GOVP1199608137

제 1 차년도
중간 보고서

현장애로기술개발사업에 관한 연구

두부품질의 최적화 및 저장성 증대에 관한 연구

연 구 기 관

경 희 대 학 교

농 림 수 산 부

최종보고서

1996년도 농림수산특정연구사업에 의하여 완료한 두부품질의 최적화 및 저장성 증대에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

첨부 : 1. 최종보고서 8부
2. 자체평가 의견서 8부
3. 최종보고서 디스켓 1매

1996. 11. .

주관연구기관 : 경희대학교

총괄연구책임자 : 김병용 (인)

주관연구기관장 : 공영일 (직인)

농림수산부장관 귀하

제 출 문

농림수산부장관 귀하

본 보고서를 "두부품질의 최적화 및 저장성 증대에 관한 연구" 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1996 년 11월

주관연구기관 : 경 희 대 학 교

총괄연구개발책임자 : 김 병 용

협동연구자 : 신 동 훈

협동연구자 : 함 영 태

협동연구자 : 민 윤 기

협동연구자 : 정 태 연

협동연구자 : 이 광 호

요 약 문

Ⅰ. 제 목 : 두부품질의 최적화 및 저장성 증대에 관한 연구

< 최종연구 개발사업 목표 >

⑴ 두부의 최적 공정 조건의 확립 및 저장성 연구

⑵ 두부 저장성 증대에 관한 기술확립

⑶ 부산물(비지) 활용에 관한 기술확립 및 실용화 적용 연구

Ⅱ. 연구개발사업의 목적 및 중요성

현재 생산되고 있는 두부 종류는 대부분 생산에서 유통과정에 이르기까지 영세성을 벗어나지 못하는 실정으로 기술 축적 및 계통적인 연구개발이 미비한 상태에 머무르고 있다. 특히, 대부분의 두부 연구는 이웃 일본에서 수행되고 있으며 구미 각국에서도 건강 식품의 일원으로 냉동 동결시킨 다양한 두부의 건조 제품이 나오고 있는 실정이다. 따라서 계통적인 가공 공정의 확립으로 두부 품질의 규격화가 필요하며, 제조 공정에 따라 형성되는 다양한 두부 품질을 체계화시킬 필요성이 있으며, 조직 형성에 따른 자동예측 공정 개발이 필요한 실정이다.

두부는 대두의 단백질을 이용한 식품으로서 아미노산의 조성이 동물성 단백질과 유사한 다양한 단백질과 라이신(Lysine)과 같은 필수아미노

산의 높은 함량을 함유하고 있으며 대두의 섬유질과 수용성 탄수화물이 제조 과정 중 제거되어 높은 소화율을 나타낸다. 그러나 두부 품질자체가 영양학적으로 우수 식품임에도 불구하고 높은 수분함량을 가지므로 저장성에 그 한계를 갖고 있다. 즉, 현재 시중에 유통되고 있는 두부는 (냉장보관시 3일, 상온보관시 하루(여름)에서 이틀(겨울)) 한정된 유통기간을 갖고 있다. 따라서 두부제품의 저장에 영향을 미치는 미생물의 분리 및 생육 억제 조건을 확립함과 더불어 저장성 증대 및 그 보존기간의 예측과 저장 침지액의 개발 등이 절대적으로 필요한 실정이다.

대두에서 두유를 제거하고 남은 부산물(비지) 처리는 현 상황에서는 모든 영세기업 뿐만 아니라 대기업에서도 그 처리에 부심하고 있으며, 심각한 환경문제로 나타나고 있다. 특히 비지는 높은 수분 함량을 함유하고 있으므로, 수분 함량의 제어 방법, 수분 함량에 따른 제품 개발이 절실하다고 보겠다. 또한 두부 및 비지 제조 후의 whey 용액에 남아 버려지는 높은 지방 함량을 회수 및 이용할 수 있는 recycle기술의 개발이 필요하다.

위와 같이 드러난 현장 애로의 문제점을 볼떠에 현장애로개발 사업이 절실한 실정으로 여겨진다. 즉, 우리의 전통식품인 두부의 국내 생산 기반이 취약한 실정이고, 쌍자 무역 협상의 타결에 따른 선진화되고, 저장성이 높은 다양한 외국(일본)의 두부 제품이 국내 시장을 단시간에 잠식할 것으로 예상되어 기본적인 기술 축정이 있어야 하겠으며, 우리의 기본적인 전통식품을 지키기 위한 사회의 요구에 부응하여 다양하고 종합적 체계적 연구와 위에서 밝힌 그 연구 결과를 plant scale화 하여 실용시킬 필요성이 전체적인 개발사업의 목적이 되겠다.

III. 연구개발사업의 내용 및 범위

최적공정조건확립

본 연구실험에서는 두부의 품질에 영향을 주는 제조 공정 조건 중 응고제 종류 및 양, 두유액의 가열 온도, 압착시의 압력 등을 달리하여 제조한 두부를 파괴실험을 통하여 두부 제조시 최적의 조건을 얻은 후 얻어진 최적의 공정 조건하에서 응력완화 현상을 조사하고 두부의 물성학적 역학 모형분석을 통하여 두부 조직에 영향을 주는 인자들의 영향을 밝히고 두부 조직의 물성학적 성질을 규명하여 두부 가공의 최적 공정 조건을 확립하고자 하였다.

저장에 따른 품질관리 및 예측식 확립

본 연구 실험에서는 두부 저장시 일어나는 품질변화를 여러 저장 온도에서 응력완화현상을 측정하여 분석하였다. 즉, 단백질 식품의 점탄성의 온도 의존성 크기는 온도만의 함수인 이동인자(shift factor)를 이용하여 저장기간 동안에 일어나는 품질 변화를 제시할 수 있으며, 시간-온도의 영향을 완전히 나타내는 중첩곡선(master curve)을 제시하여 일정한 저장 시간에 대한 온도의 함수로 품질 변화를 예측하고, 다시 여러 온도에서 저장하는 동안에 변하는 품질의 변화를 측정하여 제조하는 식품의 정확한 품질 변화 및 보존기간을 예측하는 모델식을 제시하고자 하였다.

생장미생물 분리 및 분석

본 연구실험에서는 두부 저장성에 영향을 미치는 전체 균수, aerobic platr count, E. coli, coliform, yeast and mold등의 미생물 변화를 분리 측정하였다. 또한 두부의 저장성 증대에 관한 연구의 일환으로 독성이

없고 수용성이며, 이미-이취가 없고, 점성이 높지 않므며 항균성을 가지는 키토산을 추출 및 수용화 과정을 거쳐 두부의 침지액에 적용하였다. Chitosan의 제조 원료가 되는 chitin은 N-acetyl-D-glucosamine이 β-(1, 4) 결합한 다당류 (poly-β-1,4-N- acetyl -D-glucosamine)로 게, 새우 등의 갑각류의 껍질이나 곤충류의 표피, 오징어 등 연체동물의 뼈, 버섯이나 박테리아의 세포벽, 식물세포의 벽 등에 널리 분포되어 있는 천연 고분자 물질이다. 즉 키토산이 가지는 항균효과에 의한 미생물 생장억제 효과를 분석하여 두부의 저장성 향상에 미치는 효과를 살펴 보았고 또한 세균억제효과를 가지는 ascorbic acid와 혼합하여 다양한 침지액의 개발을 위한 실험을 수행하였다.

저장에 따른 두부 성분 분석

본 연구 실험에서는 여러 농도의 소금 침지액에서 두부를 저장하는 동안에 일어나는 조직 변화를 저장 온도에 따른 응력완화현상을 이용하여 분석하였으며, 저장액의 농도 및 저장온도에 따라 일어나는 두부의 물성변화를 저장중의 이화학적 변화, 미생물 및 탁도 변화, 관능검사를 병행하여 알아보고자 하였다.

초음파의 지연시간을 이용한 두부 조직의 물성변화

본 연구에서는 가공조건에 따라 변하는 두부 조직의 강도변화와 초음파 왕복주행시간 즉, 지연시간(delay time)을 측정하여 저장액에 담겨 있는 두부조직의 품질검사에 조직의 비파괴측정방법 이용 가능성을 연구하고자 하였다

비지를 이용한 Retort Pouch Food의 제조에 관한 연구

본 연구에서는 비지를 비지찌개의 상태로 retort pouch에 포장하여 적

정살균조건을 찾아내고 고형분의 함량과 크기 및 제품의 초기온도등이 제품의 전열특성에 미치는 영향을 알아보고 관능검사를 통한 최적살균조건을 결정하여 비지의 저장성을 향상시킴과 동시에 소비자들이 쉽게 접할 수 있게 함으로써 부산물 자원의 이용가능성을 제시하고자 한다.

수용성 키토산 분해물질을 침지액으로 이용한 두부의 저장성 증대

본 연구에서는 수용성 키토산 분해물질을 두부침지액에 첨가하여 4℃에 저장하면서 pH와 탁도, 미생물상의 변화를 통해 수용성 키토산 분해물질이 두부의 저장성 향상에 미치는 영향을 살펴보았다.

수용성 키토산 분해물질을 응고제로 이용한 두부의 저장성 증대

본 연구에서는 수용성 키토산 분해물질을 두부응고제에 첨가하여 4℃에 저장하면서 pH와 탁도, 미생물상의 변화를 통해 수용성 키토산 분해물질이 두부의 저장성 향상에 미치는 영향을 살펴보았다.

두부콩들의 물성학적 기능성 비교 및 최적화에 관한 연구

본 연구의 목적은 두부제조공정에 따라 제조한 두부의 물성학적 성질을 바탕으로 국산두부콩의 물성을 밝혀내며, 수입 두부콩의 대체품으로서의 타당성을 적절한 실험 design 및 수학적인 regression model을 적용하여 체계적인 최적화이론을 도입하여 해석하고자 하였다.

광분해성 포장재질의 선택 및 두부조직형성의 최적화

본 연구는 두부포장에 사용되는 포장재를 개발함에 있어 저장, 유통등 포장재로의 본연의 기능을 갖고 있으면서도 폐기후 쓰레기 문제등 환경 친화적인 포장재를 개발하기 위함이다.

IV. 연구개발사업 결과 및 활용에 대한 건의

최적공정조건확립

여러 응고제의 종류($CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL) 및 첨가농도(0.2 0.6%)에 따라 제조한 두부의 파손강도의 결과, $CaCl_2$와 $MgCl_2$ 응고제의 경우 0.3%에서 최대 파손강도를 나타내었고 $CaSO_4$와 GDL의 경우에는 0.5%에서 최대파손강도를 나타내었다. 최대치를 나타내는 0.3% 응고제를 첨가하여 만든 두부들의 파손강도를 비교하면 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL 순으로 감소하여 두부조직은 첨가한 응고제의 농도 및 종류에 따라 영향을 받았다. 수분함유를 나타내는 보수력(Water holding capacity)면에서는 GDL이 가장 높고 $CaCl_2$가 가장 낮았고 GDL과 $CaCl_2$를 여러 농도별로 혼합하여 측정한 결과 GDL:$CaCl_2$ = 2:8 일 경우에 최대 조직 형성을 나타내었다. 성형 압력을 달리하여 두부의 파손강도를 측정한 경우는 모든 응고제의 경우 15 kgf에서 성형이 되어 최대의 조직 강화 현상을 보였고, 그 이상이나 그 이하의 성형 압력에서는 성형이 약하거나 불가능하였다. 두유의 가열 온도에 따라 제조한 두부의 파손 강도 결과는 95℃에서 응고제 종류에 상관없이 최대강도를 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 점차 감소되는 결과를 보여 주었다. 두부 건조 공정 확립에 있어서는 두유를 동결 건조시켰을 때, 두부 조직, 두부 색깔, 복원력 등이 다른 열처리 건조 조건에 비해 월등함을 보여주었다.

이러한 공정조건의 확립으로 기대되어지는 효과는

①공정조건에 따른 두부조직의 다양화 및 계통화

②가공공정의 최적화를 통한 예산 절감 및 국제 경제력 강화이고

활용방안으로서는

두부의 고품질 및 다변화된 제품을 생산하고자 하는 가공공장에 적용하여 취약한 국내 생산기반을 계통적 생산체계로 확립으로 볼수 있다.

저장에 따른 품질관리 및 예측식 확립

저장온도(5 25℃)를 달리하여 응력의 변화를 저장시간에 따라 측정한 결과, 저장 온도가 낮을 수록 초기 응력이 강하게 나타났고, 30분의 잔존 응력도 더 크게 나타났다. 다양한 온도에서 저장한 두부의 응력완화 곡선을 이용하여 저장 온도 15℃를 중심으로 15℃보다 낮은 온도는 좌측으로 수평 이동 시켰고, 15℃보다 높은 온도는 우측으로 수평이동시켜서 완만한 하나의 중첩곡선(master curve)을 나타내었다. 증첩 곡선은 거의 직선상의 온도 의존성을 보였으며, 측정저장 온도가 증가할 수록 탄성율은 감소됨을 보여 주었다. William, Landel and Ferry(WLF) equation을 이용하여 보존기간을 예측한 결과는 두부의 형성 enthalpy 값은 저장 온도의 증가에 대해 감소하는 경향을 나타내었고, 15℃의 짧은(30분) 저장 온도(reference temperature)에서 측정한 두부의 응력완화 곡선은 5℃에서 6시간 47분 동안 예측 계산하여 저장한 후 측정한 두부의 응력완화 곡선과 거의 일치함을 보여주었다.

여러 저장온도(5 25℃)에서 저장하는 동안의 두부의 물성 변화는 응력완화현상을 이용하여 시간-온도 중첩이론을 통해 계산하고 분석하였으며 WLF(Williams- Landel-Ferry)식을 이용해서 품질변화를 예측할 수 있는 적용식을 제시하여 종래의 0, 1, 2 차 반응속도 개념과 온도 효과를 나타내는 Arrehnius equation의 모델을 사용하지 않고 저장 온도-저장 시간의 동시에 중첩된 식을 제시하여, 다양한 저장온도에서의 저장시간을 예측할 수 있는 방안을 제시하였다.

이러한 결과에 따른 기대효과는 다음과 같다.

① 저장에 따른 품질변화 예측의 수식화 가능

② 저장성 향상에 따른 고품질 두부의 생산과 소득의 증대이고

생장미생물 분리 및 분석

키토산 분해물질의 농도별 세균 증식 억제, 즉 항균 효과는 control에서는 2.3 x 107 cfu/ml의 세균이 증식하였으나, 키토산 분해물질 농도 0.1%과 0.2%에서는 각각 2.0 x 107, 7.8 x 106 cfu/ml로, 10 - 15% 정도의 증식 억제 효과를 보인 반면, 0.5% 농도에서는 세균 증식이 급격히 떨어져 4.5 x 103 cfu/ml로 99.9% 이상의 억제 효과를 보였다. 두부를 여러 침지액-물, 0.5% 키토산 분해물질, 5% ascorbic acid-에서 저장하며 두부 마쇄물의 전체 균수 (Aerobic Plate Count, APC), E. coli 및 coliform의 균수를 측정하여 본 결과, 키토산 분해물질을 이용한 침지액의 세균 증식 억제 효과가 좋은 것으로 나타났다. 전체 균수 측정에서는 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각 세균 증식 억제 효과는 control에 비하여 60%, 53%로 나타났다. E. coli 증식 억제 효과도 control에 비하여 43%, 32%로 키토산 분해물질이 더 높게 나타났다. Coliform 균수를 측정한 결과는 5% ascorbic acid를 첨가한 침지액에서 세균 증식억제 효과가 좋았다. 이는 세균 증식억제 효과와 더불어 ascorbic acid 함유 침지액의 낮은 pH가 coliform 세균 증식을 더 억제하는 것으로 사료된다. 또한 두부침지액에서는 yeast보다 mold의 증식이 더 높은 것으로 나타났다.

저장에 따른 두부 성분 분석

공정조건 및 저장 조건에 따른 두부 성분 변화는 두부를 여러 저장온도(5 25℃)에서 저장 액별로(0 5% NaCl용액) 저장하는 동안에 측정하였고, 그 결과 pH 변화는 5℃에서 저장 시 두부의 침지액의 pH가 감소하는 경향이 가장 적게 나타났으며, 15℃와 25℃에서 저장한 두부의 침지액의 pH는 초기 저장시 급격히 감소하다가 24시간 저장 후부터는 다

시 증가하는 경향을 보였다. 두부 침지액의 소금 농도 효과에 대한 pH의 변화는 1%, 3%에서 두부의 저장시에는 큰 차이가 나타나지 않았고 5%에서 저장하였을 때에는 15℃나 25℃의 저장 온도에서 pH 저하속도가 현저하게 지연되는 경향을 나타내었다. 미생물 생육에 따른 두부 성분 변화는 탁도 및 균수로서 측정하였는데 저장 시간이 경과할수록 두부 부패가 진행되면서 그 양들도 증가하였다.

즉 증류수, 1%, 3% 소금 침지액에 저장시 변화되는 탁도율보다는 5% 소금 침지액에 저장시 가장 최소의 탁도 증가율을 보여 주었다. 온도별로 비교하면 5℃, 15℃, 25℃ 순으로 침지액의 탁도가 증가함을 보여주었다. 파손강도와 관능검사를 비교해 보았을 때 5℃ 0% 소금용액에 침지한 두부의 파손강도가 높았던 것과 관능검사 분석결과 단단함이 특징적인 차이를 나타낸 결과와 일치된 것을 알 수 있다. 5% 소금 용액에 침지한 두부는 단백질의 변질에 의한 두부의 부패도 지연에는 다소 효과가 있으나 관능검사 실시 결과 소금용액에 침지한 두부는 짠맛이 있었으나 서로 다른 소금용액농도에 침지한 세 시료간에 유의차가 없었다.

이와 같은 결과에 따른 기술적/경제적 기대효과는

① 저장조건에 따른 미생물 분리 및 생육억제 조건을 확립

② 저장기간 증대를 위한 침지액의 성분조성 확립

③ 저장기간 증대에 대한 소득 증대이고

활용방안으로서는

① 새로운 침지액의 개발 및 미생물의 생육억제 조건을 확립하여 두부제품의 저장성 증대를 이루고 확립된 기술을 생산업체(농협) 및 연구소에 이전하여 대외 경쟁력을 강화하는 활용방안.

② 부산물의 이용에 따른 다양한 기능성 제품화와 콩제품의 가공 다변화로 농가재정 의 증대와 아울러 환경적 문제의 해결.

③ 개발 기술의 응용 - 콩가공식품과 유사한 Gel상 식품(율무, 젤리, 어묵,소세지, 도토리묵 등)의 제조에 확대 적용방안이다.

초음파의 지연시간을 이용한 두부 조직의 물성변화

응고제 양, 두유가열 온도, 성형압력과 같은 두부제조 공정에 따른 두부의 조직 강도를 파손강도와 초음파의 지연시간 측정을 이용하여 측정하였다. 응고제 양은 0.3%에서 두유가열 온도는 95℃에서 최대 파손강도를 나타내었고 성형압력은 압력이 증가할수록 파손강도가 증가하였으며 그에 상응하는 초음파의 잔존시간은 파손강도와 반비례하여 감소하는 경향을 나타내었다.

각 제조공정을 변수로 하여 중회귀 분석을 한 결과 초음파의 잔존시간으로 예측된 예측 파손강도와 실측정한 파손강도 값들 사이에는 유사함을 나타내어 초음파를 이용한 초음파 잔존시간의 변화는 식품조직의 변화에 따라 민감한 변화를 나타내므로 식품제조 공정중 품질관리 측면에서 초음파의 사용이 기대되어 진다.

비지를 이용한 Retort Pouch Food의 제조에 관한 연구

부산물인 비지를 이용한 retort pouch 식품의 전열특성을 측정하고, 적정 살균시간을 계산하기 위하여 총세균의 감소정도를 측정하였으며, 전열속도에 영향을 미치는 인자별로 전열특성치를 구하였다. 그리고, 관능검사를 통해 저장 중의 변화를 관찰하였으며, 적정 살균온도와 시간을 알아 보았다. Retort pouch 비지 제품은 고형물의 유무와 관계없이 simple logarithmic curve를 나타내었으며, 121℃에서 26분정도 살균시 생존균수가 10-4 CFU/g까지 감소하여 살균한 제품이 안전함을 확인할 수 있었고, 고형물의 함량과 크기, retort의 온도와 제품의 초기온도등이 전열특성에 영향을 미치며, 특히 retort의 온도에 따른 영향이 가장 컸다. 110℃, 121℃, 130℃에서 살균한 제품에 대해 관능검사를 실시한 결과 종합적 기호도를 제외한 색, 냄새, 표면상태등은 시료간에 유의적인 차이를 나타내지 않았으며, 고형물을 함유한 제품을

121℃에서 살균하는 것이 가장 우수한 관능특성을 보였다.

수용성 키토산 분해물질을 침지액으로 이용한 두부의 저장성 증대

두부의 저장성에 미치는 수용성 키토산 분해물질의 영향을 알아 보기 위해 두부침지액으로 일반 시중 두부공장에서 사용하는 수돗물, 멸균증류수, 0.5% 키토산 분해물질, 0.5% fumaric acid, 0.5% lactic acid를 사용하여 4℃에서 냉장저장하면서 pH와 탁도, 그리고 미생물상의 변화를 관찰하였다. 수용성 키토산 분해물질을 첨가한 침지액의 경우 총균수가 21일 저장시 107 CFU/ml에 달해 다른 침지액에 비해 7일에서 14일의 저장기간 연장을 관찰할 수 있었다. Yeast와 mold, 그리고 E. coli의 경우도 시간이 경과됨에 따라 증가하였으며, 0.5% 키토산 분해물질 첨가 침지액의 경우가 다른 침지액의 경우보다 증가율이 적음을 알 수 있었다. 특히 초기 오염 미생물의 lag phase가 다른 군에 비해 상당히 길어진 것을 관찰할 수 있었다. 이는 수용성 키토산 분해물질의 탁월한 향균효과를 잘 보여주고 있다. 초기 pH는 0.5% fumaric acid와 lactic acid의 경우 pH 4.68과 pH 5.12로 상당히 낮았으며, 수돗물과 멸균증류수, 0.5% 키토산 분해물질 첨가 침지액에서는 pH 7.2로 비슷하였고, 초기에 약간 감소하다가 서서히 증가하는 경향을 보였다. 탁도의 변화는 미생물상의 변화와 연관시켜 두부가 부패된 것으로 간주되는 총균수 107 CFU/ml이상에서 0.2를 초과해 탁도가 두부부패정도를 파악하는 한 척도가 될 수 있다. 상기 결과로부터 항균성을 가지는 수용성 키토산 분해물질을 첨가한 두부 침지액의 개발은 두부의 저장성 향상에 크게 기여할 것으로 사료된다.

수용성 키토산 분해물질을 응고제로 이용한 두부의 저장성 증대

두부의 저장성에 미치는 chitosan의 영향을 알아 보기위해 CaCl2와 일정

비율로 혼합한 혼합응고제를 사용하여 제조한 두부를 멸균증류수에 침지시켜 4℃에 저장하면서 pH와 탁도, 그리고 미생물상의 변화를 관찰하였다. 응고제로 2g을 첨가했을 때 저장 21일 경과시 107 CFU/ml까지 세균수가 증가하여 저장기간이 연장되었다. 침지액에 따른 pH의 변화는 응고제의 종류에 따른 차이는 거의 없었다. 탁도의 변화는 시간이 경과됨에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 두부가 부패된 것으로 간주되는 총균수 107 CFU/ml이상에서 0.2를 초과해 탁도가 두부부패정도를 파악하는 한 척도가 될 수 있음을 확인하였고, 응고제로 두부에 직접 첨가시 초기 균수의 감소효과를 얻을수 있었다.

두부콩들의 물성학적 기능성 비교 및 최적화에 관한 연구

임의로 선정되어진 국산두부콩과 수입두부콩들에 대한 최적화이론을 적용하였다. 국산콩은 선정된 물성반응에 대하여 선별적인 경쟁력을 가짐을 가격경쟁의 불리함과 함께 보여주었다. 그러나 국산콩의 흡습능력은 수율에 결과적으로 영향을 주며 이를 새로운 반응치로 최적화이론에 적용하였으며 그 결과 가격경쟁과 반응에 대한 취약점을 보완하여 최적화된 결과에 기여함을 보여주었다. 이와같은 국산두부콩과 수입두부콩의 최적화된 배합비율은 수율과 가격이라는 두 양립되는 목적함수로써 발산함을 보여 주었으며 이를 수렴시키기 위하여서는 가중치도입이 필요함을 나타내었다.

광분해성 포장재질의 선택 및 두부조직형성의 최적화

1. 광감제물질인 PD가 5%인 마스터-뱃치(MB)를 각각 2, 4, 10% 혹은 1000, 2000, 5000 ppm 포함된 수축포장재와 MB가 포함되지 않은 포장재간의 인장강도, 신장률, 헤이즈 등 주요 초기 물성엔 차이가 없었다.
2. 수축포장재의 분해속도는 MB의 농도가 증가 할수록 증가하였으며 옥외

테스트 결과 MB 농도에 따라 1.5 - 6개월 사이에 분해 되었다.

3. 광감제물질인 PD가 5%인 MB를 중심층에만 4, 10% 혹은 2000, 5000 ppm 포함한 이축연신 포장재와 중심층과 양표면 모두에 10% 혹은 5000 ppm 포함된 이축연신 포장재의 초기 물성은 인장강도는 큰 차이가 없으나 신장률 및 헤이즈에서 MB의 농도가 증가할수록 증가하였다.
4. 이축연신 포장재의 분해속도는 MB의 농도가 증가할수록 증가하였다.
5. 수축포장재와 이축연신 포장재의 분해속도는 이축연신 포장재의 경우 연신비율에 따른 영향으로 상대적으로 연신률이 작은 수축포장재 보다 분해되는 시간이 더 길었다.

목 차

제 2 부 : 최적공정 조건 확립에 관한 연구

제 3 부 : 저장에 따른 품질관리 및 예측식 확립

제 4 부 : 저장에 따른 생장 미생물 분리 및 억제

제 5 부 : 침지저장액 및 저장조건에 따른 두부 성분 분석

< 제 2 차 연도>

제 6 부 초음파의 지연시간을 이용한 두부 조직의 물성변화 예측

제 7 부 비지를 이용한 Retort Pouch Food의 제조

제 8 부 : 수용성 키토산분해물질을 침지액으로 이용한 두부의 저장성 증대

제 9 부 : 수용성 키토산분해물질을 응고제로 이용한 두부의 저장성 증대

제 10 부 : 두부콩들의 물성학적 기능성 비교 및 최적화에 관한 연구

제 11 부 : 광분해성 포장재질의 선택 및 두부조직의 최적화

Content

Part 2 Rheological optimization of the Tofu upon the processing conditions

Part 3 Prediction of athe rheological properties of Tofu during storage

Part 4 Analysis of microorganism upon the storage conditions

Part 5 Physical properties of Tofu stored in the different immerging solution

< Manuscript 2>

Part 6 Prediction of rheological properties of Soybean curd texture by using delay time of Ultrasonic wave

Part 7 Utilization of by-product(biji) for Retort Pouch Product

Part 8 The extension of tofu shelf-life with a water-soluble degraded chitosan as an immersion solution

Part 9 The extension of tofu shelf-life with a water-soluble degraded chitosan as an coagulants

Part 10 Studied upon the rheological properties and optimization of tofu bean products

Part 11 Production of a photodegradation of package materials and optimization of Tofu texture in package

제 1 차 년도

제 1 부　두부품질의 최적화 및 저장성에 관한 연구배경

제 1 장 대두단백질의 구조 및 성질

제 1 절 구 조

대두단백질의 산물은 복잡한 단백질구조를 가지고 있으며 이 구조는 각각의 대두단백질 산물의 특징적인 성질에 기여한다.(1) 콩은 중량의 약 40% 정도가 단백질로 이루어져 있으며 그 중 약 30%가 수용성인 globulin으로 되어 있다. 대두단백질은 침강상수(sedmentation coefficient)에 따라 2, 7, 11, 15S의 4분획으로 분리한다. 이중에서 7S와 11S가 가장 많은 부분을 차지하고 이들 분획이 대두단백질 식품의 기능적 특성에 가장 많은 기여를 한다.(2) 7S와 11S 모두 소량의 α-helix(-5%)를 갖고 있고 일차적으로 비평행 β-구조와 무질서한 지역에서 만들어져 있다.(3) 7S globulin은 180,000-210,000까지의 분자량을 갖고 서로 다른 성질을 갖는 9개의 subunit로 구성되어 있다.(4) 11S globulin(glycinin)은 12개의 subunit로 구성되어 있는데 6개의 알카리와 6개의 산으로 되어 있으며 분자량이 309,000-363,000까지이다. 7S globulin은 4개의 sulphur atom을 갖고 있는 반면 11S globulin은 48개의 sulphur atom을 함유하고 있다.

제 2 절 성 질

대두단백질의 약 90%가 물로 추출되며 이중 약 90%가 pH4-5의 등전점에서 침전한다.(5) 대두단백질의 주성분으로는 전체 단백질의 약 80%내지 90%를 점유하고 있는 글로불린(globulin)이다. 이 글로불린은 물에 잘 녹지 않으나 중성염 용액(neutral salt solution)에서는 잘 녹는다. 그러나 대두를 마쇄할때 대두에 함유된 각종 염류와 함께 녹기 때문에 이 글로불린은 결국

물에 녹아 들어간다. 이 글로불린에는 16종의 아마노산들이 함유되어 있으며 특히 각종 필수 아미노산이 골고루 함유되어 있어서 식물성 단백질로서는 그 영양가가 높다. 대두의 단백질들은 대부분 소화되기 어려울 뿐만 아니라 이 대두에 함유된 일부 알부민은 단백질 분해효소(proteolytic enzyme)인 트립신(trypsin)의 작용을 억제하는 트립신 억제물질(trypsin inhibitor)로서 작용하며 그외에도 적혈구의 응고를 촉진하는 헤마글루티닌(hemaglutinin)등이 존재하여 대두단백질의 소화, 흡수를 더욱 어렵게 하여주고 있다. 그러나 이와 같은 대두단백질의 소화, 흡수를 억제하여 주는 물질들은 대두의 가공처리 특히 가열을 포함하는 가공처리시 다른 단백질 성분과 함께 변성(denaturation)되므로 과도하지 않은 가열처리를 포함하는 가공처리는 대두단백질의 영양가를 높여주는 결과가 된다.(6)

제 3 절 대두단백질의 Gelation

식품 gel은 가역적인 변형 (reversible deformation)을 수행할 수 있고 거의 모든 유동성이 결핍될수 있는 능력에 의해 특징지워진다. 식품 gel의 물리적, 역학적 성질은 단백질 분자에 의해 형성된 조직형성 (network) 내에 갇힌 물질들에 의해 결정된다. 대부분의 경우 열처리가 젤화 (gelation)에 필수적이다. 이후의 냉각이 필수적이고 약한 산화도 도움이 된다. 또한 염의 첨가 특히 칼슘이온의 첨가는 gelation의 속도 또는 젤강도 (gel strength)를 증가시킨다. 그러나 어떤 단백질은 가열하지 않아도 식품 gel이 형성된다. 즉 약한 효소적 가수분해에 의해 식품 gel이 형성된다. 칼슘에 의한 대두단백질의 응고 현상은 오늘날 식품가공에서 다양하게 이용되고 있는데 그 근본원리는 어떤 수단으로든 단백질의 반응기를 활성화하고 또 어떤 경우에는 방향성을 부여하여 그것을 Ca와 천천히 반응시키는 조작을 이용하고 있다. 칼

슘응고와 더불어 D-glucono-δ-lacton (GDL)을 이용하여 산 응고시키는 방법이 널리 이용되고 있다. 등전점에서의 산 응고는 전하의 완만한 중화를 위하여 친수성을 잃기 때문에 이 방법에서는 가열중 pH를 저하시켜 5.3-5.7 전후에서 멈추게 한다. 일반적으로 산 응고에 의한 젤은 칼슘응고에 비하여 결합력이 약하기 때문에 연두부 제조에 이용된다.(7)

제 2 장 두부의 조직 형성에 미치는 공정 조건의 영향

제 1 절 대두단백질의 조성

Saio 등(8)과 이 등(1)은 11S분획으로 만들어진 젤이 7S 분획으로 만들어진 젤보다 더 견고하고 탄력성 등이 유의적의로 높게 나타났으며 저농도의 칼슘용액에서 11S 분획이 7S 분획보다 더 빨리 응고물을 형성하고 응고물 양도 더 많다고 하였다. 또 칼슘염으로 응고시켰을때 11S 분획 젤이 7S 분획 젤보다 입자가 더 크고 당도와 저작성이 더 높다고 보고 하였다. Kamiya등(9)은 내부 결합력을 의미한 springiness, cohesiveness는 11S 분획이 많은 gel이 더 높게 나타났다고 하였고 두부의 좋은 질감은 7S 와 11S의 적절한 배합에 의해 나타난다고 보고하였다.

제 2 절 원료대두의 종류

Smith 등(10)과 장 등(11)은 콩품종에 따라 두부를 제조하여 여러 성분과 수율 수분함량, 경도 등을 조사 비교한 결과 콩품종이 수분함량, 수율, 경도 등에 영향을 미친다고 보고하였다.

18종의 국산콩으로 가공적성을 조사한 이 등(12)은 콩의 가용성 단백질 함량이 높을수록 두부의 수득률이 증가 하였고 성분차이에 의한 것 이라기 보다는 오히려 두부의 최종 수분 함량과 밀접한 관계가 있다고 보고 하였다.

제 3 절 대두의 수침시간

대두의 수침시간에 따른 두부 수율증가, 미세구조 변화, 대두단백질 분획의 이행을 조사한 박 등(13)은 대두의 수침시간 연장에 따라 두부의 응고율, 수율 고형분 추출율 등이 증가하였고 또한 수침시간이 증가함에따라 11S 성분이 두부로 많이 이행한다고 보고 하였다.

제 4 절 지방 함량

탈지 대두박을 적합한 혼합비율로 섞어 두부를 제조후 두부에 미치는 지방의 영향을 조사한 윤 등(14)은 지방의 양이 적을수록 상대적으로 단백질량이 증가하고 두유내의 단백질량도 커져 단백질이 응고하는데 필요한 칼슘염의 양도 많아진다고 하였으며 관능검사시 탈지 대두박을 많이 함유한 두부일수록 견고성은 크고 탄성은 작게 나타났다.

제 5 절 Phytic acid 함량

Saio등(8)은 phytic acid를 많이 함유하는 대두는 두부제조시 물을 많이 함유하는 gel을 형성하므로 대두의 phytic acid 함량이 증가할수록 강도는 감소한다고 보고하였다.

제 6 절 대두의 가열온도 및 시간

Hasizume 등(15)은 두유를 100℃ 에서 오래 가열하게 되면 두부가 부드러워 지는데 이는 가열동안 SH 기가 산화하기 때문이라고 하였고 가열전 질소가스를 주입하면 SH 기의 산화를 막음으로서 강도를 증가 시킬 수 있다고 하였다. Saio등(8)은 두유의 가열온도에 따른 응고력, 부피, 견고성 등을 측정한 결과 두유의 가열온도가 증가할수록 견고성, 수율 등이 증가한다고 하였고 두부의 조직 형성에 영향을 주는 SH 기는 가열 후 증가하여 최대에 도달 후 감소하므로 최적의 가열 온도는 SH 기가 최대 범위 일때가 적당한 가열온도라고 하였고 과도한 가열은 오히려 SH 기를 산화시킨다고 하였다.

2

제 7 절 응고제의 종류 및 양

두부제조시 응고제의 종류에따라 단백질의 응고 상태 및 성상, 형성된 두부의 질감과 맛에 상당한 차이가 있다. 각종 응고제에 따른 두부의 texture 특성을 검토한 김 등(16)은 여러가지 응고제를 사용하여 제조된 두부의 강도를 측정한 결과 $CaSO_4$ 두부가 가장 단단하였으며 그 다음 으로는 GDL, $MgCl_2$, $CaCl_2$ 두부 순으로 견고도가 감소한다고 보고하였다. Chung 등(17)도 여러 종류의 칼슘염 응고제를 사용하여 두부를 제조 후 질감을 측정한 결과 GDL로 제조한 두부가 제일 단단하였으며 다음이 Calcium lactate, $CaSO_4$ 순으로 나타난다고 보고 하였으며 glucono-δ-lactone으로 제조한 두부는 단단하고 rubber texture를 갖으며 acetic acid로 제조한 두부는 부드럽고 쉽게 부서지며 탄성성분이 부족하다고 하였다. 그러나 Saio 등(8)은 GDL로 응고시킨 두부가 더 단단하나 내부강도가 낮고 깨지기 쉽고 Ca로 응

고시킨 두부보다 응집력이 작다고 하였다. 응고제의 양은 일반적으로 원료 대두에 대해 2-4%를 첨가한다. 그러나 변 등(18)은 다량의 응고제를 첨가하면 칼슘에 의해 응고되는 단백질의 양은 크게 변하지 않으면서 강도가 증가하는 것으로 나타났다고 하였다. 또한 견고성의 증가는 두부 조직의 단백질-단백질, 단백질-용매간의 결합에 의한 단백질의 3차원 망이 그 안에 물을 가두어 탄력성을 띄게 되는데 응고제와 단백질 간의 급속한 결합으로 단백질이 일정한 모양으로 정렬될 시간이 없으므로 단단해지며 물이 빠져나오는 syneresis 효과 때문이라고 하였다. 김(19)은 응고제를 0.2%에서 0.8%까지 사용하면 두부의 경도는 계속 증가하며 1.0% 부터 1.2%사이 에서는 점점 줄어드는 경향을 나타내어 너무 많은 응고제의 사용은 두부 조직의 강도를 감소 시킬 수 있다고 하였다. Saio등(8)은 칼슘염의 최적농도는 0.02N 이지만 두부의 강도는 0.04-0.05N까지 증가한 후 감소한다고 하였다.

