

## 두유겔의 유변학적 성질에 대한 카라기난 및 GDL 첨가 효과

홍순택

호원대학교 공과대학 식품조리학부

### Rheology of Soymilk Gels: Effect of Carrageenan and GDL Addition

Soon-Taek Hong

Division of Food & Cooking, Howon University

#### Abstract

Gel formation of soymilk in the presence of carrageenan and/or GDL was investigated using a dynamic rheological technique. In systems of soymilk/carrageenan, the gel was formed only in the presence of carrageenan and the rheological properties of the gels were found to depend on the type and concentration of the carrageenan used. At low concentrations ( $\leq 0.06\%$ ), the gel strength was found to be in the order of  $\iota$ - >  $\kappa$ - >  $\lambda$ -carrageenan and it has been attributed to the possible formation of complex between the soyprotein and carrageenan, and 'excluded volume effect'. At high concentrations ( $\geq 0.1\%$ ), however, it was found to be in the order of  $\kappa$ - >  $\iota$ - >  $\lambda$ -carrageenan, possibly caused by the native characteristics of carrageenan gel. In systems of carrageenan/GDL, the gel strength increased with increasing concentration of the GDL up to 0.1 M addition, followed by a rapid drop afterward. In systems of soymilk/GDL/carrageenan, the gel strength was found to be higher than that of soymilk/GDL system, regardless of the type of carrageenan used. The effective formation of the complex by the addition of GDL has been suggested for the observed synergistic effects.

**Key words:** Carrageenan, soymilk gel, GDL, rheological properties

## 서 론

두부는 대두로부터 제조되는 식품 중 가장 중요한 식품 중의 하나로 대두가 갖는 단백질, 지질, 탄수화물 등의 풍부한 영양성 및 각종 생체조절 인자 등으로 인하여 아시아 지역에서 많은 양이 소비되고 있다(Friedman과 Brandon, 2001). 두부는 두유에 응고제를 넣어 단백질의 3차원적 망상구조를 형성시키고 여기에 수분, 탄수화물, 지방 등이 물리화학적으로 결합된 겔 식품으로(Kohyama와 Nishinari, 1993) 우수한 영양성 뿐 아니라 특이한 유변학적 특성 등으로 인하여 소비가 꾸준히 증가하는 식품이다. 대두 단백질은 주로 2S, 7S( $\beta$ -conglycinin), 11S(glycinin) 및 15S 분획으로 구성되어었는데 이중

7S( $\beta$ -conglycinin)와 11S(glycinin)가 대부분을 차지하고 있으며, 두부 제조 과정 중 이 7S 및 11S 단백질의 변성, 해리, 결합 등이 두부의 유변학적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Kohyama와 Nishinari, 1993; Kohyama *et al.*, 1995). 따라서 이들 단백질을 이용한 열유도(heat-induced) 겔화(Ker *et al.*, 1993; Nagano *et al.*, 1994; Renkema *et al.*, 2001) 혹은 응고제 첨가에 의한 겔화 및 제조한 겔의 유변학적 특성에 대한 연구가 광범위하게 이루어졌다(Yoshida *et al.*, 1992; Kohyama *et al.*, 1992; Kohyama와 Nishinari, 1993; Kohyama *et al.*, 1995). 전통적으로 두부응고제로 간수(주성분:  $MgSO_4$ ) 혹은  $CaSO_4$ 를 사용하였으나 최근에 응고가 용이하고 균일한 품질의 겔을 얻을 수 있는 장점으로 인하여 GDL(glucono- $\delta$ -lactone)을 많이 사용하고 있다(Kohyama와 Nishinari, 1993).

대부분 가공식품은 단백질과 다당류가 동시에 존재하는데, 단백질/다당류로 구성된 2성분 계(binary

Corresponding author: Soon-Taek Hong, Division of Food & Cooking, Howon University, 727 Walha, Impi, Gunsan 573-718, Korea.  
Phone: +82-63-450-7265, Fax: +82-63-450-7777  
E-mail: sthong@sunny.howon.ac.kr

system)에서 이들은 복합체를 형성하든지(complex coacervation) 혹은 열역학적 불상용성(thermodynamic incompatibility) 형태를 보이며, 이 현상은 식품의 물성에 직접적 영향을 주는 것으로 알려졌다(Tolstoguzov, 1997). 이런 측면에서 단백질/다당류 상호작용에 관한 연구가 지속적으로 수행되어 많은 연구 결과가 발표되었으며(Tolstoguzov, 1997; Dickinson, 2003; Tolstoguzov, 2003) 이를 바탕으로 여러 식품에 각종 다당류가 첨가되고 있다(Imeson, 1997). 특히 carrageenan/milk protein 상호작용에 관한 연구(Hansen, 1968; Schmidt과 smith, 1992; Xu *et al.*, 1992; Piculell, 1995)를 통하여 여러 종류의 유제품에 carrageenan이 첨가되고 있다(Thomas, 1997).

Carrageenan은 홍조류로부터 추출된 음이온계 황산화 복합다당류(anionic sulphated polysaccharide)로 농후제, 겔화제 및 안정화제 등의 기능으로 인하여 식품산업에서 널리 사용된다. 이 다당류 중  $\kappa$ -,  $\iota$ -type은 양이온 존재 하에서 열가역적 겔(thermoreversible gel)을 형성하며,  $\lambda$ -type은 sulphate ester groups의 함량이 높고(~35%), 비틀린 구조로 인하여 겔을 형성하지 못한다(Enriquez과 Flick, 1989).  $\kappa$ - 및  $\iota$ -carrageenan의 경우, 수성 분산액을 60°C 이상 가열하면 수화되면서 random coil 형태로 바뀌고, 이 수용액을 임계온도까지 냉각하면 겔화된다. 겔화과정 중 coil-helix 전이가 일어나고 이어서 helix 구조의 응집이 일어나 겔화가 완성 된다(Morris, 1998).

