

제 1 차년도  
중간 보고서

# 현장애로기술개발사업에 관한 연구

두부품질의 최적화 및 저장성 증대에  
관한 연구

연구기관  
경희대학교

농림수산부



# 제 출 문

농림수산부장관 귀하

본 보고서를 “두부품질의 최적화 및 저장성 증대에 관한 연구” 과제의 최종보고서(제1차년도)로 제출합니다.

1995 년 12월

주관연구기관 : 경희대학교

총괄연구개발책임자 : 김병용

협동연구자 : 신동훈

협동연구자 : 함영태

협동연구자 : 민윤기

협동연구자 : 정태연

협동연구자 : 이광호

# 요 약 문

## I. 제 목 : 두부품질의 최적화 및 저장성 증대에 관한 연구

### < 최종연구 개발사업 목표 >

- (1) 두부의 최적 공정 조건의 확립 및 저장성 연구
- (2) 두부 저장성 증대에 관한 기술확립
- (3) 부산물(비지) 활용에 관한 기술확립 및 실용화 적용 연구

## II. 연구개발사업의 목적 및 중요성

현재 생산되고 있는 두부 종류는 대부분 생산에서 유통과정에 이르기 까지 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 볼때에 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 plate count, E. coli, coliform, yeast and mold 등의 미생물 변화를 분리 측정하였다. 또한 두부의 저장성 증대에 관한 연구의 일환으로 독성이 없고 수용성이며, 이미-이취가 없고, 점성이 높지 않으며 항균성을 가지는 키토산을 추출 및 수용화 과정을 거쳐 두부의 침지액에 적용하였다. Chitosan의 제조 원료가 되는 chitin은 N-acetyl-D-glucosamine이  $\beta$ -(1,4) 결합한 다당류 (poly- $\beta$ -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 알아보려고 하였다.

## IV. 연구개발사업 결과 및 활용에 대한 건의

### 최적공정조건확립

여러 응고제의 종류( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , GDL) 및 첨가농도(0.2~0.6%)에 따라 제조한 두부의 파손강도의 결과,  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{MgCl}_2$  응고제의 경우 0.3%에서 최대 파손강도를 나타내었고  $\text{CaSO}_4$ 와 GDL의 경우에는 0.5%에서 최대파손강도를 나타내었다. 최대치를 나타내는 0.3% 응고제를 첨가하여 만든 두부들의 파손강도를 비교하면  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , GDL 순으로 감소하여 두부조직은 첨가한 응고제의 농도 및 종류에 따라 영향을 받았다. 수분함유를 나타내는 보수력(Water holding capacity)면에서는 GDL이 가장 높고  $\text{CaCl}_2$ 가 가장 낮았고 GDL과  $\text{CaCl}_2$ 를 여러 농도별로 혼합하여 측정한 결과 GDL: $\text{CaCl}_2$  = 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 공정조건 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 생산체제로 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. 중첩 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 Arrhenius 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 control 에서는  $2.3 \times 10^7$  cfu/ml의 세균이 증식하였으나, 키토산 분해물질 농도 0.1%과 0.2%에서는 각각  $2.0 \times 10^7$ ,  $7.8 \times 10^6$  cfu/ml로, 10 - 15% 정도의 증식 억제 효과를 보인 반면, 0.5% 농도에서는 세균 증식이 급격히 떨어져  $4.5 \times 10^3$  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°C)에서 저장 액별로(0~5% NaCl용액) 저장하는 동안에 측정하였고, 그 결과 pH 변화는 5°C에서 저장 시 두부의 침지액의 pH가 감소하는 경향이 가장 적게 나타났으며, 15°C와 25°C에서 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°C나 25°C의 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°C, 15°C, 25°C 순으로 침지액의 탁도가 증가함을 보여주었다. 파손강도와 관능검사를 비교해 보았을 때 5°C 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 농가재정의 증대와 아울러 환경적 문제의 해결.
- ③ 개발 기술의 응용 - 콩가공식품과 유사한 Gel상 식품( 울무, 젤리, 어묵, 소세지, 도토리묵 등)의 제조에 확대 적용방안이다.