제 8 절 응고온도 및 시간

고 등(20)은 분리콩단백(ISP) 용액의 경우 가열하지 않고 응고제를 첨가시 응고가 되지 않았으나 열을 가한 후 첨가하면 응고현상이 일어남을 관찰하였다. 즉 ISP용액을 2분간 끓인 다음 2-95℃ 범위로 냉각시켜 응고제를 첨가한 결과 첨가온도가 낮을수록 응고제의 소요량이 더 많이 필요하였다. 또한 온도가 높아질수록 덩어리가 커지고 뭉게구름 같은 모양을 보였으며 온도가 낮아질수록 침전에 가까운 상태였다. 가열처리 과정은 두부 단백질의 3차원 망에 물을 가두어 탄력성을 띠는 것으로 너무 빠른 응고는 단백질이 일정한 모양으로 정렬될 시간이 없이 단단해 지므로 높은 온도에서 급속한 응고로 형성시킨 두부는 부서짐성이 낮은 온도에서의 것 보다 큰 것으로 나타났다. 김등(19)은 응고시간에 따른 두부의 경도를 측정한 결과 일반적으로 응고시

간이 길어짐에 따라 두부의 경도가 증가함을 보였다.

제 9 절 성형압력

두부제조시 성형압력이 미치는 영향을 조사한 이 등(21)은 성형압력에 따른 hardness 값은 성형압력이 높을수록 응고제 종류에 관계없이 모두 높아지는 경향을 나타냄을 보고하였는데, 이는 성형시 가한 압력이 증가함에 따라 두부의 수분 함량이 감소하여 plunger가 두부 내에 들어갈때 받는 저항이 차차 커지기 때문이라고 하였다. Gandhi 등(22)은 두부 제조 공정중 성형 압력이 두부의 수분함량, 수율, 질감에 영향을 주기 때문에 압력을 0.186Pa에서 0.774Pa로 높이면 수분함량은 82%에서 60%로 감소하고 수율도 2.0Kg에서 1.2Kg으로 감소하며 hardness 또한 성형압력이 증가할수록 증가한다고 하였다.

제 3 장 두부 조직의 물성학적 접근

식품은 시간이 경과하면서 제조 직후의 품질이 변하고 품질이 어느 한계를 넘어서면 상품적 가치를 잃어버린다. 일반적으로 식품의 품질은 정확히 정량화 하거나 간단히 측정할 수 있는 값이 아니며 관능적으로 평가하기 때문에 단순히 최초품질과 최종품질의 차로써 품질 변화량을 나타내면 편리할 것이다. 식품을 형성하고 있는 조직의 물성학적 측정방법에는 여러 가지가 있으며, 응력완화 현상에 의해 점탄성 물질의 성질을 추측할 수 있다. 모든 식품은 점탄성 성질을 나타낸다. 물질의 물성(rheology)를 나타내는 2가지 성질은 점성(viscosity) 과 탄성(elasticity)이다. 이 두가지 성질을 모두 가지고 있는 물질을 점탄성(viscoelasticity)물질 이라고 한다. 점탄성이란 순간적으로 변화하는 힘에 대해서는 탄성적인 성질을 가지며, 천천히 변화하거나 시간의 변화에 대해 변화하지 않는 일정한 힘에 대해서는 점성적인 성질을 갖는 특성을 말한다(23).

이런 점탄성을 갖는 물질의 성질을 측정할 수 있는 방법에는 응력완화 현상(stress- relaxation)의 방법이 있으며 gel이나 polymer의 물성학적 성질을 추정하는데 사용되어 왔다. 점탄성 물질의 응력완화 특성은 일정한 strain하에서 힘이 가하여 질때 물질의 구조가 흡수하게 되는 energy와 직접적으로 관견되어 있으며 응력완화 곡선의 수량화 및 분석은 식품의 구조적 특징을 제공 할 뿐만아니라 외부힘의 존재하에서 물질의 반응형태를 예측할 수 있게 한다. Stress relaxation test에서 얻은 점탄성 성질의 분석방법으로는 각기 다른 물체의 작용을 가시화 하기위해 model에 의한 분석 방법을 주로 사용한다. 이 기계적 모델은 물체의 viscoelastic 성질과 비슷하게 eslastic 요소와 viscose 요소로 조합된 것으로서 제한된 조건하에서 식품의 성질에 근접하려고 제시되고 식품의 rheology 성질을 나타내고있다.(24- 26)

네 종류의 두부를 압축실험과 응력완화실험을 통해 물성을 비교한 Lee 등(27)은 힘과 변형에 대한 선형성이 나타나는 범위를 확인하였으며, 비선형 회귀 분석에 의해 응력과 실제 변형간의 관계를 수식화하였다. 그러나 변형율이 높았을 경우에는 수학적인 의의는 있었으나, 물리적인 의의가 없었기에 변형율 20%까지를 선형적 범위에 속한다고 하였다.

양갱의 물성을 응력완화를 이용하여 측정한 변 등(28)은 변형 정도와 변형속도에 따른 구조적 특성에 관하여 측정하였다. 변형 약 22% 이하에서 변형과 응력과의 비례관계가 성립됨을 알 수 있었으며 압축속도가 증가함에 따라 탄성적 성질이 강해짐을 관찰하였다.

과일과 채소의 조직을 응력완화실험을 통하여 비교분석한 유 등(29)은 감자와 고구마는 비교적 단단하고 치밀한 조직을 이루고 있기에 완만한 응력완화가 이루어졌으며, 배는 석세포 등에 의해 사과나 감보다 완화가 더욱 완만하게 나타났다고 했고, 오이와 양파는 응력완화 초기에 조직내의 수분과 공기가 빠져나가서 급속한 응력의 완화가 발생했다고 하였다. 염장, 당장 또는 가열처리된 경우에는 세포액의 유실, 공기수축, 펙틴의 열분해 등에 의한 구조적 변화로 탄성을 거의 잃어버려서 응력완화시간이 가공전보다 매우 짧아졌다고 하였다.

응력완화시험에 의한 도토리 전분 젤의 물성론적 모형분석을 축차잔차법에 의하여 행한 김과 이(30)는 정제전분젤의 초기응력이, 평형응력은 조전분젤이 상대적으로 큰 값으로 나타났다고 하였으며, 조전분젤에 비해 타성분들이 제거된 정제전분젤이 더 단순한 모형으로 분석되었다고 보고하였다. 응력완화곡선의 물성론적 모형분석은 축차잔차법을 사용하였으며 60% 변형의 경우 조전분 젤은 7-element, 정제전분 젤은 5-element generalized Maxwell model로 분석되었고 45%변형의 경우에는 조전분 젤은 5-element, 정제전분 젤은 3-element model로 표현하였다. 또한 식품의 물성론적 연구에 있어서

특히 문제가 되는 것은 여러 가지 측정조건 및 시료의 조건에 따라 그 결과가 매우 현저한 차이를 나타내기 때문에 측정치에 대한 객관성이 부여되기 위해서는 측정 조건의 확립이 필요하며, 이러한 모델이 적용되는 조건은 선형적인 측정 조건하에서 이루어지므로 측정 시료에서 선형성이 나타나는 범위 내에서 측정해야만 한다고 하였다. 김과 이(29)는 농도를 달리하여 제조한 묵의 응력완화 실험에서 연속잔차법(successive residual methosd)을 사용하여 응력완화 곡선을 분석한 결과 도토리묵은 spring 하나에 Maxwell 모형이 세게인 7-element generalized Maxwell model을 적용하였으며 또한 도토리묵가루의 농도가 커질수록 도토리묵의 평형탄성율과 탄성율이 증가하였다고 하였다. 손과 윤(27)은 동부전분과 녹두전분 gel의 응력완화 곡선을 3개의 Maxwell 모형을 병렬로 연결한 6요소 모형으로 설명하였으며 녹두전분 gel이 동부전분 gel보다 탄성체의 성질이 더 강하다고 보고하였다. 한과 황등(28)은 분리대두 단백질에 단백질 가수분해효소 처리된 두유로 두부를 만든 후 응력완환 현상을 spring 한개와 Maxwell 모델 세개를 가진 7요소 모형으로 분석하여 변형두유의 혼합비율이 증가할수록 평형탄성율과 각 Maxwell 모형에서의 탄성율이 감소하였고 점도계수도 감소하는 경향을 보였다고 보고하였다.

응력완화에 의한 응력의 변화를 수학적으로 분석한 Masi(32)는 선형적 점탄성 거동이 일어나는 범위에서 가능하다. 즉 변형의 정도나 속도와 무관하게 독립적으로 나타나는 범위에서 측정해야한다고 하였다. 그리고 압축시에 응력이 완화되는 완화효과 현상을 방지하기 위해 압축시에는 cross-head의 속도를 매우 빨리 이동시켜야 하며, 변형은 매우 작게 해야만 한다고 하였다.

두부의 강도면에서 볼 때 Saio(8)는 phytic acid를 많이 함유하는 대두는 두부 제조시 물을 많이 함유하는 gel을 형성하므로 대두의 phytic acid 함량이 증가할수록 강도는 감소한다고 하였다. 그리고 두유를 100℃에서 오래

가열하게 되면 두부가 부드러워 지는데 이는 가열동안 SH기가 산화하기 때문이라고 한 Hasizume 등(35)은 가열전 질소가스를 주입하면 SH기의 산화를 막음으로서 강도를 증가시킬 수 있다고 하였다. Saio(8)는 두유의 가열온도에 따른 응고력, 부피, 견고성 등을 측정한 결과 두유의 가열온도가 증가할수록 견고성, 수율 등이 증가한다고 하였다. 또한 변 등(36)은 다량의 응고제를 첨가하면 칼슘에 의해 응고되는 단백질의 양은 크게 변하지 않으면서 강도가 증가하는 것으로 나타났다고 하였다. 또한 견고성의 증가는 두부 조직의 단백질-단백질, 단백질-용매간의 결합에 의한 단백질의 3차원 망이 그 안에 물을 가두어 탄력성을 띄게 되는데 응고제와 단백질간의 급속한 결합으로 단백질이 일정한 모양으로 정렬될 시간이 없으므로 단단해지며 물이 빠져나오는 syneresis 효과 때문이라고 하였다.

선형 점탄성 범위에서의 이론으로 비선형적 점탄성을 설명한다는 것은 매우 어려운 일이며, 선형적 점탄성 범위에서 측정한 결과는 물질의 내부구조 등과 같은 물성을 나타내는 하나의 지표로서 사용이 가능하다고 Sato와 Nakayama(37)는 보고하였다. Calzada와 Peleg(38)은 응력과 변형의 상관관계는 시료의 특징적인 물리적 구조와 밀접한 관계가 있으며, 실제 응력-변형 곡선은 겉보기 응력-변형 곡선보다 물질의 기계적 성질의 특징적인 모습을 나타내어 준다고 하였다. 실제 변형과 응력간의 관계를 측정하여 여러 변형하에서 측정해야만 물질의 특성에 대한 정보를 수집할 수 있다고 한 Peleg(39)는 응력완화현상의 결과는 식품의 기계적인 특성에 대한 정보를 제공하여 준다고 하였다.

예측의 한 형태인 모형에 대한 연구에서 Peleg(40)는 물성학적 모형은 힘-변형의 관계에 대한 대한 식품의 반응을 추정하는데 매우 유용한 도구로서 사용되며, 이러한 구조적 특성을 나타내는 데는 많은 물성적인 요소가 필요하나, 제한된 물성 요소를 사용하여 실험 결과치와 유사하게 나타낼 수 있다

고 하였으며, 보다 정확한 결과치가 필요할 때에는 물성적 요소를 가하거나 결합시킴으로서 유도할 수 있다고 하였다. Peleg와 Normand(41)은 식품의 물성을 물성론적 모형에 적용시킬 때에는 2가지 주의점이 있다고 하였다. 첫째, 변형이 크면 비선형적 점탄성 거동을 나타내며, 둘째, 대부분의 식품이 본질적으로 불안정하며 미생물적 반응에 의해 일정한 결과를 얻기 어렵다고 하였다.

두부의 품질에 미치는 지방의 영향에서 Tsai 등(42)은 탈지 대두박과 대두로 각각 두부를 제조하여 비교해본 결과 탈지 대두박으로 만든 두부가 대두로 만든 두부보다 더 껄끄롭고, 탄성이 작았다고 하였으며, Hashizume 등(43)은 탈지 대두박으로 만든 두부가 대두로 만든 두부보다 견고성이 큼을 발견하고 지방이 두부의 견고성을 감소시킨다고 하였다. 반면에 Yamano 등(44)은 두부 제조시 palm oil을 첨가하여 본 결과 두부의 견고성이 커지고 탄성이 감소하였다고 한다. 윤과 손(45)은 탈지 대두박을 적합한 혼합비율로 섞어 두부를 제조후 두부에 미치는 지방의 영향을 조사한 결과 지방의 양이 적을수록 두부의 물을 포함하는 막의 두께가 두꺼워지고 견고성이 커지게 된다고 하였는데, 이것은 망상 구조 내의 단백질 입자가 클수록 더 단단한 질감을 갖게 된다는 Saio(46)의 결과와 일치한다고 하였다.

제 4 장 이동인자를 이용한 두부의 저장성 예측

식품의 품질은 변화되기 쉬워 영양성분의 손실, 색깔, 냄새, 맛의 변화를 초래하여 미생물에 의해 부패되기도 한다. 이와 같은 식품의 품질 변화속도는 상대습도, 온도, 기체조성 등 외부환경에 의하여 영향을 받는다. 환경인자 중 가장 중요한 요인은 온도로서 식품의 온도는 유통 및 저장온도에 의하여 좌우된다. 즉, 식품의 저장성은 식품의 생산단계에서부터 유통, 저장 소비단계에 이르기까지의 시간-온도 누적효과(time-temperature history)에 크게 좌우된다(47).

따라서 제어하기 곤란한 온도의 영향 때문에 일어나는 식품의 품질변화를 정확히 분석하여 정확한 품질 수명을 예측한다는 것은 매우 중요하다. 일반적으로 품질수명은 가장 보편적으로 노출되는 평균온도를 기준으로 하거나 가장 나쁜 온도조건에 노출되었을 경우를 가정한다. 그러나, 제품에 표시된 품질수명은 각 제품에 따라 시간-온도 누적효과가 다르기 때문에 실제 품질을 보장하는 것은 아니다. 즉, 전자의 경우는 평균온도보다 높은 온도에 노출된 경우 제품에 표기된 품질수명 이전에 품질이 변하는 결과를 초래하며, 후자의 경우는 대부분의 식품은 높은 온도에 노출되지 않으므로 안전한 식품을 폐기하는 결과를 가져온다(48).

전술한 것처럼 식품의 품질 변화는 온도의 함수인 동시에 시간의 함수이므로 일정한 온도조건에서 시간의 함수로 품질변화를 측정한다. 이론적으로 어떤 온도에서든지 시간에 따른 품질 변화는 직접 실험적으로 측정하는 것이 가능하다. 그러나 저온일수록 품질변화속도가 느려 저온에서는 의미있는 품질변화 data를 얻는데 경우에 따라서는 수개월 내지 수십 개월이 소요되므로 실험적으로 직접 측정하기는 곤란하다. 이와 같이 반응속도에 미치는 온도의 영향이 크므로 전온도 구간에 걸쳐 반응 속도를 직접적으로 측정한다는

것은 실제 불가능하다. 이와 같은 제한은 이동인자(shift factor)를 이용하므로 해결할 수 있을 것으로 기대된다(49). Herum 등(50)은 생물체의 기계적 특성은 온도와 수분함량이 다르기 때문에 시간에 대한 응력(stress)과 변형(strain)의 한가지 기계적 모형으로 설명하기 어렵다. 그래서 기계적 반응에 대한 단순한 식에서 두 가지 변수 즉, 온도와 수분을 포함한 이동인자를 갖고 설명한다고 하였다.

고분자 조직에서의 점탄성은 가열온도나 저장온도에 의해 크게 변하는데 온도 의존성의 크기는 온도만의 함수인 이동인자로서 결정되며 온도 의존성은 Arrhenius식이나 WLF식에 의해 다음과 같이 표현된다(51).

$$Log\ a_T = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)$$

aT는 이동인자(shift factor), ΔH는 활성화 에너지이고, R은 기체상수(1.987 cal/mol•K)이며, T는 측정된 절대온도이고, Tr은 기준되는 절대온도(K)이다.

임의로 결정한 기준온도에서의 응력완화곡선을 기준으로 취한 후, 다른 저장온도에서 측정한 응력완화곡선을 종축에 따라서 보종량만을 변경한 뒤 대수 시간축에 있는 길이만큼(이동인자) 이동시 기준곡선에 중복되며 하나의 큰 곡선인 master curve가 생겨난다. 이동인자는 원래 고분자 물질의 물성 특성에 의해 도입된 것으로 시간-온도 대응의 원리(time-temperature history principle)에 근거를 두고 있다(49). 이 원리에 의하면 T2에서 측정한 값을 T1에서 측정한 값으로 변환시킬 수 있으며, 이 값은 실제 T1에서 측정한 값과 동일한 값을 가진다.

온도 T1에서 품질변화속도가 느려 실험적으로 측정하기 곤란한 경우 실험적으로 변화량의 측정이 가능한 T1보다 높은 온도인 T2에서 품질변화실험을

행한다. 이때 온도를 변화시킨 효과는 시간을 변경시킨 것과 같은 효과를 가져오는 것으로 온도 T1에서 t시간 동안에 일어난 품질변화는 온도 T2에서 t/aT동안에 일어난 품질변화와 같은 값을 가진다는 뜻으로 여기서 aT를 이동인자라 한다. 이와 같은 이동인자를 이용하면 다른 온도 조건하에서의 품질변화를 어떤 표준온도에서 저장기간의 변화를 대비할 수 있으며 시간-온도의 영향을 나타내는 중첩곡선(master curve)을 그릴 수 있다.

중첩곡선은 품질 지표에 관계없이 대상 식품의 Tr과 Ea를 알고 있으면 품질변화량의 예측이 가능하며 일정한 온도에서 시간의 함수로 품질변화를 측정하는 대신에 일정한 시간에 대한 온도의 함수로 품질변화의 예측이 가능하다(52). Hong 등(53)은 전분 젤에 대한 물리적 특성을 역학적 모형과 점탄성 계수로서 설명하였으며 점탄성 거동의 온도 의존성을 온도-시간의 누적효과로서 해석하였으며, Katsuta와 Kinsella(54)는 whey 단백질 젤의 온도 의존성을 중첩곡선을 이용하여 설명하였으며 단백질의 농도와 관계가 있음을 제시하였다. 또한, Iso 등(55)은 열처리한 surimi의 물성학적 특성을 온도의 존성에 의해 측정하였고, rubber elasticity이론에 의해 분석하였는데, 그 결과 elastic modulus는 측정온도가 증가할수록 감소함을 나타내었다. Herum 등(50)은 온도와 수분함량에 따라 이동인자를 사용하여 soybean의 점탄성 거동(viscoelastic behavior)를 연구하였는데, 하나의 중첩곡선은 전체 soybean의 relaxation modulus를 나타내기 위해 사용할 수 있다는 것을 발견하고, soybean은 thermo-rheologically와 hydro- rheologically simple biological material을 의미한다고 하였다.

제 5 장 두부 저장성에 미치는 환경적 영향

제 1 절 저장온도

일반적으로 시중에서 판매하는 두부는 상온에서 보관하고 있는데 상온에서 보관할 때는 보통 저장기간이 하루정도이다. Champagene 등(56)은 4℃와 25℃에서 두부를 저장하면서 미생물의 성장을 비교하였다. 25℃에서는 미생물의 성장이 하루만에 109 CFU/g에 도달하여 부패하였고, 반면에 4℃에서는 미생물 성장이 느려 15일 동안에 108 CFU/g가 되어 저장 온도가 낮을수록 두부의 저장성이 증대된다고 하였다. Grover 등(57)은 두부를 5℃에서 5% 소금 용액에 저장하였을 때 6일 정도 저장이 가능하나 30℃ 5% 소금 용액에서는 1일 밖에 저장하지 못하여 저장 온도를 낮출수록 보존성이 증대한다고 하였다. 이(58)는 5℃, 20℃, 37℃에서 두부를 저장하면서 저장성을 연구하였는데 5℃에서 저장한 두부가 37℃와 20℃에 비하여 저장성이 연장되었다고 하였다.

제 2 절 침지액의 pH

일반적으로 식품이 부패하게되면 부패로 인해 산이 생성되어 신맛이 나고 pH가 떨어지게 된다. Champagene 등(56)은 두부를 저장하면서 pH 변화를 보았는데 저장 초기에는 pH가 떨어지다가 어느 정도 시간이 경과한 후에는 pH가 올라간다고 하였다. 25℃에서 저장시 5℃에서 저장하였을 때보다 pH 변화가 심하였다고 보고하였다. 그리고 저온살균한 두부와 살균하지 않은 두부를 25℃에서 저장하면서 pH 변화를 비교하였는데 저온살균한 두부의

pH 변화폭이 적었다고 하였다. 송과 장(59)은 두부 침지액의 pH가 5.5 7.0에서 부패하기 쉬우며 산성인 침지액에서 보존성이 연장되며 pH 4.0에서는 약 80시간, pH 3.0에서는 일주일간 저장 가능하다고 하였다. 김과 이(60)는 초산으로 응고시킨 두부를 저장시키면서 pH 변화를 살펴보았는데 pH 변화가 초기에는 낮아지다가 완만하게 증가하였다고 보고하였다.

식품의 부패시 생성되는 유기산에 의하여 pH가 저하하나 두부 침지액의 pH가 초기에는 감소하다 저장기간에 따라 증가하는 것은 부패로 생성되는 저분자량의 peptide와 amino acid, amine 등 양성 전해질에 의한 완충작용 때문이라고 이 등(61)은 보고하였다. 오(62)는 모든 저장조건에서 저장기간이 경과하면서 두부의 pH가 감소하였는데 초산 용액 침지 두부의 경우 초산의 침투 및 산패성 미생물의 번식 때문에 pH가 가장 낮았다고 하였으며, 침지액의 pH는 증류수의 경우에 초기에는 저하하다가 2일 이후에는 증가하였다고 하였다. 송(63)은 모든 저장 조건에서 저장기간이 지남에 따라 무침지 두부, 멸균 증류수 침지 두부의 경우 lactic acid bacteria의 증식 때문에 pH가 감소하였고, 초산 용액 침지 두부의 경우는 초산의 침투 때문에 pH가 감소하였다고 하였다.

제 3 절 침지액의 탁도

두부를 저장하면서 침지액의 탁도는 두부가 부패함에 따라 증가한다. 이 등(61)은 저장기간이 경과함에 따라 탁도가 증가하였는데 침지액의 종류로는 증류수보다 소금용액이나 K-sorbate 용액으로 침지할 경우 탁도가 급격히 증가하였다고 보고하였다. 그리고 세균수가 107 cells/ml 이상으로 증가할 때 흡광도는 0.2% 이상으로 증가하였고 세균수의 증가에 따라 흡광도도 점점 증가하여 두부 저장시 침지액의 흡광도를 조사하면 간접적으로 두부의 부

패정도를 알 수 있다고 하였다.

또한 이 등(61)은 $CaCl_2$로 제조한 두부가 저장 초기에는 탁도가 낮으나 2일 이후에는 급격히 증가하였고 23℃보다 30℃에서 저장할 때 그 증가는 심하여서 온도가 높을수록 두부가 부패하여 침지액의 탁도가 증가함을 알 수 있다고 하였다. 오(62)는 저장기간이 경과함에 따라 탁도가 증가하였는데 증가 정도는 증류수가 가장 심하였고 세균수의 증가와 일치하였다고 하였다.

제 4 절 저장중 총균수 변화

식품은 미생물의 원인으로 부패하게 된다. 정과 장(64)은 살균수를 써서 만든 두부중의 총균수와 Coliforms의 오염내원을 조사하였는데 콩에서 오염되어 오는 균이 10^4/ml의 균수이었고, 두부가 완성된 후 두부자체와 두부를 담근 물에서 오염되어 오는 균이 10^5/ml라고 보고하였다. 그러나 콩에서 오염되어 오는 균이 제조의 열처리 과정에서 대부분 살균되어 두부가 완성된 다음 물에 침지시 발견되는 균은 2차적인 오염으로 인한 균이라고 하였다. 김과 이(60)는 초산으로 응고시킨 두부가 세균의 번식이 현저히 억제되었고, 효모는 제조 직후 세균수와 비슷하나 저장중의 증가는 미미하다고 보고하였다.

전(65)은 두부를 저장중 균수는 지수적으로 증가하였고 두부의 부패는 부패 초기에 호기성 세균이 우세하나 1일 이후에는 혐기성 세균이 급격히 증가하여 부패에 관여한다고 하였다. 오(62)는 저장 0일에는 저장 조건에 따른 세균수의 차이가 거의 없었으나 저장 1일 이후에는 무침지 및 증류수 침지 저장의 경우 세균수의 증가가 현저히 증가하였고, 초산 용액 침지 저장의 경우 세균수가 증가하나 증가의 정도가 약하다고 하였다. 또한 송(63)은 0.05% 및 0.1% 초산 용액 침지 두부에서는 저장기간 10일 까지 총세균수의

변화는 거의 없었고 미생물의 생육이 억제되었으며 무침지 두부와 멸균 증류수 침지 두부에서는 급격한 세균수의 증가가 있었다고 하였다. 이(42)는 5℃에서 저장한 두부의 미생물수의 변화가 완만하게 증가해서 37℃와 20℃에 비하여 저온인 5℃로 두부를 저장한 것이 미생물 생육을 억제시켰다고 하였다.

제 5 절 침지액의 종류

일반적으로 두부를 저장하면서 침지액으로는 증류수나 소금물을 이용하고 있다. 송과 장(59)은 2% 이상의 소금 침지액에서 부패균의 발육이 저하되며 5% 이상에서는 내염성균이 발육되어 약간의 증가를 가져오며 3 4% 소금 침지액에서는 40 50시간 보존성이 연장된다고 하였다. Pontecorvo와 Bourne(66)는 침지액을 소금용액과 lemon juice, 두 혼합액으로 사용하였는데 4% 소금용액과 10% lemon juice의 혼합용액에 침지시 미생물 발육이 상당히 억제되었다고 보고하였다. 오(62)는 침지액을 무침지, 증류수, 0.05% 초산용액, 0.1% 초산용액으로 하여 두부를 저장하였는데 0.1% 초산용액에 두부를 침지할 때 미생물 증식억제에 효과가 높았다고 하였다. Grover 등(57)은 5% 소금 용액 침지시, 2% 초산 용액 침지시 증류수 침지에 비해 미생물 생육이 현저히 억제되었다고 하였다. 이(58)는 5% 소금용액에 두부를 침지시 침지액의 pH가 1%, 3% 소금용액의 pH보다 pH 저하 속도가 지연되었는데 이는 1%, 3% 소금용액이 미생물의 생육을 촉진시켜 주는데 반하여 5% 소금용액은 pH를 저하시키는데 기여하는 미생물의 생육을 저해한다고 하였다.

제 6 장 참고문헌

1. 이경원, 박은순, 윤선 : 대두단백질 11S 와 7S 분획의 젤 형성 특성 및 이를 이용한 커드와 치즈의 텍스쳐에 미치는 영향, 한국식품과학회지, 21(3), 338(1989)

2. 이부용, 김동만, 김길환 : 한국산 콩품종의 두부가공 적성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 22(3), 363(1990)

3. Fukusima, D. : Internal structure of 7S and 11S globulin molecules in soy proteins, Cereal Chem., 45, 203(1968)

4. Badley, R. A., Atkinson, D., Hauser, H., Oldani, D., Green, J. P. and Stybbs, J. M. : The structure, physical and chemical properties of the soy protein glycinin, Biochem. Biophys. Acta., 412, 214(1975)

5. 김승호 : 콩 단백질-그 화학과 기능성, 한국의 콩연구, 3(1), 35

6. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 673(1990)

7. 황경수 : 대두단백질의 변성과 식품가공에의 이용, 한국의 콩연구, 33(1), 38

8. Saio, K. : Tofu-relationship between texture and fine structure, Cereal Food World, 24(8), 342(1979)

9. Kamiya, M., Saio, K., Watanabe, T. : Food processing characteristics of soybean 11S and 7S proteins, Agri. Biol. Chem., 33(9), 1301(1969)

10. Smith, A. K., Watanabe, T. and Nash, A. M. : Tofu from Japanese and United States soybeans, Food Technology, 332(1960)

11. 장천일, 이정근, 구경형, 김우정 : 콩품종에 따른 두부의 수율 및 화학적 관능적 특성의 비교, 한국식품과학회지, 22(4), 439(1990)

12. 이부용, 김동만, 김길환 : 한국산 콩품종의 가공적성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 22(3), 22(3), 363(1990)

13. 박용곤, 박부덕, 최광수 : 대두의 수침시간에 따른 조직의 미세구조 단백질 특성 및 두부 수율의 변화, 한국영양식량학회지, 14(4), 382(1985)

14. 윤영미, 손경희 : 두부의 생산량 및 수응력에 미치는 지방의 영향, 한국조리과학회지, 1(1), 57(1985)

15. Hashizume, K., Maeda, M., Watanabe, T. : Relationship of heating and cooling condition to hardness of tofu, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 25(7), 387(1978)

16. 문수재, 손영희, 김영희 : 각종 응고제에 따른 두부의 texture 특성에 관한 연구, 대한가정학회지, 17, 11(1979)

17. Chung, R. A., Lu, J. Y., Chrier, E. : Use of calcium salts for soybean curd preparation, J. Food Sci., 45, 32(1980)

18. 변진원, 김현숙, 박찬경, 황인경 : 응고제의 함량과 첨가물질이 두부의 특성에 미치는 영향, 한국식품과학회지, 8(2), 15(1991)

19. 김길환 : 콩, 두부와 콩나물의 과학, 세아정판사, 67(1982)

20. 고순남, 김우정 : 분리 대두단백 두부의 물리적 특성에 미치는 응고온도 및 응고제의 영향, 한국식품과학회지, 24(2), 154(1992)

21. 이명환, 안혜숙 : 두부 제조시 응고제 및 성형압력이 미치는 영향, 서울여자대학 논문집 제 12호, 345(1983)

22. Gandhi, A. P. and Bourne, M. C. : Effect of pressure and storage time on texture profile parameters of soybean curd(Tofu), J. Texture Studies, 19, 137(1988)

23. Graessley, W. W. : Viscoelasticity and flow in polymer melts and concentrated solutions, In "Physical properties of polymers" Ced. Mark, James, E. et al.), American Chemistry Society, 97(1984)

24. Whorlow, R. W., A. R. C. S., B. Sc., F. Inst. P. : Rheological techniques, Ellis Horwood Limited, 194(1980)

25. Peleg, M. : Consideration of a general rheological model for the machnical behavior of viscoelastic solid food materials, J. Texture Studies, 7, 243(1976)

26. Morrow, C. T. and Mohsenin, N. N. : Consideration of selected agricultural products as viscoelastic materials, J. Food Sci., 6(33), 686(1966)

27. Lee, Y.C., Rosenau, J.R. and Peleg, M.: Rheological characterization of Tofu. J. Texture Studies., 14, 143 (1983)

28. 변유량, 유주현, 전인선: 양갱의 물성에 관한 연구. 한국식품과학회지, 10(3), 344 (1978)

29. 유명식, 송우진, 노영태, 변유량: 과일 및 채소의 응력완화 직선화 모델. 한국식품과학회지, 24(3), 226 (1992)

30. 김영아, 이혜수: 응력완화시험에 의한 도토리 전분젤의 물성학적 모형 분석. 한국조리과학회지, 5(1), 49(1989)

31. 김영아, 이혜수 : 응력완화 검사(Stress relaxation test)에 의한 도토리 묵의 물리적 특성, 한국조리학회지, 1(1), 53(1985)

32. Masi, P.: Characterization of history-dependent stress-relaxation behaviour of cheeses. J. Texture Studies., 19, 373(1989)

33. 손경희, 윤계순 : 동부와 녹두전분 gel 및 paste의 rheological properties, 대한가정학회지, 26(3), 93(1988)

34. 한진숙, 황인경 : 효소 처리가 대두 단백질의 기능 특성과 두부의 품질에 미치는 영향, 한국식품과학회지, 24(3), 294(1992)

35. Hashizume, K., Maeda, M., Watanabe, T. : Relationship of heating and cooling condition to hardness of tofu. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 25(7), 387(1978)

36. 변진원, 김현숙, 박찬경, 황인경 : 응고제의 함량과 첨가물질이 두부의 특성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 8(2), 15(1991)

37. Sato, Y. and Nakayama, T.: Discussion of the binding quality of minced meats based on their rheological properties before and after heating. J. Texture Studies., 1, 309(1970)

38. Calzada, J.F. and Peleg, M.: Mechanical interpretation of compressive stress-strain relationships of solid foods. J. Food Sci., 43, 1087(1978)

39. Peleg, M.: Operational conditions and the stress-strain relationship of solid foods - Theoretical evaluation. J. Texture Studies., 8, 283(1977)

40. Peleg, M.: Considerations of a general rheological model for the mechanical behavior of viscoelastic solid food materials. J. Texture Studies., 7, 243(1976)

41. Peleg, M. and Normand, M.D.: Comparison of two methods for stress-relaxation data presention of solid foods. Rheologica Acta., 22, 108(1983)

42. Tsai, S.J., Lan, C.Y. Kao, C.S. and Chen S.C.: Studies on the yield and quality characteristics of tofu. J. Food Sci., 46, 1734(1981)

43. Hashizume, K., Nakamura, N. and Watanabe, T.: Influence of ionic strength on conformation changes of soybean proteins caused by heating and relationship of it's conformation changes to gel formation. Agr. Biol. Chem., 39, 131(1981)

44. Yamano, Y., Miki, E. and Fukui, Y.: Effect of palm oil on the texture of soybean protein gel. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi., 28, 131(1981)

45. **윤영미**, **손경희**: **두부의 구조 및 질감 특성에 미치는 지방의 영향**. **한국식품과학회지**, 1(1), 57(1985)

46. Saio, K.: Microstructure of traditional Japanese soybean food, Scanning Electron Microscopy, 111, 553(1981)

47. Hayakawa, K.I., Timber, G.E. and Stier, E.F.: Influence of heat treatment on the quality of vegetables. Organoleptic quality., J. Food Sci., 42, 1286(1977)

48. 조형용: 표준온도 상당시간을 이용한 식품 품질 변화의 kinetic modeling과 computer simulation. 연세대학교 대학원 박사학위논문. (1992)

49. Bueche, F.: Physical properties of polymers. Huntington, N.Y. (1979)

50. Herum, F.L., Mensah, J.K., Barre, H.J. and Majidzadeh, K.: Viscoelastic behavior of soybean due to temperature and moisture content. TRANSACTIONS of the ASAE., 22(5), 1219(1979)

51. Ferry, J.D.: Viscoelastic properties of polymer. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. (1980)

52. 변유량: Shift factor를 이용한 식품의 shelf-life예측. 한국식품과학회 식품공학 분과위원회 제 3회 식품공학 세미나. (1991)

53. Hong, S.I., Kim, Y.S., Choi, D.W. and Pyun, Y.R.: 쌀 전분 젤의 creep특성. Korean J. Food Sci. Technol., 24, 165 (1992)

54. Katsuta, K. and Kinsella, J.E.: Effects of temperature of viscoelastic properties and activation energies of whey protein gels. J. Food Sci., 55, 1296(1990)

55. Iso, N., Mizuno, H. and Saiyo, T.: The change of the rheological properties of surimi(minced fish-meat) by heating. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish, 50(6), 1045(1984)

56. Champagene, C.P., Aurouze, B. and Goulet, G.: Inhibition of undesirable gas production in Tofu. J. Food Sci., 56(6), 1600 (1991)

57. Grover, U., Songh, S. and Mital, B.K.: Studies on Extending the Shelf-life of Soybean Curd. J. Food Science and Tech., 20, 298(1983)

58. 이혜원: 두부의 보존성 및 물성에 관한 연구. 서울여대 석사논문. (1984)

59. 송석훈, 장건형: 두부의 shelf-life 연장에 관한 연구(제 2보). 육군기술연구보고. 4, 21(1965)

60. 김동한, 이갑상: 충진 두부의 저장성에 미치는 응고제의 효과. 한국식품과학회지 24(1), 92(1992)

61. 이갑상, 김동한, 백승화, 전승호: 두부의 저장에 미치는 응고제와 침지액의 효과. 한국식품과학회지. 22(2), 116 (1990)

62. 오영숙: 두부의 저장 특성에 관한 연구. 성심여대생활과학연구논집. 10(1), 19(1990)

63. 송우숙: 저장 조건에 따른 두부의 품질 특성 변화. 성심여대 석사논문. (1989)

64. 정윤수, 장건형: 세균학적 표준연구(제 3보) 두부중의 Coliforms 오염 및 총균수에 관하여. 육군기술연구보고. 4, 27(1965)

65. 전승호: 응고제가 두부의 저장에 미치는 효과. 원광보건전문대학 논문집. 13, 173(1990)

66. Pontecorvo, A.J. and Bourne, M.C.: Simple methods for extending the shelf life of soy curd(tofu) in tropical areas. J. Food Sci., 43, 969 (1978)

제 2 부 최적공정조건 확립에 관한 연구

제 1 장　　초 록

The changes in the rheological properties of soybean curd upon the processing conditions were measured by failure test, and analyzed by the stress-relaxation data. Soybean curd coagulated with $CaCl_2$ showed higher failure stress value than other coagulants such as $MgCl_2$, $CaSO_4$ and Glucono-δ-lactone (GDL), whereas addition of 0.3% $CaCl_2$ produced higher failure stress value than other concentrations (0.2-0.6%). Also, maximum failure stress of soybean curd was shown at the higher heating temperatures(95℃) and greater molding pressures, respectively. Initial and equilibrium stress at the stress relaxation curves showed the same tendency as those of failure test, and magnitude of elastic elements(E_0, E_e) and viscous element(η) were numerically expressed through simple Maxwell model analysis.