본 연구에서는 carrageenan 첨가 두유겔의 유변학적 성질에 대한 기초 자료를 두부의 물성 개선 등 품질의 고급화에 적용하기 위하여, 두유에 carrageenan을 종류별로 첨가하여 형성시킨 soymilk/carrageenan 혼합겔의 유변학적 성질을 soyprotein-carrageenan 상호작용으로 설명하고, 이를 soymilk-GDL-carrageenan system에 적용하여 soymilk/GDL/carrageenan 혼합겔의 유변학적 성질을 규명하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 실험재료

두유제조용 대두는 장엽으로 전북 농촌진흥원으로부터 제공받았고, GDL(glucono- $\delta$ -lactone)은 Sigma 사로부터 구입하였으며 carrageenan( $\kappa$ -,  $\iota$ -,  $\lambda$ -type)은 FMC 로부터 제공받아 사용하였다.

#### 두유(soymilk)의 제조

대두 150 g을 20°C의 증류수에 하룻밤 침지하여 충분히 수화시킨 후 체에 방치하여 여분의 수분을 제거하고 500 mL의 증류수를 가하여 얻은 혼합물(대두+물)을 mixer를 이용하여 4분간 마쇄하여 대두 마쇄물을 제조하였다. 이 마쇄물을 여과포에 넣어 압출한 후 얻은 여액을 실험용 두유로 하였다. 두유의 일반 성분은 수분 86.5%, 조단백 5.08%, 탄수화물 4.0%, 조지방 3.84%, 회분 0.61%였고, pH는 6.5로 분석되었다.

#### 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity) 측정용 시료 제조

두유에 첨가물( $\kappa$ -,  $\iota$ -,  $\lambda$ -carrageenan, GDL)을 실험 조건에 따라 농도별(carrageenan: 0.01%~0.3%, GDL: 0.01~0.35 M)로 첨가하여 상온에서 5분간 잘 분산시키고 이 혼합물을 진공펌프를 이용하여 5분간 처리하여 공기를 제거한 후 이를 동적 점탄성 측정용 시료로 하였다.

#### 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity) 측정

두유겔의 동적 점탄성은 Controlled stress rheometer CS-10(Bohlin Instruments, UK)를 이용하여 Dickinson 과 Hong(1997)이 사용한 방법으로 측정하였다(3회 반복). 본 실험에서는 각 첨가물의 첨가효과를 잘 나타내기 위하여 통상적인 두부의 제조과정인 압착을 시행하지 않고, 전술한 시료를 그대로 레오메타 시료용기에 넣어 후술의 방법으로 두유겔의 유변학적 성질을 측정하였다. 즉, 첨가물(carrageenan, GDL)을 농도별로 함유하는 두유시료(3 mL)를 concentric cylindrical cell(inner diameter: 25 mm, outer diameter: 27.5 mm)에 붓고 시료의 건조를 막기 위해 저점도의 실리콘 오일을 사용하여 시료를 덮은 후, 가열/냉각하는 과정에 유도되는 겔의 물성 변화를 0.5% strain 및 1 Hz에서 측정하였으며(small-deformation oscillatory shear rheology), 최종 냉각 후 얻은 결과를  $G'$ (점탄성) 및  $G''$ (점성)로 표현하였다. 가열/냉각 조건은 가열: 30 → 90°C(1.5 K/min), 유지: 90°C(30 min), 냉각: 90 → 30°C(1.5 K/min), 유지: 30°C(20 min)로 하였다.

### 결과 및 고찰

겔은 점성과 탄성을 동시에 나타내는 물질의 한

형태로, 적절한 조건 하에서 겔의 형성은 점성의 유체가 점탄성을 갖는 반고체로 되는 구조적 변화를 수반한다. 이러한 구조적 변화 및 형성된 겔의 유변학적 특성은 비 파괴적 기술(non-destructive technique)인 'small-deformation oscillatory rheometry'를 통하여 추적/평가할 수 있다. 본 실험에서 이 방법을 이용하여 형성된 두유겔의 유변학적 특성을 평가하였고, 결과를 겔의 탄성률( $G'$ , elastic modulus) 및 점성률( $G''$ , viscous modulus)로 표현하였다. Small-deformation oscillatory rheometry에서 겔의 유변학적 특성 분석은 가해진 전단응력(shear stress)과 전단변형률(shear strain)간에 선형 비례 관계가 성립하는 '선형점탄성 구간(the region of linear viscoelasticity)'에서 측정해야 하는데, 일반적으로 두유겔과 같은 유화 겔의 선형점탄성 구간은 전단변형률 1% 이내로 알려져 있으므로 (Dickinson, 1992; Dickinson과 Hong, 1995) 본 실험에서는 0.5% 전단변형률(shear strain)에서 실험을 진행하였다.

두유겔(두부 등)의 유변학적 성질은 기본적으로 GDL 등의 응고제 첨가에 의해서 변화되는데, 겔 상 식품의 경우 유변학적 성질 등이 소비자의 선택을 유도하는데 중요한 요소로 작용하며, 품질 개선을 위해 여러 종류의 검질 첨가를 고려하기도 한다 (Stephen과 Churms, 1995). 또한 단백질과 검질 등의 다당류와의 상호작용은 특정 식품의 조직감 및 유통기한 등에 중요한 영향을 미칠 수 있으며 (Galazka *et al.*, 2000), 실제로 carrageenan은 우유 단백질과의 결합 특성으로 인하여 전통적으로 유제품의 물성조절을 위해 응용된다(Thomas, 1997). 본 실험에서는 두유에 carrageenan을 첨가하여 겔화 시킨 후 형성된 혼합겔의 유변학적 성질을 soyprotein과 carrageenan 상호작용으로 설명하고자 하였다.