# 목 차

## 제 1 부 : 두부품질의 최적화 및 저장성에 관한 연구배경

### 제 1 장 대두단백질의 구조 및 성질 .....25

- 제 1 절 구조
- 제 2 절 성질
- 제 3 절 대두단백질의 gelation

### 제 2 장 두부의 조직 형성에 미치는 공정조건의 영향 .....28

- 제 1 절 대두단백질의 조성
- 제 2 절 원료대두의 종류
- 제 3 절 대두의 수침시간
- 제 4 절 지방함량
- 제 5 절 phytic acid 함량
- 제 6 절 대두의 가열온도 및 시간
- 제 7 절 응고제의 종류 및 양
- 제 8 절 응고 온도 및 시간
- 제 9 절 성형압력

### 제 3 장 두부 조직의 물성학적 접근 .....33

### 제 4 장 이동인자를 이용한 두부의 저장성 예측 .....38

### 제 5 장 두부 저장성에 미치는 환경적 영향 .....41

- 제 1 절 저장온도
- 제 2 절 침지액의 pH
- 제 3 절 침지액의 탁도
- 제 4 절 저장중 총 균수의 변화
- 제 5 절 침지액의 종류

### 제 6 장 참고문헌 .....45

## 제 2 부 : 최적공정 조건 확립에 관한 연구

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 제 1 장 초록 .....                      | 52 |
| 제 2 장 서론 .....                      | 53 |
| 제 3 장 재료 및 방법 .....                 | 55 |
| 제 1 절 재 료                           |    |
| 제 2 절 두부의 제조                        |    |
| 제 3 절 파손강도(Failure stress)의 측정      |    |
| 제 4 절 Water-holding area의 측정        |    |
| 제 5 절 응력완화(Stress-relxation)의 측정    |    |
| 제 6 절 응력완화(Stress-relxation) 곡선의 분석 |    |
| 제 4 장 결과 및 고찰 .....                 | 61 |
| 제 1 절 공정조건에 따른 조직의 파손강도             |    |
| 제 2 절 가수면적의 결과                      |    |
| 제 3 절 응력완화의 측정 및 분석                 |    |
| 제 5 장 요약 .....                      | 74 |
| 제 6 장 참고문헌 .....                    | 75 |
| 제 7 장 도표 목록 .....                   | 78 |
| 제 8 장 그림 목록 .....                   | 79 |

## 제 3 부 : 저장에 따른 품질관리 및 예측식 확립

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 제 1 장 초록 .....                       | 81  |
| 제 2 장 서론 .....                       | 82  |
| 제 3 장 재료 및 방법 .....                  | 84  |
| 제 1 절 재료                             |     |
| 제 2 절 두부의 제조                         |     |
| 제 3 절 응력완화의 측정                       |     |
| 제 4 절 이동인자를 이용한 Master curve의 작성     |     |
| 제 5 절 WLF식을 이용한 보존기간 예측 및 활성화 에너지 계산 |     |
| 제 4 장 결과 및 고찰 .....                  | 88  |
| 제 1 절 응력완화의 측정                       |     |
| 제 2 절 Master Curve의 작성               |     |
| 제 3 절 WLF식을 이용한 보존기간 예측 및 활성화 에너지    |     |
| 제 5 장 요약 .....                       | 100 |
| 제 6 장 참고문헌 .....                     | 101 |
| 제 7 장 도표 목록 .....                    | 104 |
| 제 8 장 그림 목록 .....                    | 105 |