제 2 장 서 론

대두에는 전체단백질의 80-90%를 차지하는 glycinin과 albumin 등의 단백질 성분과 비단백 질소 화합물이 함유되어 있는데 이 대두를 물과 함께 마쇄할때 대두에 함유되어 있는 단백질과 각종 염류가 용액내로 녹아 들어가 교질 현탁액인 대두유를 이룬다. 여기에 응고제를 첨가하면 교질상태로 현탁되었던 단백질이 침전되는데 이것이 응고되어 gel을 형성한 것이 두부이다.(1) 이러한 과정을 거쳐서 제조된 두부의 품질, 조직, 수율 등은 원료대두(2), 및 제조조건들에 의해 영향을 받는다. 즉 대두의 단백질(3), 대두의 수침시간(4), 지방(5), phytic acid함량(6), 대두유 농도(6), 대두유의 가열온도(7) 및 응고제의 종류(8)나 양(9), 응고온도(8) , 응고제 첨가속도(10), 응고시간(11), 압착시 성형압력(12) 등에 따라 달라진다.

두부를 포함한 양갱(13), 전분(14), 어묵(15,16), 도토리묵(17)등과 같은 많은 gel상 식품의 구조는 고분자 물질로 이루어져 있으며 소량의 고형분이 다량의 용매를 보유하면서 일정한 형태를 유지하는 점탄성체로서의 성질을 보인다. 점탄성 성질이란 순간적으로 변화하는 힘에 대해서는 탄성적인 행동, 시간과 함께 변화하지 않는 일정한 힘에 대해서는 점성유체로서의 성질을 갖는 특성을 보이는 것을 말하며(18) 이런 점탄성을 갖는 물질의 성질을 측정할수 있는 방법에는 응력완화 현상(stres-relaxation)을 이용한 수학적인 모델 연구가 있다. 손과 윤(14)등은 점성 및 탄성의 구성요소로 이루어진 일반화된 Maxwell모형을 이용하여 동부와 녹두전분젤의 점탄성을 설명하였고 김과 이(19)등은 도토리묵의 점탄성을 Voigt model에 적용하여 설명하였다. 그러나 이와같은 탄수화물 식품들의 경우 많은 연구가 이루어지고 있으나 대두단백질을 이용한 두부의 경우 공정조건에 따른 물성학적 변화에 대한 연구는

극히 미비한 실정이다. 본 실험에서는 두부의 품질에 영향을 주는 제조공정 조건중 응고제 종류 및 양, 두유액의 가열온도, 압착시의 압력 등을 달리하여 제조한 두부를 파괴실험을 통하여 두부제조시 최적의 조건을 얻은후 얻어진 최적의 공정조건하에서 응력완화현상을 조사하고 두부의 물성학적 역학모형 분석을 통하여 두부조직에 영향을 주는 인자들의 영향을 밝히고 두부조직의 물성학적 성질을 규명해 보고자 하였다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1절 재 료

실험에 사용한 콩은 수입산 미국대두를 사용하였으며, 두부응고제는 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, Glucono-delta-lactone(GLD) (Sigma)을 사용하였다.

제 2 절 두부의 제조

깨끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침, 팽윤시킨 후 blender에서 5분간 마쇄하여 충분히 마쇄된 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였다. 가수량은 원료대두의 10배로 하였다. 얻어진 두유액을 95℃ 에서 10분간 끓인후 끓인 두유액에 응고제를 첨가하였다. 응고제 첨가후 20분 방치하여 베보를 깐 성형틀(12×12×20cm)에 응고물을 옮긴후 일정무게로 압착, 성형하고 냉각후 물성변화를 측정하였다.(Fig. 1)

제 3 절 파손강도 (failure stress)의 측정

두부의 내부조직 강도를 나타내는 파손강도는 시료의 크기를 일정하게 자른 후(2×2×2cm) rheometer(Sun.Co.CR-200D, Japan)를 이용하여 10kg load cell에 부착시킨 후 압축속도 200mm/min, 변형율(strain) 0.4에서 파손강도를 측정하였다.

제 4 절 Water-holding area의 측정

각 응고제 별로 제조조건(응고제 양 0.3%, 가열온도 95℃, 성형압력 15Kgf)을 고정시킨 후 제조한 두부를 (2×2×2cm)로 자른 후 여과지(Whatman #3001 917)를 밑에 깔고 1분간 압착 후 dry oven에서 건조하여 수분이 퍼진 면적을 계산하였다.

soybean (300g)
↓
washing
↓
soaking (900ml,12h)
↓ ← water (2100ml)
grinding (5min)
↓
filtering
↓
heating
↓ ←coagulant
coagulation
↓
molding (1hour)
↓
soaking
↓
soybean curd

Fig. 1. The processing diagram of soybean curd.

제 5 절 응력완화 (Stress-relaxation)의 측정

각 제조공정에 따라 제조한 두부의 응력완화 현상의 측정은 rheometer를 이용하여 일정크기의 시료를 10kg load cell에 부착시키고 일정 변형율 0.2에서 고정시켜 수직방향으로 일정한 압축속도 200mm/min로 이동하여 힘을 가한후 응력완화 현상을 측정하였다. 순간응력과 시간에 따른 응력의 감소는 300mm/min에서 30분간 기록하였다.(Fig. 2)

제 6 절 응력완화 (Stress-relaxation) 곡선의 분석

응력완화 측정으로 부터 얻어진 data를 이용한 점탄성 성질의 분석방법으로서 각기 다른 물체의 작용을 가시화하여 분석하였다. Elastic spring과 viscous dashpot 각각 1개씩으로 이루어진 가장 간단한 Maxwell 모델(Fig.3)에 적용하였으며 조직을 예측할수있는 식은 다음과 같다.

$$\sigma_o = \varepsilon_o \cdot E \quad (1)$$

$$\sigma(t) = \sigma_o \cdot (e)^{-t/\tau} \quad (2)$$

여기서 σo 는 초기응력, τ는 응력완화 시간으로서

$$\tau = (\eta / E) \quad (3)$$

으로 나타내어진다. η는 점성 성분을 나타내며 E는 탄성성분을 나타낸다. 일반적인 응력완화 곡선은 Fig. 4와 같다.

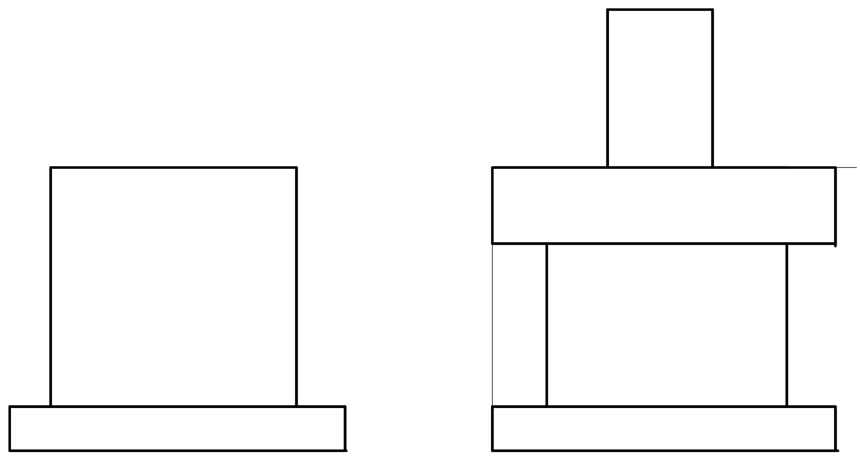

Fig. 2. Schematic view of relaxation test of soybean curd.

Fig. 3. Schematic diagram of 2-element Maxwell model.

Fig. 4. Response of the stress-relaxation for the 2-element viscoelastic solid at the constant strain.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 공정조건에 따른 조직의 파손강도

여러 응고제의 종류 ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL) 및 첨가농도 (0.2- 0.6%) 에따라 제조한 두부의 파손강도의 결과를 Table 1에 나타내었다. 응고제는 두유양에 대한 백분율로서 나타내었다. $CaCl_2$ 응고제를 사용하여 제조한 두부의 경우에는 0.2%에서 0.3%로 응고제양이 증가시 파손강도는 16kPa에서 33kPa로 증가했으나 0.3%의 응고제 첨가 이후부터는 파손강도가 감소하는 경향을 보였으며 0.6%에서는 응고는 되었으나 성형이 되지않았다. $MgCl_2$나 $CaSO_4$ 응고제를 이용한 두부는 0.2%의 응고제양에서는 모두 응고는 되었으나 성형이 되지않았고 0.3% 응고제 양에서부터 성형되었으며 $MgCl_2$두부는 0.3% 응고제양에서 최대 파손강도 18.9kPa를 $CaSO_4$ 두부는 0.5% 응고제 양에서 최대 파손강도 15.95kPa를 각각 보였다. GDL응고제를 사용하여 제조한 두부는 0.2%에서는 응고는 되었으나 성형이 되지 않았고 0.5%응고제 농도에서 최대 파손강도 8.47kPa을 보였고 이후부터는 파손강도가 감소하였다. 이는 응고제마다 단백질과 결합하는 염의 양이 다르기 때문에 과잉의 응고제를 사용하면 결합에 사용된 염 이외의 나머지 염은 전해질로 작용하여 단백질에 양이온은 알카리 분해를 음이온은 산분해를 일으켜 도리어 단백질과 염의 결합을 방해하기 때문에 두부조직의 강도를 낮게 하며(20) 맛에도 영향을 미치는 것으로 보인다.(11) 0.3%응고제를 첨가하여 만든 두부들의 파손강도를 비교해보면 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL순으로 강도가 감소하는 경향을 보였는데 이는 GDL, $CaSO_4$, $CaCl_2$순으로 강도가 감소한다고한 Lu(21)등의 보고와 $CaSO_4$, GDL, $MgCl_2$, $CaCl_2$, acetic acid 순으로 강도가 감소한다고

보고한 문(22)등의 보고와는 차이를 보이나 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL순으로 강도가 감소한다고 보고한 고와 김(8)과는 일치하는 경향을 나타내었으며 이러한 파손강도의 차이는 각각 첨가한 응고제의 농도에 따라 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

Table 1. Effect of coagulant concentrations upon the failure stress of soybean curd made with various coagulants.

Coagulant concentration (%)	Coagulants			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	GDL
0.2	16.07a (1.04)b	-c	-	-
0.3	33.01 (1.87)	18.88 (1.20)	9.18 (1.28)	6.00 (0.40)
0.4	23.08 (3.32)	18.87 (0.60)	8.96 (0.53)	7.56 (1.22)
0.5	12.50 (2.00)	16.70 (0.98)	15.95 (1.29)	8.47 (0.93)
0.6	-	-	6.33 (1.00)	6.77 (1.44)

a The value is the mean value of 5 times measurements.
Unit of a : kPa.
b The value in parenthesis is the standard deviation.
c Coagulation is occured but molding is impossible.

Table 2. Effect of heating temperature upon the failure stress of soybean curd made with various coagulants.

Heating temperature (℃)	Coagulants			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	GDL
80	11.11a (0.87)b	4.26 (0.36)	-	-
90	24.21 (1.32)	11.70 (0.86)	- c	-
95	33.01 (1.87)	18.88 (1.20)	9.18 (1.28)	6.00 (0.40)
100	30.45 (1.59)	18.17 (1.39)	2.89 (0.38)	-

a The value is the mean value of 5 times measurements.
Unit of a : kPa.
b The value in parenthesis is the standard deviation.
c Coagulation is occured but molding is impossible.

응고제를 사용하여 두유의 가열온도(80-100℃)에 따라 제조한 두부의 파손강도를 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. $CaCl_2$, $MgCl_2$ 응고제로 제조한 두부는 모두 80℃에서 95℃까지 가열온도가 증가시 강도가 증가하였으며 95℃에서 최대치를 보여주었다. $CaSO_4$두부의 경우는 80℃와 90℃가열시는 응고는 되었으나 성형이 되지않아 측정이 불가능하였으며 95℃에서 최대강도를 나타내었다. GDL을 사용하여 만든 두부는 95℃에서의 가열시만

성형되었으나 그 값은 다른 응고제에 비해 가장 낮은 값을 보여주었다. SH 결합의 변화가 두부의 조직형성에 중요한 역할을 하며 SH기의 양은 가열온도가 증가할수록 증가하다 일정온도 이상에서는 감소한다고 보고한 Saio(6)와 같이 본 연구에서는 어떤 응고제를 사용하던지 95℃의 가열온도에서 최대 파손강도를 나타낸후 감소하였다. 또한 CaCl2 응고제를 사용시 일반적으로 어느 가열온도에서나 가장 높은 파손강도를 나타내었다. Lee(7)등은 단백질의 칼슘응고는 단백질 분자간 칼슘이온에 의한 cross-linking 때문이라고 하였으며 대두단백질의 free carboxyl group이 중요한 칼슘 binding site라고 하였다.

Table 3. Effect of molding pressure upon the failure stress of soybean curd made with various coagulants.

Molding pressure (Kgf)	Coagulants			
	CaCl2	MgCl2	CaSO4	GDL
3	19.11a (0.99)b	8.32 (0.55)	-	-
9	26.46 (3.30)	12.29 (0.68)	- c	-
15	33.01 (1.87)	18.88 (1.20)	9.18 (1.28)	6.00 (0.40)
21	36.26 (1.02)	24.08 (1.63)	-	-

**a The value is the mean value of 5 times measurements.
Unit of a : kPa.**
b The value in parenthesis is the standard deviation.
c Coagulation is occured but molding is impossible.

성형압력을 달리하여 두부의 파손강도를 측정한 결과는 Table 3에 나타내었다. CaCl2 두부와 MgCl2 두부는 성형압력이 증가할수록 파손강도가 증가하였는데 이는 성형시 가한 압력이 증가함에 따라 두부의 수분함량이 감소하여 단백질 응고물간의 결착면이 증가되어 두부 조직이 단단해지기 때문으로 2사료되며 이 결과는 성형압력이 높을수록 응고제 종류에 상관없이 강도가 증가한다는 이와 안(12)의 보고와 성형압력을 높이면 수분함량과 수율은 감소하나 강도는 증가한다는 Gandhi(23)등의 보고와 일치하는 결과를 나타냈다. CaSO4, GDL 두부는 성형압력 15kgf에서는 성형은 되었으나 그 이상이나 그 이하의 성형압력 하에서는 성형이 안되었고 측정 불가능 하였다.

제 2 절 Water-holding area의 측정

각 응고제 별로 응고제 양 0.3%, 가열온도 95℃, 성형압력 15Kgf의 최적 공정 조건에서 제조된 두부의 수분함량을 수분보유면적으로 계산하여 Table 4에 나타내었다. 수분이 퍼진 면적이 클수록 높은 수분함량을 나타내므로 Table 3의 결과에서 유추할 수 있듯이 두부의 강도는 일반적으로 응고제에 따라 CaCl2, MgCl2, CaSO4, GDL 순으로 감소하리라 생각된다. 따라서 보수력이 가장 높은 GDL과 가장 높은 강도를 나타내는 CaCl2를 이용하여 두부 제조시 가장 강하면서도 수분의 보수력이 가장 높은 조직을 만들 수 있음을 알 수 있다. 이와 같은 조직 형성도는 수분 보수력이 가장 중요한 기작으로 작용하는 tetra pak과 같은 포장 재질을 이용했을 시 필요한 기초 결과치라고 하겠다.

Table 4. Comparison of water holding areas of soybean curd made by optimum processing conditions.

Coagulants	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	GDL
Holding areas (Cm^2)	96.14	114.04	231.07	238.24

제 3 절 응력완화현상의 측정 및 분석

각 응고제별로 standard조건(응고제양 0.3%, 가열온도 95℃, 성형압력 15Kg)을 이용하여 제조한 두부의 응력완화 곡선과 분석결과를 Fig.2와 Table 5에 나타내었다. 초기응력은 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL 순으로 101.55kPa, 43.49kPa, 17.15kPa, 16.54kPa로 감소하였고 파손강도의 결과와 같은 경향을 나타내었으며, 일정한 응력을 가한 30분후의 잔존응력도 초기 응력의 크기와 비슷한 순서(33.01, 18.88, 9.18, 6.00 kPa)대로 응고제의 종류별로 차이가 났다.

응력완화 곡선을 가장 간단한 모델에 적용하여 계산된 탄성성분은 $CaCl_2$, $MgCl_2$, GDL, $CaSO_4$ 순으로 50.78kPa, 21.74kPa, 11.64kPa, 8.58kPa로 나타났으며 점성성분은 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL 순으로 888.56kPa sec, 369.64kPa sec, 171.50kPa sec, 78.54kPa sec로 나타났다. 파손강도와 응력완화 실험의 결과는 초기응력과 점탄성율은 파손강도의 결과와 일치하는 경향을 나타냈다.

Table 5. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of soybean curd made by optimum processing conditions.

Coagulants	Constants					
	σ[a]	σ[b]	E[c]	η[d]	τ[e]	σ[f]
$CaCl_2$	2101.55	19.60	50.78	888.56	17.0	33.01
$MgCl_2$	43.49	12.37	21.74	369.64	17.0	18.88
$CaSO_4$	17.15	3.80	8.58	171.50	20.0	9.18
GDL	16.54	1.78	11.64	78.54	9.5	6.00

Unit of a : kPa, b : kPa, c : kPa, d : kPa sec, e : sec, f : kPa

a : Initial stress b : Equilibrium stress c : Elasticity

d : Viscosity e : Relaxation time f : Failure stress

이는 파손 강도에서 나타난 두부 조직의 강도는 응고제의 종류에 따라서 비파괴적 방법을 이용하여 측정한 내부 조직의 점탄성의 변화와도 관계가 있음을 알수 있다(15).

파손강도 실험에서 최대의 강도를 나타낸 $CaCl_2$ 응고제를 사용하여 응고제 농도, 가열온도, 성형압력을 달리하여 두부조직의 변화를 예측하기 위한 응력완화 실험에서 얻어진 응력완화 곡선을 simple Maxwell model식 (1)-(3)을 이용하여 분석한 결과를 Table 6에 나타내었고, 각각의 응력완화곡선을 Fig. 6 - 8에 나타내었다. 응고제 양이 0.2%인 경우 응력변화가 30.63kPa에서 8.64kPa로 0.3% 경우는 101.55kPa에서 19.60kPa로 0.4% 경우는

91.26kPa에서 21.80kPa로 0.5% 경우는 34.61kPa에서 6.40kPa로 변하였다. 0.3% 첨가제에서 최대 초기 순간응력과 파손강도를 나타내었으나, 잔존 응력은 0.4%에서 최대 값을 나타내어 파손강도와 어긋남을 알 수 있었다. 또한 두부의 초기응력, 잔존평형응력의 변화가 파손강도의 변화와 일치하는 경향을 나타내었다. 탄성성분(E)과 점성성분(η)도 파손강도의 변화와 같이 0.3%에서는 50.78kPa, 888.56kPa•sec로 최대치를 나타내었고 0.4%부터는 감소하는 경향을 나타내었다. 가열온도의 경우 80℃에서 응력의 변화는 35.59kPa에서 10.112kPa로 90℃경우 46.551kPa에서 12.25kPa로 95℃경우 101.55kPa에서 19.60kPa로 100℃경우 62.72kPa에서 15.93kPa로 응력이 감소하였으며 탄성성분과 점성성분 또한 가열온도 95℃에서 최대치를 나타낸 후 감소하였다. 성형압력의 변화에 따른 응력의 변화는 3Kg경우 45.26kPa에서 13.05kPa로 9Kg경우 57.58kPa에서 15.93kPa로 15Kg경우 101.55kPa에서 19.60kPa로 21Kg경우 82.08kPa에서 22.30kPa로 변하였으며 탄성성분과 점성성분은 15Kg에서 최대치를 나타내어 파손강도의 결과와 거의 일치성을 보였다. 이와 같은 현상을 볼때 두부의 파손강도는 점탄성의 변화를 이용하여 유추할 수 있으며, 두부의 침지액에 저장되는 저장 조건을 감안하여 점탄성의 변화 및 조직 강도의 변화를 비파괴적인 초음파의 잔존 시간과 관련지어 예측될 수 있겠다(24).

Fig. 5 Stress relaxation curves of soybean curd made at the optimum processing conditions.

⁎ $CaCl_2$ □ $MgCl_2$ ▼ $CaSO_4$ ○ GDL

Fig. 6 Stress relaxation curves of CaCl2 soybean curd made by different coagulant concentrations.

⚹ 0.2% □ 0.3% ▼ 0.4% ○ 0.5%

Fig. 7 Stress relaxation curves of $CaCl_2$ soybean curd made by different heating temperatures.

⨯ 80℃ □ 90℃ ▼ 95℃ ○ 100℃

Fig. 8 Stress relaxation curves of $CaCl_2$ soybean curd made by different molding pressures.

✳ 3kg □ 9kg ▼ 15kg ○ 21kg

Table 6. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of $CaCl_2$ soybean curd made by various processing conditions.

Processing conditions		Constants					
		σ_o^a	σ_e^b	E^c	η^d	τ^e	σ_f^f
Coagulant	0.2	30.63	8.64	15.31	160.78	10.5	16.07
concentrations	0.3	101.55	19.60	50.78	888.56	17.5	33.01
(%)	0.4	91.26	21.80	45.63	661.65	14.5	23.08
	0.5	34.61	6.40	17.30	250.90	14.5	12.50
Heating	80	35.59	10.11	17.79	204.62	11.5	11.11
tempetatures	90	46.55	12.25	23.28	314.21	13.5	24.21
(℃)	95	101.55	19.60	50.78	888.56	17.5	33.01
	100	62.72	15.93	31.36	533.12	17	30.45
Molding	3	45.26	13.05	22.63	294.21	13	19.11
pressures	9	57.58	15.93	28.79	403.02	14	26.46
(Kgf)	15	101.55	19.60	50.78	888.56	17.5	33.01
	21	82.08	22.30	41.04	595.04	14.5	36.26

Unit of a : kPa, b : kPa, c : kPa, d : kPa sec, e : sec, f : kPa

a : Initial stress b : Equilibrium stress c : Elasticity

d : Viscosity e : Relaxation time f : Failure stress

제 5 장 요　약

두부의 제조공정(응고제 종류 및 양, 두유가열온도, 성형압력)에 따른 두부의 물성학적 성질의 변화를 파손강도와 응력완화현상을 이용하여 측정, 분석하였다. 각 응고제($CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, GDL)중에서 $CaCl_2$가 가장 뛰어난 파손강도를 보였으며 대부분 0.3%에서 최대치를 보였다. 가열온도는 95℃에서 최대의 강도를 나타내었고 성형압력 15kgf에서 모든 응고제를 이용한 두부는 성형되었으며, 일반적으로 성형압력이 높을 수록 두부조직의 강도도 증가하였다. 각 제조조건에 따른 응력완화 실험에서는 초기응력 값이 파손강도의 결과와 일치하는 경향을 보였고 탄성성분과 점성성분 또한 파손강도의 변화와 같은 경향을 나타내었다. 응력완화실험을 통하여 측정한 두부조직의 물성을 수학적 모델에 적용하여 조직의 변화를 수치화 하여 설명하였다.

제 6 장 참 고 문 헌

1. 최서규 : 두부제품에 있어서의 당면과제, 한국콩연구회지, 5(1), (1989)

2. Smith, A.K., Watanabe, T. and Nash, A.M. : Tofu from Japanese and United States soybean, J. Food Technology, 332 (1960)

3. Shimada, K. and Matsushita, S. : Gel formation of soybean 7S and 11S proteins, Agric. Biol. Chem., 44(3), 637(1980)

4. 박용곤, 박부덕, 최광수 : 대두의 수침시간에 따른 조직의 미세구조, 단백질 특성및 두부수율의 변화 : 한국영양식량학회지, 14(4), 381(1985)

5. 윤영미, 손경희: 두부의 생산량및 수응력에 미치는 지방의 영향, 한국식품과학회지, 1(1), 1(1985)

6. Saio, K. : Tofu-Relationships between texture and fine structure, Cereal Food World, 24(8), 342(1979)

7. Lee, C.H. and Rha, C.K. : Microstructure of soybean protein aggregates and its relation to the physical and textural properties of the curd : J. Food Sci., 43, 79(1978)

8. 고순남, 김우정 : 분리대두단백 두부의 물리적 특성에 미치는 응고 온도 및 응고제의 영향, 한국식품과학회지, 24(2), 154(1992)

9. Sun, N. and Breene, W.M. : Calcium sulfate concentration influence on yield and quality of tofu from five soybean varities, J. Food Sci., 56(6), 1604(1991)

10. 강호윤 :두부제조의 이론과 실제, 고려서적, (1992)

11. 김길환 : 콩, 두부와 콩나물과의 과학, 세이정판사, (1982)

12. 이명환, 안혜숙 : 두부제조시 응고제 및 성형압력이 미치는 영향, 서울여자대학 논문집 12호, 345(1983)

13. 변유량, 전인선, 유주현 : 양갱의 물성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 10(3), 344(1978)

14. 손경희, 윤계순 : 동부와 녹두전분 gel및 paste의 rheological properties, 대한가정학회지, 26(3), 93(1988)

15. 강병선, 김병용, 이재권 : 열처리 공정에 따른 생선 단백질의 물성 연구, 한국식품과학회지, 26(2), 103(1994)

16. 박성진, 김병용 : 생선단백질의 열안정성과 조직형성 속도에 공정조건이 미치는 영향, 24(5), 463(1992)

17. 구성자 : 도토리묵의 rheological properties 에 관한 연구: 대한가정학회지 22(1) , 99(1984)

18. 岡 小 天 : 레올러지 입문, 기전연구사 (1992)

19. 김영미, 이혜수 : 응력완화시험에 의한 도토리 전분젤의 물성론적 모형분석, 한국식품과학회지, 5(1), 49(1989)

20. 지성규 : 식품첨가물, 도서출판 밝음, 585(1989)

21. Lu, J.Y., Carter, E. and Chung, R.A. : Use of calcium salts for soybean curd preparation, J. Food Sci., 45, 32(1980)

22. **문수재**, **손경희** ,**김영희** : **각종 응고제에 따른 두부의** texture **특성에 관한연구**, **대한가정학회지**, 17, 11(1979)

23. Gandhi, A.P. and Bourune, M.C. : Effect of pressure and storage time on texture profile parameters of soybean curd (Tofu), J. Texture studies, 19, 137(1988)

24. **윤원병**, **김병용**, **김명환** (1993) **초음파를 이용한 단백질 식품젤의 물성변화의 예측에 관한 연구**, **한국식품과학회지**, 25(6), 632- 636

제 7 장 도표 목록

제 8 장 그림 목록

제 3 부 저장에 따른 두부 품질의 관리 및 예측식 확립

제 1 장 초 록

The changes in the rheological properties of soybean curd upon the various storage temperature (5 25℃) were measured by the stress-relaxation test and analysed by time- temperature superposition theory. As the storage temperature was lower, higher initial and equilibrium stress of soybean curd were observed. When the stress-relaxation curves were moved horizontally by using the shift-factor on the basis of reference temperature, the master curve was obtained. By applying master curve and shift-factor to the WLF (Williams-Landel-Ferry) equation, activation energy (30kcal/mol) was calculated and storage time at the specific temperature could be predicted, suggesting the equivalent shelf-life of soybean curd texture.

제 2 장 서 론

두부는 수용성 대두단백질을 염으로 응고시켜 압착한 제품으로 영양가와 소화율이 높고(1), 필수아미노산 함량이 높으며(2), 가격이 저렴한 고단백 식품이나(3) 수분함량이 80 88%인 고수분 식품으로서 높은 수분함량 때문에 쉽게 변질(4)되는 단점이 있다. 이러한 두부는 저장중에 부패되기 쉬운데(5), 두부의 저장성에 관한 보고로는 저장중의 두부(4)와 저장 온도에 따른 저장성(shelf-life) 연장에 대한 연구(6)가 있다. 따라서 변함없는 식품의 고른 고품질을 강조하는 현 추세에 비추어, 계속적으로 균일한 제품을 유지하기 위해서는 식품의 제조공정 혹은 저장중에 변하는 식품 조직 내의 물성학적 특성 변화를 예측할 수 있는 수학적인 품질 예측식이 필요하게 되었다.

두부는 단백질 식품으로 점탄성 성질을 가지며, 그 값들은 조직의 강도변화의 지표로서 이용된다. 식품의 점탄성에 관한 연구로는 surimi gel(7), ovalbumin gel(8), whey protein gel(9), 쌀 전분(10) 등 단백질 식품이나 탄수화물 식품에 대해 이루어지고 있다. 그러나, 두부의 경우는 일부 점탄성의 이론이 적용되어 연구되고 있으나, 그 범위가 한정적이며 특히 조직변화의 예측식에 관한 연구는 전무한 실정이며, 최근 식품 분야에 시간-온도 누적 이론(time-temperature history principle)이 적용되어 보존기간(shelf life)의 정확한 예측에 사용되고 있으나 조직 변화 예측에 대한 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 두부의 저장동안에 일어나는 품질변화를 여러 저장 온도에서 응력완화현상을 측정하여 분석하였다. 즉, 단백질 식품의 점탄성의 온도의존성 크기는 온도만의 함수인 이동인자(shift factor)를 이용하여 저장기간동안에 일어나는 품질 변화를 제시할 수 있으며, 시간-온도의 영향을 완전히 나타내는 중첩곡선(master curve)을 제시하여 일정한 저장 시간에 대한 온도

의 함수로 품질 변화를 예측하고, 다시 여러 온도에서 저장하는 동안에 변하는 품질의 변화를 측정하여 제조하는 식품의 정확한 품질 변화 및 보존기간을 예측하는 모델식을 제시하고자 한다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 재 료

두부 제조에 사용된 대두는 미국 캘리포니아산 수입대두를 사용하였으며, 응고제는 두유액에 대해 0.2% (w/w) $CaCl_2$(Shinyo Pure Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

제 2 절 두부의 제조

깨끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침한 후, blender로 5분간 마쇄하였다. 충분히 마쇄된 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였으며, 가수량은 원료대두의 10배로 하였다. 제조된 두유를 95℃에서 10분간 끓이고 끓인 두유액에 응고제를 80℃에서 첨가하였다. 응고제를 첨가한 후 20분간 방치하고 나서 성형틀(12×12×20cm)에 응고물을 옮기고 일정무게(15 kgf)로 압착 성형한 후 물성을 측정하였다.

제 3 절 응력완화(stress relaxation)의 측정

제조된 두부의 응력완화현상을 측정하기 위해 Rheometer(Sun Co. CR-200D, Japan)를 이용하였다. 일정 크기(2×2×2cm)로 자른 두부를 10 kg load cell에 부착시키고, 수직방향으로 일정한 변형(시료의 20%)에서 일정한 압축속도(200 mm/min)로 이동하여 응력완화현상을 측정하였다. 순간응력과 시간에 따른 응력 감소는 chart speed 120 mm/min에서 30분간 기록하였으며 모든 측정은 여러 저장 온도(5 25℃)로 조절되는 chamber에서 측정하였다.

제 4 절 이동인자를 이용한 Master Curve의 작성

두부의 점탄성 거동의 저장 온도 의존도를 알아보기 위해 여러 저장 온도에서의 elastic modulus data로부터 시간-온도중첩(time-temperature superposition)이론을 통해 계산하고 분석하였다(11). 즉, 측정하고자 하는 단백질 식품의 저장온도(5 25℃)는 순환 항온조를 이용하여 조절하고 일정시간 평형에 도달한 후에 각 저장온도에서 elastic modulus 값을 구한다. 여러 저장온도에서 측정한 응력완화값을 임의의 기준 온도로 좌우수평 이동을 시킬 수 있으며, 이때 이동인자(aT)는 다음식에 의해 계산되어지고 이 값을 이용하여 저장 온도변화에 대한 식품 조직의 변화를 나타내는 중첩곡선을 구하였다.

$$a_T = \frac{t}{t_{ref}}$$

여기서 tref는 이동시킨후의 시간 변화를 나타내며, t는 임의 설정온도에서 시간을 뜻한다.

제 5 절 WLF식을 이용한 저장중의 보존기간 예측 및 Activation energy 계산

이러한 중첩곡선과 여러 저장 온도를 기초로 하여 이동인자와 온도 사이의 관계인 WLF(11,12)식을 이용해서 저장하는 동안 품질 변화를 예측할 수 있는 다음과 같은 예측식을 사용하여 두부의 저장중의 보존기간을 예측하였다.

$$Log\ a_T = -\frac{C_1 \bullet (T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \qquad (1)$$

여기에서, aT는 이동인자(shift factor)이며, C1과 C2는 계수(coefficients)이고, T는 측정된 절대온도이며, Tr는 기준되는 절대온도이다. Gel의 활성화 에너지(activation energies)는 시간 온도 중첩 이론에 근거를 둔 viscoelastic parameters로부터 측정되었으며(13), Log aT와 1/T의 관계는 다음과 같이 표현된다(11).

$$Log\ a_T = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) \qquad (2)$$

여기에서 ΔH는 활성화 에너지이고, R은 기체상수(1.987 cal/mol•K)이다. Log aT와 1/T사이 상관 관계에서 활성화 에너지 (ΔH)는 식 (2)을 이용하여 계산하여 다음과 같이 변형된다.

$$\Delta H = 2.303R \frac{d\ \log\ a_T}{d\ 1/T} \qquad (3)$$

식 (1)을 변형시켜서 다음과 같은 예측식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{T - T_r}{\log\ a_T} = \frac{C_2}{C_1} + \frac{T - T_r}{C_1} \qquad (4)$$

여기에서 C1과 C2는 계수(coefficients)이고, T는 측정된 절대 온도이며, Tr는 기준되는 절대 온도이다. 여기에서 T-Tr 대한 -(T-Tr) / log aT는 거의 직선이 된다. WLF식에서 C1, C2는 식(4)를 이용하여 T-Tr와 -(T-T) / log aT 사이 관계에서 얻어진다. -(T-Tr) / log aT를 y축으로 놓고 (T-Tr)를 x축으로 하는 graph를 그리면 그때의 기울기 1/C1과 절편 C2/C1이 구해진다.

활성화 에너지는 또한 변형된 WLF식에서 얻어진다(12). 식 (2)를 식 (1)에 대입하면 다음과 같은 예측식이 나온다. 위에서 구한 C1과 C2 값을 이용하여 WLF식에 근거한 식(5)를 이용해서 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\Delta H = \frac{2.303 \cdot R \cdot C_1 \cdot T \cdot T_r}{C_2 + T - T_r} \tag{5}$$

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 두부의 응력완화 변화

두부를 제조한 후, 각각의 저장 온도(5 25℃)를 달리하였을 때의 응력의 변화를 측정한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 저장 온도를 5℃로 하였을 때의 응력의 변화는 91.26 kPa에서 21.81 kPa로, 10℃에서 저장시 73.50 kPa에서 18.35 kPa로, 15℃에서 저장시 62.48 kPa에서 15.68 kPa로, 20℃에서 저장시 55.13 kPa에서 13.48 kPa로, 25℃에서 저장시 49.61 kPa에서 12.62 kPa로 응력이 변하였으며 저장온도가 낮을수록 초기 응력이 강하게 나타났고, 30분후의 잔존 응력도 더 크게 나타났다.