Fig. 1은 두유겔의 유변학적 성질에 대한  $\kappa$ -carrageenan의 첨가 효과를 탄성률( $G'$ )로 나타내고 있다( $\pm 10\%$ ). 그림에서 보는 바와 같이  $\kappa$ -carrageenan을 첨가하지 않은 경우 겔이 형성되지 않았고,  $\kappa$ -carrageenan 첨가에 의해 겔이 형성되었으며, 겔의 점탄성률( $G'$  및  $G''$ )은 첨가 농도의 증가와 더불어 높아지는 것으로 관찰되었다. Carrageenan첨가에 의한 대두단백겔 혹은 두유겔 강도의 증가는 여러 연구자에 의해서 보고되었는데(Ipsen, 1995; Kampf와 Nussinovitch, 1997; Baeza *et al.*, 2002) 이러한 synergy 효과를 설명하기 위해 0.1%  $\kappa$ -carrageenan을 함유한 두유에 대하여 열처리 과정 중 점탄성

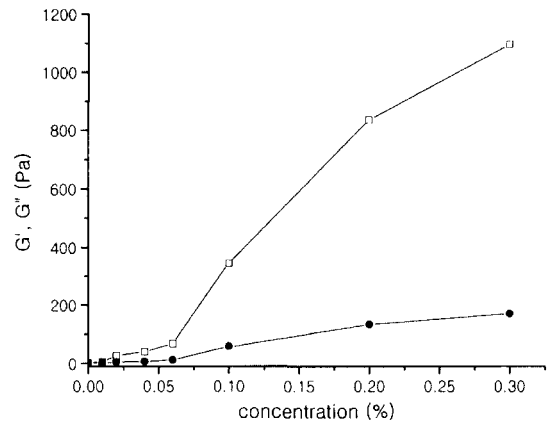


Fig. 1. Influence of  $\kappa$ -carrageenan concentration on the viscoelasticity of heat-set soymilk gels. The elastic and viscous moduli,  $G'$  ( $\square$ ) and  $G''$  ( $\bullet$ ) at 1 Hz are plotted against carrageenan concentration.

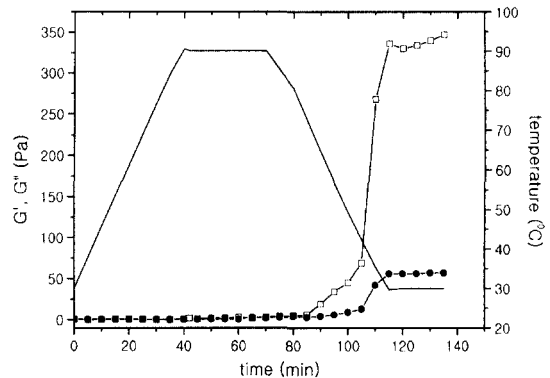


Fig. 2. Development of viscoelastic parameters during thermal processing of soymilk containing 0.1%  $\kappa$ -carrageenan. The elastic and viscous moduli,  $G'$  ( $\square$ ) and  $G''$  ( $\bullet$ ) at 1 Hz are plotted against the time. The solid line without symbol denotes changes in temperature during the thermal processing.

변화를 추적하였다(Fig. 2). 열처리를 시작하여 90°C 유지가 끝날 때까지 시료는 점성유체의 특성을 보유하고 있었으며, 냉각을 시작하여 75°C 부근에서 처음으로  $G' > G''$ 가 관찰되어 겔 형성이 시작되었음을 알 수 있었고(Clark, 1991) 이후 겔 강도는 점차 증가하여 시료온도 41°C~35°C에서 급격한  $G'$ 의 증가가 관찰되었다(41°C  $\approx$  69 Pa, 35°C  $\approx$  268 Pa).

$\kappa$ -carrageenan의 겔화 온도는 양이온 존재 여부 혹은 첨가 농도에 따라 다르게 나타나는데(Thomas, 1997), 0.5%  $\kappa$ -carrageenan 수용액의 경우, 겔화 온도( $T_g$ )는 약 20°C 이상으로 이는 수용액에 함께 존

재하는 단백질 농도에 의존성을 보인다( $T_g$ : 20.1°C (+3% 단백질) → 37.4°C (+13% 단백질))(Xu *et al.*, 1992). 따라서 Fig. 2에서  $\kappa$ -carrageenan의 첨가 농도는 Xu *et al.*(1992)의 경우보다 낮은 0.1%이므로 비교적 저온에서(41°C~35°C) 관찰된 급격한 탄성률의 증가는  $\kappa$ -carrageenan 분자 자체의 겔화의 결과로만 인정하기 어렵다. Glycinin은 ~31%가 carboxyl group을 갖는 asparagyl 및 glutamyl 잔기(residues)를 보유하여 system의 조건이 pH > pI일 때 Ca<sup>++</sup>를 매개로(bridging) carrageenan과 정전기적으로 결합할 수 있으며(Kampf와 Nussinovitch, 1997), 그 결과 glycinin/ $\kappa$ -carrageenan 혼합 겔(Ipsen, 1995; Baeza *et al.*, 2002), soymilk/ $\kappa$ -carrageenan 혼합 겔(Kampf와 Nussinovitch, 1997)의 겔 강도 및 겔화 온도가 높아지는 것으로 보고되었다. 또한, Xu *et al.*(1992)에 의하면 Ca<sup>++</sup>에 의한 carrageenan-milk protein 상호작용은 carrageenan 겔화시 회합점(junction point)을 추가하는 결과를 초래하며, 이 결합은 pH 6.5에서 최대로 되는 pH 의존성을 보인다고 하였다. 본 실험에 사용한 두유의 pH는 6.5로서 전술한 Kampf와 Nussinovitch(1997) 및 Xu *et al.*(1992)의 실험조건(pH)를 만족하므로 대두단백질(glycinin 혹은  $\beta$ -conglycinin)과  $\kappa$ -carrageenan간에 정전기적 결합을 기대할 수 있으며 이로 인하여 비교적 저온에서(41°C~35°C)에서 겔 강도의 급격한 증가가 유도된 것으로 사료된다. 또한, 두유에 존재하는 다른 성분들(일부 단백질, 탄수화물, 지질 등)은  $\kappa$ -carrageenan과 열역학적 불상용성(thermodynamic incompatibility)을 나타낼 수 있으므로, 이 성분들에 의한 소위 "excluded volume effect"도 최종 겔 강도에 어느 정도 기여하고 있는 것으로 추정할 수 있다(Baeza *et al.*, 2002).

