종농도가 0.1~0.5%가 되도록 첨가한 결과 모든 농도에서 사과주스가 안정하였으며, 100°C에서 10분간 가열하거나 일주일 동안 냉장보관한 경우에도 안정성이 유지되었다. 이러한 결과는 산성식품에 펙틴과 카제인을 혼합하여 첨가할 경우 안정성이 유지되어 단백질이 강화된 제품의 제조 가능성을 제시하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제(981-0609-039-2)의 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Igoe, R.S. Casein, pp. 32. In: Dictionary of Food Ingredients. Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1989)

2. Vojdani, F. Solubility, pp. 11-60. In: Methods of Testing Protein Functionality. G.M. Hall (ed.). Blackie Academic and Professional, London, UK (1996)
3. Harper, W.J. Whey proteins in food systems, pp. 137-160. In: CDR/ADPI Whey Protein Workshop Proceedings. Wisconsin Center for Dairy Research, WI., USA (1991)
4. Dziezak, J.D. A focus on gums. Food Technol. 45: 116-132 (1991)
5. Morley, R.G. Utilization of hydrocolloids in formulated foods, pp. 211-239. In: Gums and Stabilizers for the Food Industry 2, Phillips, G.O., Williams, P.A. and Wedlock, D.J. (eds.). Pergamon Press, Oxford, UK (1984)
6. Kelly, R., Gudo, E.S., Mitchell, J.R. and Harding, S.E. Some observations on the nature of heated mixtures of bovine serum albumin with an alginate and a pectin. Carbohydr. Polym. 23: 115-120 (1994)
7. Hwang, J.K., Choi, M.J. and Kim, J.T. Emulsion properties of casein-alginate mixtures. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 26: 1102-1108 (1997)
8. Hansen, P.M.T. Hydrocolloid-protein interactions: Relationship to stabilization of fluid milk products. A review. Prog. Food Nutr. Sci. 6: 127-138 (1982)
9. Yang, S.T., Kim, M.S. and Park, C.O. Effect of pH and natural polysaccharide gums on the foam stability of soy protein isolate. Korean J. Food Sci. Technol. 24: 482-491 (1992)
10. Glahn, P.E. Hydrocolloid stabilization of protein suspension at low pH. Prog. Food Nutr. Sci. 6: 171-177 (1982)
11. Thakur, B.R., Singh, R.K. and Handa, A.K. Effect of added soy protein on the quality of tomato sauce. J. Food Proc. and Preserv. 20: 169-176 (1996)
12. Bradford, M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. Anal. Biochem. 72: 248-254 (1976)
13. Kim, Y.S., Hwang, J.K., Cho, E.K., Lee, S.Y. and Pyun, Y.R. Studies on the functional properties of modified soy protein isolate. Korean J. Food Sci. Technol. 17: 383-388 (1985)
14. Takada, N. and Nelson, P.E. Pectin-protein interaction in tomato products. J. Food Sci. 48: 1408-1411 (1983)
15. Klavons, J.A., Bennett, R.D. and Vannier, S.H. Stable clouding agent from isolated soy protein. J. Food Sci. 57: 945-947 (1992)

(2000년 3월 8일 접수)