Zoon 등(14)은 여러 온도(20 30℃)에서 skim milk 젤의 응력완화 현상을 측정하였는데, 측정온도가 낮을수록 더욱 강한 젤을 형성한다고 하였으며, Colwell 등(15)은 밀 전분을 이용하여 저장온도(-1 43℃)에 따른 젤의 강도에 관한 연구를 하였는데, 저장온도가 낮을수록 더욱 견고한 젤을 형성함을 보여주었고, 이는 전분의 결정화에 의한 것이라고 설명하였다. 이와같이 본 실험에서도 저장 온도가 낮을수록 더욱 응력이 강함을 확인하였다.

제 2 절 Master Curve의 작성

물질의 분자 구조와 관계되는 정보를 얻는 응력완화 측정은 긴 시간동안 행하여야 하나 그 기간동안에 시료에서 일어나는 물리•화학적 변화때문에 시간-온도 중첩 이론이 오랜 시간동안 점탄성 특성을 얻는 것을 대신하여 다양한 온도에서 짧은 시간 동안에 얻은 data에 적용되어 진다(11,16,17).

다양한 온도에서 저장한 두부의 응력완화곡선은 Fig. 1을 이용하여 임의

Fig. 1. Stress-relaxation curves of soybean curd at different storage temperatures.

▲ 5℃, ● 10℃, ◆ 15℃, ▪ 20℃, ▼ 25℃

Fig. 2 Stress-relaxation curves of soybean curd during different storage temperatures. Drawn from data in Fig. 1.

-▲- 5℃, -●- 10℃, -◆- 15℃, -■- 20℃, -▼- 25℃

Fig. 3. Stress-relaxation curves of soybean curd drawn from data in Fig. 2. Relaxation curve at 15℃ was to fix and other curves cut off to move parallel to the X-axis for the overlap woth reference curve.

▲ 5℃, ● 10℃, ◆ 15℃, ▪ 20℃, ▼ 25℃

Fig. 4. Master curve of soybean curd susperposed on the reference temperature curve(15℃). Drawn from data in Fig.3.

의 저장 온도 15℃를 중심으로 15℃보다 낮은 온도는 좌측으로 수평 이동시켰고, 15℃보다 높은 온도는 우측으로 수평 이동시켜서 완만한 하나의 중첩곡선(master curve)을 Fig. 2 4에 나타냈다. 곡선을 이동시키는 정도를 나타내는 이동인자(aT) 즉, 15℃를 중심으로 원래 data의 수평 이동된 거리(11)는 Table 1에 나타냈다. 기준이 되는 온도인 15℃의 이동인자(aT)는 1이 되며, 기준 온도(15℃)보다 낮은 온도의 이동인자는 1보다 크고, 기준 온도보다 높은 온도의 이동인자는 1보다 작게 된다.

Table 1. Shift-factor values at the different storage temperatures(reference temperature : 15℃)

Temperature	5℃	10℃	15℃	20℃	25℃
aT	10.5	3	1	0.42	0.31

Gunugi 등(18)은 중합체인 nylon 6 fibers를 가지고 응력완화 현상을 측정한 후, 시간-온도 중첩 이론에 적용하여 325K를 기준온도로 하여 이동인자를 구하여 중첩곡선을 그렸는데, log t가 -4에서 8의 범위에서 3번의 drawn up 현상이 일어났는데 이것은 nylon 6 fibers가 중합체이기 때문이라고 하였다. Pappas 등(19)은 cowpea를 이용하여 수분함량과 온도 효과에 따른 응력완화 현상을 측정한 후 역시 시간-온도 중첩 이론에 적용하여 온도와 수분 함량에 따른 중첩곡선을 작성하였는데, 저장온도가 낮을수록, cowpea의 수분함량이 적을수록 초기 응력이 큰 것으로 나타났다. 또한, Katsuta와 Kinsella(20)도 유청단백질 젤의 온도 의존성을 중첩곡선을 이용하여 설명하였는데, 단백질의 농도와 관계가 있다고 제시하였으며, 이러한 결과는 15%의 단백질 농도를 가진 WPI 젤은 공유결합을 포함하는 단단한 3차원적 망상구

조를 가진다고 하였다. 수분함량을 조절하여 콩의 물성학적 특성을 온도 의존성에 의해 측정하고, 점탄성 거동(viscoelastic behavior) 이론에 의해 분석한 Herum 등(21)은 탄성율은 측정온도가 증가할수록 감소함을 나타내었는데, 본 연구에서 작성한 중첩곡선은 거의 직선상의 온도 의존성을 보였으며, 측정온도가 증가할수록 탄성율은 감소함을 보였다.

제 3 절 WLF식을 이용한 보존기간 예측 및 Activation energy 계산

Gel의 활성화 에너지(activation energies)는 시간 온도 중첩 이론에 근거를 둔 viscoelastic parameters로부터 측정되었다(12). 즉, Log aT와 1/T사이의 상관 관계를 나타내는 식 3을 이용하여 직선화를 구하였다(Fig. 5). 두부의 저장온도에 따른 이동인자의 관계식은 직선(Corr. = 0.9836)으로 나타나며, 그 기울기 값으로부터 ΔH는 29.81 kcal/mol이 계산되어졌다. 그러나 일반적인 고분자의 활성화 에너지는 고유한 양은 아니고 온도가 증가함에 따라 그 값들이 감소하는 현상을 보이며(12), 유청 단백질(34.7kcal/mol)(20), Pectin질(30kcal/mol)(23), alginate gel(19kcal/mol)(24) 및 κ-carrageenan gel(20-40kcal/mol)(25)과 같은 식품에서도 그와같은 현상을 보이고 있다. 최종 식 5를 이용하여 구한 두부의 ΔH 값도 저장온도의 증가에 대해 감소하는 경향을 보여주는데(Table 2.), 그 범위는 온도에 따라 41.36-22.24 kcal/mol의 범위를 보여준다. 그러나, 온도에 상관없이 구한 평균값은 30.18kcal/mol로 aT와 1/T의 직선식에서 구한 값(29.81kcal/mol)과 유사한 값을 보여 주었다.(Fig. 6)

Fig. 5. Relationship between the shift factor(a_T) and absolute temperature of soybean curd.(Corr. = 0.9836)

Fig. 6. Effects of temperature on shift factor(aT) of soybean curd.

(Based on modified WLF equation and corr.=0.9128).

■ log aT, -●- -(T-Tr) / log aT

Table 2. Effects of Temperature on apparent activation energies of soybean curd.

Temperature (℃)	Apparent activation energy (kcal/mol)
5	41.36
10	33.72
15	28.62
20	24.97
25	22.24
Mean	30.18

이와같이 온도에 다른 활성화 에너지의 감소는 수소결합과 같은 non-covalent 결합력을 반영하고 또한 활성화 에너지 자체가 젤 구조에 강도나 cross-link의 밀도를 반영(20)하므로 두부에 있어서도 낮은 저장온도에서도 non-covalent 결합이 지배적으로 작용함을 알 수 있었다(Table 2).

활성화 에너지는 전구간의 수소결합에 의한 에너지양으로 나타내며, 그 크기는 gel구조에서 cross-links의 밀도나 강도 그리고 정전기적 상호 작용과 수소결합을 포함하는 단백질 입자 사이의 결합력에 따라 차이가 나타내다고 하였다(20). covalent cross-links는 gel 그물 구조에서 중요한 역할을 하며, noncovalent cross-links는 그 구조를 유지하는데 지배적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다(20).

모든 gels의 viscoelastic constants는 온도가 감소함에 따라 증가한다. 하지만 viscoelastic constants 양은 각 단백질 농도에 따라 다르다. 고무와 같은 이상적인 탄성 물질은 온도에 따라 탄성율이 증가하나 식품 단백질은 온

도 증가에 따라 감소하는데 그것은 분자 그물 구조의 차이 때문으로 볼 수 있다(9).

식 (4)를 이용하여 계산하면 Fig. 4에서 기울기 1/C1과 절편 C2/C1에서 C1 값은 2.28이며, C2 값은 30.12가 얻어진다. 계산으로 구한 C1 값과 C2 값을 갖고 제조된 두부를 15℃에서 30분간 저장하였을 때 나타내어지는 modulus 값을 기준으로 한다면, 5℃에서 저장하였을 때는 저장 기간을 예측 계산할 수 있으며 5℃ 저장시 계산상으로 예측한 저장 기간은 6.79시간이었다.

15℃의 저장온도에서 측정한 두부의 응력완화곡선과 5℃에서 6시간 47분 동안 예측 계산하여 저장한 다음 측정한 두부의 응력완화곡선은 Fig. 7에서 나타내었다. 5℃에서 6시간 47분 동안 저장하고 나서 측정한 응력완화곡선이 15℃에서 측정한 응력완화곡선보다 약간 높게 나타났는데, 조직 변화의 영향은 C1과 C2 값의 크기에 영향을 받으며, C1과 C2 값은 제조된 두부의 단백질 함량에 따라 변화(20)되는 것으로 사료된다. Peleg(22)는 C1과 C2 값은 물질에 따라 다를뿐만 아니라 기준되는 온도에 따라서도 또한 달라진다고 하였다.

]

Fig. 7. Stress relaxation curves of soybean curds stored at 5℃ for 6.79 hr and at 15℃ for 30 min, respectively. (Based on modified WLF equation)

■: 5℃ storage for 6.79 hrs., ●: 15℃ storage for 30 min

제 5 장 요 약

여러 저장온도(5 25℃)에서 저장하는 동안의 두부의 물성 변화는 응력 완화현상을 이용하여 시간-온도 중첩이론을 통해 계산하고 분석하였으며 WLF(Williams-Landel-Ferry)식을 이용해서 품질변화를 예측할 수 있는 적용식을 제시하였다. 저장온도가 낮을수록 저장시 두부 조직의 초기응력 및 평형응력(equilibrium stress)이 강하게 나타났고, 15℃ 온도를 기준으로 이동인자를 이동인자를 이용하여 좌우 수평으로 이동시 하나의 중첩곡선(master curve)을 구하였다. 이동인자와 중첩곡선을 이용하여 WLF식에 적용해서 활성화 에너지를 계산하였고 임의 온도에서 저장 시간을 예측하였으며, 실제 두부 조직의 저장성을 논하였다.

제 6 장　참고문헌

1. Miller, C.D., Denning, H. and Bauer, A.: Relation of nutrients in commercially prepared soybean curd. Food Res., 17, 261(1952)

2. 이경원: 국민 영양과 대두의 수입정책. 식품과학., 15, 40(1982)

3. Albert, J.C.: Economic aspects ; Protein-rich food from oil seeds. Food Technol., 9, 929(1965)

4. Doston, C.R., Frank, H.A and Cavaletto, C.G.: Indirect methods as criteria of spoilage in Tofu(soybean curd). J. Food Sci., 42, 273(1977)

5. 송석훈, 장건형: 두부에 관한 연구(제 2보), 두부의 shelf-life 연장에 관한 연구, 육군기술연구보고, 3, 5(1964)

6. 이명환, 이혜원: 두부의 물성 및 보존에 관한 연구, 서울여자대학 논문집, 제 13호, p437(1984)

7. Hamann, D.D.: Viscoelastic properties of surimi seafood products., In Viscoelastic Properties of Food, Rao, M.A. and Steffe, J.F.(ed), Elsevier Sci. Pub.

8. Grinberg, N.V., Bikbov, T.M., Grinberg, V.Y. and Tolstoguzov, V.B.: Thermotropic gelation of ovalbumin. Colloid and Polymer Sci., 266, 52(1988)

9. Katsuta, K., Rector, D.J. and Kinsella, J.E.: Viscoelastic properties of whey protein gels-Mechanical model and effects of protein concentration on creep. J. Food Sci., 55, 516(1990)

10. 홍석인, 김영숙, 최동원, 변유량 : 쌀전분 젤의 creep 특성. 한국식품과학회지, 24, 165(1992)

11. Vueche, F. : Physical properties of polymers. Robert E. Krieger Pub. Co. NY., p144 (1979)

12. Williams, M.L., Landel, R.F., and Ferry, J.D.: The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids., J. Am. Chem. Soc., 77, 3701(1955)

13. Mitchell, J.R.: The rheology of gels. J. Texture Studies., 11, 315(1980)

14. Zoon, P., Koefs, S.P.F.M., De Cindio, B. and Van Vliet. T.: Rheological properties of skim milk gels at various temperatures ; interrelation between the dynamic moduli and the relaxation modulus., Rheologica Acta., 29, 223(1990)

15. Colwell, K.H., Axford, D.W.E., Chamberlain, N. and Elton, G.A.H.: Effect of storage temperature on the ageing of concentrated wheat starch gels., J. Sci. Food Agric., 20, 550(1969)

16. Schwarzl, F. and Staberman, A.J.: Time-temperature dependence of linear viscoelastic behavior. J. Appl. Phys. 23, 838(1952)

17. Tobolsky, A.V.: Stress relaxation studies on the viscoelastic properties of polymers. J. Appl. Phys. 27, 673(1956)

18. Gunugi, T., Isobe, Y. and Kimura, K.: Stress relaxation oriented 6 nylon fibers., J. Applied polymer Sci., 24, 923(1979)

19. Pappas, G. and Rao, V.N.M.: Effect of temperature and moisture content on the viscoelastic behavior of cowpeas., J. Texture Studies., 20, 393(1989)

20. Katsuta, K. and Kinsella, J.E.: Effects of temperature of viscoelastic preperties and activation energies of whey protein gels., J. Food Sci., 55, 1296(1990)

21. Herum, F.L., Mensah, J.K., Barre, H.J. and Majidzadeh, K.: Viscoelastic behavior of soybeans due to temperature and moisture content., TRAN. ASAE., 22, 1219(1979)

22. Peleg, M.: On the use of the WLF model in polymers and foods. Food Science and Nutrition., 32(1), 59(1992)

23. Kawabata, A. and Sawayama, S.: Vicsoelasticity of the pectin gel., Agric. Biol. Chem. (Japan), 50, 555 (1976)

24. Mitchel, J.R. and Blamschard, J.M.V.: Rheological properties of alginate gel., J. Texture Studies., 7, 341 (1976)

25. Watase, M. and Nishinari, K : Effect of alkali metal ions on the rheological properties of κ-carrageenan and agarose gels., J. Texture Studies., 12, 427 (1981)

제 7 장 도표목록

제 8 장 그림목록

제 4 부 저장에 따른 생장 미생물 분리 및 억제

제 1 장 초 록

키토산 분해물질의 농도별 세균 증식 억제, 즉 항균 효과는 control에서는 2.3 x 107 cfu/ml의 세균이 증식하였으나, 키토산 분해물질 농도 0.1%과 0.2%에서는 각각 2.0 x 107, 7.8 x 106 cfu/ml로, 10 - 15% 정도의 증식 억제 효과를 보인 반면, 0.5% 농도에서는 세균 증식이 급격히 떨어져 4.5 x 103 cfu/ml로 99.9% 이상의 억제 효과를 보였다. 4℃에서 두부를 저장시 나타나는 pH의 변화는 제조 1일 뒤 침지액의 pH 5.76에서 계속적으로 감소하여 9일 후에는 pH 4.98 까지 감소하였다. 이는 두부의 저장시 미생물의 의해 생성되는 유기산에 기인되며 이러한 계속적인 pH의 감소는 두부를 중온에서 저장시 1일 경과시 까지는 침지액의 pH가 감소하나 그 이후에는 완만한 증가를 보이는 현상과는 상이하게 나타나고 있다. 두부를 여러 침지액-물, 0.5% 키토산 분해물질, 5% ascorbic acid-에서 저장하며 두부 마쇄물의 전체 균수 (Aerobic Plate Count, APC), E. coli 및 coliform의 균수를 측정하여 본 결과, 키토산 분해물질을 이용한 침지액의 세균 증식 억제 효과가 좋은 것으로 나타났다. 전체 균수 측정에서는 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각 세균 증식 억제 효과는 control에 비하여 60%, 53%로 나타났다. E. coli 증식 억제 효과도 control에 비하여 43%, 32%로 키토산 분해물질이 더 높게 나타났다. Coliform 균수를 측정한 결과는 5% ascorbic acid를 첨가한 침지액에서 세균 증식억제 효과가 좋았다. 이는 세균 증식억제 효과와 더불어 ascorbic acid 함유 침지액의 낮은 pH가 coliform 세균 증식을 더 억제하는 것으로 사료된다.

제 2 장 서 론

두부는 대두의 단백질을 응고하여 만든 제품으로 대두를 물과 함께 마쇄하여 교질 현탁액인 대두유를 만든 다음 여기에 응고제를 첨가하여 교질 상태의 대두 단백질을 침전시켜 성형틀에서 압착하여 만든다(1). 대두 단백질에는 glycine과 albumin이 전체 단백질의 80 - 90%를 차지하고 있다. 두부는 수용성 대두단백질을 염으로 응고, 압착하여 만든 제품으로 영양가와 소화 흡수율이 높고, 필수 아미노산을 다량 함유하고 있으며 저렴한 가격의 고단백 식품으로 국민의 건강 식품으로서의 중요한 부분을 차지하고 있다(2,3,4). 그러나 수분 함량이 80 - 88%인 고수분 함유 식품으로 쉽게 변질되기 쉬운 단점을 가지고 있다. 저장중 부패에 대한 연구로 두부의 저장성과 저장 온도에 따른 저장성 연장에 관한 연구가 보고되었다(5,6,7). 고단백 식품은 물론 건강식품으로서 그 가치가 높아가고 있는 두부의 저장성 증대에 관한 연구는 침지액에 소금(6,7), 보존료(8), 초산의 첨가 및 pH의 조절(9) 등으로 침지액을 이용한 저장성 증대 연구가 진행되고 있으며, 또한 두부 형성시 그 조직에 유기산을 첨가하거나(10) 저온 살균(11), microwave 처리와 포장재질 및 방법의 개선(12)과 같이 여러 각도에서 저장성 증대 연구가 활발히 진행되고 있다.

두부의 저장성 증대에 관한 연구의 일환으로 항균성을 가지는 키토산을 적용하여 보고자 한다. Chitosan의 제조 원료가 되는 chitin은 N-acetyl-D-glucosamine이 β-(1, 4) 결합한 다당류 (poly-β-1,4-N-acetyl-D-glucosamine)로 게, 새우 등의 갑각류의 껍질이나 곤충류의 표피, 오징어 등 연체동물의 뼈, 버섯이나 박테리아의 세포벽, 식물세포의 벽 등에 널리 분포되어 있는 천연 고분자 물질이다. Chitin은 France의 Braconnot에 의해

1811년 진균인 버섯에서 처음 발견, 분리되어 Odier에 의해 1823년 이것이 생물의 외피를 이루고 있는 물질이라 하여 그리이스어의 외피라는 의미를 가지는 chitin이라고 명명되었다. Chitin의 탈아세틸화물인 chitosan은 1859년 Rought에 의해 보고되고 1894년 Happer-Seyler에 의하여 chitosan이라 명명되었다(13). 수산 폐기물인 게나 새우와 같은 갑각류 껍질의 cuticle 층으로부터 채취, 분리한 chitin을 deacetylation시켜 제조한 chitosan은 폐수처리나 농업분야(seed treatment, fertilizer, soil treatment 등)에 주로 사용되어 왔다. 이는 요즈음 관심과 그 중요성이 더해가는 환경오염 측면에서도 중요한 의미를 가지며, 특히 폐자원의 활용이라는 의미 역시 부가되고 있다. 근래에 와서 고품질의 chitosan 또는 그 유도물질들이 개발되기 시작하면서 의약품분야, 식품분야, 화장품분야 등에 그 응용의 범위가 확대되기 시작하였다. 특히 식품분야에서는 anticholesterol 및 fat-binding property, inhibition of lactose intolerance, 항균작용, 보습성 및 유화 안정성, 식이섬유가 갖는 생리적 기능성 등을 고부가 제품 개발에 응용하려는 연구가 시도되고 있다(14,15,16). 따라서 본 연구에서는 독성이 없고 수용성이며, 이미-이취가 없고, 점성이 높지 않은 chitosan계 분해물질을 제조하여 두부의 침지액에 적용하므로서 키토산이 가지는 항균 효과에 의한 미생물 생장 억제 효과를 분석하여 두부의 저장성 향상에 미칠 효과를 살펴보고자 한다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 재료

두부는 시중에 유통되고 있는 포장 두부를 구입하여 사용하였으며, 키토산 제조에 사용한 키틴은 게껍질로부터 분리하였고, 시약은 Sigma로부터 구입하였다.

제 2 절 키토산 분해물질의 제조

산 가수분해에 의한 chitosan 분해물질의 제조는 Horowitz법(17)에 의해서 행해지고 있지만, 이 분해법은 chitosan에 대해서 다량의 염산이 사용되며, 또 반응시간이 장시간 요한다. 본 연구에서는 아질산분해법에 의한 chitosan 분해물질의 제조, 특히 여러 종류의 분자량을 가진 chitosan 분해물질을 제조하여 사용하였다.

제 3 절 키토산 분해물질의 농도별 항균효과

2

키토산 분해물질 중 MW 15,000 - 18,000사이의 fraction을 이용하여 농도별 항균 효과를 관찰하였다. 하룻밤 LB 배지에서 배양한 stationary phase의 E. coli TG1을 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5% 키토산 분해물질을 함유한 5 ml LB broth에 10 ㎕를 접종한 다음 37℃에서 하룻밤 진탕 배양 (180 rpm) 한 다음 LB 배지에 농도별로 희석하여 전체 세균수 (aerobic plate count, APC)를 측정하여 적정 키토산 농도를 조사하였다.

제 4 절 침지액의 처리

두부의 저장을 위한 침지액은 control은 증류수를 사용하였으며, 0.5% 키토산분해물질과 5% ascorbic acid를 사용하였다. Plasic 용기에 두부 시료를 100g 직방형으로 잘라 넣고 2여기에 두부가 충분히 잠길 수 있도록 100 ml의 침지액을 부어 4℃에 보관하였다.

제 5 절 저장에 따른 침지액의 pH 및 세균수 측정

두부 침지액의 pH는 pH meter (Orion, model A-2000)를 이용하여 직접 측정하였으며, 세균 수의 측정은 전체 세균수의 측정 (Aerobic Plate Count, APC), E. coli, coliform, yeast & mold를 각각 Petri-film 배지 (3M Co.)를 사용하여 측정하였다.

Petri-film 배지를 이용한 미생물의 측정에서는 두부와 침지액을 blender를 이용하여 마쇄한 다음 66.7 mM phosphate buffer (14.3g Na2HPO4-12H2O, 3.6g KH2PO4/Liter)로 희석하여 3개의 APC, E. coli, coliform, yeast & mold 배지에 적정 희석배율로 희석하여 1 ml씩 접종한 다음, 세균은 37℃에서 하룻밤 배양하여 세균수를 계수하였고, yeast/mold는 30 ℃에서 2-3일간 배양한 다음 계수하였다. 균수는 colony forming unit (CFU)/ml로 나타냈다.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 키토산 분해물질의 농도별 항균효과

키토산 분해물질의 농도별 세균의 증식수는 Table 1에 나타내었다. 세균 증식 억제, 즉 항균 효과는 를 조사하여 본 결과 control에서는 2.3 x 107 cfu/ml의 세균이 증식하였으나, 키토산 분해물질 농도 0.1%과 0.2%에서는 각각 2.0 x 107, 7.8 x 106 cfu/ml로, 10 - 15% 정도의 증식 억제 효과를 보인 반면, 0.5% 농도에서는 세균 증식이 급격히 떨어져 4.5 x 103 cfu/ml로 99.9% 이상의 억제 효과가 관찰되었다. 그 이상의 농도에서는 세균의 증식은 억제되고 있으나 키토산 분해물질로부터 오는 붉은 색소에 의한 침지액의 색변화와 경제적인 면에서 실용화되기에는 어려움이 있다.

Table. 1. 키토산 분해물질의 농도별 세균의 증식수

단위 : %

	0	0.1	0.2	0.5	1.0	5.0
APC	2.3×107	2.0×107	7.8×106	4.5×103	1.8×101	0.7×101

하지만 식품분야로의 응용을 위한 chitosan이 가지는 특성을 살펴보면, chitosan은 fat-binding 능력이 식이섬유보다 훨씬 강하여 장 내에서의 지방흡수를 줄이고 blood cholesterol level을 감소시켜 고 콜레스테롤혈증 및 동맥경화증의 예방과 치료용 식품소재로 연구되었고, 식이섬유가 갖는 생리활성이 있으며 wound healing 및 hemostatic effect, anti- lactose intolerance 효과 등도 보고되고 있어 본 실험에서와 같은 두부의 저장성 향상을 위한 침지액 개발 외에도 기능성 식품소재로 그 이용 가능성이 높다. 특히 최근에

는 glucosamine의 일부 oligomers가 항암작용이 있다는 연구 보고가 발표되어 관심을 끌고 있으며, 중금속의 제독 효과도 보고되었다.

제 2 절 침지액에 따른 두부의 pH 변화

시중에서 판매되고 있는 포장두부를 이용하여 4℃에서 저장시 나타나는 pH의 변화를 관찰한 결과는 Table 2에서 보여 주고 있듯이 제조 1일 뒤의 침지액의 pH는 5.76에서 계속적으로 감소하여 9일 후에는 pH 4.98 까지 감소하였다.

Table. 2. 4℃ 저장 두부 침지액의 pH 변화

단위 : day

	0	3	5	7	9
APC	5.76	5.72	5.34	5.09	4.98

이는 두부의 저장시 미생물의 의해 생성되는 유기산에 기인하는 것으로 사료되나, 이러한 계속적인 pH의 감소는 두부를 37℃에서 저장시 1일 경과시 까지는 침지액의 pH가 감소하나 그 이후에는 완만한 증가를 보였다는 Pontecorvo 등(9)의 실험 결과와는 상이한 결과를 보여 주고 있다. 이러한 상이한 실험 결과는 15℃, 25℃, 30℃에서 두부를 저장하였을 때 처음 24시간까지는 pH가 감소하나 30 시간 이후부터는 증가한다는 다른 연구 결과(6,10)와도 상이하게 나타나고 있다. 이 들의 연구 결과는 최초 생성되는 유기산에 의한 pH 감소가 일어나다가 이어서 부패로 생성되는 저분자량의 peptide와 amino acid, amine 등의 양성 전해질에 의한 완충효과에 의하여 pH가 증가되는 것으로 사료된다. 하지만 본 실험에서는 낮은 저장온도인 4℃에서

측정한 것으로 이 온도에서는 유기산 생성의 저온성 세균이 계속 증식하며 단백질 등을 분해하는 중온성 세균의 증식을 억제하는데 기인한다고 사료된다.

Table. 3. 침지액 종류에 따른 4℃ 저장 두부 마쇄액의 pH 변화

단위 : day

	0	1	3	5	7
water	5.84	5.88	5.99	5.97	5.98
키토산분해물질(0.5%)	6.21	6.24	6.31	6.33	6.41
Ascorbic acid	3.42	3.47	3.41	3.57	3.59

두부를 여러 침지액-물, 0.5% 키토산 분해물질, 5% ascorbic acid-에서 저장하는 동안의 pH 변화를 두부와 침지액을 같이 마쇄하여 측정한 결과는 Table 3에서 보여 주고 있다. 0.5% 키토산 분해물질를 함유한 침지액은 pH 6.2로 물 (pH 5.8)보다 약간 높았으며, 5% ascorbic acid를 함유한 침지액은 pH 3.4로 매우 낮은 값을 보였다. 침지액만을 측정하였을 때와는 달리, 두부를 침지액과 함께 마쇄하여 pH를 측정하였을 때는, 저장 기간에 따른 pH의 변화가 약간 상승하는 것으로 관찰되었다. 이는 두부 단백질에 의한 완충효과와 두부 속에서 일어나고 있는 단백질의 분해에 기인하는 것으로 사료된다.

제 3 절 두부 저장에 따른 균수의 변화

두부를 여러 침지액-물, 0.5% 키토산 분해물질, 5% ascorbic acid-에서 저장하며 두부 마쇄물의 전체 균수 (Aerobic Plate Count, APC), E. coli 및

coliform의 균수를 측정하여 키토산 분해물질을 이용한 침지액의 효과를 간접적으로 분석하였다.

Table. 4. **침지액 종류에 따른 전체 세균 증식수** (Aerobic Plate Count, APC)

단위 : day

	0	1	3	5	7
water	3.8×104	3.9×104	4.7×104	8.7×104	1.2×105
키토산분해물질(0.5%)	3.8×104	3.1×104	2.3×104	3.8×104	4.9×104
Ascorbic acid	3.8×104	2.2×104	2.4×104	3.9×104	6.4×104

전체 균수, aerobic plate count (APC),를 측정한 결과는 Table 4에서 보여 주듯이 0.5% chitosan을 첨가한 침지액에서 세균 증식억제 효과가 가장 좋았다. 처음 전체 세균수는 3.8 x 104cells/ml이었으나, 4℃에서 1일 배양 후의 균수는 0.5% 키토산 분해물질과 5% ascorbic acid를 사용한 침지액에서는 물을 침지액으로 사용한 control에서 와는 달리 전체 균수가 줄었다. 이 들의 항균 작용에 기인되는 것으로 사료되며, 특히 ascorbic acid를 첨가한 침지액은 Table 2에서 보듯이 낮은 pH가 역시 균수 감소에 작용한 것을 알 수 있다. Control에서는 3일 이후 전체 균수가 증가하여 7일에는 1.2 x 105cells/ml에로 이르렀으며, 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각 4.9 x 104cells/ml, 6.4 x 104cells/ml의 균수를 보임으로서 세균 증식 억제 효과는 control에 비하여 60%, 53%로 나타났다.

E. coli의 균수를 측정한 결과, 최초 sample에서 5.9 x 102cells/ml로 시중 유통 두부의 대장균수가 매우 많음을 보여 주고 있다 (Table 5).

Table. 5. 침지액 종류에 따른 E. coli 증식수

단위 : day

	0	1	3	5	7
water	5.9×10^{2}	6.1×10^{2}	8.9×10^{2}	9.5×10^{2}	1.9×10^{3}
키토산분해물질(0.5%)	5.9×10^{2}	3.2×10^{2}	4.9×10^{2}	3.8×10^{4}	1.1×10^{3}
Ascorbic acid	5.9×10^{2}	4.0×10^{2}	ND	7.1×10^{2}	1.3×10^{3}

E. coli의 균수 측정에서도 0.5% chitosan을 첨가한 침지액에서 세균 증식 억제 효과가 가장 좋았다. Control에서는 3일 이후 전체 균수가 증가하여 7일에는 1.9×10^{3}에 이르렀으며, 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각 1.1×10^{3} cells/ml, 1.3×10^{3} cells/ml의 균수를 보이므로서 세균 증식 억제 효과는 control에 비하여 43%, 32%로 나타났다. Coliform 균수를 측정한 결과는 Table 6에서 보여 주듯이 5% ascorbic acid를 첨가한 침지액에서 세균 증식억제 효과가 좋았다.

Table. 6. 침지액 종류에 따른 coliform 세균 증식수

단위 : day

	0	1	3	5	7
water	7.5×10^{2}	5.4×10^{2}	8.1×10^{2}	2.5×10^{3}	4.1×10^{3}
키토산분해물질(0.5%)	7.5×10^{2}	3.8×10^{2}	7.4×10^{2}	1.2×10^{3}	2.7×10^{3}
Ascorbic acid	7.5×10^{2}	4.0×10^{2}	9.7×10^{2}	1.0×10^{3}	2.1×10^{3}

처음 세균수는 7.5×10^{2} cells/ml이었으나, 4℃에서 1일 배양 후의 균수는

균수가 줄었다가 증가하기 시작하였다. Control에서는 3일 이후 전체 균수가 증가하여 7일에는 4.1 x 10^5cells/ml에로 이르렀으며, 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각 2.7 x 10^3cells/ml, 2.1 x 10^3cells/ml의 균수를 보이므로서 세균 증식 억제 효과는 control에 비하여 35%, 49%로 나타나 세균 억제 효과와 더불어 ascorbic acid 함유 침지액의 낮은 pH가 coliform 세균 증식을 더 억제하는 것으로 나타났다. Yeast & Mold의 측정에서는 mold가 yeast에 비하여 더 많이 증식하는 것을 볼 수 있었다.

제 5 장 참고문헌

1. 최서규. 두부 제품에 있어서의 당면과제. 한국콩연구회지, 5:1. (1989)

2. Miller, C.D., Denning, H. and Bauer, A. Relation of nutrients in commercially prepared soybean curd. Food Res., 17:261. (1952)

3. 이경원. 국민 영양과 대두의 수입 정책. 식품과학, 15:40. (1982)

4. Albert, J.C. Economic aspects; Protein-rich food from oil seeds. Food Technol., 9:929. (1965)

5. Doston, C.R., Frank, H.A. and Cavaletto, C.G. Indirect methods as criteria of spoilage in Tofu (Soybean Curd). J. Food Sci., 42:273. (1977)

6. 송석훈, 장건형. 두부에 관한 연구 (제2보); 두부의 self-life 연장에 관한 연구. 육군기술연구보고, 3:5. (1964)

7. 이명환, 이혜원. 두부의 물성 및 보존에 관한 연구. 서울여자대학교 논문집, 13:437. (1984)

8. Miskovsky, A. and Stone, M.B. Effect of chemical preservatives on storage and nutrient composition of soy-bean curd. J. Food Sci., 52:1535. (1987)

9. Pontecorve, A.J. and Bourne, M. Simple methods for extending the shelf life of soy curd in tropical areas. J. Food Sci., 43:969. (1978)

10. 이갑동, 김동한, 백승화, 전승호. 두부의 저장에 미치는 응고제와 침지액의 효과. 한국식품과학회지, 22:116. (1990)

11. Champagne, C.P., Aurouze, B. and Goulet, G. Inhibition of undesirable gas production in tofu. J. Food Sci., 56:1600. (1991)

12. Wu, M.T. and Salunkhe, D.K. Extending shelf-life of fresh soybean curds by in-package microwave treatments. J. Food Sci., 42:1448. (1977)

13. Muzzarelli, R.A.A. In Chitin, Pergamon Press, Oxford, p. 1. (1977)

14. Hirano, S. Proc. 4th Int. Conf. on chitin/chitosan held in Trondheim, Norway. (1988)

15. Sanford, P.S. Proc. 4th Inter. Conf. on chitin/chitosan held in Trondheim, Norway 51. (1988)

16. Sugano, M., S. Watanabe, A. Kishi, M. Izume and A. Ohtakara. Lipids, 23:187. (1984)

17. Horowitz, S.T., S.Roseman and H.J. Blumenthal. J. Amer. Chem. Soc., 79:5046. (1957)

제 6 장 도표목록

제 5 부 침지저장액 및 저장조건에 따른 두부 성분 분석

제 1 장 초록

The changes in the rheological properties of soybean curd stored in various concentration of salt solutions were measured at the different storage temperatures(5 25℃) by the stress-relaxation and failure test. As the storage temperature was lower, higher stress of soybean curd was observed, but salt solution was not influnced upon the soybean curd texture. Although the changes in the pH of various soaking solution upon 5℃ storage temperature were continuous decreased, those at 15℃ and 25℃ storage temperature were decreased at first time but increased at later. The changes of turbidity of the various soaking solution were increased as storaging time was passed. The growth of microorganisms was slow in low temperature, which has the clear effects of low storage temperature The results of the sensory test, the difference was significant only in hardness and salty taste between samples. When the failure stress and sensory test were compared, hardness of the various characteristics was corresponded.

제 2 장 서　　론

대두를 이용하여 제조되는 전통식품의 일종인 두부는 대두단백질을 변성• 응고시켜 망상 구조 사이에 물을 보유하는 조직을 형성하는 것(1)으로 예로2 부터 널리 애용한 식물성 고단백질 식품이다. 그러나 80% 이상의 높은 수분함량 때문에 쉽게 변질되는 소지가 많으며 두부의 저장에 많은 한계성을 보이는 식품이기도 한다(2,3). 이러한 두부의 저장성을 증대시키는 연구도 활발히 이루어져서, 침지액에 소금(5,6), 보존료(7)나 초산의 첨가 및 pH 조절(4)과 같이 침지액을 이용한 저장성 증대 연구가 있었고, 형성되는 두부조직에 유기산의 첨가(9)나 저온 살균(10) 및 micro wave처리(8)나 포장방법 개선(8)과 같은 방법을 이용한 저장성 증대 연구도 수행되어 왔다. 그러나 저장동안 변하는 두부의 보존성과 저장중의 조직의 물성학적 변화에 대하여서는 그 연구가 거의 없는 실정이다. 따라서 계속적으로 균일한 두부의 품질을 유지하기 위해서는 저장중에 변하는 식품조직내의 이화학적인 특성 변화에 따른 물성학적 특성 변화를 연관짓는 연구가 필요하게 되었다.