한편, glycinin과  $\beta$ -conglycinin의 열 변성온도는 각각 84.5°C 및 72°C로(Damodaran, 1988), carrageenan을 첨가하지 않은 두유는 단백질이 충분히 열 변성되었음에도 불구하고 겔이 형성되지 않았다. 이는 주로 단백질 농도 부족으로 인한 3차원적 망상구조 형성에 필요한 충분한 회합점(junction point)이 부족하여 발생한 것으로 추정할 수 있는데(Clark과 Ross-Murphy, 1987), Fig. 2에서는 이와 대조적으로 carrageenan이 존재할 경우 냉각과정 중 75°C 부근에서 겔화가 관찰되었다. 단백질의 열 유도 겔화 과정을 온도의 함수로 관찰하면 냉각과정 중에 겔 강도의 꾸준한 증가가 관찰되는데 이는 주로 열 변성

된 단백질 분자간에 일어나는 수소 결합 등에 의해서 발생한다고 한다(Beverage *et al.*, 1984). 따라서 냉각과정 중 75°C 부근에서 관찰된 겔화는 carrageenan 존재 하에서 열 변성된 단백질 분자 간에 일어나는 수소 결합 등과 관련이 있는 것으로 추정되나(e.g., 수소결합 증진 등) 이의 규명을 위하여 구체적인 실험이 필요한 것으로 사료된다.

따라서 Fig. 1, 2로부터 두유에  $\kappa$ -carrageenan을 첨가할 경우 1) soyprotein/ $\kappa$ -carrageenan 분자간의 정전기적 결합 2) "excluded volume effect"에 의한  $\kappa$ -carrageenan의 겔화에 의해서 soyprotein/ $\kappa$ -carrageenan 혼합겔 강도의 증가를 기대할 수 있다.

Carrageenan은  $\kappa$ -type,  $\iota$ -type 그리고  $\lambda$ -type 등으로 이들은 sulphate 함량이 각각 25%, 32% 및 35%로 차이를 보인다(Imeson, 1997). 전술한 대로 대두단백질과 carrageenan 결합의 본질이 주로 정전기 결합이라면 carrageenan 종류별로 soymilk/carrageenan 혼합겔의 유변학적 성질에 미치는 영향을 평가하는 것은 흥미로운 일이다.

Fig. 3는 carrageenan 종류에 따른 두유겔의 겔 강도( $G'$ ) 증가 효과를 비교하고 있다. 저 농도에서 ( $\leq 0.06\%$ ) 겔 강도는  $\iota$ -type >  $\kappa$ -type >  $\lambda$ -type이었으며, 고 농도에서는( $\geq 0.1\%$ )  $\kappa$ -type >  $\iota$ -type >  $\lambda$ -type 순으로 나타났다. Langendorff *et al.*(2000)은  $\kappa$ -,  $\iota$ -, 그리고  $\lambda$ -carrageenan 모두 카제인 단백질에 정전기적으로 결합할 수 있음을 보고하였으며, Galazka *et al.*(2000)은  $\iota$ -carrageenan/11S globulin 복합체 형성을 보고한 바 있다. Fig. 3에 나타난 대

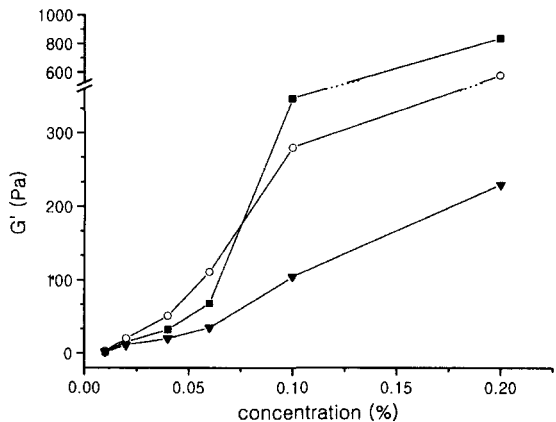


Fig. 3. Influence of the type of carrageenan on the strength of heat-set soymilk gels. The elastic modulus  $G'$  at 1 Hz is plotted against carrageenan concentration: ■,  $\kappa$ -carrageenan; ○,  $\iota$ -carrageenan; ▼,  $\lambda$ -carrageenan.

로 저 농도에서( $\leq 0.06\%$ ) 관찰된 겔 강도의 순서가 첨가한 carrageenan 시료의 sulphate 함량 차이 순서와 일치하고 있는 것은 주목할 만하다( $\lambda$ -type 제외). Soyprotein/carrageenan 결합의 본질이  $Ca^{++}$  이 매개한 소위 가교 형성(bridging)이라면 sulphate 함량이 높을수록 단백질과의 증진된 가교형성을 기대할 수 있으며, 실제로 Morris와 Belton(1982)은 칼슘유도(calcium-induced)  $\iota$ -carrageenan 겔의 경우  $\kappa$ -carrageenan 보다 sulphate 함량이 높은  $\iota$ -carrageenan에서 가교형성 더 높았음을 보고하였다. 따라서 이와 유사한 가교(bridging)가 저 농도 첨가 시료 군에서 형성되었으며,  $\iota$ -carrageenan 첨가 두유겔이  $\kappa$ -carrageenan 첨가 경우 보다 겔 강도가 높았다. 한편,  $\lambda$ -carrageenan은  $K^+$  및  $Ca^{++}$ 과 가교를 잘 형성하지 않고 직접 카제인 미셀(micelle)과의 정전기적 결합에 의해서 약한 겔을 형성하는데(Enriquez와 Flick, 1989) Fig. 3에서도 이와 유사한 결합 양식 즉, 정전기적 soyprotein- $\lambda$ -carrageenan 상호작용을 기대할 수 있으며, 겔 강도는  $\kappa$ -type 보다 낮았다. 고 농도 첨가의 경우 겔 강도가  $\kappa$ -type >  $\iota$ -type >  $\lambda$ -type 순서로 나타난 것은 단순히 carrageenan의 농도의 증가에 기인된 것으로 보인다. 즉, 동일한 조건(self-supporting gel 형성 농도 및 환경조건 등)에서  $\kappa$ -carrageenan은 강도가 높은 겔을,  $\iota$ -carrageenan은 강도는 낮으나 탄성이 있는 겔을 형성하지만(Enriquez와 Flick, 1989)  $\lambda$ -carrageenan은 자체가 겔 형성 능력이 없고 단백질과 정전기적 결합에 의해서 겔을 형성하므로 가장 낮은 강도의 겔을 형성하는 것으

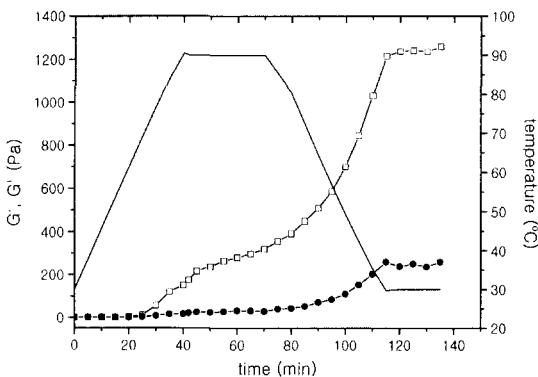
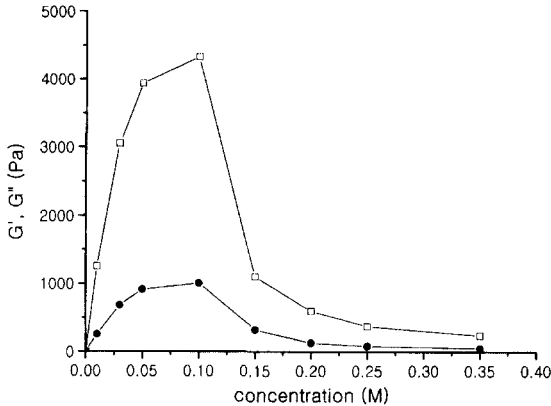


Fig. 4. Development of viscoelastic parameters during thermal processing of soy milk containing 0.01 M GDL. The elastic and viscous moduli,  $G'$  ( $\square$ ) and  $G''$  ( $\bullet$ ) at 1 Hz are plotted against the time. The solid line without symbol denotes changes in temperature during the thermal processing.

로 보인다.

실제 두유겔 즉, 두부는 가열된 두유에 GDL 등의 응고제를 첨가하여 제조하는데, 본 실험에서는 GDL을 상온의 두유에 첨가한 후 열처리하여 두유겔을 형성시켰다. Fig. 4는 열처리 과정 중 GDL 0.01 M을 함유하는 두유의 유변학적 특성 변화를 ( $G'$  및  $G''$ ) 시간의 함수로 표현하고 있다 ( $\pm 10\%$ ). 분석초기에 ( $t=0$ ,  $T=30^\circ C$ ) 두유는 점성 유체의 특성을 나타내고 ( $G' = 0.5$  Pa,  $G'' = 0.6$  Pa), 이 경향은 약 20분에 이르기까지 큰 변화가 없었으나, 이후 ( $t = 22$  min,  $T = 65^\circ C$ )  $G'$ 의 급격한 증가와 더불어 겔 형성을 의미하는(Clark, 1991)  $G'$ 와  $G''$ 의 "cross-over"가 관찰되었다( $G' > G''$ ).  $90^\circ C$  유지 기간 중 탄성률( $G'$ )은 다시 다소 증가하다가 냉각기간 ( $90 \rightarrow 30^\circ C$ ) 동안에  $G'$  값은 급격히 증가하여  $30^\circ C$ 에서 최종 값은  $G' = 1258$  Pa 및  $G'' = 253$  Pa으로 관찰되었다.

Glycinin과  $\beta$ -conglycinin의 열 변성온도는 각각  $84.5^\circ C$ ,  $72^\circ C$ 로 보고되었고(Damodaran, 1988), 또한 GDL을 첨가하지 않은 두유에 대하여 동일한 열처리 과정을 통해 얻은 결과를 보면(Fig. 1) 겔이 형성되지 않았으므로 Fig. 4의 "cross-over"에서 관찰된 겔 형성은 단백질의 열변성에 따른 응집(aggregation)의 결과에 의한 것이 아니고 GDL 첨가에 의한 것으로 생각할 수 있다. 이전의 많은 연구자들이 위의 결과와 유사하게 GDL 첨가에 의한 soyprotein gel(Yoshida *et al.*, 1992; Kohyama *et al.*, 1992; Kohyama와 Nishinari, 1993) 혹은 두유겔(Shen *et al.*, 1991; Kohyama *et al.*, 1995) 형성을 보고하였다. Kohyama *et al.*(1995)은 GDL-응고 두부의 경우 먼저 단백질이 열 변성되고, GDL로부터 유래한 proton이 단백질의 표면전하를 낮춤으로 열 변성된 단백질 분자간의 소수성 응집(hydrophobic coagulation)을 유도/촉진하여 두부 겔이 형성된다고 하였으며, Kohyama와 Nishinari(1993)는 GDL 첨가에 의해 system의 pH가 낮아져서 soyprotein gelation kinetics가 변화할 수 있음을 보고하였다. 실제로 Kohyama *et al.*(1992)은 glycinin + GDL system에서 GDL 첨가 후 일정시간 겔화가 지연되는 소위 'latent time'을 보고하였는데, 따라서  $t = 22$  min( $T = 65^\circ C$ )에서 관찰된 "cross-over"는 GDL 첨가에 따른 latent time에 의한 것으로 볼 수 있다. 이후 온도 상승에 따라 대두 단백질이 열 변성되고 소수성 잔기(hydrophobic residues)가 노출됨에 따라(unfolding)