본 연구에서는 두부를 여러 침지액에서 저장하는 동안에 일어나는 조직 변화를 여러 저장 온도에 따른 응력완화현상을 이용하여 분석하였으며, 저장액에 따라 일어나는 두부의 물성변화를 저장중의 이화학적 변화 및 관능검사를 병행하여 알아보고자 하였다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 재 료

두부 제조에 사용된 대두는 미국 캘리포니아산 수입대두를 사용하였으며, 응고제는 두유액에 대해 0.2%(w/w) $CaCl_2$(Shinyo Pure Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

제 2 절 두부의 제조 및 저장

깨끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침한 후, blender로 5분간 마쇄하였다. 충분히 마쇄된 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였으며, 가수량은 원료 대두의 10배로 하였다. 제조된 두유를 95℃에서 10분간 끓이고 끓인 두유액에 응고제를 80℃에서 첨가하였다. 응고제를 첨가한 후 20분간 방치하고 나서 성형틀(12×12×20cm)에 응고물을 옮기고 일정무게로 압착 성형한 후 물성을 측정하였다.

성형 직후의 두부를 6×6×3.5cm의 크기로 절단하여 11×11×4.6cm의 멸균용기에 넣고 멸균 증류수, 1%, 3%, 5% 소금 용액으로 침지한 후 랩(유니랩, 서통)으로 씌워서 각각 5, 15, 25℃에서 0 5일간 저장하였다.

제 3 절 침지액의 pH, 탁도 및 세균수 측정

두부 침지액의 pH는 pH-meter(Corning, M220, USA)를 이용하여 직접 측정하였으며, 여액의 흡광도는 침지액을 여지(Filter paper, Whatman No. 2)로 여과하여 비색계(Milton Roy, Spectronic 20D, USA)로 600nm에서 측정

하였다(2).

마쇄한 두부와 침지액을 1/15M phosphate buffer (1000㎖ 수용액중에 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 14.3262g, KH_2PO_4 3.6292g 함유)로 희석한 후 세균은 nutrient agar(수용액 1000 ㎖중에 beef extract 3g, peptone 5g, agar 20g, pH 7.0)를 함유한 평판배지에 접종하여 30℃에서 2일간 배양한 후 colony 수를 계수하였고, 효모는 秋山B 배지(1000㎖ 수용액중에 glucose 10g, peptone 2g, yeast extract 1.5g, KH_2PO_4 1g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.4g, agar 20g, pH 5.0)에 접종하여 25℃에서 2일간 배양한 후 세균과 동일한 방법으로 계수하여 나타냈다. 단위는 CFU(colony forming uint)/ml로 나타냈다.

제 4 절 응력완화(stress relaxation)의 측정

제조된 두부의 응력완화현상을 측정하기 위해 Rheometer(Sun Co. CR-200D, Japan)를 이용하였다. 일정 크기(2×2×2cm)로 자른 두부를 10 kg load cell에 부착시키고, 수직방향으로 일정한 변형(시료의 20%)에서 일정한 압축속도(200 mm/min)로 이동하여 응력완화현상을 측정하였다. 순간응력과 시간에 따른 응력 감소는 chart speed 120 mm/min에서 30분간 기록하였으며 모든 측정은 일정 온도로 조절되는 chamber에서 측정하였다. 응력완화현상에 따른 조직변화의 분석은 simple maxwell model의 방법을 이용하여 계산하였다.

제 5 절 파손강도(Failure stress)의 측정

두부의 내부조직 강도를 나타내는 파손강도는 시료의 크기를 일정하게 자른 후(2×2×2cm) rheometer(Sun.Co., CR-200D, Japan)를 이용하여 10kg load cell에 부착시킨 후 압축속도 200mm/min, 변형율(strain) 40%에서 파손강도를 측정하였다.

제 6 절 관능검사

두부의 맛과 냄새의 차이를 알아보기 위하여 다시료 비교법(Multiple comparison test)으로 평가하였다. 관능검사를 위한 맛과 냄새의 묘사는 두부의 품질을 대표할 수 있다고 여겨지는 색, 부패한내, 고소한내, 콩비린내, 단단함, 탄력성, 표면상태, 짠맛, 종합적 기호도 등 9가지를 선정한 뒤 7점법으로 평가하였다. 관능검사 결과는 SAS프로그램을 이용한 분산분석(Anova)을 실시하여 통계처리하였다(11).

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 침지액의 pH 측정

두부를 여러 저장 온도에서 저장액별로 저장하는 동안의 pH의 변화는 Fig. 1 4에 나타내었다. 5℃에서 저장시 두부의 침지액의 pH는 계속적으로 감소하였으나, 15℃와 25℃에서 저장한 두부의 침지액의 pH는 초기에는 감소하다가 증가하였다.(Fig. 1) 일반적으로 식품의 pH는 부패시 생성되는 유기산에 의하여 pH가 저하하나 두부의 경우 15℃와 25℃에서 저장한 두부의 침지액의 pH가 감소하다 증가하는 것은 부패로 생성되는 저분자량의 peptide와 amino acid, amine 등 양성 전해질에 의한 완충작용 때문(12)이라고 사료되며, 송 등(5)은 시판 두부를 30℃에서 저장하였을 때 18 24시간까지는 pH가 감소하나 30시간이후는 증가하였다고 하였으며, pontecorvo 등(13)은 lemon juice를 이용하여 제조한 두부를 37℃에서 저장시 1일에는 침지액의 pH가 감소하나 그 이후에는 완만히 증가하였던 것과 비슷한 경향을 보였다. 한편, 5℃에서는 두부의 부패가 거의 일어나지 않았으므로 침지액의 pH가 감소하는 경향이 계속되었다. 두부 침지액의 소금 농도 효과에 대한 pH의 변화는 1%, 3%에서는 그다지 큰 차이가 나타나지 않았다. 5%에서 저장하였을 때에는 침지액의 농도가 높을수록 15℃나 25℃의 저장온도에서 pH저하속도가 현저하게 지연되는 경향이 나타났다. 이것은 5% 소금 용액이 pH를 저하시키는데 기여하는 미생물의 생육을 저해하는 것으로 사료되며, 1%, 3%보다 5% 소금 용액에서 pH 변화가 적었다고 보고한 이(14)의 결과와 유사하다고 할 수 있다.

Fig. 1 Changes in pH of water immersing soybean curd at different storage temperature.

·········, 5℃ ; ———, 15℃, – – –, 25℃

FIg. 2 Changes of pH in soybean curd by various NaCl solution during at 5℃ storage temperature

······ 5℃ 0% NaCl ······ 5℃ 1% NaCl

······ 5℃ 3% NaCl ······ 5℃ 5% NaCl

FIg. 3 Changes of pH in soybean curd by various NaCl solution during at 15℃ storage temperature

…… 15℃ 0% NaCl …… 15℃ 1% NaCl

…… 15℃ 3% NaCl …… 15℃ 5% NaCl

FIg. 4 Changes of pH in soybean curd by various NaCl solution during at 25℃ storage temperature

…… 25℃ 0% NaCl …… 25℃ 1% NaCl

…… 25℃ 3% NaCl …… 25℃ 5% NaCl

FIg. 5 Changes in yeast counts of salt solution immersed soybean curd at different storage temperature

– ■ –,0% ; – ◆ –,1% ; – ▼ –,3% ; – ● –, 5% NaCl soution

– – – –, 5℃ ; ——, 15℃ ; ……, 25℃

Fig. 6. Changes in aerobic bacterial counts of salt solution immersed soybean curd at different storage temperature

－ ■ －,0% ; － ◆ －,1% ; － ▼ －,3% ; － ● －, 5% NaCl soution

－ － － －, 5℃ ; ——, 15℃ ; ……, 25℃

제 2 절 침지액의 탁도

두부를 여러 저장 온도에서 저장액별로 저장하는 동안의 탁도의 변화는 Table 1에 나타냈는데 저장시간이 경과할수록 두부의 부패가 진행되면서 탁도도 또한 증가하였다. 두부는 저장중 부패에 의한 점질물의 생성(15)과 미생물의 증가(2)로 침지액의 탁도가 증가되리라 사료된다. 탁도 증가를 제조직후에 대한 비율로 살펴보면 소금을 첨가시 현저한 탁도 감소를 보여준다. 효모수의 증가와 비교해보면 3% 소금에서 효모수가 많은 것과 탁도가 가장 높은 것과 일치함을 알 수 있었다. 또한 침지액에서 증류수에서 탁도가 소금 첨가한 용액보다 탁도의 증가 비율이 높았으나 3%, 5% 소금을 첨가한 침지액 흡광도의 증가폭이 낮아 소금 첨가시 침지액에 대한 탁도의 증가폭이 감소함을 알 수 있었다. 그리고 온도별로 침지액의 탁도를 비교하면 5℃, 15℃, 25℃ 저장액의 탁도 순으로 증가하였는데 온도가 낮을수록 두부의 부패 진행이 늦어지므로 탁도도 감소하리라 사료된다.

제 3 절 세균수 측정

두부를 여러 저장 온도에서 저장액별로 저장하면서 시간의 경과에 따른 세균수와 효모의 변화는 Fig. 5 Fig. 6 에 나타냈는데 저장시간이 경과할수록 균수는 지수적으로 증가하였다. 저장액에서 증류수와 5% 소금보다 1%, 3% 소금을 첨가한 침지액에서 세균이 더 잘 자라는 것은 1%, 3% 소금이 미생물의 생육을 촉진시켜 주는데 반하여 5% 소금은 미생물의 생육을 저해하는 것(14)으로 사료된다. 白川武志(15)는 점질물을 생성하는 두부변패의 주된 원인균이 호기성의 gram 음성 구균인 Acinetobacter속이라고 한 것으로 두부의 부패도 호기성 세균의 영향이 큰 것으로 사료된다. 25℃에서 저장한

두부의 총미생물수의 변화는 초기에 급격히 증가하였고 시간이 지남에 따라 증가곡선이 다소 완만하였다. 15℃에서 저장한 두부의 총미생물수의 변화도 저장 하루부터 급격히 증가하였다. 그러나 5℃에서 저장한 두부의 총미생물수의 변화는 경시적으로 완만하게 증가하였다. 저장온도에 따른 두부의 보존성을 비교해 보면, 5℃에서 저장한 두부의 균수가 15, 25℃에서 저장한 두부의 균수보다 적었는데 이것은 저온이 미생물 생육을 억제시킨 결과라 하겠다(16).

Table 1. Changes of Turbidity in Soybean curd by the various soaking solutions during at different storage temperature.

(Unit : obsorbance)

Temp.	Days	NaCl solution			
		0%	1%	3%	5%
5℃	0	0.002	0.007	0.013	0.007
	1	0.003	0.010	0.014	0.008
	3	0.006	0.015	0.017	0.012
	5	0.008	0.019	0.021	0.014
15℃	0	0.003	0.007	0.011	0.014
	1	0.009	0.016	0.019	0.019
	3	0.197	0.328	0.355	0.110
	5	0.318	0.430	0.498	0.263
25℃	0	0.005	0.009	0.015	0.011
	1	0.046	0.060	0.066	0.013
	3	0.552	0.620	0.663	0.277
	5	0.865	0.925	1.005	0.825

제 4 절 응력완화(stress relaxation)의 측정

두부를 제조한 후, 각각의 저장 온도(5 25℃)를 달리하고 침지액을 달리하였을 때의 응력의 변화를 측정하고(Fig. 7-18) 분석한 결과는 Table 2 - Table 4 에 나타내었는데, 보는 바와 같이 침지액에 저장한 두부의 응력이 뚜렷한 경향이 나타나지 않았는데 그 이유는 두부를 침지하지 않고 저장하면 표피에서부터 수분함량이 점차적으로 감소하면서 변화가 있겠으나 본 실험에서는 두부를 침지하여 저장하였기 때문에 수분함량에 변화가 없어서 응력에 미치는 영향이 적었던 것으로 사료된다. 즉, 침지액의 농도에 따른 응력의 변화를 볼 때 침지액의 농도에 대한 효과가 뚜렷하지 않았다. 그러나, 저장 온도를 달리하여 저장한 두부의 응력의 변화는 저장온도가 낮을수록 초기 응력이 강하게 나타났고, 30분 후의 잔존 응력도 더 크게 나타나, 저장시 침지액의 농도보다는 저장온도에 따라 조직의 강도 변화가 크게 나타남을 보였다.

Zoon 등(17)은 여러 온도(20 30℃)에서 skim milk 젤의 응력완화현상을 측정하였는데, 측정온도가 낮을수록 더욱 강한 젤을 형성한다고 하였으며, Colwell 등(18)은 밀 전분을 이용하여 저장온도(-1 43℃)에 따른 젤의 강도에 관한 연구를 하였는데, 저장온도가 낮을수록 더욱 견고한 젤을 형성함을 보여주었고, 이는 전분의 결정화에 의한 것이라고 설명하였다. 이와같이 본 실험에서도 저장 온도가 낮을수록 더욱 응력이 강함을 확인하였다.

Fig. 7 Stress relaxation curve of 0% NaCl solution of soybean curd during at 5℃storage temperature

–□– 0% 0 day –○– 0% 1 day

–●– 0% 3 day –▲– 0% 5 day

Fig. 8 Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd during at 5℃storage temperature

–□– 1% 0 day –○– 1% 1 day

–●– 1% 3 day –▲– 1% 5 day

Fig. 9 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 5℃storage temperature

－□－ 3% 0 day　－○－ 3% 1 day

－●－ 3% 3 day　－▲－ 3% 5 day

Fig. 10 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 5℃storage temperature

−□− 5% 0 day −✕− 5% 1 day

−▼− 5% 3 day −●− 5% 5 day

Fig. 11 Stress relaxation curves of 0% NaCl solution of soybean curd during at 15℃ storage temperature

－□－ 0% 0 day　－✕－ 0% 1 day

－▼－ 0% 3 day　－●－ 0% 5 day

Fig. 12 Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd

during at 15℃storage temperature

－ ◘ － 1% 0 day　－✕－ 1% 1 day

－ ▼ － 1% 3 day　－ ● － 1% 5 day

Fig. 13 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 15℃storage temperature

– □ – 3% 0 day – ✳ – 3% 1 day

– ▼ – 3% 3 day – ● – 3% 5 day

Fig. 14 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 15℃storage temperature

－ ◻ － 5% 0 day　－ ✕ － 5% 1 day

－ ▼ － 0% 3 day　－ ● － 5% 5 day

Fig. 15 Stress relaxation curves of 0% NaCl solution of soybean curd during at 25℃storage temperature

－ ◻ － 0% 0 day　－ ✕ － 0% 1 day

－ ▾ － 0% 3 day　－ ● － 0% 5 day

Fig. 16 Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd during at 25℃storage temperature

－ □ － 1% 0 day －✕－ 1% 1 day

－ ▼ － 1% 3 day － ● － 1% 5 day

Fig. 17 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 25℃storage temperature

–□– 3% 0 day –✕– 3% 1 day

–▼– 3% 3 day –●– 3% 5 day

Fig. 18 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 25℃storage temperature

－□－ 5% 0 day　－✕－ 5% 1 day

－▼－ 5% 3 day　－●－ 5% 5 day

Table 2. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of soybean curd at 5℃.

Temp.	NaCl solutions	Days	Constants				
			σ0a	σeb	Ec	ηd	τe
5℃	0%	0	11025	2903.3	27.56	111.79	4.06
		1	9738.8	2535.8	24.35	87.23	3.58
		3	9065	1935.5	22.66	75.58	3.33
		5	8452.5	2066.3	21.13	65.71	3.11
	1%	0	11147.5	2901.6	27.86	114.29	4.10
		1	9555	2534.3	23.89	83.97	3.52
		3	10473.8	2903.3	26.18	100.89	3.85
		5	8330	2266.5	20.83	63.82	3.06
	3%	0	11637.5	2964.3	29.09	124.56	4.28
		1	10596.3	2327.5	26.49	103.26	3.90
		3	9187.5	1935.6	22.97	77.63	3.38
		5	8575	2266.3	21.44	67.63	3.15
	5%	0	11392.5	2964.5	28.48	119.37	4.19
		1	11270	2962.3	28.18	116.81	4.15
		3	9126.3	1935.8	22.82	76.60	3.36
		5	8697.5	2266.5	21.74	69.57	3.20

1) Unit of a : Pa, b : Pa, c : kPa, d : kPa•sec, e : sec
2) a : Initial stress, b : Equilibrium stress, c : Elasticity, d : Viscosity, e : Relaxation time

Table 3. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of soybean curd at 15℃.

Temp.	NaCl solutions	Days	Constants				
			σ_0 a	σ_e b	E c	η d	τ e
15℃	0%	0	7962.5	2082.6	19.91	58.31	2.93
		1	9187.5	1935.3	22.27	77.63	3.38
		3	7472.5	2021.3	18.68	51.35	2.75
		5	7350	2021.5	18.36	49.68	2.70
	1%	0	10596	2548.0	26.49	103.26	3.90
		1	9310	1935.3	23.28	79.72	3.42
		3	8085	2082.6	20.21	60.12	2.97
		5	7595	2021.3	18.99	53.05	2.79
	3%	0	10045	2548.0	25.11	92.80	3.70
		1	9065	1935.6	22.66	75.58	3.33
		3	7227.5	2022.1	18.07	48.04	2.66
		5	7105	2021.3	17.76	46.43	2.61
	5%	0	10290	2548.8	25.73	97.38	3.79
		1	9432.5	1935.1	23.58	81.83	3.47
		3	7962.5	2082.5	19.90	58.31	2.92
		5	7533.8	2021.3	18.83	52.20	2.77

1) Unit of a : Pa, b : Pa, c : kPa, d : kPa•sec, e : sec
2) a : Initial stress, b : Equilibrium stress, c : Elasticity, d : Viscosity, e : Relaxation time

Table 4. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of soybean curd at 25℃.

Temp.	NaCl solutions	Days	Constants				
			σo^a	σe^b	E^c	η^d	τ^e
25℃	0%	0	9187.5	1935.3	22.97	77.63	3.38
		1	10228.8	2548.0	25.57	96.23	3.76
		3	7472.5	1921.3	18.68	51.35	2.75
		5	6002.5	1274.8	15.01	33.14	2.21
	1%	0	9555	2535.8	23.89	83.97	3.52
		1	8207.5	2266.3	20.52	61.95	3.02
		3	6247.5	1274.5	15.62	35.90	2.30
		5	6125	1274.0	15.31	34.50	2.25
	3%	0	9248.8	1935.8	23.12	78.67	3.40
		1	8452.5	2082.5	21.13	65.71	3.11
		3	9065	1935.6	22.66	75.58	3.33
		5	6125	1274.0	15.31	34.50	2.25
	5%	0	9187.5	1931.5	22.97	77.63	3.38
		1	8452.5	2261.3	21.13	65.71	3.11
		3	7717.5	2021.3	19.29	54.78	2.84
		5	6370	1274.1	15.92	37.32	2.34

1) Unit of a : Pa, b : Pa, c : kPa, d : kPa•sec, e : sec
2) a : Initial stress, b : Equilibrium stress, c : Elasticity, d : Viscosity, e : Relaxation time

제 5 절 파손강도의 측정

두부를 여러 저장 온도에서 저장액별로 저장하면서 시간의 경과에 따른 파손강도의 변화는 Table 5에 나타냈는데 저장시간이 경과할수록 증류수에 침지할때 5℃에서는 74.5 kPa에서 53.1 kPa로 변하고, 15℃에서는 72.1 kPa에서 46.7 kPa로 변하며, 25℃에서는 63.7 kPa에서 39.2 kPa로 변하였다.

여기서 저장온도가 높을수록 파손강도는 낮은 값을 나타내었는데 두부의 저장시 품질변화가 온도의 영향을 받는 것을 알 수 있다. 그러나 침지액의 종류에 따른 파손강도는 뚜렷한 경향을 나타나지 않았는데 침지액의 종류가 두부의 조직강도와 같은 물성에 거의 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

제 6 절 관능검사

5℃ 0% 소금용액에 30분 침지한 두부를 기준으로 9가지의 저장 두부에 대해 관능검사를 실시한 후 그 평가내용에 대해 Duncan의 다중범위 검정분석을 행한 결과를 Table 6 에 나타냈다. 단단함과 짠맛을 제외하고는 색, 냄새, 표면상태 등 시료간에 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 9가지 시료간의 특징적 차이를 보기 위하여 판별분석을 실시하였다. 판별분석 결과 Table 7에 보여지는 것과 같이 시료간의 구분은 3가지 판별함수로 설명되어질 수 있는데 이 중에서 판별함수 Ⅰ의 분리능력이 67.9%를 차지하고 있으므로 9가지 시료간의 특징은 주로 판별함수 Ⅰ에 의해 구분되어짐을 알 수 있다. 시료간의 판별정도는 판별함수 Ⅰ에 의해서 구분되는데 가장 크게 기여하는 변수는 Table 8에 나타난 판별함수의 절대값이 큰, 짠맛>단단함>부패한내>표면상태 순으로 나타났다.

한편, 판별함수 Ⅱ의 분리능력은 판별함수 Ⅰ보다는 낮지만, 비교적 특징

적인 차이를 보여주고 있으며 판별함수 II에 영향을 주는 평가 항목은 단단함>고소한내>짠맛>부패한내 순으로 나타났다.

저장 온도별 두부의 조직강도와 같은 물성변화에 대한 기계적 측정은 차이가 나타났지만 관능검사 결과는 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 파손강도와 관능검사를 비교해 보았을 때 5℃ 0% 소금용액에 침지한 두부의 파손강도가 높았던 것과 관능검사 분석결과 단단함이 특징적인 차이를 나타낸 결과와 일치된 것을 알 수 있다. 5% 소금 용액에 침지한 두부는 단백질의 변질에 의한 두부의 부패도 지연에 다소 효과가 있었으며 관능검사 실시 결과 소금용액에 침지한 두부는 짠맛이 있었으나 소금용액에 침지한 세 시료간에 유의차가 없었다.

Table 5. Changes of failure compress modulus in Soybean curd by the various soaking solutions during at different storage temperature.

(Unit : kPa)

Temp.	Days	NaCl solution			
		0%	1%	3%	5%
5℃	0	74.5	76.3	77.4	75.9
	1	67.5	68.6	72.3	71.3
	3	62.5	63.4	63.8	63.2
	5	53.1	53.9	53.3	56.5
15℃	0	69.1	71.1	69.5	70.9
	1	65.7	63.7	62.5	63.8
	3	52.8	52.1	50.2	51.5
	5	46.7	47.8	46.6	47.2
25℃	0	62.7	64.3	64.2	63.7
	1	59.5	52.7	52.9	52.7
	3	49.1	40.7	49.7	46.5
	5	39.2	40.4	40.5	40.8

Table 7. Cannonical discriminant function by sensory evalution result of soybean curd of different storage conditions.

Function	Squared cannonical correlation	Eigenvalue	Proportion	Cumulative proportion
1	0.616	1.608	0.679	0.679
2	0.345	0.526	0.222	0.901
3	0.128	0.417	0.099	1.000

Table 8. Standardized cannonical coefficients of discriminant function for soybean curd of different storage conditions

Characteristics	CAN 1	CAN 2
색	- 0.036	0.017
부패한내	- 0.334	0.427
고소한내	0.268	0.449
비린내	- 0.061	- 0.032
단단함	0.502	0.556
탄력성	0.126	0.408
표면상태	0.301	0.189
짠 맛	1.459	- 0.441
종합기호	0.078	0.295

제 5 장 요약

여러 저장온도(5 25℃)에서 다른 저장액(증류수, 소금용액)에 침지한 두부의 저장중 물성 변화는 응력완화측정과 파손강도를 통하여 분석하였다. 저장온도가 낮을수록 저장시 두부 조직의 강도가 비교적 강하게 나타났지만, 침지액의 효과는 거의 없었다. 5℃에서 저장시 침지액의 pH는 계속 감소하였지만, 15℃와 25℃에서 저장시 pH는 감소하다가 증가하였다. 침지액의 탁도는 저장시간이 경과할수록 증가하였다. 세균수는 저장온도의 효과가 뚜렷하여 저온일수록 미생물 성장이 둔화되었다. 관능검사 실시 결과 단단함과 짠맛에 대해서만 시료간에 유의적인 차이를 나타냈고, 파손강도와 관능검사를 비교하였을 때 여러 특성중 단단함이 일치하였다.

제 6 장 참 고 문 헌

1. Fukushima, D.: Soy protein for foods centering around Soysauce and Tofu. J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 346(1981)

2. Doston, C.R., Frank, H.A and Cavaletto, C.G.: Indirect methods as criteria of spoilage in Tofu(soybean curd). J. Food Sci., 42, 273(1977)

3. Rehberger, T.G., Wilson, L.A. and Glatz, B.A.: Microbiological quality of commercial Tofu. J. Food Sci., 47, 177(1984)

4. Pontecorvo, A.J., and Bourne, M.: Simple methods for extending the shelf life of soy curd in tropical areas. J. Food Sci., 43, 969(1978)

5. 송석훈, 장건형: 두부에 관한 연구(제 2보), 두부의 shelf-life 연장에 관한 연구, 육군기술연구보고, 3, 5(1964)

6. 이혜원: 두부의 보존성 및 물성에 관한 연구. 서울여자대학 석사학위논문(1984)

7. Miskovsky, A. and Stone. M.B.: Effect of chemical Preservatives on storage and nutrient composition of soybean curd. J. Food Sci., 52, 1535(1987)

8. Wu, M.T. and Salunkhe, D.K.: Extending shelf-life of fresh soybean curds by in-package microwave treatments. J. Food Sci., 42, 1448(1977)

9. 이갑상, 김동한, 백승화, 전승호: 두부의 저장에 미치는 응고제와 침지액의 효과. 한국식품과학회지. 22, 116(1990)

10. Champagne, C.P., Aurouze, B. and Goulet, G.: Inhibition of undesirable gas production in Tofu. J. Food Sci., 56(6), 1600(1990)

11. Larmond, E.: Method for sensory evaluation of food. Pub. No. 1284. Res. Branch. Canada Dept. of Agr., Ottawa, Canada(1977)

12. 이갑상, 김동한, 백승화, 전승호: 두부의 저장에 미치는 응고제와 침지액의 효과. 한국식품과학회지, 22(2), 116(1990)

13. Pontecorvo, A.J. and Bourne, M.C.: Simple methods for extending the shelf life of soy curd(Tofu) in tropical areas. J. Food Sci., 43, 969(1978)

14. 이혜원: 두부의 보존성 및 물성에 관한 연구. 서울여대 대학원 석사 학위 논문. p.27(1984)

15. 白川武志: 豆腐の粘性變敗について. 日本食品工業學會誌, 32, 1(1985)

16. Frazier, W.C. and Westhoff, D.C.: Food microbiology. Mcgraw-hill Book Co., p.130-142(1978)

17. Zoon, P., Koefs, S.P.F.M., De Cindio, B. and Van Vliet. T.: Rheological properties of skim milk gels at various temperatures ; interrelation between the dynamic moduli and the relaxation modulus., Rheologica Acta., 29, 223(1990)

18. Colwell, K.H., Axford, D.W.E., Chamberlain, N. and Elton, G.A.H.: Effect of storage temperature on the ageing of concentrated wheat starch gels., J. Sci. Food Agric., 20, 550(1969)

제 7 장 도 표 목 록

제 8 장 그 림 목 록

Fig. 13 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 15℃ storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.

Fig. 14 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 15℃ storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.

Fig. 15 Stress relaxation curves of 0% NaCl solution of soybean curd during at 25℃ storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.

Fig. 16 Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd during at 25℃ storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.

Fig. 17 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 25℃ storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.

Fig. 18 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 25℃ storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.

제 2 차 년도

제 6 부 초음파의 지연시간을 이용한 두부 조직의 물성변화 예측에 관한 연구

제 1 장 초 록

The texture strength of soybean curd obtained at various processing conditions such as coagulant concentration, heating temperature and molding pressure was determind by using the failure stress and residual delay time of ultrasonic wave.

The maximum failure stress of soybean curd was shown at the addition of 0.3% coagulant, 95℃ heating temperature and higher molding pressure, respectively while the delay time of ultrasonic wave reduced, indicating that the failure stress and the delay time are inverse proportion.

The result of multiple regression analysis with factorial design showed that the model equation consisted with delay time and processing condition variables gave the good prediction of the failure stress which was coincided with failure stress measured.

제 2 장 서 론

대두가공 식품으로 우리나라에서 가장 많이 이용하는 두부는 대두를 자비하여 가용성분을 추출하고 이에 염화물 등을 첨가하여 그 중의 단백질 성분을 침전 응고 시킨 후 성형한 것이다.1) 이러한 두부의 제조공정중 두부의 조직형성에 영향을 주는 주요 공정으로는 두유의 가열온도2,3), 응고제 종류2-5) 및 양6), 압착시 압력7) 등을 들 수 있다. 이런 주요 공정을 통하여 재조된 여러 두부에 분포되어 있는 내부 응력의 측정에는 비파괴 검사의 일종인 초음파(ultrasonic wave)가 이용되어 진다.

초음파란 20Hz - 20KHz범위의 높은 주파수를 가진 음파로서 고체내의 내부응력을 바파괴적으로 검사하는데 응용되기 때문에 초음파진단을 석유산업8) 등에도 이용되고 었다. 최근에는 식품분야에서도 품질관리의 지표나 잔존응력의 예측9)에서 초음파의 이용이 대두되고 있으나 아직은 미비한 상태이다. Miles9) 등은 -50 - 100℃의 온도 범위에서 초음파를 이용하여 지방조직내에서 고형성분이 차지하는 비율을 측정하여 지방조직의 부패를 결정할 수 있는 식을 제시하였고 Nasoni(10) 등은 초음파 속도에 대한 온도상수 값과 지방함량과의 관계를 제시하였다. Mcmaster11) 등은 초음파 속도와 extruder 내에서 가공중인 식품의 탄성 성질 사이에 관련이 있다고 밝혔다. 국내에선 윤12) 등이 생선단백질 gel 내의 잔존응력을 가공조건을 변화시키면서 초음파를 이용하여 왕복주행시간을 측정하고 파괴시험을 통해 압축응력을 측정 후 중회귀분석을 통하여 압축응력 예측식을 제시하여 초음파의 품질관리 측면에서 이용 가능성을 구체화 시켰다.

본 연구에서는 가공조건에 따라 변하는 두부 조직의 강도변화와 초음파 왕복주행시간 즉, 지연시간(delay time)을 측정하여 저장액에 담겨 있는 두부조직의 품질검사에 조직의 비파괴측정방법 이용 가능성을 연구하고자 하였다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 재료

실험에 사용한 콩은 수입산 미국대두를 사용하였으며, 두부 응고제는 $CaCl_2$ (Sigma Chemical, Co.)을 사용하였다.

제 2 절 두부의 제조

깨끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침, 팽윤시킨 후 blender에서 5분간 마쇄하여 충분히 마쇄된 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였다. 가수량은 원료대두의 10배로 하였다. 얻어진 두유액을 95℃ 에서 10분간 끓인후 끓인 두유액에 응고제를 첨가하였다. 응고제 첨가후 20분 방치하여 베포를 깐 성형틀(12×12×20cm)에 응고물을 옮긴후 일정무게로 압착, 성형하고 냉각 후 물성변화를 측정하였다.

제 3 절 파손강도(Failure stress)의 측정

두부의 내부조직 강도를 나타내는 파손강도는 시료의 크기를 일정하게 자른 후 (2×2×2cm) rheometer(Sun. Co. CR-200D, Japan)를 이용하여 10kg load cell에 부착시킨 후 압축속도 200mm/min, 변형율(strain) 40%에서 파손강도를 측정하였다.

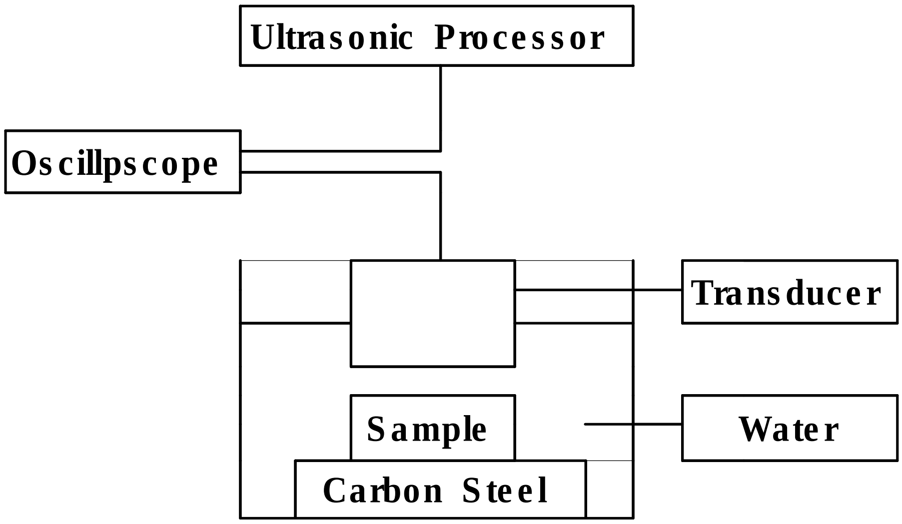

Fig.1. Block diagram of experimental system for ultrasonic wave measurement.

Fig.2. Delay time of two signal reflected from the front surface and back of unloaded specimen.

제 4 절 초음파의 지연시간의 측정

각 제조 공정에 의해 제조된 두부를 이용하여 윤 등[12]의 방법으로의 초음파 지연시간을 측정하였다.(Fig.1) 즉 중심주파수 5MHz, 비대역폭 40%인 구면형 변환기를 사용하여 종파를 물속에 잠겨있는 두부 조직내에 여진시켰다. 발생된 초음파는 두부 표면과 후면에서 각각 반사되어 돌아온다. 돌아온 초음파는 트랜듀서를 거쳐 파형분석기(Oscilloscope)에서 지연시간과 증폭으로 scanning하여 구하였다.(Fig.2) 처음의 신호가 두부의 표면신호이고 두번째 약한신호가 두부의 배면신호이며 마지막 신호가 탄소강의 배면신호를 나타낸다. 각 신호의 최대진폭 사이를 지연시간으로 계산하여 실온에서 5초이내에 측정하였다. 음향파의 반사에 영향을 주는 noise를 피하기 위해 시료까지의 매질은 물로 하였고 시료의 후면반사 신호를 정확히 잡기위하여 시료 밑에 탄소강을 깔고 변환기를 scanning 하면서 5군데에서 5회 측정을 하였다.

제 5 절 지연시간을 이용한 압축응력의 예측식

각 가공처리 공정과 delay time과 파손강도와의 관계를 요인배치법(factorial design)으로 처리한후에 통계 분석용 SAS를 이용하여 중회귀분석(multiple regression analysis)을 하였다. 즉 지연시간을 종속변수로 하고 각 처리공정 조건을 독립변수로 하여 selection max. R sequare를 사용하여 분석하였다. 또한 압축응력을 종속변수로 하고 delay time과 각 처리공정을 독립변수로 하여 같은 방법으로 분석하였다[13].

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 가공공정에 따른 조직변화의 초음파 측정

두부조직의 균질성과 방향성을 조사하기위해 두부 sample 의 높이에 따른 초음파의 지연시간을 측정한 결과는 Fig.3과 같다. 두부 sample의 높이를 2, 5, 7, 9cm로 증가시켰을때 초음파의 지연시간이 각각 8.43msec, 16.20msec, 18.60msec, 20.29msec로 증가함을 나타내었다. 두부 sample 의 높이에 따른 지연시간의 변화는 직선적으로 나타났으며 (correlation coeff.=0.9673) 형성된 조직내부의 밀도와 방향성은 균일한 것으로 보여진다. 이러한 직선적 관계하에서 신호가 가장 명확하게 잘 나타나는 2cm를 sample의 지연시간 측정높이로 일정하게 잡았다.