**Fig. 5. Influence of GDL concentration on the viscoelasticity of heat-set soymilk gels. The elastic and viscous moduli,  $G'$  ( $\square$ ) and  $G''$  ( $\bullet$ ) at 1 Hz are plotted against GDL concentration.**

단백질분자 간에 소수성 응집이 이루어져 Kodama *et al.*(1995)이 설명한 두유겔이 형성될 것으로 사료된다. 한편, 냉각과정 중 관찰된  $G'$ 값의 급격한 상승은 단백질분자 간에 형성되는 다중 수소결합(multiple hydrogen bonds)에 기인되는 것으로 추정된다(Beverage *et al.*, 1984).

두유겔 형성에 대한 GDL 첨가효과를 구체적으로 검토하기 위하여 GDL 첨가 농도를 변화시켜 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다. GDL 농도를 0에서 0.35 M까지 증가시켜 두유에 첨가한 후 겔화를 유도하였으며 최종에 얻은 두유겔의 강도를 탄성률( $G'$ ) 및 점성률( $G''$ )로 표현하였다. 비교적 낮은 GDL 농도범위에서(~0.06 M) 첨가량 증가와 더불어 겔 강도는 급격하게 증가하다가, 0.1 M에서 최대값( $G' = 4327$  Pa,  $G'' = 1004$  Pa)을 나타내고, 이후 겔 강도는 감소하여 0.2 M에서 매우 낮은 겔 강도( $G' = 595$  Pa,  $G'' = 129$  Pa)를 나타내었다.

전술한 바와 같이 soymilk + GDL system에서 겔 형성은 기본적으로 소수성 결합이므로, 단백질 분자간 소수성 결합을 촉진하는 조건(즉, GDL 첨가에 의한 단백질 분자의 표면 전하 저하)이 적당하면 겔 강도가 높아질 수 있음을 예상할 수 있다. 한편, GDL 첨가에 따른 두유의 pH 변화를 보면 GDL 농도 증가에 따라 pH는 감소하는 것으로 관찰되었는데(Table 1) 최대 겔 강도를 나타낸 GDL 0.1 M 첨가 두유의 pH가 5.35였고, 낮은 겔 강도를 보인 GDL 0.2 M 첨가 두유는 4.48이었다. 일반적으로 단백질 겔의 강도는 pH의존성을 보이는데, 등전점 부

**Table 1. pHs of the soymilk containing GDL**

Concentration (M)	pH
0.01	6.35
0.03	6.02
0.06	5.77
0.1	5.35
0.15	5.08
0.2	4.48

근에서 정전기적 상호작용(electrostatic interactions)이 최소로 됨에 따라 단백질 응집이 용이하여(Dickinson과 McClements, 1995) 겔 강도는 최대 값을 나타내고, pH가 이보다 높거나 낮을 때 겔 강도는 낮아진다(Paulsson과 Dejmek, 1990; Ould Eleya와 Trugeon, 2000).

대두의 주요 단백질인 7S, 11S 분획의 등전점은 각각 pH 6.4 및 4.8으로 알려져 있으며(Garcial *et al.*, 1992), 이들 이외에도 다른 등전점을 갖는 단백질이 있으므로(Fukushima, 1991) GDL 0.1 M 첨가에 의해서 도달된 두유 pH 5.35는 두유 중 단백질 분자들의 응집을 효율적으로 유도할 수 있고, GDL 첨가에 의해서 최대 겔 강도를 나타내는 데 중요한 조건이 된 것으로 믿어진다. 또한 GDL 0.2 M 첨가 두유의 pH 4.48은 7S 단백질의 등전점 보다도 낮고 이때 단백질 분자는 대부분 "+" 전하(net charge)를 띠므로 acid coagulant GDL의 충분한 효과를 기대하기 어렵고 따라서 낮은 겔 강도를 나타낸 것으로 추정할 수 있다.

지금까지 두유 + carrageenan system, 두유 + GDL system 대한 유변학적 성질 변화를 검토하였다. 다음은 두유 + GDL system에 전술한 carrageenan을 첨가하여 synergy 효과를 조사하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Carrageenan 종류별로 농도를 달리 하여(0~0.06%) GDL 0.01 M을 함유하는 두유에 첨가한 후 가열/냉각 과정을 통하여 겔화를 유도하였으며 최종에 얻은 soymilk/GDL/carrageenan 혼합겔의 강도를 탄성률( $G'$ )로 표현하였다. Fig. 6에 나타난 대로 carrageenan 첨가 농도의 증가에 따라 겔 강도는 증가하였으며, carrageenan 종류별로 검토하였을 때 겔 강도는  $\iota$ -type >  $\kappa$ -type >  $\lambda$ -type의 순서였고 이는 Fig. 3의 결과와 일치하고 있다 ( $\leq 0.06\%$ ). 또한, 전술한 soymilk + carrageenan system에서(Fig. 3)  $\kappa$ -carrageenan 0.06% 첨가하였을 때 얻은 soymilk/carrageenan 혼합겔의 강도는 약 67 Pa이며, GDL 0.01 M 첨가 soymilk/GDL 겔의 강도