서로 다른 농도의 응고제 $CaCl_2$로 만든 두부의 파손강도와 초음파 지연시간과의 관계는 Fig.4와 같다. 0.2% 응고제 농도를 첨가시 초음파의 지연시간은 14.89msec를 나타내었고 0.3% 응고제 첨가시에는 8.43msec 의 최저치를 나타내었으며 0.5% 응고제 농도 첨가시에는 다시 13.33msec로 증가하였다. 반면 파손강도는 응고제 농도 0.2% 에서 16.07kPa를 나타내었으며 0.3%의 농도로 증가시 33.01kPa의 파손강도를 보였으나 응고제 농도가 더욱 증가시 다시 직선적으로 감소하여 0.5%에서는 12.50kPa를 나타내었다. 이는 단백질과 결합하는 Ca염의 양이 다르기 때문에 과잉의 응고제를 사용하면 결합에 사용된 이외의 염은 전해질로 작용해 단백질 양이온은 알카리분해를 음이온은 산분해를 일으켜 도리어 단백질과 염의 결합을 방해하기 때문에 두부조직의 강도가 약해져서 0.3%응고제농도 이상에서는 파손강도가 감소한 것으로 여겨진다[14]. 또한, 지연시간은 파손강도와는 반비례하는 경향을 보

였는데 이는 조직이 강할수록 내부조직의 구조배열이 조밀하고 내부기공없이 단단하여 초음파가 되돌아오는 지연시간이 짧게 나타나고 반면 조직이 약할수록 조직의 분자배열도 엉성하며 내부기공이 존재하여 지연시간이 길게 나타나는 것으로 추론되어 진다[15].

두유 가열온도에 따른 두부조직의 파손강도와 지연시간의 변화는 Fig.5와 같다. 가열온도를 80℃에서 100℃까지 증가시키며 측정한 초음파의 지연시간은 80℃에서는 12.00msec, 90℃에서는 9.67msec, 95℃에서는 8.43msec, 100℃에서는 6.73msec로 나타났으며 반면 파손강도는 80℃에서 11.11kPa, 90℃에서 24.21kPa, 95℃에서 33.01kPa의 최대치를 나타내었고, 그 이후로는 100℃에서 30.45kPa로 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같이 가열 온도의 증가에 따라 두부 조직은 강하게 나타나며[16], 고밀도의 조직 변화를 일으켜 짧은 초음파의 왕복 지연시간을 보이며, 이는 위에서의 응고제 농도에 따른 조직 변화와 같은 현상을 보여주기도 한다. 또한 초음파의 지연시간은 가장 짧은 8.43msec를 나타내어 파손강도와 초음파의 지연시간과는 반비례하는 경향을 볼 수 있었다.

두부제조시 성형압력을 달리하면서 제조한 두부의 지연시간과 압축응력의 변화는 Fig.6과 같다. 지연시간은 성형압력이 3kg에서 2kg으로 증가할수록 27.50msec에서 9.50msec로 감소하는 경향을 보였고 파손강도는 19.11kPa에서 36.26kPa로 증가하는 경향을 보였다. 이는 위와같은 다른 제조 공정과 마찬가지로, 성형압력이 증가할수록 두부조직내의 수분함량이 감소하여 단백질 응고물간의 결착면이 증가되어 두부조직이 단단해 지기 때문으로 사료된다. 위와 같은 결과로 볼 때 (Fig 4-6) 두부조직의 초음파 지연시간은 두부조직의 변화에 따라 민감하게 변하며 두부조직의 파손강도와는 반비례함을 알 수 있어 초음파의 지연시

간이 식품조직의 예측에 적용될 수 있음을 알 수 있다.

제 2 절 지연시간을 이용한 압축응력의 예측식

응고제 농도, 가열온도, 성형압력등의 각 처리조건과 지연시간 및 파손강도와의 관계를 요인배치법(Factorial design)으로 처리한 후 통계분석용 SAS를 이용하여 중회귀분석(Multiple regression analysis)을 하였다. 각 지연시간을 종속변수(Dependent variable)로 하고 각 처리조건을 독립변수(Independent variable)로 하여 PROC regression 내의 option model 중 하나인 max. R-square를 사용하여 공정처리 조건에 대한 초음파의 지연시간 예측식을 만들었으며 다시 파손강도를 종속변수로 하고 지연시간과 각 처리조건을 독립변수로 하여 위와 같은 처리방법으로 분석한 결과는 다음과 같다.

$$\text{Failure stress} = A(\text{delay time}) + B(\text{concentration}) + C(\text{temperature}) + D^2(\text{concentration}) + E$$

where A = -0.62 kPa/msec, B = 376.25kPa, C = 1.04kPa,

D = -573.15kPa

R-square=0.8586, Prob > F ; 0.0043

위의 식을 이용하여 얻은 예측 파손강도와 실 측정한 파손강도와 초음파 지연시간과의 관계는 Table 1과 같다. 0.3% 응고제 농도의 경우 예측파손강도가 18.30kPa 실측정 파손강도가 16.07kPa이었고 0.3% 경우 31.27kPa과 26.99kPa이었고 0.4% 경우 26.99kPa과 23.08kPa 이었으

Table 1. Comparison of the real and predicted stress at different processing conditions.

Processing condition		Predicted failure stress (kPa)	Measured failure stress (kPa)	Measured delay time (msec)
Coagulant concentration (%)	0.2	18.30	16.07[a] (1.04)[b]	14.89 (1.27)
	0.3	31.27	33.01 (1.87)	8.43 (0.89)
	0.4	26.99	23.08 (3.32)	11.30 (1.06)
	0.5	11.78	12.50 (2.00)	13.33 (0.87)
Heating temperature (℃)	80	13.46	11.11 (0.87)	12.00 (0.82)
	90	25.30	24.21 (1.32)	9.67 (1.22)
	95	31.27	33.01 (1.87)	8.43 (0.89)
	100	37.52	30.45 (1.59)	6.73 (0.91)
Molding pressure (Kgf)	3	19.45	19.11 (0.99)	27.50 (0.40)
	9	26.89	26.46 (3.30)	15.50 (1.76)
	15	31.27	33.01 (1.87)	8.43 (0.89)
	21	30.60	36.26 (1.02)	9.50 (1.30)

a The value is the mean value of 5 times measurements.
b The value in parenthesis is the standard deviation.

며 0.5% 경우 11.78kPa과 12.50kPa로예측파손강도와 실측정 파손강도와는 일치성을 보였다. 또한 각 조건별 파손강도의 경향과 초음파의 지연시간의 경향은 반비례함을 알 수 있었다. 따라서 위 표에서 볼 수 있듯이 초음파의 지연시간과 같은 비파괴적인 방법을 이용하여 두부 가공공정에 따른 조직의 변화를 예측함으로써 물에 잠긴 상태로 포장되는 두부는 초음파의 측정이 쉬운 형태여서 앞으로 대량생산시 품질관리 및 품질유지에 많은 이용이 기대되어 진다.

제 5 장 요 약

응고제 양, 두유가열 온도, 성형압력과 같은 두부제조 공정에 따른 두부의 조직 강도를 파손강도와 초음파의 지연시간 측정을 이용하여 측정하였다. 응고제 양은 0.3%에서 두유가열 온도는 95℃에서 최대 파손강도를 나타내었고 성형압력은 압력이 증가할수록 파손강도가 증가하였으며 그에 상응하는 초음파의 잔존시간은 파손강도와 반비례하여 감소하는 경향을 나타내었다.

각 제조공정을 변수로 하여 중회귀 분석을 한 결과 초음파의 잔존시간으로 예측된 예측 파손강도와 실측정한 파손강도 값들 사이에는 유사함을 나타내어 초음파를 이용한 초음파 잔존시간의 변화는 식품조직의 변화에 따라 민감한 변화를 나타내므로 식품제조 공정중 품질관리 측면에서 초음파의 사용이 기대되어 진다.

제 6 장 참 고 문 헌

1. **최서규** : **두부 제품에 있어서의 당면과제**, **한국콩연구회지**, 1, p.5 9 (1989)
2. Saio, .K : Tofu-relationship between texture and fine structure, Cereal Food World, 24(8), 342 -348 (1979)
3. Hashizume, K., Maeda, M., Watanabe, T. : Relationship of heating and cooling condition to hardness of tofu, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 25(7), p. 387 391 (1978)
4. Chung, R. A., Lu, J. Y., Chrier, E. : Use of calcium salts for soybean curd preparation, J. Food Sci., 45, p. 32 34 (1980)
5. **문수재**, **손영희**, **김영희** : **각종 응고제에 따른 두부의** texture **특성에 관한 연구**, **대한가정학회지**, 17, p. 11 19 (1979)
6. **변진원**, **김현숙**, **박찬경**, **황인경** : **응고제의 함량과 첨가물질이 두부의 특성에 미치는 영향**, **한국식품과학회지**, 8(2), p. 15 23(1991)
7. **이명환**, **안혜숙** : **두부 제조시 응고제 및 성형압력이 미치는 영향**, **서울여자대학 논문집 제** 12**호**, p. 345 359 (1983)
8. **박선호** : **초음파의 개요**, 1, p. 202 232 (1993)
9. Miles, C. A., Fursey, G. A. J., Jones, R. C. D. : Ultrasonic estimation of solid/liquid ratio in fats, oils and adiopose tissue, J. Sci. Food Agri., 36, p. 215 228 (1985)
10. Nasoni, R. L., Bowen, T., Connor, W. G. and Sholes, R. R. : In vivo temperature dependence of ultrasound speed in tissue and its application to non-invasive temperature monitoring, Ultrasonic Imaging, 1, 34 42 (1979)

11. Mcmaster, T. J., Senouci, A., Smith, A. C., Richmond, P. : The use of ultrasonic probes for the monitoring of food extrusion system. In Automatic control and optimization of food process. Ed) Renard, M. and Bimbenet, J. J. Elsevier App. Sci., p. 17 30 (1990)

12. **윤원병**, **김병용**, **김명환** : **한국식품과학회지**, 25(6), 632 637 (1993)

13. SAS : "User's Guide Statics", SAS Institute, Inc., USA p. 223 259 (1992)

14. **고순남**, **김우정** : **분리대두단백두부의 물리적 속성에 미치는 응고온도 및 응고제의 영향**, **식품과학회지**, 24(2), p. 154 160 (1992)

15. Kinsella, J.E. : Functonal properties of proteins in food. A survey crit. Rev. in Food Sci. and Nutr., 7, p.219 252

16. Lee, C.H. and Rha, C.K. Microstructure of soybean protein aggregate and its relation to the physical and texture propertires of the curd., J. Food Sci. 43, 79 83 (1978)

제 7 장 도표 목록

제 8 장 그림 목록

제 7 부 비지를 이용한 Retort Pouch Food의 제조에 관한 연구

제 1 장 초 록

Heating curve of retort pouch Biji products showed a simple logarithmic curve without relation to solid part. The heating time of Biji product included solid part was 27min and 26min that excluded solid part until F0 value reached 9min. The amounts of living microorganisms in the Biji products sterilized for 26min were decresed 10-4 CFU/g, therefore it was estimated that the products were safe. The fh value was ranged from 12.51 to 13.40 with increasing solid contents of product from 10% to 30% and the sterilization time which F0 value reached 9min were 25min(10%) and 27min(30%). The fh value was ranged from 12.51 to 14.38 with increasing solid sizes of product from 7㎜ to 20㎜. F0 value of the Biji products which were sterilized for 94min at 110℃ reached 9.0min, but that was 22min at 130℃. The fh value ranged from 12.51 to 11.56 with increasing initial temperature of product from 20℃ to 60℃. As the results of the sensory test, the difference was significant only in overall preference between samples and the Biji product sterilized 121℃ and included solid part was obtained the highest value.

제 2 장 서 론

대두를 침지, 마쇄, 여과하여 두부 또는 두유를 제조하는 과정에서 대량으로 얻어지는 부산물인 비지는 대두로부터 수용성 물질이 빠져나간 상태이긴 하나 많은 영양성분이 남아 있다. 그러나 수분함량이 많아 미생물이 쉽게 번식하고 지방의 산패가 발생하는 등 쉽게 부패되기 때문에 현재 일부만이 대두유 생산에 재활용되고 나머지는 사료용으로 사용되거나 부패된 상태로 폐기되고 있는 실정이어서 자원의 낭비뿐만 아니라 환경오염 측면에서도 중대한 문제를 발생시키고 있다(1). 비지에 관한 연구로는 정 등(2)은 압착여과를 통해 비지의 수분을 건물중량비로 593%에서 378%까지 감소시킨 뒤 열풍건조하여 수분함량을 10%까지 감소시켰으며, 김 등(3, 4)은 건조된 비지를 acetone 또는 ethyl alcohol로 처리하여 건조속도와 단백질함량, 그리고 색도 및 amylograph성질을 향상시켰으며, 그 세척 횟수에 따라 조금씩 차이가 있다고 보고하였다. 비지의 활용에 관한 연구로는 이 등(5)이 비지의 발효조건을 확립하고, 비지의 발효에 관여하는 주요 미생물 두 균주를 분리 · 동정하였으며, 또한 발효과정 중 유리 아미노산의 함량, 핵산관련물질의 함량, 환원당 및 소당류의 함량 변화를 조사 보고하였으며, 김 등(6)은 비지를 발효기질로 사용하기 위한 연구와 효소를 이용해 비지 및 대두박으로 부터 대두단백질의 추출 효율을 높이기 위한 연구를 행한 결과 효소반응 후 약 3시간에서 비지의 단백질 회수율과 고형분의 용해도가 가장 좋다고 보고했다. 손 등(7)은 건조비지를 두유에 혼합하여 두부를 제조한 결과 10%를 혼합했을 때 견고성이 증가하고 부피의 감소가 적었으며, 관능적인 성질인 부서짐성과 과립성이 향상되어 10% 범위 내에서의 건조비지 혼합에 의한 두부제조가 가능함을 보였다. 이 등(8)은 sieving과 centrifugation을 통해 비지에서 90%이상의 식이섬유와 29.2%의 단백질을 회수하는 데 성공했음을 보고하였다.

이상에서 보는 바와 같이 비지의 이용에 대한 연구는 많이 있어 왔지만 실용화된 것은 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 비지를 비지찌개의 상태로 retort pouch에 포장하여 적정살균조건을 찾아내고 고형분의 함량과 크기 및 제품의 초기온도등이 제품의 전열특성에 미치는 영향을 알아보고 관능검사를 통한 최적살균조건을 결정하여 비지의 저장성을 향상시킴과 동시에 소비자들이 쉽게 접할 수 있게 함으로써 부산물 자원의 이용가능성을 제시하고자 한다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 재 료

비지의 제조에 사용된 대두는 미국 캘리포니아산 수입대두를 사용하였다.

제 2 절 비지의 제조

깨끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침시킨 후, blender로 3분간 마쇄한 다음 여과포를 이용하여 두유를 압출해 비지를 제조하였다. 제조한 비지는 4℃에 냉장보관하면서 사용하였으며, 고형물로 사용된 돼지고기는 정육점에서 구입한 목살중 살코기만을 바려낸뒤 일정한 크기로 썰고 김치는 시중에 판매되는 포장김치중 줄기부분만 일정크기로 썰어 사용하였으며, 조미료로 사용된 소금은 NaCl(Sigma Co., USA)을 사용하였다.

제 3 절 Retort Pouch 비지제품의 제조

본 실험에 사용된 retort pouch 비지제품의 제조공정은 Fig. 1과 같다. 비지의 1.5배에 해당하는 증류수에 NaCl 1%를 용해시키고 100℃까지 끓인 후 비지를 넣은 다음 100℃에서 10분간 가열한 뒤 retort pouch에 180g을 넣고 -300mb의 압력으로 밀봉하였다. 일정크기로 절단한 고형물은 따로 100℃에서 10분간 가열한 뒤 배합비에 맞게 첨가하였다.

제 4 절 Typical heat penetration curve의 측정

본 실험에서의 시료의 가열처리에는 수증기·공기 혼합계인 가압 수냉식 전자동 레토르트(Fujimori kogyo Co. Ltd. model UHR-301, Japan)를 사용하였다. Pouch내의 기하학적 중심부에 구리 콘스탄탄 열전대를 연결하여 타점식 자동온도 기록계(Eellab Instruments, Denmark, 24 FD record)로 시간에 따른 내부온도의 변화를 측정하였고 이로부터 F0값을 계산하였고, 전열 곡선으로부터 전열 특성치 jh(heating lag factor), fh값을 각 실험조건별로 측정하였다. 여기서 fh값은 전열곡선으로부터 1대수 주기를 횡단하는데 요하는 시간이며, jh값은 다음과 같은 식으로 계산하였다. jh=(Tr-T'i')/(Tr-Ti) 즉, Tr는 가열 최고도달 온도이며, Ti는 초기온도, 또한 T'i'는 보정가열 개시점의 온도이다. 그리고, 가열(살균)시간은 레토르트 온도가 120℃에 도달되는 시간으로부터 냉각개시 시간까지로 하였다.

제 5 절 생존균수의 측정

Retort pouch 비지 제품의 살균안전성을 알아보기 위하여 121℃에서 5분 간격으로 살균한 제품의 균수의 변화를 측정하였다. 각 시간대별로 살균한 제품을 1g씩 채취하여 1/15M phosphate buffer (1000㎖ 수용액 중에 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 14.3262g, KH_2PO_4 3.6292g 함유)로 희석한 후 petri film (3M, USA)배지에 1㎖을 접종하여 32℃에서 2일간 배양한 후 colony 수를 계수하였다.

단위는 CFU(colony forming uint)/g으로 나타냈다.

제 6 절 Heat penetration curve에 영향을 미치는 요소 측정

전열특성에 영향을 미치는 요소는 고형물의 함량과 크기, 살균온도, 제품의 초기온도등이 있다. 이들이 미치는 영향을 알아보기 위하여 고형물의 크기를 15×15×15㎜로 고정한 후 함량을 10%, 20%, 30%로 변화시켰을 때, 고형물의 함량을 10%로 고정한 후 size를 7×7×7㎜, 15×15×15㎜, 20×20×20㎜로 변화시켰을 때, 고형물의 함량과 크기를 10%, 15×15×15㎜로 고정한 후 retort 온도를 110℃, 120℃, 130℃로, 또한 제품의 초기온도를 20℃, 40℃, 60℃로 변화시켰을 때의 전열특성을 측정·비교하였다.

제 7 절 관능검사를 통한 최적살균조건 확립

열처리 정도가 제품에 미치는 영향을 알아보기 위하여 110℃, 121℃, 130℃에서 F0 9까지 살균을 행한 제품을 관능검사를 통하여 다시료 비교법(Multiple comparison test)으로 평가하였다. 관능검사의 결과는 SAS프로그램을 이용한 분산분석(Anova)과 Duncan의 다중범위 검정분석법을 실시하여 통계처리하였다(9).

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 Typical heat penetration curve의 측정

Retort pouch 비지 제품의 전열특성을 알아보기 위하여 비지를 pouch에 180g을 충진하고 retort 온도 121℃에서 가열 살균하였다. 이때 24 FD record로 측정한 전열곡선은 Fig. 2와 같다. 일반적으로 페이스트상 식품에서는 전도에 의하여, 점조성이 없는 스프·음료 등의 액상식품에서는 대류에 의하여 열이 전달되며 죽순 통조림과 같은 식품에서는 혼합형의 열전달형식(1)을 갖는다. 또한 전열곡선은 simple logarithmic curve와 broken logarithmic curve를 나타내는데 비지를 이용한 retort pouch 식품은 고형물의 유무와 관계없이 Fig. 2와 같은 simple logarithmic curve를 나타내었다. 고형물을 함유하지 않은 제품에서 1대수주기를 횡단하는데 필요한 시간, 즉 fh값은 9.161min이었고 jh값은 0.924였으며, 26분 살균시 F0 값이 9.154에 이르렀다. 고형물 10%를 함유한 제품의 fh값은 12.51min이었고 jh값은 1.36이었으며, 27분 살균시 F0 값이 9.0에 도달하여 고형물을 함유한 제품이 함유하지 않은 제품보다 열의 침투속도가 느리다는 것을 확인하였다.

제 2 절 생존균수의 측정

살균의 안정성을 측정하기 위해 121℃에서 살균시간에 따른 retort pouch 제품의 생존균수를 측정하였다. 121℃에서 5분간격으로 비지제품에 살균을 행한

후 petrifilm 배지를 이용하여 생존균수를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 시간에 대해 거의 직선적으로 감소하였으며, F0 값이 9에 이르는 26분정도 살균시 비지만 있는 것은 8.4 × 101 CFU/g에서 6.9 × 10-4 CFU/g까지 감소하였고 고형물을 10%함유한 것은 1.1 × 102 CFU/g에서 2.8 × 10-3 CFU/g까지 감소하였다. 구등(11)은 retort pouch curry를 이용한 실험에서 120℃에서 4분간격으로 가열한 후 생존균수를 측정한 결과 F0값이 9.7에 이르는 24분 살균시 생존균수가 1.0 × 10-4개에 이르렀다고 보고한 바 있다. 공(10)은 살균이 행해진 식품에서 생존균수의 잔존확율이 99.99%인 10-4개 이르면 살균이 완전히 이루어 진 것으로 생각할 수 있다고 하였으며, Lee 등(12)은 retort pouch 미반의 적정살균조건설정에 관한 연구에서 F0 값이 6.0 이상이면 안전하다고 보고하였다. 그러므로, retort pouch 비지제품은 121℃에서 26분정도 살균시 F0 값이 9에 이르렀으며, 생존균수는 6.9 × 10-4과 3.1 × 10-4 CFU/g까지 감소하여 살균한 제품이 안전함을 확인 하였다.

제 3 절 Heat penetration curve에 영향을 미치는 요소

내용물의 조성이 전열특성에 미치는 영향을 측정하기 위하여 내용물의 조성을 달리 하면서 전열특성을 측정하였다. 고형물의 함량을 10%, 20%, 30%로 바꿔 측정한 비지제품의 열특성 및 F0 값의 변화는 Fig. 4와 같다. 고형물 10%의 경우 fh값이 12.51min이었고 25분 살균시 F0 값이 9.0에 이르렀다. 20%의 경우는 fh값이 12.70min이었으며 27분 살균시 F0 값이 9.0이었고, 30%의 경우는 fh값이 13.40min, 27분 살균시 F0 값 9.0에 이르러 고형물이 10%일 때 보다 20%일때 열이 침투하는 속도가 다소 느려짐을 볼 수 있었으나 20%와 30%는 큰 차이가 없었다.

고형물의 크기를 7mm, 15mm, 20mm로 변화시켜 본 결과는 Fig. 5와 같

다. 7mm일때는 fh값이 12.51, jh값이 1.36이었고, 15mm일때는 fh값이 12.82, jh값이 1.38이었으며, 20mm일때는 fh값이 14.38, jh값이 1.47로서 7mm와 15mm일때는 크게 차이가 없으나, 20mm일때는 열침투 속도가 느려짐을 볼 수 있었다. 즉 고형물의 함량과 크기가 전열특성에 영향을 미침을 알수 있었다. 이는 구 등(11)이 레토르트 파우치 카레를 이용한 실험에서 감자 cubic의 크기를 5 15㎜에 변화시킴에 따라 jh값이 1.03에서 1.13으로 증가했으며, F0 값이 20에서 15.2로 감소했다고 보고한 바 있으며, Lee등(13)이 보고한 느타리 통조림의 전열특성에 관한 연구결과에서 고형량비가 증가됨에 따라 대류에 의한 열전달에서 전도에 의한 열전달로 변화되기 때문에 fh값과 jh값이 증가한다는 내용과 유사한 결과를 보였다.

Retort의 온도를 변화시켜 본 결과(Fig. 6) retort의 온도가 100℃, 121℃, 130℃로 변화됨에 따라 fh값은 18.92, 12.83, 12.06min으로 변화되었으며, jh값은 1.91, 1.63, 1.32로 변화되었고, F0 값이 9에 이르는 시간이 각각 94, 27, 22분으로 retort온도가 높을수록 열전달 속도가 빠름을 확인하였다. Retort온도 121℃에서 초기온도가 20℃, 40℃, 60℃로 변화됨에 따라(Fig. 7) fh값은 12.52, 12.32, 11.56min이었으며, jh값은 1.35, 1.29, 1.22로 초기온도가 높아짐에 따라 fh값과 jh값이 약간씩 증가하기는 했으나 큰 차이를 확인 할수 없었다. Berry등(14)은 broken heating curve를 나타내는 whole kernel corn 통조림 및 전분용액에서 retort온도가 증가할수록 fh값은 감소하며, 초기온도가 증가하면 fh값과 jh값이 증가하였다고 보고를 한 바 있다.

제 4 절 관능검사를 통한 최적살균시간 확립

살균온도와 시간이 품질에 미치는 영향을 알아보기 위해 110℃, 121℃, 130℃에서 F0 값이 9에 이를 때 까지 살균한 제품에 대해 관능검사를 실시한 후 그 평가내용에 대해 Duncan의 다중범위 검정분석을 행한 결과를 Table 1에 나타냈다. 종합적 기호도를 제외하고 색, 냄새, 표면상태등은 시료간에 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 고형물을 함유한 제품이 함유하지 않은 제품보다 관능특성이 우수한 경향을 보였으며, 110℃와 130℃에서 살균한 제품들 간에는 일정한 경향을 보이지 않았으나, 고형물을 함유한 제품을 121℃에서 살균을 행하는 것이 종합적 기호도를 포함한 관능특성이 가장 우수하였다.

제 5 장 요 약

부산물인 비지를 이용한 retort pouch 식품의 전열특성을 측정하고, 적정 살균시간을 계산하기 위하여 총세균의 감소정도를 측정하였으며, 전열속도에 영향을 미치는 인자별로 전열특성치를 구하였다. 그리고, 관능검사를 통해 저장 중의 변화를 관찰하였으며, 적정 살균온도와 시간을 알아 보았다. Retort pouch 비지 제품은 고형물의 유무와 관계없이 simple logarithmic curve를 나타내었으며, 121℃에서 26분정도 살균시 생존균수가 10-4 CFU/g까지 감소하여 살균한 제품이 안전함을 확인할 수 있었고, 고형물의 함량과 크기, retort의 온도와 제품의 초기온도등이 전열특성에 영향을 미치며, 특히 retort의 온도에 따른 영향이 가장 컸다. 110℃, 121℃, 130℃에서 살균한 제품에 대해 관능검사를 실시한 결과 종합적 기호도를 제외한 색, 냄새, 표면상태등은 시료간에 유의적인 차이를 나타내지 않았으며, 고형물을 함유한 제품을 121℃에서 살균하는 것이 가장 우수한 관능특성을 보였다.

제 6 장 참 고 문 헌

1. 강경환, 이두식 : 1991, 콩비지 재활용에 관한 연구. 식품과학과 산업, 24, 31

2. 정성수, 장호남, 박무영 : 1978, 압착여과와 열풍에 의한 비지의 건조. Korean J. Food Sci. Technol., 10, 1

3. 김우정, 손정우, 정성수 : 1985, 용매의 세척회수가 건조비지의 품질에 미치는 영향. Korean J. Food Sci. Technol., 17, 95

4. 김우정, 김동희, 오훈일 : 1984, 용매처리에 의해 건조된 두유비지의 이화학적 성질에 관한 연구. Korean J. Food Sci. Technol., 16, 261

5. 이문숙, 김길환, 이귀주 : 1987, 비지의 발효과정중 발효미생물 및 성분변화. Korean J. Food Sci. Technol., 19, 520

6. 김강성, 박은하, 최연배, 김교창, 이상화, 손현수 : 1994, Aspergillus niger CF-34효소를 이용한 두부 또는 두유비지의 가용화. Korean J. Food Sci. Technol., 26, 484

7. 손정우, 김우정 : 1985, 건조비지 첨가에 의한 두부품질의 변화. Korean J. Food Sci. Technol., 17, 522

8. 이원종, 최미라, Sosulski, F.W. : 1992, 콩비지의 식이섬유와 단백질 분리. Korean J. Food Sci. Technol., 24, 97

9. Larmond, E. : Method for sensory evaluation of food. Pub. No. 1284. Res. Branch. Canada Dept. of Agr., Ottawa, Canada(1977)

10. 공기훈 : 1983, 신식품제조학. 광림출판사, 60, 89

11. 구본열, 박성준, 변유량, 손세형 : 1993, Retort pouched curry의 전열특성 및 품질안정성. Korean J. Food Sci. Technol., 25, 63

12. Lee, S.Y., Chun, B.I. and Lee, S.K. : 1993, Computer simulation for optimal condition of high temperature sterilization of cooked rice packed in retort pouch. Korean J. Food Sci. Technol., 25, 63

13. Lee, D.S. and Shin, D.H. : 1986, Heat penetration of canned oystermushroom. Korean J. Food Sci. Technol., 16, 206

14. Berry M.R. and Roger Dickerson W. : 1981, Heating characteristics of whole kernal corn processed in a steritort. J. Food Sci., 46, 889

15. **강호윤** : 1991, **농축두부 제조 및 순물과 비지의 자원화에 관한 연구**. Korea Soybean Digest, 8, 41

16. Roop, R.A. and Nelson, P.E. : 1981, Processing retort pouches in conventional sterilizers. J. Food Sci., 47, 303

17. Bicher, J.G., Teixeira, A.A., Balaban, M.O. and Heyliger, T.L. : 1995, Thermal process simulation of canned foods under mechanical agitation. J. Food Process Engineering, 18, 17

18. Roop, R.A., Marks, J.S. and Nelson, P.E. : 1983, Effect of thermal processing and agitation in 100% steam on the seal strength of retortable pouches. J. Food Sci., 48, 250

19. Lebowitz, S.F. and Bhowmik, S.R. : 1989, Determination of retortable pouch heat transfer coefficients by optimization method. J. Food Sci., 54, 1407

20. Berry Jr., R. and Bradshaw, J.G. : 1986, Comparison of sterilization value from heat penetration and spore count reduction in agitating retorts. J. Food Sci., 51, 477

21. Kluter, R.A., Nattress, D.T., Dunne, C.P. and Popper, R.D. : 1994, Shelf life evaluation of cling peaches in retort pouches. J. Food Sci., 59, 849

22. **식품공학**, 1993, **한국식품과학회편**, **형설출판사**, 159

23. Ahn, C.B., Lee, T.H. and Oh, K.S. : 1986, Qulity comparison of canned and retort pouched sardine. Bull. Korean Fish Soc., 19, 187

제 7 장 도표 목록

제 8 장 그림 목록

제 8 부 수용성 키토산 분해물질을 침지액으로 이용한 두부의 저장성 증대

제 1 장 초 록

For the effect of water-soluble degraded chitosan on the shelf-life of tofu, sterilized distilled water, 0.5% degraded chitosan, 0.5% fumaric acid and 0.5% lactic acid used as an tofu-immersion solutions were investigated by microbial counts, pH, and turbidity during the periods of storage at 4℃. After 2 weeks storage, total aerobic microbial counts in tap water and sterilized distilled water used as an immersion solution were 3.8 x 108 and 1.8 x 108 CFU/ml, respectively. In 0.5% fumaric acid and 0.5% lactic acid immersion solutions, the microbial counts were around 107 CFU/ml after 2 weeks while the microbial population in 0.5% water-soluble degraded chitosan were, however, 1.6 x 105 CFU/ml after 2 weeks and 1.7 x 107 CFU/ml after 3 weeks. The lag phase of initial contaminated microbes in 0.5% degraded chitosan solution was longer than those of other treatments. The addition of 0.5% fumaric acid and 0.5% lactic acid decreased the initial pH to pH 5.0, while those of tap water, sterilized distilled water and 0.5% degraded chitosan stabilized the immersion solution at around pH 7.2. All initial pH values were decreased during storage and then slowly increased as storage time was increased. The turbidities in all treatments were increased during storage, but the addition of 0.5% degraded chitosan showed the lowest change, compared to other treatments, showing that the water-soluble degraded chditosan has a good antimicrobial effect and has a potential use to extend the shelf-life of tofu product.

제 2 장 서 론

대두단백질의 아미노산조성은 동물성 단백질과 유사하여 곡류 위주의 식생활에서 부족 되기 쉬운 필수 아미노산함량이 높으며(1), 대두의 수용성 단백질을 추출, 응고시킨 두부는 영양가와 소화율이 높고(2), 가격이 저렴한 고단백 식품(3)이나, 비교적 pH가 높고 (pH 5.8 6.2) 수분함량이 80 88%로 보존성이 극히 불량하다(4 6). 이러한 두부의 저장에 관한 연구로는 침지액의 pH를 조정(7)하거나 두부를 유기산으로 응고시키는 방법(8), 시판두부를 포장한 후 저온 살균(9)하거나 Ca염으로 응고시킨 두부를 micro wave처리(10)한 방법이 있다. 이외에 두부 또는 침지액에 보존제를 사용하는 경우도 있는데, 송 등(6)은 두부와 침지액에 Sorbic acid (0.1%)와 nitrofrylacryl amide (0.001%)를 첨가하였을 때 약 100시간까지 저장이 가능하다고 하였으며, 이 등(8)은 응고제와 침지액을 달리하였을 때 초산이 저장성 향상에 효과적임을 보고하였고, Anna 등(11)은 침지액에 초산이나 초산과 potassium sorbate를 첨가하여 4 7℃에 저장시 21일 까지 저장성이 연장된다고 보고하였다.

그러나 이러한 보고들과는 달리 현재 우리나라에서 유통되고 있는 두부는 그 저장기간이 4 10월은 24시간, 11 3월은 48시간, 냉장에서는 3일을 유통기한으로 권장(12)하고 있는 등 그 저장기간이 극히 짧으므로 저장기간을 연장시키는 연구가 절실히 필요한 실정이다.

근래 천연물질을 이용한 식품 신 소재에 대한 관심이 높아지는 가운데 갑각류와 곤충의 표피 및 버섯, 균류의 세포벽에 존재하는 키틴의 응용 가능성이 보고되고 있으며, 이들 물질의 생리 효과에 대한 관심도 커지고 있다. 즉, Knorr 등(13, 14)은 chitin과 chitosan의 흡수성, 지방결합력, 색소흡착력을 조사하여 기능성 식품첨가물로 이용이 가능하다고 보고하였으며, 조(15)는 저분

자량 chitosan을 물김치, 김치, 두부 등에 첨가한 결과 이들 제품의 수명을 어느 정도 연장시킬 수 있다고 보고하는 등 식품첨가물로서의 키틴계 유도물질의 밝은 이용전망을 보여주고 있다.

본 연구에서는 수용성 키토산 분해물질을 두부침지액에 첨가하여 4℃에 저장하면서 pH와 탁도, 미생물상의 변화를 통해 수용성 키토산 분해물질이 두부의 저장성 향상에 미치는 영향을 살펴보았다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 재 료

두부 제조에 사용된 대두는 미국 캘리포니아산 수입대두를 사용하였으며, 응고제는 두유액에 대해 0.3% (w/w) $CaCl_2$를 사용하였으며, 모든 시약들은 Sigma (USA)에서 구입하여 사용하였다.

제 2 절 수용성 키토산분해물질의 제조

수용성 키토산분해물질은 키토산 (Floanc C, 공화테그노스사)을 아질산분해법에 의하여 제조하였다. 키토산 25g을 4% 초산용액에 용해시켜 10% 아질산 나트륨용액을 첨가하여 반응시키 다음, 암모니아수로 중화시켰다. 여기에 $NaBH_4$ (2당량/아질산나트륨)를 첨가하여 말단기의 환원반응을 시켰다 (Fig. 1).

제 3 절 두부의 제조 및 저장

두부의 제조공정은 Fig. 2과 같다. 깨끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침한 후, blender로 3분간 마쇄하였다. 충분히 마쇄된 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였으며, 가수량은 원료대두의 10배로 하였다. 제조된 두유를 95℃에서 10분간 끓이고 끓인 두유액에 응고제를 80℃에서 첨가하였다. 응고제를 첨가한 후 20분간 방치하고 나서 성형틀(12×12×20cm)에 응고물을 옮기고 일정무게로 압착 성형한 후 6×6×3.5cm의 크기로 절단하여 11×11×4.6cm

의 멸균용기에 넣고 tap water, 멸균 증류수, 0.5% chitosan, 0.5% fumaric acid, 0.5% lactic acid 용액으로 침지한 후 Al.foil로 씌워서 각각 4℃에서 0 28일간 저장하였다.

제 4 절 침지액의 세균수 측정

침지액을 1/15M phosphate buffer (1000㎖ 수용액중에 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 14.3262g, KH_2PO_4 3.6292g 함유)로 희석한 후 세균은 Petri Film 배지 (3M Co.)에 1㎖을 접종하여 32℃에서 2일간 배양한 후 colony 수를 계수하였고, Yeast와 Mold는 25℃에서 5일간, *E. coli*는 32℃에서 2일간 배양한 후 세균과 동일한 방법으로 계수하여 나타냈다. 미생물 수는 CFU(colony forming uint)/ml의 단위로 나타냈었다.

제 5 절 침지액의 pH 및 탁도 측정

두부 침지액의 pH는 pH-meter(Corning, M220, USA)를 이용하여 직접 측정하였으며, 탁도 측정은 침지액을 여지(Filter paper, Whatman No. 2)로 여과하여 여액의 흡광도를 비색계(Milton Roy, Spectronic 20D, USA)로 600nm에서 측정하였다(4).