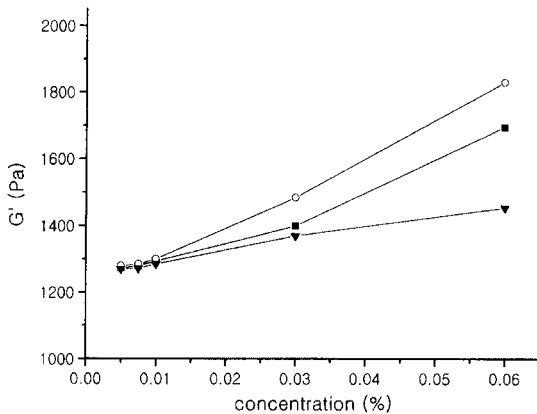


Fig. 6. Influence of carrageenan concentration on the elasticity of heat-set soymilk gels containing 0.01 M GDL. The elastic modulus  $G'$  at 1 Hz is plotted against carrageenan concentration: ■,  $\kappa$ -carrageenan; ○,  $\iota$ -carrageenan; ▼,  $\lambda$ -carrageenan.

는 약 1260 Pa이므로 이를 합산하면 1330 Pa 정도의 겔 강도가 산출되는데, Fig. 6의 soymilk/GDL/ $\kappa$ -carrageenan(0.06%) system의 겔강도가 약 1695 Pa으로 관찰되었다. 이런 synergy 현상은 Fig. 6에서 실험한 모든 system에서 관찰할 수 있었으며, 이는 전술한 바와 같이 GDL 첨가에 의해서 대두단백질의 표면 음전하가 낮아지므로(Kohyama *et al.*, 1995) sulphate group를 함유하는 carrageenan과의 정전기적 결합이 더욱 용이하게 되었고, 이에 따라서 synergy 효과가 유도된 것으로 사료되었다.

## 요 약

동적 점탄성 측정 방법을 이용하여 soymilk/carrageenan gel, soymilk/GDL gel 및 soymilk/GDL/carrageenan gel의 유변학적 성질을 조사하였다. soymilk/carrageenan system의 경우 carrageenan 첨가에 의해 겔이 형성되었으며, 겔의 유변학적 성질은 첨가한 carrageenan의 종류 및 농도에 따라 다르게 나타났다. 저농도( $\leq 0.06\%$ )로 첨가하였을 때 겔 강도는  $\kappa > \iota > \lambda$ -carrageenan 이었으며, 고농도 첨가의 경우( $\geq 0.1\%$ )  $\kappa > \iota > \lambda$ -carrageenan의 겔 강도를 나타냈다. 이는 저농도 첨가의 경우 soy-protein-carrageenan 상호 작용(결합체 형성 혹은 excluded volume effect)에 의한 것으로 추정되었으며 결합의 본질은 정전기적 결합으로 추정되었고, 고농도 첨가의 경우 관찰된 겔강도는 각 carrageenan

의 고유한 겔강도 특성에 의한 것으로 사료되었다. Soymilk/GDL system의 경우 GDL 첨가 농도의 증가와 더불어 겔강도는 증가하였으며 0.1 M 첨가에서 최대값을 나타낸 후 감소하였다. 또한, soymilk/GDL system에 carrageenan을 종류별로 첨가한 ( $\leq 0.06\%$ ) 결과, 겔 강도가  $\iota > \kappa > \lambda$ -carrageenan으로 나타났고, carrageenan 종류에 관계없이 soymilk/GDL/carrageenan system의 겔 강도가 soymilk/GDL system보다 높았다. 이는 GDL 첨가에 의해서 대두단백질의 표면전하가 낮아져 carrageenan의 결합이 더욱 용이해진 결과에 기인한 것으로 추정하였다.

## 문 헌

- Baeza, R.I., D.J. Carp, O.E. Perez and A.M.R. Pilosof. 2002.  $\kappa$ -carrageenan-protein interactions: effect of proteins on polysaccharide gelling and textural properties. *Lebensm.-Wiss. Tech.* **35**: 741-747
- Beveridge, T., L. Jones and M.A. Tung. 1984. Progel and gel formation and reversibility of gelation of whey, soybean and albumin protein gels. *J. Agric. Food Chem.* **32**: 306-313
- Clark, A.H. 1991. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. In: *Food Polymer Gels and Colloids*. E. Dickinson. (Ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. pp. 323-338
- Clark, A.H. and S.B. Ross-Murphy. 1987. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polym. Sci.* **83**: 57-192
- Damodaran, S. 1988. Refolding of thermally unfolded soy proteins during the cooling regime of the gelation process: effect on the gelation. *J. Agric. Food Chem.* **36**: 262-269
- Dickinson, E. 1992. *An Introduction to Food Colloids*. Oxford University Press, Oxford, UK
- Dickinson, E. 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*. **17**: 25-39
- Dickinson, E. and S.T. Hong. 1995. Influence of water-soluble nonionic emulsifier on the rheology of heat-set protein-stabilized emulsion gels. *J. Agric. Food Chem.* **43**: 2560-2566
- Dickinson, E. and S.T. Hong. 1997. Influence of anionic surfactant on the rheology of heat-set -lactoglobulin-stabilized emulsion gels. *Colloid Surf.* **127**: 1-10
- Dickinson, E. and D.J. McClements. 1995. *Advances in Food Colloids*. Blackie Academic & Professional, London, UK. pp. 27-80
- Enriquez, L.G. and G.J. Flick. 1989. Marine colloids. In: *Food Emulsifiers: Chemistry, Technology, Functional Properties and Applications*. G. Charalambous and G.

- Doxastakis. (Eds.). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. pp. 235-334
- Fukushima, D. 1991. Recent progress of soybean protein foods: chemistry, technology, and nutrition. *Food Rev. Int.* **7**: 323-352
- Friedman, M. and D.L. Brandon. 2001. Nutritional and health benefits of soy proteins. *J. Agric. Food Chem.* **49**: 1069-1086.
- Galazka, V.B., E. Dickinson and D.A. Ledward. 2000. Influence of high pressure on interactions of 11S *Vicia faba* with  $\iota$ -carrageenan in bulk solution and at interfaces. *Food Hydrocolloids*. **14**: 551-560
- Garcia, M.C., M. Torre, M.L. Marina and F. Laborda. 1997. Composition and characterization of soybean and related products. *Crit. Rev. Food Sci. Tech. Nutr.* **37**: 361-391
- Hansen, P.M.T. 1968. Stabilization of  $\alpha_2$ -casein by carrageenan. *J. Dairy Sci.* **51**: 191-195
- Imeson, A. 1997. *Thickening and Gelling Agents for Food*. A. Imeson. (Ed.). Blackie Academic & Professional, London. UK.
- Ipsen, R. 1995. Mixed gels made from protein and  $\kappa$ -carrageenan. *Carbohydr. Polym.* **28**: 337-339
- Kampf, N. and A. Nussinovitch. 1997. Rheological characterization of  $\kappa$ -carrageenan soymilk gels. *Food Hydrocolloids*. **11**: 262-269
- Ker, Y.C., R.H. Chen and C.S. Wu. 1993. Relationships of secondary structure, microstructure and mechanical properties of heat-induced gel of soy 11S globulin. *Biosci. Biotech. Biochem.* **57**: 536-541
- Kohyama, K., M. Yoshida and K. Nishinari. 1992. Rheological study on gelation of soybean 11S protein by glucono- $\delta$ -lactone. *J. Agric. Food Chem.* **40**: 740-744
- Kohyama, K., Y. Sano and E. Doi. 1995. Rheological characteristics and gelation mechanism of tofu. *J. Agric. Food Chem.* **43**: 1808-1812
- Kohyama, K. and K. Nishinari. 1993. Rheological studies on the gelation process of soybean 7S and 11S proteins in the presence of glucono- $\delta$ -lactone. *J. Agric. Food Chem.* **41**: 8-14
- Langendorff, V., G. Cuvelier, C. Michon, B. Launay, A. Parker and C.G. De Kruijff. 2000. Effects of carrageenan type on the behaviour of carrageenan/milk mixtures. *Food Hydrocolloids*. **14**: 273-280
- Morris, V.J. and P.S. Belton. 1982. The influence of the cations sodium, potassium and calcium on the gelation of  $\iota$ -carrageenan. *Prog. Food Nutr. Sci.* **6**: 55-66
- Morris, V.J. 1998. Gelation of polysaccharides. In: *Functional Properties of Food Macromolecules*. S.E. Hill, D.A. Ledward and J.R. Mitchell. (Eds.). Elsevier Applied Science, London, UK. pp. 143-226
- Nagano, T., T. Akaska and K. Nishinari. 1994. Dynamic visco-elastic properties of glycinin and  $\beta$ -conglycinin gels from soybeans. *Biopolym.* **34**: 1303-1309.
- Ould Eleya, M.M. and S.L. Turgeon. 2000. The effect of pH on the rheology of  $\beta$ -lactoglobulin/ $\kappa$ -mixed gels. *Food Hydrocolloids*. **14**: 245-251
- Paulsson, M. and P. Dejmeek. 1990. Rheological properties of heat-induced  $\beta$ -lactoglobulin gels. *J. Dairy Sci.* **73**: 45-53
- Piculell, L. 1995. Gelling carrageenan. In: *Food Polysaccharides and Their applications*. A. Stephen. (Ed.). Marcel Dekker. New York, USA. pp. 205-44
- Renkema, J.M.S., J.H.M. Knabben and T. van Vliet. 2001. Gel formation by  $\beta$ -conglycinin and glycinin and their mixtures. *Food Hydrocolloids*. **15**: 407-414
- Schmidt, K.A. and D.E. Smith. 1992. Rheological properties of gum and milk protein. *J. Dairy Sci.* **75**: 36-42
- Shen, C.F., L. De Man, R.I. Buzzel and J.M. De Man. 1991. Yield and quality of tofu as affected by soybean and soymilk characteristics: glucono- $\delta$ -lactone coagulant. *J. Food Sci.* **56**: 109-112
- Stephen, A.M. and S.C. Churms. 1995. Introduction. In: *Food Polysaccharides and Their applications*. A. Stephen. (Ed.). Marcel Dekker. New York, USA. pp. 1-18
- Thomas, W.R. 1997. Carrageenan. In: *Thickening and Gelling Agents for Foods*. A. Imeson. (Ed.). Blackie Academic & Professional. London. UK. pp. 45-59
- Tolstoguzov, V. 1997. Protein-polysaccharide interactions. In: *Food Proteins and Their Applications*. S. Damodaran and A. Paraf. (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA. pp. 171-198
- Tolstoguzov, V. 2003. Some thermodynamic considerations in food formulation. *Food Hydrocolloids*. **17**: 1-23
- Yoshida, M., K. Kohyama and K. Nishinari. 1992. Gelation properties of soymilk and soybean 11S globulin from Japanese-grown soybeans. *Biosci. Biotech. Biochem.* **56**: 725-728
- Xu, S.Y., D.W. Stanley, H.D. Goff, V.J. Davidson and M. Le Maguer. 1992. Hydrocolloid/milk gel formation and properties. *J. Food Sci.* **57**: 96-102