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 수용성 키토산분해물질의 제조

키토산에 아질산을 첨가하면 글루코사아민잔기상의 아미노기가 탈아미노화하여 피나콜전이반응에 의해서 말단에 2,5-anhydro-D-mannose를 가지는 키토산 분해산물이 생성한다. 2,5-anhydro-D-mannose는 알데히드기를 가지기 때문에 불안정하며, 부생성물이 생성되기 쉬우므로 수소화붕소나트륨에 의해서 환원반응을 행하여 알데히드기를 안정한 알코올기로 변화시킨 2,5-anhydro- D-manitol로 만들었다. 키토산 25g으로부터 분해산물의 제조는 키토산 아미노기에 대해서 아질산 0.5몰을 사용하여 2시간으로 반응시킨 다음, 반응액은 중화, 환원한 후에 분별침전하여 수용성 키토산 분해물질 분말을 얻었다.

제 2 절 침지액의 세균수 변화

두부를 4℃에서 여러 저장액별로 저장하면서 시간의 경과에 따른 균수의 변화를 Fig. 2 4에 나타내었다. 호기성 균수 (Fig. 2)의 경우 저장기간이 경과될수록 균수가 지수적으로 증가하였는데, 초기균수는 침지액의 종류에 관계없이 비슷하였으나, 수돗물과 멸균증류수에 침지시킨 것은 14일 경과시 각각 3.8×108과 1.8×108 CFU/ml까지 세균수가 증가하여 이미 부패가 진행되었으며, 0.5% fumaric acid와 lactic acid에 침지한 경우는 107 CFU/ml까지 증가하여 부패가 시작되었음을 알수 있었다. 반면, 0.5% 키토산 분해물질을 첨가한 침지액에 침지한 두부의 경우는 14일 경과시 1.6×105, 21일 경과시

1.7×107 CFU/ml까지 증가하여 수용성 키토산 분해물질이 두부 부패미생물의 생육을 억제함을 알 수 있었다. 특히 키토산 분해물질을 함유한 침지액에서의 초기 오염 미생물의 lag phase가 상당히 길어진 것을 보여 주고 있으며, 이는 키토산 분해물질의 향균효과를 잘 보여 주고 있다.

Yeast와 mold (Fig. 3), 그리고 E. coli (Fig. 4)의 경우도 시간이 경과됨에 따라 그 수가 증가하였으며, 0.5% chitosan침지액의 경우가 다른 침지액의 경우보다 증가율이 적음을 알수 있었다. 또한 살균증류수를 사용한 경우에도 일반 수돗물을 사용한 경우에서 처럼 저장성을 향상시킬 수 없는 결과는 두부 제조 공정시 초기 미생물의 오염이 두부제품의 저장성에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 잘 보여 주고 있다.

白川武志(17)는 점질물을 생성하는 두부변패의 주된 원인균이 호기성의 gram 음성 구균인 Acinetobacter속이라고 보고하였으며, 송등(6)은 시중에서 판매되고 있는 두부를 여러온도에서 저장하였을 때 30℃에서는 12시간, 20℃에서는 30시간을 전후해서 부패가 시작되며, 총균수는 107개에 달한다고 보고하였고, 이 등(16)은 두부를 여러온도에서 저장한 결과 37℃에서는 약12시간, 20℃에서는 18시간, 5℃에서는 120시간이 경과하였을 때 총균수가 107개에 달하여 부패가 진행된다고 보고한 바 있다.

제 3 절 침지액의 pH 변화

두부를 4℃에서 여러 저장액별로 저장하면서 시간의 경과에 따른 pH의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Tap water와 멸균증류수에 침지한 두부의 pH는 초기에는 감소하다가 7일 이후부터 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 0.5% chitosan 침지액의 경우는 약 14일까지 서서히 감소하다가 그 이후 약간 증가하였고, 그 변화정도가 적었다. 반면, 0.5% fumaric acid와 lactic acid

는 초기 pH가 4.68, 5.12로 상당히 낮았으며, 저장중 pH변화도 매우 적었다. 두부의 침지액의 pH가 감소하다 증가하는 것은 부패로 생성되는 저분자량의 peptide와 amino acid, amine 등 양성 전해질에 의한 완충작용 때문(8)이라고 사료되며, 송 등(6)은 시판 두부를 30℃에서 저장하였을 때 18 24시간까지는 pH가 감소하나 30시간이후는 증가하였다고 하였으며, pontecorvo 등(7)은 lemon juice를 이용하여 제조한 두부를 37℃에서 저장시 1일에는 침지액의 pH가 감소하나 그 이후에는 완만히 증가하였던 것과 비슷한 경향을 보였다. 이 등(16)은 두부를 여러 저장온도에서 저장하면서 pH변화를 측정한 결과 5℃저장시 5일까지는 pH가 계속 감소한다고 보고하였다.

제 4 절 침지액의 탁도 변화

두부를 저장하는 동안에는 세균의 성장(4)과 부패에 따른 점질물(17)의 생성에 의해 침지액의 탁도가 증가하는 경향을 보인다. 침지액의 탁도는 저장기간이 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 세균수와 비교하여 보면 세균수가 107 CFU/ml이상이 되면 탁도가 0.2를 넘어서는 것을 볼 수 있다 (Fig. 7). Tap water와 멸균증류수에 침지한 경우 14일 저장시 0.2를 넘어섰으며, 0.5% chitosan침지액의 경우는 14일 까지는 0.196이었다가 21일 경과시 0.214에 달했다. 그리고, 0.5% fumaric acid와 lactic acid의 경우도 14일까지는 0.2를 넘지 않았다. 총균수가 가장 많이 증가한 tap water가 0.308로서 세균수의 증가와 탁도의 증가가 같은 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 이 등(8)은 응고제를 달리 해 제조한 두부를 여러 침지액에 침지시켜 30℃에서 저장한 결과 저장기간이 경과할수록 흡광도도 증가하였으며, 총균수가 107개 이상으로 증가할 때 흡광도가 0.2%이상으로 증가하였다고 보고한 것과 같은 결과를 보였다.

제 5 장 요 약

두부의 저장성에 미치는 수용성 키토산 분해물질의 영향을 알아 보기 위해 두부침지액으로 일반 시중 두부공장에서 사용하는 수돗물, 멸균증류수, 0.5% 키토산 분해물질, 0.5% fumaric acid, 0.5% lactic acid를 사용하여 4℃에서 냉장저장하면서 pH와 탁도, 그리고 미생물상의 변화를 관찰하였다. 수용성 키토산 분해물질을 첨가한 침지액의 경우 총균수가 21일 저장시 107 CFU/ml에 달해 다른 침지액에 비해 7일에서 14일의 저장기간 연장을 관찰할 수 있었다. Yeast와 mold, 그리고 E. coli의 경우도 시간이 경과됨에 따라 증가하였으며, 0.5% 키토산 분해물질 첨가 침지액의 경우가 다른 침지액의 경우보다 증가율이 적음을 알 수 있었다. 특히 초기 오염 미생물의 lag phase가 다른 군에 비해 상당히 길어진 것을 관찰할 수 있었다. 이는 수용성 키토산 분해물질의 탁월한 향균효과를 잘 보여주고 있다. 초기 pH는 0.5% fumaric acid와 lactic acid의 경우 pH 4.68과 pH 5.12로 상당히 낮았으며, 수돗물과 멸균증류수, 0.5% 키토산 분해물질 첨가 침지액에서는 pH 7.2로 비슷하였고, 초기에 약간 감소하다가 서서히 증가하는 경향을 보였다. 탁도의 변화는 미생물상의 변화와 연관시켜 두부가 부패된 것으로 간주되는 총균수 107 CFU/ml이상에서 0.2를 초과해 탁도가 두부부패정도를 파악하는 한 척도가 될 수 있다. 상기 결과로부터 항균성을 가지는 수용성 키토산 분해물질을 첨가한 두부 침지액의 개발은 두부의 저장성 향상에 크게 기여할 것으로 사료된다.

제 6 장 참 고 문 헌

1. 이경원: 국민 영양과 대두의 수입정책. 식품과학., 15, 40 (1982)

2. Miller, C.D., Denning, H. and Bauer, A.: Relation of nutrients in commercially prepared soybean curd. Food Res., 17, 261 (1952)

3. Albert, J.C.: Economic aspects ; Protein-rich food from oil seeds. Food Technol., 9, 929 (1965)

4. Doston, C.R., Frank, H.A and Cavaletto, C.G.: Indirect methods as criteria of spoilage in Tofu(soybean curd). J. Food Sci., 42, 273 (1977)

5. Rehberger, T.G., Wilson, L.A. and Glatz, B.A.: Microbiological quality of commercial Tofu. J. Food Sci., 47, 177 (1984)

6. 송석훈, 장건형: 두부에 관한 연구(제 2보), 두부의 shelf-life 연장에 관한 연구, 육군기술연구보고, 3, 5 (1964)

7. Pontecorvo, A.J. and Bourne, M.C.: Simple methods for extending the shelf life of soy curd(tofu) in tropical areas. J. Food Sci., 43, 969 (1978)

8. 이갑상, 김동한, 백승화, 전승호: 두부의 저장에 미치는 응고제와 침지액의 효과. 한국식품과학회지. 22(2), 116 (1990)

9. Champagene, C.P., Aurouze, B. and Goulet, G.: Inhibition of undesirable gas production in Tofu. J. Food Sci., 56(6), 1600 (1991)

10. Wu, M.T. and Salunkhe, D.K.: Extending shelf-life of fresh soybean curds by in-package microwave treatments. J. Food Sci., 42, 1448 (1977)

11. Anna Miskovsky and Martha B. Stone : Effects of chemical preservatives on storage and nutrient composition of Soybean curd. J. of Food Sci., 52, 1535 (1987)

12. 신동화, 김문숙, 배경숙, 고영희 : 두부 부패에 관여하는 주요 미생물 동정. Korean J. Food Sci. Technol., 24, 29 (1992)

13. Knorr, D. : Functional properties of chitin and chitosan. J. Food Sci.,

47, 593 (1982)

14. Knorr, D. : Use of chitinous polymers in food. Food Tech., 38, 85 (1984)

15. 조학래 : 저분자 chitosan의 항균성 및 식품보존효과에 관한 연구. 부산수산대학 식품공학과 박사논문 (1989)

16. 이명환, 이혜원 : 두부의 물성 및 보존에 관한 연구. 서울여자대학 논문집, 13, 437 (1984)

17. 白川武志: 豆腐の粘性變敗について. 日本食品工業學會誌, 32, 1(1985)

제 7 장 그림 목록

제 9 부 수용성 키토산 분해물질을 응고제로 이용한 두부의 저장성 증대

제 1 장 초 록

For the effect of water-soluble degraded chitosan in the storage condition of tofu, CaCl2-chitosan mixtures were used as coagulants. Microbial counts, pH, and turbidity in tofu-immersion solution were analyzed with the produced tofu during the periods of storage at 4 ℃. After 14 days, the total aerobic microbial counts of 0g, 0.5g and 1.0g as the coagulant were 3.8 x 108, 2.8 x 108 and 1.9 × 108CFU/ml, respectively. The microbial population in 2.g water-soluble degraded chitosan mixture coagulant was, however, 1.0 x 106 CFU/ml after 14 days and 1.0 x 107 CFU/ml after 21 days. The pH values were decreased at the beginning and then slowly increased. The changes of turbidity were increase during storage, but the change in 2.0g degraded chitosan mixture coagulant was lower than others and initial turbidity was lower as much as chitosan added to coagulant. These data show that the water-soluble degraded chditosan has a good antimicrobial effect and increases the shelf life of storaged tofu.

제 2 장 서 론

대두단백질의 아미노산조성은 동물성 단백질과 유사하여 곡류 위주의 식생활에서 부족 되기 쉬운 필수 아미노산함량이 높으며(1), 대두의 수용성 단백질을 추출, 응고시킨 두부는 영양가와 소화율이 높고(2), 가격이 저렴한 고단백 식품(3)이나, 비교적 pH가 높고 (pH 5.8 6.2) 수분함량이 80 88%로 보존성이 극히 불량하다(4 6). 이러한 두부의 저장에 관한 연구로는 침지액의 pH를 조정(7)하거나 두부를 유기산으로 응고시키는 방법(8), 시판두부를 포장한 후 저온 살균(9)하거나 Ca염으로 응고시킨 두부를 micro wave처리(10)한 방법이 있다. 이외에 두부 또는 침지액에 보존제를 사용하는 경우도 있는데, 송 등(6)은 두부와 침지액에 Sorbic acid (0.1%)와 nitrofrylacryl amide (0.001%)를 첨가하였을 때 약 100시간까지 저장이 가능하다고 하였으며, 이 등(8)은 응고제와 침지액을 달리하였을 때 초산이 저장성 향상에 효과적임을 보고하였고, Anna 등(11)은 침지액에 초산이나 초산과 potassium sorbate를 첨가하여 4 7℃에 저장시 21일 까지 저장성이 연장된다고 보고하였다.

그러나 이러한 보고들과는 달리 현재 우리나라에서 유통되고 있는 두부는 그 저장기간이 4 10월은 24시간, 11 3월은 48시간, 냉장에서는 3일을 유통기한으로 권장(12)하고 있는 등 그 저장기간이 극히 짧으므로 저장기간을 연장시키는 연구가 절실히 필요한 실정이다.

근래 천연물질을 이용한 식품 신 소재에 대한 관심이 높아지는 가운데 갑각류와 곤충의 표피 및 버섯, 균류의 세포벽에 존재하는 키틴의 응용 가능성이 보고되고 있으며, 이들 물질의 생리 효과에 대한 관심도 커지고 있다. 즉, Knorr 등(13, 14)은 chitin과 chitosan의 흡수성, 지방결합력, 색소흡착력을 조사하여 기능성 식품첨가물로 이용이 가능하다고 보고하였으며, 조(15)는 저분

자량 chitosan을 물김치, 김치, 두부 등에 첨가한 결과 이들 제품의 수명을 어느 정도 연장시킬 수 있다고 보고하는 등 식품첨가물로서의 키틴계 유도물질의 밝은 이용전망을 보여주고 있다.

본 연구에서는 수용성 키토산 분해물질을 두부응고제에 첨가하여 4℃에 저장하면서 pH와 탁도, 미생물상의 변화를 통해 수용성 키토산 분해물질이 두부의 저장성 향상에 미치는 영향을 살펴보았다.

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 재 료

두부 제조에 사용된 대두는 미국 캘리포니아산 수입대두를 사용하였으며, 응고제는 두유액에 대해 0.3% (w/w) 사용하였다.

제 2 절 두부의 제조 및 저장

두부의 제조공정은 Fig. 1과 같다. 깨끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침한 후, blender로 3분간 마쇄하였다. 충분히 마쇄된 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였으며, 가수량은 원료대두의 10배로 하였다. 제조된 두유를 95℃에서 10분간 끓이고 끓인 두유액에 응고제를 80℃에서 첨가하였다. 응고제는 chitosan을 두부에 직접 첨가하였을 때의 항균효과를 알아보기 위해 $CaCl_2$와 chitosan을 9 : 0, 8.5 : 0.5, 8.0 : 1.0, 7.5 : 1.5, 7.0 : 2.0의 비율로 혼합한 혼합응고제를 사용하였다. 응고제를 첨가한 후 20분간 방치하고 나서 성형틀 (12×12×20cm)에 응고물을 옮기고 일정무게로 압착 성형한 후 6×6×3.5cm의 크기로 절단하여 11×11×4.6cm의 멸균용기에 넣고 멸균 증류수용액으로 침지한 후 Al. foil로 씌워서 각각 4℃에서 0 28일간 저장하였다.

제 3 절 침지액의 세균수 측정

침지액을 1/15M phosphate buffer (1000㎖ 수용액중에 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 14.3262g, KH_2PO_4 3.6292g 함유)로 희석한 후 세균은 Petri Film 배지 (3M Co.)에 1㎖을 접종하여 32℃에서 2일간 배양한 후 colony 수를 계수하였고,

Yeast와 Mold는 25℃에서 5일간, *E. coli*는 32℃에서 2일간 배양한 후 세균과 동일한 방법으로 계수하여 나타냈다. 미생물 수는 CFU(colony forming uint)/ml의 단위로 나타냈었다.

제 4 절 침지액의 pH 및 탁도 측정

두부 침지액의 pH는 pH-meter(Corning, M220, USA)를 이용하여 직접 측정하였으며, 탁도 측정은 침지액을 여지(Filter paper, Whatman No. 2)로 여과하여 여액의 흡광도를 비색계(Milton Roy, Spectronic 20D, USA)로 600nm에서 측정하였다(4).

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 침지액의 세균수 변화

두부를 4℃에서 여러 조건별로 저장하면서 시간의 경과에 따른 균수의 변화를 Fig. 2 4에 나타내었다. 호기성 균수(Fig. 2)의 경우 저장기간이 경과될수록 균수가 지수적으로 증가하였는데 chitosan 1g 첨가시까지는 무첨가군과 비슷한 증가율을 보였으나, 1.5g 첨가군 부터 증가율이 감소하였고, 2g 첨가군에서는 현저한 균수의 증가속도 감소를 확인 할 수 있었다. 무첨가군과 1g까지 첨가한 경우 14일 저장시 108 CFU/ml까지 균수가 증가하여 이미 부패가 진행되었으며, 1.5g 첨가군은 21일 저장시 108 CFU/ml까지 증가하였고, 2g 첨가군은 21일 저장시 세균수가 107 CFU/ml에 이르러 부패의 초기상태를 나타내었다. 특히 초기균수가 chitosan의 첨가량과 반비례하게 감소함으로서 chitosan을 두부에 직접 첨가할 경우 두부의 초기균수를 감소시킬수 있음을 확인하였다. Yeast와 mold (Fig. 3)의 변화도 시간이 경과됨에 따라 그 수가 증가하는 경향을 보였다. 두부에 첨가하는 양이 많아짐에 따라 초기균수가 1.3×102 CFU/ml에서 8.0×101 CFU/ml로 균수의 감소효과를 확인하였고, 저장기간이 증가함에 따른 균수의 증가속도도 감소함으로서 chitosan의 항균효과를 확인하였다. *E. coli* (Fig. 4)의 경우도 같은 경향을 보였는데 1g 첨가군까지는 초기 102 CFU/ml에서 14일 경과시 104 CFU/ml까지 증가하였다. 그러나 1.5g과 2g 첨가군은 102 CFU/ml에서 12일 경과시 103 CFU/ml까지 증가하여 chitosan에 의한 항균효과를 확인할 수 있었다. 白川武志(17)는 점질물을 생성하는 두부변패의 주된 원인균이 호기성의 gram 음성 구균인 Acinetobacter속이라고 보고하였으며, 송등(6)은 시중에서 판매되고 있는 두부를 여러온도에서 저장하였을 때 30℃에서는 12시간, 20℃에서는 30시간을

전후해서 부패가 시작되며, 총균수는 10^7개에 달한다고 보고하였고, 이 등(16)은 두부를 여러온도에서 저장한 결과 37℃에서는 약12시간, 20℃에서는 18시간, 5℃에서는 120시간이 경과하였을 때 총균수가 10^7개에 달하여 부패가 진행된다고 보고한 바 있다.

제 2 절 침지액의 pH 변화

두부를 4℃에서 여러 조건별로 저장하면서 시간의 경과에 따른 pH의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 pH 7.1 부근에서 14일 까지 서서히 감소하다가 그 이후 서서히 증가하는 경향을 보였으며, pH의 변화정도가 적었다. 두부의 침지액의 pH가 감소하다 증가하는 것은 부패로 생성되는 저분자량의 peptide와 amino acid, amine 등 양성 전해질에 의한 완충작용 때문(8)이라고 사료되며, 송 등(6)은 시판 두부를 30℃에서 저장하였을 때 18 24시간까지는 pH가 감소하나 30시간 이후는 증가하였다고 하였으며, pontecorvo 등(7)은 lemon juice를 이용하여 제조한 두부를 37℃에서 저장시 1일에는 침지액의 pH가 감소하나 그 이후에는 완만히 증가하였던 것과 비슷한 경향을 보였다. 이 등(16)은 두부를 여러 저장온도에서 저장하면서 pH변화를 측정한 결과 5℃저장시 5일까지는 pH가 계속 감소한다고 보고하였다.

제 3 절 침지액의 탁도 변화

두부를 저장하는 동안에는 세균의 성장(4)과 부패에 따른 점질물(17)의 생성에 의해 침지액의 탁도가 증가하는 경향을 보인다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 탁도는 저장기간이 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보였다. 무첨가군은 14일 경과시 0.216까지 증가하였고, 1.5g까지 첨가한 것은 14일 경과시

0.201로서 0.2를 넘어섰으나, 2g 첨가군은 21일 경과시 0.202에 도달하였다. 이상의 결과를 부패의 기준이 되는 균수의 변화와 연관시켜 보면 무첨가군의 경우 균수가 107 CFU/ml을 넘어서는 14일 경과시 탁도 0.2를 넘어섰고, 2g 첨가군은 21일 경과시 균수가 1.0 × 107 CFU/ml에 이르면서 탁도가 0.202에 이르렀다. 이는 이 등(8)이 응고제를 달리 해 제조한 두부를 여러 침지액에 침지시켜 30℃에서 저장한 결과 저장기간이 경과할수록 흡광도도 증가하였으며, 총균수가 107개 이상으로 증가할 때 흡광도가 0.2%이상으로 증가하였다고 보고한 것과 같은 경향을 보였다.

제 5 장 요 약

두부의 저장성에 미치는 chitosan의 영향을 알아 보기위해 $CaCl_2$와 일정 비율로 혼합한 혼합응고제를 사용하여 제조한 두부를 멸균증류수에 침지시켜 4℃에 저장하면서 pH와 탁도, 그리고 미생물상의 변화를 관찰하였다. 응고제로 2g을 첨가했을 때 저장 21일 경과시 107 CFU/ml까지 세균수가 증가하여 저장기간이 연장되었다. 침지액에 따른 pH의 변화는 응고제의 종류에 따른 차이는 거의 없었다. 탁도의 변화는 시간이 경과됨에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 두부가 부패된 것으로 간주되는 총균수 107 CFU/ml이상에서 0.2를 초과해 탁도가 두부부패정도를 파악하는 한 척도가 될 수 있음을 확인하였고, 응고제로 두부에 직접 첨가시 초기 균수의 감소효과를 얻을수 있었다.

제 6 장 참 고 문 헌

1. **이경원**: **국민 영양과 대두의 수입정책**. **식품과학**., 15, 40 (1982)

2. Miller, C.D., Denning, H. and Bauer, A.: Relation of nutrients in commercially prepared soybean curd. Food Res., 17, 261 (1952)

3. Albert, J.C.: Economic aspects ; Protein-rich food from oil seeds. Food Technol., 9, 929 (1965)

4. Doston, C.R., Frank, H.A and Cavaletto, C.G.: Indirect methods as criteria of spoilage in Tofu(soybean curd). J. Food Sci., 42, 273 (1977)

5. Rehberger, T.G., Wilson, L.A. and Glatz, B.A.: Microbiological quality of commercial Tofu. J. Food Sci., 47, 177 (1984)

6. **송석훈**, **장건형**: **두부에 관한 연구**(**제** 2**보**), **두부의** shelf-life **연장에 관한 연구**, **육군기술연구보고**, 3, 5 (1964)

7. Pontecorvo, A.J. and Bourne, M.C.: Simple methods for extending the shelf life of soy curd(tofu) in tropical areas. J. Food Sci., 43, 969 (1978)

8. **이갑상**, **김동한**, **백승화**, **전승호**: **두부의 저장에 미치는 응고제와 침지액의 효과**. **한국식품과학회지**. 22(2), 116 (1990)

9. Champagene, C.P., Aurouze, B. and Goulet, G.: Inhibition of undesirable gas production in Tofu. J. Food Sci., 56(6), 1600 (1991)

10. Wu, M.T. and Salunkhe, D.K.: Extending shelf-life of fresh soybean curds by in-package microwave treatments. J. Food Sci., 42, 1448 (1977)

11. Anna Miskovsky and Martha B. Stone : Effects of chemical preservatives on storage and nutrient composition of Soybean curd. J. of Food Sci., 52, 1535 (1987)

12. **신동화**, **김문숙**, **배경숙**, **고영희** : **두부 부패에 관여하는 주요 미생물 동정**. Korean J. Food Sci. Technol., 24, 29 (1992)

13. Knorr, D. : Functional properties of chitin and chitosan. J. Food Sci., 47, 593 (1982)

14. Knorr, D. : Use of chitinous polymers in food. Food Tech., 38, 85 (1984)

15. **조학래** : **저분자** chitosan**의 항균성 및 식품보존효과에 관한 연구**. **부산수산대학 식품공학과 박사논문** (1989)

16. **이명환**, **이혜원** : **두부의 물성 및 보존에 관한 연구**. **서울여자대학 논문집**, 13, 437 (1984)

17. **白川武志**: **豆腐の粘性變敗について**. **日本食品工業學會誌**, 32, 1(1985)

제 7 장 그림 목록

제 10 부 두부콩들의 물성학적 기능성 비교 및 최적화에 관한 연구

제 1 장 서 론

다가오는 시장개방을 앞두고 우리의 농촌을 지키기 위한 경쟁력 마련과 기술축적 및 시장성확보에 있어서 신제품 또는 대체품 개발은 기업 및 국가적 차원에서 중요한 역활을 한다. 이러한 새로운 신제품개발이나 대체품 선정에 있어서 식품공정과 조성에 대한 최적화 (optimization)이론의 적용은 필수적인 역활을 한다. 현재 국내에서 뿐만아니라 외국에서도 많은 신제품들이 식품업계에 소개되지만, 실제적으로 신제품이 성공할수 있는 가능성은 1% 미만으로 보고되고 있다. 이와같은 위험부담이 큰 (high risk business) 식품 신제품 개발에 있어서 'third generation R & D 관리'와 같은 새로운 경영 기술의 도입이 문제해결의 일환으로 제시되고 있다 (Turner, 1993). 특히 식품개발에 있어서 조성 (composition) 성분이 차지하는 비중은 다른 고정된 요인 (설비, 인력)에 비교하여 상대적으로 크며 또한 효과적으로 조절되어 질 수 있다. 이와 같은 새로운 경영전략의 도입과 식품 조성성분의 조절로 인한 신제품 혹은 대체품개발에 있어서 적절한 실험계획법 및 수학적 모형의 도입과 최적화이론의 적용과 해석은 필요불가결한 선결조건이라 하겠다.

현재 국내에서 사용되고 있는 콩을 이용한 가공식품들은 대부분 수입콩으로서 앞으로도 싸고 다양한 외국의 콩을 이용한 건강식품이 국내시장을 단시간내에 잠식할 것으로 예상되고 있으며, 콩가공시 정확한 품질의 연구없이 국산콩을 산업계에 요구한다는 것은 경쟁력 상실을 가져온다. 즉, 국산 콩의 수입품 대체역활은 가격과 품질이 동시에 만족될때 가능하며, 이와같은 제약조건을 해결하기 위하여 두부공정에 사용되어지는 주 원료인 콩의 국산품 대체에 대한 최적화이론의 적용과 해석이 도입되었다.

두부의 조직감과 색도는 중요한 품질 요인들이라고 볼 수 있다. 그 조직

감을 나타내는 척도로써 물성학적 모형과 그 계수들이 이용되어 지고 있으며 (김 등, 1994; 장 등, 1994), 색도 (whiteness)는 시각적인 기호도의 척도로써 이용되고 있다. 이와같은 많은 품질 요인들을 기준치 이상으로 만족시키며 가격을 최소화하는 콩의 배합을 찾는 것을 최적화의 정의로 이 연구에서 사용하였다.

최적화 이론의 적용은 식품조성 성분이 한정된 계 (system)내에서 각 성분의 역활을 나타낼 수 있는 수학적 모형에 근간하여 이루어진다 (Arteaga and Nakai, 1993; Yoon et al., 1996a). 그러나 식품자체가 가지고 있는 복합성으로 인해 이론적인 수학적인 모델식 보다는 통계학적 모형 (statistical model)의 도입이 바람직하다 (Box and Draper, 1987). 이와같은 통계학적인 모형은 적절한 실험계획법 (experimental design)내에서 진행되어진 실험의 결과에 의해 형성될 때 그 모형 (model)의 타당성과 적용성을 가질 수 있다. 결과적으로 명확한 문제규정에 이은 적절한 실험계획법의 선정이 최적화이론 적용에 있어서 가장 중요한 역활을 한다. 조성성분의 실험계획에 있어서 모든 성분비의 합은 항상 1 (또는 100 %)을 만족 시켜야 하는데 이와같은 제약조건으로 인하여 혼합물 실험계획법 (mixture design)의 연구가 많이 이루어져 왔다 (Cornell, 1990, Yoon et al., 1996). 주어진 문제에 대하여 가능한한 모든 배합을 최소한의 실험 회수로 평가할수 있는 것이 혼합물 실험계획의 목적이라 할 수 있다. 최소자승법에 의거한 회귀모형은 현대 통계적 모형중의 가장 효과적인 추정법으로 알려져 있으며, 일차 또는 이차 회귀모형은 최적화 이론을 적용하기 위한 모형으로 많이 사용되고 있다. 수학적 최적화이론의 방법으로 선형계획법과 비선형 (non-linear) 계획법이 널리 사용되며 그 응용도는 주어진 목적과 (회귀) 모형에 의존한다. 일반적으로 생물학, 화학공학 및 농학

계열에서는, 반응표면계획법 (response surface methodology)을 이용한 작도법에 의거한 최적화 방법을 많이 사용하고 있으나 (Hill and Hunter, 1966; Myers et al., 1989), 이와같은 작도법에 근거한 최적화방법은 시간적 제약과 함께 복수의 제한조건 (multiple constraints)을 만족시키는 정확한 해답을 구하는데 어려운 점이 있다. 따라서, 연산방식 (algorithm)의 적용이 정확한 수치적인 해와 복수의 제약조건을 동시에 만족시키기 위하여 사용되고 있다 (Box and Drapper, 1987).

따라서 본 연구의 목적은 두부제조공정에 따라 제조한 두부의 물성학적 성질을 바탕으로 국산두부콩의 물성을 밝혀내며, 수입 두부콩의 대체품으로서의 타당성을 적절한 실험 design 및 수학적인 regression model을 적용하여 체계적인 최적화이론을 도입하여 해석하고자 하였다.

제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 재료

임의로 선정된 한 종류의 국산콩과 두 종류의 외국콩 (미국 캘리포니아산)을 재료로 사용하여 장 등 (1994)이 제시한 두부제조공정에 따라 두부를 제조하여 시험하였다. 응고제는 두유액에 대하여 0.2% (w/w) $CaCl_2$ (Shinyo Pure Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

제 2 절 두부의 제조

깨끗이 수세한 대두 (300g)을 12시간 수침한 후, blender로 5분간 마쇄하였다. 충분히 마쇄한 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였으며, 가수량은 원료대두의 10배로 하였다. 제조된 두유를 95℃에서 10분간 끓이고 끓인 두유액에 응고제를 80℃에서 첨가하였다. 응고제를 첨가한 후 20분간 방치하고 나서 성형틀 (12x12x20cm)에 응고물을 옮기고 일정무게 (15 kgf)로 압착 성형한 후 물성을 측정하였다.

제 3 절 Measurement of rheological characteristics and whiteness

여러 콩에 따라 제조한 두부의 파손강도를 구하기 위해 rheometer (Sun co., CD-200D, Japan)을 사용하였다. 일정한 크기로 만든 두부 (2x2x2cm)를 10kg load cell에 부착시키고 200mm/min의 압축속도를 이용하여 40%의 변형율로 압축하여 두부의 파손강도를 측정하였다. Record의 chart speed는 200mm/min이며 모든 측정은 실온에서 행하였다.

같은 두부제조 공정에 따라 만든 두부의 응력완화 (stress relaxation)도 rheometer (Sun co., CD-200D, Japan)을 사용하였다. 즉, 일정한 크기로 만든 두부 (2x2x2cm)를 10kg load cell에 부착시키고 200mm/min의 압축속도를 이용하여 20%의 변형율로 압축하여 두부의 초기응력 (instantaneous stress), 평형응력 (equilbrium stress) 및 응력완화시간 (relaxation time)을 측정하였다. 응력완화시간은 초기응력과 평형응력의 차이 값이 1/e에 도달할 때 걸리는 시간으로 구하였다.

제 4 절 Experimental design and statistical modeling

혼합물 실험디자인, data 분석 및 최적화는 design expert (Stat-easy Co., Minneapolis)를 이용하였고 제약조건 (constraint)의 값으로서는 각 두부의 응력완화값, 파손강도 값 및 색도 등으로 정하였다. 본 연구에서는 각 콩의 배합비율이외는 다른 제약조건은 무시한 중심합성 계획법 (central-composite)을 이용하였으며, 각 실험점은 혼합물 실험계획법에 따라 정하였다 (Cornell, 1990). 회귀분석 모형사용에 있어서 제약조건으로 사용되는 각 성분의 합은 1 (또는 100 %)이라는 조건을 고려하여 canonical model이 만들어 졌으며 그 결과로 intercept항의 삭제와 사용되는 모든 콩의 역활의 수식화를 이루었다 (Yoon et al., 1996a). Linear와 canonical 형태의 quadratic model은 modified least sequare regression에 의해 만들어졌으며 full quadratic model은 step wise regression 방법 (α=0.1)으로 data 선택의 폭을 넓혔으며 그 model과 coefficient 값들은 F-test 및 lack of fit으로 그 유의성을 검증하였다.

그 모형에 따른 각 성분의 반응에 대한 기여도를 보기 위하여 piepel의 방향 (Cornell, 1990)을 이용하여 trace plot을 그렸다. Trace plot은 각 성분을 고정된 비율로 변화 시키며 한 성분에 대한 반응의 기여도를 가식화하여 자체 성분내에서 각 성분의 기여도를 쉽게 제공한다.

제 5 절 Optimization

Canonical 모형을 근간으로 하여 최적화방법을 선정하였다. 선형계획법의

사용은 상호 interaction 작용이 없는 선형적 관계가 변수내에 존재할때만 사용되나, 단순한 알고리듬과 많은 부가적 해석방법의 제공으로 널리 사용되고 있으며 때로는 inteaction 작용을 무시하며 선형화된 가정하에 적용되기도 한다 (Arteaga, 1993). 비선형 계획법은 알고리듬상 그 사용의 제한이 많아 작도법에 의한 국부적인 해석법이 많이 사용되어지나, 제한된 실험범위내에서의 자료를 바탕으로 만들어진 모형에 대한 수치적 해석방법도 많이 권장되고 있다 (Box and Drapper, 1987). Derringer and Suich method (DSM)는 비선형적 모형에 대하여 복수의 제한 조건을 만족시키는 최적화 방법으로 많이 사용되어지고 있다 (Yoon, 1996). 본 연구에 있어서 선형계획법과 함께 DSM을 비선형 계획법으로 사용하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 Experimental points and responses

본 연구의 전제조건으로써 성분의 배합비외에 또 다른 제약조건이 없으므로 (오직 각성분의 분율만이 반응치에 영향을 준다는 가정하에) 중심합성계획법에 의거하여 각 비선형 모형에 따른 14개의 실험점들을 정하였으며 4개의 replicates가 결정되었다 (Table 1). 비선형모형으로 계산되어진 실험점들은 선형모형의 실험점들을 포함하므로 실험결과의 해석시 선형성과 비선형성을 동시에 고찰할 수 있다. 전체 분율의 75%는 콩이 차지하는 분율이며 나머지 25%는 고정된 상수로서 실험에 영향을 미치지 않는다는 가정하에 서로 다른 3 가지 종류의 콩들의 비로 각 실험점들을 구성하였다. 각 콩의 분율의 최소치 0% 에서 최대치 75% 까지의 제한 조건을 만족하는 가운데 simplex의 꼭지점과 변 그리고 영역내부의 중심점에 균일하게 분포하였으며 각 성분의 특징을 고르게 반응치 (측정치)에 고려 되어지게 설계하였다. 실험은 구획에 따른 오차를 없애기 위해 난수발생기에서 발생되어진 순서에 따라 무작위로 실행하였다.

실험디자인에 따라 설정된 각 두부콩의 배합비에 따라 측정한 response의 값들도 Table 1에 나타내었는데 각 response는 instantaneous modulus (Eo), equilibrium modulus (Ee), relaxation time (τrel), failure stress (σ)와 색도차 (△E)들로서 나타내었다. 각 Table의 run order는 무작위로 시행된 실험점들의 순서를 의미한다. 정해진 실험점에 따라 물성의 response 값들을 측정한 결과, 혼합비에 따라 instantaneous modulus는 11.18-23.1kPa, equilbrium modulus는 135.7-288.8Pa, relaxation time은 10-12.5sec, failure stress는 5.74-9.58kPa의 범위를 나타냈으며 색도차 (△E)도 19.29-21.64의 범위를 보여주었다.

Table 1. Experimental points and responses based on linear and non-linear model

Obs.	Run	국산콩	수입콩(1)	수입콩(2)	Eo	Ee	τrel	σ	△E	order
1	3	0.75	0	0		15.4	161.72	10.5	7.81	20.43
2	8	0.75	0	0		14.45	173.25	12.0	7.53	20.08
3	1	0	0.75	0		17.36	199.56	11.5	7.05	21.14
4	14	0	0.75	0		23.1	288.8	12.5	8.09	20.96
5	5	0	0	0.75		15.4	139.78	10.0	6.48	19.29
6	7	0	0	0.75		12.92	135.7	10.5	5.84	19.85
7	9	0.375	0.375	0.0		22.47	235.95	10.5	9.58	21.28
8	12	0.375	0	0.375		15.14	151.36	10	6.71	20.79
9	2	0	0.375	0.375		11.18	123.01	11	7.67	21.06
10	5	0.25	0.25	0.25		11.29	112.91	10.0	5.74	21.35
11	7	0.5	0.125	0.125		14.98	157.3	10.5	6.46	21.04
12	13	0.125	0.5	0.125		14.77	147.66	10.0	7.64	21.64
13	7	0.125	0.125	0.5		11.97	119.73	10.0	6.19	21.07
14	6	0.125	0.125	0.5		15.77	173.49	11.0	6.78	21.19

Obs: observation order. Eo: instantaneous modulus;

Ee: equilibrium modulus; τrel: relaxation time

σ: failure stress; △E: color difference

제 2 절 Analysis of response and trace plot

위와같이 비선형모형에 근거하여 작성한 실험점의 결과를 이용하여 선형 및 비선형 regression에 의해 통계적으로 분석하였고 각 모형의 probability value 및 lack of fit 값을 기준으로 설정하였다 (Table 2). Linear model의 경우 response에 따라 0.041-0.197의 probability값을 보여주었고 quadratic model의 경우 0.012-0.396의 probability값을 보여주었다. Step-wised (각 항의 유의차 < 0.05) 기능으로 선별되어진 2차 회귀모형이 response에 따라 0.001-0.191 범위의 가장 낮은 probability value를 보여주어 가장 타당성있는 모형으로 판명되어졌다. 이는 각 성분의 interaction 작용이 뚜렸이 있음을 나타내어 준다. 그러나 전반적으로 probability value < 0.01 의 적절한 유의성을 선형과 비선형 모형들이 모두 보여 주었다. 즉, color difference를 제외한 모든 반응치들은 거의가 probability value < 0.01을 만족시켜 선형모형의 사용에 대한 타당성을 입증하였다. 또한 model들의 적합성을 나타내는 lack of fit의 값도 stepwised non-linear model의 값이 0.38-0.970으로서 0.149-0.970 및 0.35-0.995의 범위를 나타낸 선형 및 quadratic model과 같거나 높게 나타났다. 이와같이 낮은 probability의 값과 높은 lack of fit의 결과에 따라, stepwised non-linear model이 가장 높은 적합성을 보였으며, 두부콩들을 혼합시 interaction term이 존재함이 드러났다.

두부콩들의 혼합물에서 각 두부콩의 효과는 수식화된 non-linear canonical regression model로서 표현되어졌다 (Table 3). Canonical 형식으로 나타내어진 이 모형들의 각항의 계수들은 각 성분의 반응에 대한 기여도 (activity)를 나타내 는 것으로 (Arteaga et al., 1993; Yoon et al, 1996a, 1996b), 콩의 종류가 두부의 물성특성에 미치는 영향력을 나타낸다. 또한 두부의 물성특성들에 여러 콩들의 상호작용이 negative한 영향을 미치는 것으로 나타났는데 모든 interaction term은 t<0.01의 범위에서 선택하였다. 이와

Table 2. Probability values of each response from models and lack of fit.

	probability (model)	probability (lack of fit)
σ		
Linear	0.057	0.380
Quadratic	0.156	0.350
Stepwised	0.057	0.380
Eo		
Linear	0.118	0.149
Quadratic	0.013	0.525
Stepwised	0.002	0.567
Ee		
Linear	0.041	0.266
Quadratic	0.012	0.676
Stepwised	0.001	0.806
τ_{rel}		
Linear	0.102	0.493
Quadratic	0.047	0.855
Stepwised	0.027	0.751
△E		
Linear	0.191	0.970
Quadratic	0.396	0.995
Stepwised	0.191	0.970

σ: failure stress; Eo: instantaneous modulus; Ee: equilibrium modulus;
τ_{rel}: relaxation time; △E: color difference

Table 3. Canonical forms for linear and non-linear models

Linear model:	
Failure stress=	7.627A + 7.773B + 5.781C
Instan. stress=	15.67A + 18.26B + 11.38C
Equil. stress=	168.0A + 211.7B + 104.0C
Relax. time =	10.73A + 11.40B + 9.910C
Color difference=	17.21A + 16.13B + 42.93C
Stepwised quadratic model:	
Failure stress=	7.627A + 7.773B + 5.781C
Instan. stress=	15.48A + 20.96B + 14.08C - 29.37BC
Equil. stress=	165.8A + 244.1B + 136.4C - 352.6BC
Relax. time =	11.13A + 11.77B + 9.890C - 5.59AB
Color difference=	17.21A + 16.13B + 42.93C

Table 4. The relative sorption ability of each component.

Moisture content(%)	**국산두부콩**	**수입두부콩** 1	**수입두부콩** 2
before soaking	9.8	9.2	9.4
after soaking	63.46	53.83	50.32
relative sorption	647	639	642

같은 각 성분의 기여도를 타당성을 지닌 수식화 모형으로 표현함으로서 최적화이론의 적용이 가능해졌다. 각 성분들의 계수들을 비교해 볼때 국산콩이 각 물성반응에 대하여 많은 우월성은 보이지 않음을 알 수가 있다.

이와같은 non-linear model을 근거로하여 혼합물에서의 각 성분들의 기여도를 가식화 하기 위하여 trace plot이 σ (Fig. 1), Eo (Fig. 2), Ee (Fig. 3), τrel (Fig. 4)와 △E (Fig. 5)에 대해 그려졌다. Reference blend를 나타내는 plot의 center는 혼합물 vertice의 centroid에서 정하여졌다. Figs. 1-5에서 보듯이 모든 물성의 값들은 서로 비슷한 경향을 나타내었는데, 혼합물내에서의 상대적인 기여도를 나타내는 각 Figure의 기울기를 살펴볼때, 국산콩의 첨가량 (A-A선)이 증가할수록 두부의 파손강도는 다른 수입콩 (B-B, C-C)보다 우월하게 나타나 두부조직의 강도에는 국산콩의 영향력이 뛰어남을 보여주었다 (Fig. 1). 그러나 두부조직의 점탄성과 관련이 있는 Eo , Ee와 τrel 은 중간적인 물성을 보여주었으며 (Figs. 2-4) 색도 (Fig. 5)에 있어서는 수입두부콩에 비해 뒤떨어짐을 보여주어, 두부강도와 같은 물성에는 국산콩의 기울기(기여도)가 상대적으로 높아 경쟁력을 가지나 색감에서는 수입두부콩2에 비하여 낮음을 보여주었다.

제 3 절 Optimization

이와 같은 콩두부들의 품질과 가격경쟁의 불리함 및 어떠한 제약조건의 변화를 고려하여 동등한 가중치 (weight)로서 각 성분을 비교했을 때 최적화를 위한 국산 두부콩의 경쟁력은 높지않음을 알 수 있다. 이와같은 문제해결을 위하여 본 실험의 내부에 존재하여 그 결과와 해석에 영향을 미칠수 있는 또 다른 요인이나 변수를 고려하였다. 즉, 두부의 가공 공정중 콩을 물에 침지시키는 과정이 있다. 이 과정중의 수분함량 변화를 고려할때 국산콩의 흡습능력이 다른 콩들에 비하여상대적으로 가장 높음을 알 수 있다 (Table 4).

흡습능력을 수식 1로 나타낼때;

흡습능력 = [(침지 후의 수분함량) / (침지 전의 수분 함량)] x 100 - - - - (식 1)

그 흡습능력은 Table 4에 나타나 있듯이 국산 두부콩의 흡습능력은 초기 수분함량 9.8%에서 일정시간 침지후 63.46%로 늘어나 647%의 흡습능력을 나타내었고, 다른 수입콩은 초기 9.2% 및 9.4%에서 53.83% 및 60.32%로 늘어나 각각 639%와 642%의 흡습능력을 나타내었다. 본 실험의 실험계획법 선택시 수분함량의 영향을 무시한채 각 성분의 비율만이 반응치에 영향을 미친다는 가정을 하였었다. 침지전의 수분 함유량은 평균치 9.45 (± 0.35) 로써 각 성분에 따라 큰차를 보이지 않았지만 침지후 실제 두부 공정에 사용될 시는 상당히 큰 양의 수분함량의 차이가 있었음을 흡습능력의 결과로 쉽게 유추할 수 있다. 이와 같은 흡습능력의 차이로 생기는 실험 내부에 존재하였던 수분함량의 차이가 결과에 미치는 영향은 두가지로 해석 되어질 수 있다. 첫째, 실제 두부의 망상구조 형성에 관여 하는 고형분 (단백질) 함유량에 차이가 있었음을 알 수 있다. 국산콩의 상대적으로 높은 흡습능력으로 인하여 상대적인 고형분 함유량이 두부형성에 있어서 적었음을 알 수 있다. 둘째, 국산콩의 우수한 흡습능력은 상대적으로 많은 수율을 제공함을 알 수 있다. 수율은 본 실험에서 고려되어 지지 않았던 또 다른 중요한 제약조건들 중의 하나라 볼 수 있다. 결과적으로 이같은 내부에 작용하였던 요인들이 해석에 큰영향을 미쳤음을 알 수 있다.

이같은 흡습능력을 고려할시 새로운 제약조건을 설정함이 타당하다고 판단되므로 각 성분의 수율을 새로운 제약조건으로 포함시키게 되었다. 그 수율에 대한 모형은 흡습율을 식 2에 따라 계산하여 상대적인 수율의 비로써 만들어 졌다.

상대 수율 = (각 성분 흡습율 / 기준 성분 흡습율) -------------(식 2)

각 상대 수율은 수입두부콩2를 기준 1로 했을 때 국산콩은 1.008, 수입두부콩2는 0.995로 나타내어진다. 이 수율에 대한 선형 모형의 사용은 두가지가 될 수 있다. 첫째, 수율 모형 자신을 하나의 목적 함수로써 사용하여 가격대신 최대의 수율을 품질들의 함수로 이루어진 제약조건을 만족시키는 최적화 이론의 적용이 가능 하며, 둘째, 수율을 하나의 제약조건으로 포함시켜 최소 가격과 적정 수율과 다른 품질들의 제약조건들을 동시에 만족시키는 최적화이론의 전개가 또한 가능하다.

각 반응치에 대하여 최적화 되어진 모형 (선형 또는 비선형 모형)들을 바탕으로 최적화이론이 실행되어진 실례들은 Table 5A, B, C, D에 나타내었다. Table 5A의 경우 수율을 고려하지 않고 각 반응치에 대한 함수와 가격의 목적함수에 대한 최적화이론 적용결과이다. 각 반응치들의 평균값을 제약(constraint) 조건으로 설정하여 이 제약조건들보다 같거나 크며 목적함수(가격)를 최소화시키는 경우를 최적화의 결과로서 채택하는 조건을 설정하였고, Derringer and Suich method에서 사용되는 desirability를 최적화 정도를 나타내는 척도로서 사용하였다 (Yoon, 1996b). 최고의 desirability가 반복 연산도중 계산되어지며, 그 값은 최적화되어진 결과를 찾았을 경우 한 값에 수렴(converge) 하게 된다. Table 5A에 나타난 결과에 나타났듯이, 국산 콩은 최적화 되어진 성분 배합비에 채택되지 않았고 그때의 desirability가 국산 콩의 채택없이 0.5033의 값에 수렴함을 볼수 있다. Table 5B에 나타난 결과에서는 수율 (yield)을 최대의 목적함수로 하였으며 가격은 평균치를 만족하는 다른 제약조건들과 같게 다루었다. 이 경우 최적화되어진 결과는 48.5 %의 국산콩을 체택하며 0.508의 최고 desirability를 수렴하게 되었다. 수율에 대한

Table 5. The results of the optimization process based on Derringer and Suich method.

A. Case 1.

Cost	Function	Objective funciton
	Goal	Minimize
Yield	Funciton	N/A
	Goal	N/A
Responses	Function	Constraints
	Goal	Greater than average value
Desirability	Converge	0.4278
Solution	국산두부콩	0.0%
	수입두부콩1	57.2%
	수입두부콩2	16.1%

B. Case II.

Cost	Function	Constraints
	Goal	Greater than average value
Yield	Funciton	Objective
	Goal	Maximize
Responses	Function	Constraints
	Goal	Greater than average value
Desirability	Converge	0.5084
Solution	국산두부콩	43.44 %
	수입두부콩1	0.00 %
	수입두부콩2	31.56 %

C. Case III.

Cost	Function	Objective funciton	
	Goal	Minimize	
Yield	Funciton	Constraints	
	Goal	Greater than average value	
Responses	Function	Constraints	
	Goal	Greater than average value	
Desirability	Diverge A.	0.4539	
	Diverge B.	0.4542	
Solution		Diverge A.	Diverge B.
	국산두부콩	34.02 %	0.00 %
	수입두부콩1	0.00 %	49.09 %
	수입두부콩2	40.97 %	16.59 %

D. Case IV.

Cost	Function	Objective funciton	
	Goal	Minimize	
Yield	Funciton	Objective function	
	Goal	Maximize	
Responses	Function	Constraints	
	Goal	Greater than average value	
Desirability	Diverge A.	0.4605	
	Diverge B.	0.4114	
Solution		Diverge A.	Diverge B.
	국산두부콩	43.42 %	9.32 %
	수입두부콩1	0.00 %	49.04 %
	수입두부콩2	31.58 %	16.62 %

고려가 있을시 국산콩의 성분 함량에 대한 기여도는 월등히 향상되며 반면 수입두부콩1의 경우 그 사용량은 0%가 된다.

이와같은 극한적으로 대립되는 두 상황은 수율의 평균값을 하나의 제한조건으로 포함시키며 가격목적함수를 최소화 시키는 경우 (Table 5C)와 가격과 수율을 동시에 목적함수로 고려하여 가격을 최소화 시킴과 동시에 수율을 최대화 시키는 경우를 최적화된 결과 (Table 5D)로 규정할 경우, 각 반복연산의 해들은 서로 다른 두 값을 향해 발산 (diverge) 함을 보여 주므로써 각 성분의 적절한 배합비의 선택에 어려움이 있음을 보여주었다. 즉, Table 5D의 경우 9%의 국산콩을 최적화된 결과는 체택하였지만 그 반복연산은 수렴하지 않음을 볼 수 있었다. 이같은 극한적으로 양립되는 두 성분의 최적화된 결과를 찾기 위해서는 적절한 가중치를 각 반응치 혹은 목적함수에 부여하는 방법이 적절하리라 본다 (Yoon, 1996b).

제 4 장 요 약

임의로 선정되어진 국산두부콩과 수입두부콩들에 대한 최적화이론을 적용하였다. 국산콩은 선정된 물성반응에 대하여 선별적인 경쟁력을 가짐을 가격경쟁의 불리함과 함께 보여주었다. 그러나 국산콩의 흡습능력은 수율에 결과적으로 영향을 주며 이를 새로운 반응치로 최적화이론에 적용하였으며 그 결과 가격경쟁과 반응에 대한 취약점을 보완하여 최적화된 결과에 기여함을 보여주었다. 이와같은 국산두부콩과 수입두부콩의 최적화된 배합비율은 수율과 가격이라는 두 양립되는 목적함수로써 발산함을 보여 주었으며 이를 수렴시키기 위하여서는 가중치도입이 필요함을 나타내었다.

제 5 장 참 고 문 헌

1. Arteaga, G.E. and Nakai, S. 1993. Predicting protein functionality with artificial neutral networks: foaming and emulsifying. J. Food Sci. 58:1152-1156.

2. Box, G.E.P. an Draper, N.R. 1987. Empirical Model Building and Response Surfaces, John Wiley & Sons, New York.

3. Cornell, J. A. 1990. Experiments with mixtures: Design, Models, and the Analysis of Mixture Data (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York.

4. Hill, W.J. and Hunter, W. 1966. A review of response surface methodology: A literature survey, Technometrics, 8:571-590.

5. Myers, R. H., Andre I. Khuri, and Walter, H.C. Jr. 1988. Response surface methodology: 1966-1988, Technometrics, 31:137-157

6. Turner, S. 1993. Trends Food Sci. Technol. 4. 61-63.

7. Yoon, W.B., Park, J.W., and Kim, B.Y. 1996a. Linear programming in blending various components of surimi seafood J. Food Sci. (admitted)

8. Yoon, W.B., Park, J.W., and Kim, B.Y. 1996b. Surimi-starch interactions based on mixture design and regression models. J. Food Sci. (admitted)

9. 김 학정 1994. 제조조건에 따른 두부의 물성 변화에 관한 연구. 석사학위 논문, 경희대학교,

10. 장 원영 1994. 저장조건에 따른 두부의 물성 변화 및 예측에 관한 연구. 석사학위 논문, 경희대학교,

제 6 장 도표목록

제 7 장 그림목록

제 11 부 광분해성 포장재질의 선택 및 두부조직형성의 최적화

제 1 장 서 론

합성수지인 플라스틱 포장재는 독특한 물성, 가공의 용이성, 안정된 공급, 싼가격 으로 인해 다양한 제품이 개발되어 사용되고 있다. 그러나 대부분 현재 사용되고 있는 플라스틱 포장제품은 사용후 분해가 되지않고 반영구적이라 사용후 폐플라스틱 포장재에 대한 환경오염문제가 사회문제화 되고 있다.

우리나라도 최근 수도권 매립지 한계로 인하여 쓰레기 종량제가 실시됐고 또한 매립지에 들어오는 음식물 쓰레기의 종류마져 제한하고 있으며, 정부에서 적극추진 중인 소각장의 경우도 NIMBY현상으로 각 시도마다 부지 선정에 주민과의 마찰로 곤란을 겪고 있고, 일부 가동중인 소각장도 플라스틱 포장재류에서 발생하는 발암물질인 다이옥신의 배출등으로 안전성에 논란이 일고 있는 실정이다. 세계각국도 플라스틱을 비롯한 각종 고형폐기물에 의한 환경오염문제를 해결하기위해 매립, 소각, 혹은 재생을 사용해왔다. 그러나 이러한 폐기물 처리만으로는 환경오염문제를 해결할 수 없어 선진국에서는 일부 비분해성 플라스틱포장재에 대해 사용규제를 하고있다.

예를들어 미국의 메릴렌드주등 9개주는 콜라, 맥주캔용 연결고리로 분해성수지나 붕괴성 수지를 사용하도록 의무화 하였으며 메릴렌드등 11개주는 음료용 PET병에 예치금제를 도입하였다. 그외 이탈이아에서는 1989년부터 PVC제 쇼핑-백을 사용금지 시켰으며 1991년이후 쇼핑-백에 분해성 플라스틱을 사용하도록 의무화 하였고 덴마크에서는 일회용 플라스틱 음료용기의 사용을 금지 시켰다.

따라서 본 연구는 두부포장에 사용되는 포장재를 개발함에 있어 저장, 유통등 포장재로의 본연의 기능을 갖고 있으면서도 폐기후 쓰레기 문제등 환경친화적인 포장재를 개발하기 위함이다.

제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 마스터 뱃치의 제조

포장재내 광분해성 물질의 효율적인 분산 및 작업의 효율성을 위하여 광분해성 MB를 생산하였다. 이를위해 Tm이 165℃이고 용융흐름지수(MI)가 4인 아이소택틱의 폴리프로필렌 수지 분말 95 kg과 광감제인 물질 (PD) 5 kg을 혼합기로 섞은후 스크류의 길이대 직경(L/D)이 25인 트윈스크류 압출기를 사용하여 압출하였다. 이때 압출기의 배럴온도는 170 - 200℃였다. 압출기를 통해 나온 스트레인은 냉각수를 통과한 후 건조시켜 0.5 cm x 0.5 cm로 절단하여 PD가 5%인 MB를 생산하였다. 이렇게 생산한 MB의 MI는 4.9 g/10 min. 이었다.

제 2 절 필름제조

SAMPLE 1 : Tm이 165℃이고 MI가 7.0인 아이소택틱 폴리프로필렌 수지와 에틸렌-프로필렌-부텐의 삼원 공중합체 수지가 각각 같은 양이 혼합된 98 kg(98 중량%), 96 kg(96 중량%), 90 kg(90 중량%)에 PD가 5%인 MB를 2 kg(2 중량%), 4 kg(4 중량%), 10 kg(10 중량%) 혼합하여 최종적으로 포장재의 PD 농도가 1000 ppm, 2000 ppm, 5000 ppm이 되도록한 후 원형 다이를 통하여 단층구조상의 튜브로 압출하였다. 이 튜브는 15℃의 냉각수에의해 냉각된 후 350 - 400℃의 IR 오븐을 통과시켜 재가열 하였으며 이 튜브속에 압력공기를 주입하여 종측 (MD)과 횡측(TD)으로 각각 4배 정도씩 연신(orientation) 시켰다. 이와같이 제조한 수축 포장재의 두께는 13 um였다.

CONTROL 1 : 위에 언급한 SAMPLE 1에 사용한 동일한 아이소택틱 폴리프로필렌과 삼원공중합체의 합 100 kg(100 중량%)만을 사용하여 동일한 조건과 방법으로 포장재를 제조하였다.

SAMPLE 2 : Tm이 165o C 이고 MI가 2.0인 아이소택틱 폴리프로필렌수지 96 kg(96 중량%), 90 kg에(90 중량%)에 PD가 5%인 MB 4 kg(4 중량%), 10 kg(10 중량%)씩을 각각 혼합하여 포장재내 최종 PD의 농도가 각각 2000 ppm, 5000 ppm이 되도록 한 후 압출기의 스크류의 길이대 직경(L/D) 비율이 30인 main-압출기로 중심층를 형성하고 양쪽의 표면층은 Tm이 125℃이고 MI가 4.0인 에틸렌-프로필렌 이원 공중합체 수지 10 kg으로 스크류의 길이대 직경 (L/D)가 25인 sub- 압출기를 사용하여 양 표면 층을 공압출 하였다. 이때 중심층인 main-압출기의 온도는 180 - 250℃였고 양 표면층인 sub-압출기의 온도는 200 - 250℃였다. 이렇게 공압출하여 제조된 시이트는 텐터-프레임 방식의 축차 이축연신기를 사용하여 110 - 125℃에서 MD방향으로 5배 연신하였으며 165 - 180℃에서 TD 방향으로 7배 연신하였다. 이렇게 제조한 이축연신 포장재의 두께는 23 um였고 이중 양 표면층의 두께는 각각 1 um였다.

SAMPLE 3 : 위에서 제조한 SAMPLE 2의 양 표면층을 에틸렌-프로필렌 이원 공중합체 수지 9.0 kg(90 중량%)에 MB 1.0 kg(10 중량%)을 사용하여 PD의 포장재내 양 표면층도 중심층과 같이 최종농도가 각각 5000 ppm되도록 조정한 후 SAMPLE 2와 동일한 방법으로 포장재를 생산하였다.

CONTROL 2 : 위에서 제조한 SAMPLE 2와 같이 동일한 아이소택틱 폴리프로필렌 수지 100 kg(100 중량%)을 사용하여 중심층을 만들었고 양 표면

층엔 에틸렌-프로필렌 이원 공중합체 수지 10 kg(100 중량%)만을 사용하여 SAMPLE 2와 같이 동일한 방법으로 포장제를 제조하였다.

제 3 절 분해성 테스트

가속 테스트 : 포장재의 광분해성 테스트는 제논(ZENON) 150 S의 제논 램프 XE 150-1로 60℃ 에서 인위적인 태양광선을 조사하며 매 18분 마다 증기살포를 하여 일정시간이 지난 후 시편(2.5 cm x 10 cm)을 채취하여 만능시험기로 분당속도 10cm로 시편의 물성을 측정하였다. 광분해성 시간은 시편이 부스러져 파단점에서 신장률이 0인 시점까지를 의미하였다.

옥외 테스트 : 포장재의 옥외폭로 테스트는 시편을 (10 cm x 30 cm) 아크릴 재질의 프레임판에 고정시킨 후 지상 1.5 m의 높이에 정 남향 45° 각도에서 8월 초부터 해당기간 동안에 걸쳐 육안으로 관찰하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

아아소택틱 폴리프로필렌수지와 에틸렌-프로필렌-부텐 삼원 공중합체 수지가 동량 혼합된수지에 광감제 PD가 5%가 함유된 MB를 각각 2, 4, 10%를 사용한 SAMPLE 1포장재와 MB을 사용하지 않은 대조군 CONTROL 1 포장재를 원형의 다이를 통하여 단층구조의 튜브를 생산한 후 이를 350 - 400 °까지 IR 오븐내에서 연신온도까지 재 가열한 후 압력공기를 주입하여 MD와 TD를 각각 4배씩 연신한 포장재를 생산하였다. 다음 Table1은 이들 SAMPLE 1과 CONTROL 1의 주요 초기물성표이다.

Table 1. 광분해성 마스터 뱃치 (MB) 농도에 따른 수축 포장재의 주요 초기물성표

			SAMPLE 1 (2% MB)	SAMPLE 1 (4% MB)	SAMPLE 1 (10% MB)	CONTROL 1
두 께	(um)		12.8	13.1	13.5	13.6
인장강도	(kg/m2)	MD	12.3	10.6	12.3	12.4
신장률	(%)	MD	131	107	119	120
헤이즈	(%)		3.4	3.1	3.8	3.1
수축률	(%)	MD	35	33	38	35
		TD	41	35	39	40

Table 1에서 볼 수 있듯이 SAMPLE 1 중 광감제인 PD가 5% MB의 함량이 10%로 5000 ppm 경우에도 광감제인 MB가 포함하지 않은 CONTROL 1에 비하여 초기의 인장강도는 각각 12.3 kg/m2과 12.4 kg/m2로 광감제인

PD의 함량에 영향을 받지않고 강도를 그대로 유지하였으며 신장률도 MB의 함량이 10%인 경우가 119%로 대조구인 CONTROL 1의 120%와 차이가 없었다. 전반적으로 광감제인 MB의 농도가 2, 4, 10%로 변화여도 인장강도에는 큰 변화가 없었으며 다른 제품에 비해 4% MB 제품이 인장강도, 신장률 등 다소 물성의 차이는 시편이나 압력공기의 압력의 변화등 가공조건 중 약간의 변동이 수반된 것으로 추측된다. 신장률도 SAMPLE 1중 MB의 농도가 10%인 제품은 119%로 대조구인 CONTROL 의 120%와 차이가 없었으며 SAMPLE 1의 신장률 131%도 MB의 농도에 기인한 것이라기 보다 시편간의 편차에서 유래된 것이라 생각된다. 헤이즈(HAZE)는 흐림도로 포장제품의 투명도와 연관이 있는 물성으로 육안으로 판단시 상품 가치와 상관관계가 있는 물성이다. SAMPLE 1의 MB가 10%인 제품은 헤이즈가 3.8%로 대조구인 CONTROL 1의 3.1과 차이가 없었으나 전반적으로 MB의 농도가 증가하면 할수록 첨가제에 의한 빛의 산란으로 헤이즈값이 증가했다. 연구결과에 따르면 일정농도 이상이 되면 투명한 포장재로 바람직하지 않은 것으로 관찰되었다. 수축률은 상품포장시 연신된 플라스틱 고리가 열 수축 터널을 통과할때 외부 에너지에 의해 본래의 위치로 돌아가려는 “plastic memory”성에 관련된 것으로 수축률의 큰 변화는 포장에 영향을 주는 물성의 지표이다. SAMPLE 1에서 MB가 10%인 제품과 대조구인 CONTROL1의 수축률은 제품의 포장시 큰 차이가 없는 물성으로 테스트한 MB의 농도 변화내에서는 전반적으로 수축률에는 영향을 미치지 않는 것으로 관찰 되었다. 아이소택틱 폴리프로필렌수지에 광감제인 PD가 5%인 MB 4 kg(4 중량%), 10 kg(10 중량%)씩을 각각 혼합하여 중심층으로 하고 양 면표층은 MB가 포함되지 않은 공압출 포장재와 중심층과 양 표면층 모두에 MB가 10%씩 혼합된 포장재를 텐터-프레임 방식의 축차 이축연식 방식으로 MD와 TD가 각각 5배, 7배 연신된 SAMPLE 2, SAMPLE 3 이축연신 포장재를 생산하였다. 대조구로

는 MB가 포함되지 않은 CONTROL 2 포장재를 동일한 방식으로 생산하였다. Table 2는 광분해성 마스터 뱃치(MB)의 농도변화에 따른 이들 이축연신 포장재의 주요 물성표이다.

Table 2. 광분해성 마스터- 뱃치(MB)의 농도변화에 따른 이축연신 포장재의 주요 물성표

	SAMPLE 2 (4% MB)	SAMPLE 2 (10% MB)	SAMPLE 3 (10% MB)	CONTROL 2
두 께 (um)	23.9	23.0	23.1	24.1
인장강도(kg/m2) MD	14.0	14.3	13.1	15.1
신장률 (%) MD	192	189	200	150
헤이즈 (%)	2.4	2.3	3.0	1.8
열접착강도(g/25mm)	125℃ 500 파열	120℃ 430 파열	120℃ 430 파열	125℃ 500

Table 2에서 광감제인 PD가 5% 함유된 MB를 각각 4, 10, 10% 함유한 SAMPLE 2와 SAMPLE 3의 인장강도는 각각 14.0, 14.3, 13.1 kg/m2으로 MB를 함유하지 않은 대조구인 CONTROL 2의 15.1 kg/m2 보다 다소 낮은 경향이 있으나 통상 CONTROL 2 제품의 규격기준인 13.0 kg/m2 범주내에 들었다. 특히 SAMPLE 2의 MB가 중심층에만 10% 포함된 포장재와 SAMPLE 3의 MB가 중심층과 양 표면층 모두에 10% 포함된 포장재와 비교해서 중심층에만 MB가 첨가된 포장재가 다소 높았으나 CONTROL 2와 비슷한 수치로 포장재의 품질규격 범위내에 포함되었다.

신장률에 있어서는 SAMPLE 2와 SAMPLE 3가 각각 192, 189, 200%로 대조구인 CONTROL 2의 150%에 비하여 현저히 증가하였다. 이는 광감제인 PD가 플라스틱내에서 plasticizer의 역활을 한 것으로 추측되며 MB의

함량이 증가할수록 증가하는 경향이 있다. CONTROL 2제품의 신장률에 대한 규격기준이 150 - 180%점을 고려할때 신장률을 줄이기 위한 가공조건의 변화가 요구된다.

헤이즈에 있어서는 SAMPLE 2, SAMPLE 3가 각각 2.4, 2.3, 3.0으로 대조구인 CONTROL 1.8보다 높았다. 이는 광감제인 PD가 첨가제로 빛의 난반사를 일으켜 헤이즈가 증가하는 것이며 MB의 양이 증가할수록 헤이즈 값은 증가하였다. SAMPLE 2의 MB가 중심층에만 10% 포함된 포장재와 SAMPLE 3의 MB가 중심층과 양 표면층에 모두 10% 포함된 포장재와 비교시도 양 표면층에 PD가 포함된 포장재는 빛의 난반사가 더 심하여 헤이즈 수치가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 수치들은 CONTROL 2 포장재의 품질규격인 2.5%내에 해당되며 포장재의 외관을 해치는 범위를 벗어나지 않았다..

열접착강도는 SAMPLE 2와 SAMPLE 3가 각각 125 ℃에서 500g/25mm 파열, 120 ℃에서 430, 430 g/25mm 파열로 열접착 강도는 충분하며 대조구인 CONTROL 2는 125℃에서 500 g/25mm로 파열 발생은 없었다. MB의 농도가 증가할 수록 낮은온도에서 파열이 발생하는 것은 인장강도와도 어느정도 연관성이 있는 것으로 관찰되었다. 그러나 MB를 중심층에만 10% 넣은 SAMPLE 2 포장재와 중심층과 양 표면층에 10% 넣은 포장재의 열접착강도는 차이가 없었은데 이는 양 표면층이 각각 1 um로 열접착강도에 영향을 주기에는 너무 얇은것으로 추측된다.

광감제인 PD 마스터-뱃치(MB)가 포함된 SAMPLE 1과 대조구인 CONTROL 1을 ZENON 테스터 150 S의 제논램프 XE-150-1을 사용하여 60 ℃에서 18분마다 증기살포를 하며 인위적인 태양광선을 조사하여 분해성 가속 테스트를 하였다. Fig. 1은 광분해성 마스터-뱃치의 농도 변화에 따른

수축 포장재의 내후성 측정도이다.

Fig. 1과 같이 MB가 포함되지 않은 대조구인 CONTROL 1 포장재는 384 시간이 지나도 초기 신장률이 120% 에서 약 100%로 아직 포장재의 본래 물성을 갖고있으나 MB가 2, 4, 10% 포함된 포장재의 신장률은 192 시간 후 급격히 저하되어 384시간에는 거의 0으로 모두 부서지거나 가루가 되었다. 내후성 측정결과 MB의 함량이 많이 포함된 순인 10, 4, 2% 순으로 광분해가 빨리 진행되었다.

옥외 테스트 결과 SAMPLE 1의 MB가 10% 함유된 포장재는 약 1 - 1.5 개월후에 분해가 되었으며 MB가 4% 포함된 포장재는 약 2 - 3개월, MB가 2% 포함된 포장재는 약 4 - 6개월 후에 분해가 되었다. 그러나 MB가 포함되지 않은 대조구인 CONTROL 1인 포장재는 6개월이 지나도 아직 초기의 물성을 그대로 유지하고 있었다.

Fig. 2는 광분해성 마스터-뱃치의 농도 변화에 따른 이축연신 포장재의 내후성 측정도이다. 그림과 같이 MB가 포함되지 않은 대조구인 CONTROL 2 포장재는 가속 테스트 시간이 450시간이 지나도 분해가 되지않고 아직 포장재 초기의 물성을 그대로 갖고 있으나 MB가 4, 10% 포함된 포장재들은 450시간이 지나자 모두 분해가 되었다.

그러나 이들 포장재중 SAMPLE 3의 중심층과 양 표면층 모두에 MB가 10% 포함된 포장재가 242 시간에 거의 분해가 되는 반면 중심층에만 MB가 10% 첨가된 SAMPLE 2 포장재는 MB가 포함되지 않은 양 표면층의 영향으로 300 시간이 되서야 분해가 되었다. 이는 중심층 부터 폴리머 메트릭스가 분해가 진행되면서 서서히 표면층도 내부 메트릭스 붕괴 및 외부 자외선 에너지에 의해 분해가 진행되므로 어느정도 시간이 소요되기 때문이다.

Fig. 2의 이축연신 포장재도 Fig. 1의 포장재와 같이 MB의 함량이 증가할수록 분해는 촉진되었으며 이축연신 포장재가 수축 포장재보다 분해되는 기

간이 긴데 이것은 이축연신 포장재의 두께가 23 um로 수축포장재의 두께인 13 um보다 두께가 더 두껍고 연신률이 MD와 TD가 각각 5, 7배로 수축포장재의 연신률인 MD와 TD의 각각 4배, 4배보다 커 고분자 고리의 밀접도가 더 높으므로 포장재가 분해되는데 에너지가 더 소요되는 것 같다. 이들 이축연신 포장재의 옥외 테스트는 추후 진행될 예정이다.

제 4 장 요 약

1. 광감제물질인 PD가 5%인 마스터-뱃치(MB)를 각각 2, 4, 10% 혹은 1000, 2000, 5000 ppm 포함된 수축포장재와 MB가 포함되지 않은 포장재간의 인장강도, 신장률, 헤이즈 등 주요 초기 물성엔 차이가 없었다.

2. 수축포장재의 분해속도는 MB의 농도가 증가 할수록 증가하였으며 옥외 테스트 결과 MB 농도에 따라 1.5 - 6개월 사이에 분해 되었다.

3. 광감제물질인 PD가 5%인 MB를 중심층에만 4, 10% 혹은 2000, 5000 ppm 포함한 이축연신 포장재와 중심층과 양표면 모두에 10% 혹은 5000 ppm 포함된 이축연신 포장재의 초기 물성은 인장강도는 큰 차이가 없으나 신장률 및 헤이즈에서 MB의 농도가 증가할수록 증가하였다.

4. 이축연신 포장재의 분해속도는 MB의 농도가 증가할수록 증가하였다.

5. 수축포장재와 이축연신 포장재의 분해속도는 이축연신 포장재의 경우 연신비율에 따른 영향으로 상대적으로 연신률이 작은 수축포장재 보다 분해되는 시간이 더 길었다.

제 5 장 도표목록

제 6 장 그림목록