## 제 4 부 : 저장에 따른 생장 미생물 분리 및 억제

|       |                         |     |
|-------|-------------------------|-----|
| 제 1 장 | 초 록 .....               | 107 |
| 제 2 장 | 서 론 .....               | 108 |
| 제 3 장 | 재료 및 방법 .....           | 110 |
| 제 1 절 | 재료                      |     |
| 제 2 절 | 키토산 분해물질의 제조            |     |
| 제 3 절 | 키토산 분해물질의 농도별 항균효과      |     |
| 제 4 절 | 침지액의 처리                 |     |
| 제 5 절 | 저장에 따른 침지액의 pH 및 세균수 측정 |     |
| 제 4 장 | 결과 및 고찰 .....           | 112 |
| 제 1 절 | 키토산 분해물질의 농도별 항균효과      |     |
| 제 2 절 | 침지액에 따른 두부pH의 변화        |     |
| 제 3 절 | 두부저장에 따른 균수의 변화         |     |
| 제 5 장 | 참고문헌 .....              | 118 |
| 제 6 장 | 도표목록 .....              | 120 |

## 제 5 부 : 저장에 따른 두부 성분분석

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 제 1 장 초록 .....             | 122 |
| 제 2 장 서론 .....             | 123 |
| 제 3 장 재료 및 방법 .....        | 124 |
| 제 1 절 재료                   |     |
| 제 2 절 두부의 제조 및 저장          |     |
| 제 3 절 침지액의 pH, 탁도 및 세균수 측정 |     |
| 제 4 절 응력완화의 측정             |     |
| 제 5 절 파손강도의 측정             |     |
| 제 6 절 관능검사                 |     |
| 제 4 장 결과 및 고찰 .....        | 127 |
| 제 1 절 침지액의 pH              |     |
| 제 2 절 침지액의탁도               |     |
| 제 3 절 세균수 측정               |     |
| 제 4 절 응력완화의 측정             |     |
| 제 5 절 파손강도의 측정             |     |
| 제 6 절 관능검사                 |     |
| 제 5 장 요약 .....             | 157 |
| 제 6 장 참고문헌 .....           | 158 |
| 제 7 장 도표 목록 .....          | 160 |
| 제 8 장 그림 목록 .....          | 161 |



< 다음의 두 과제는 현재 진행 중인  
내년도 연구과제중 일부이다 >

**제 6 부 : 광분해성 포장재질의 선택 및 두부조직의 최적화**

|              |                              |     |
|--------------|------------------------------|-----|
| <b>제 1 장</b> | <b>서론</b> .....              | 163 |
|              | 제 1 절 광분해성 연신 폴리프로필렌 필름      |     |
|              | 제 2 절 포장재질의 선택에 따른 두부 조직의 유형 |     |
| <b>제 2 장</b> | <b>재료 및 방법</b> .....         | 164 |
|              | 제 1 절 마스터 배치의 제조             |     |
|              | 제 2 절 필름제조                   |     |
|              | 제 3 절 파손강도의 측정               |     |
|              | 제 4 절 응력완화의 측정               |     |
| <b>제 3 장</b> | <b>결과 및 고찰</b> .....         | 168 |
|              | 제 1 절 수축필름의 물성               |     |
|              | 제 2 절 필름내에서의 두부조직의 물성        |     |
| <b>제 4 장</b> | <b>결론</b> .....              | 175 |
| <b>제 5 장</b> | <b>도표 목록</b> .....           | 176 |
| <b>제 6 장</b> | <b>그림 목록</b> .....           | 177 |

## 제 7 부 건조조건에 따른 부산물(비지)의 가공 및 살균조건확립

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| <b>제 1 장 서론</b> .....      | 179 |
| 제 1 절 레토르트식품               |     |
| 제 2 절 열처리 살균               |     |
| 제 3 절 열침투곡선                |     |
| <b>제 2 장 재료 및 방법</b> ..... | 181 |
| 제 1 절 재료                   |     |
| 제 2 절 열침투곡선의 측정            |     |
| <b>제 3 장 결과 및 고찰</b> ..... | 182 |
| 제 1 절 비지의 열침투곡선            |     |
| <b>제 4 장 참고문헌</b> .....    | 187 |
| <b>제 5 장 그림 목록</b> .....   | 188 |

# Content

## Part 1 Optimization and Shelf-life of Tofu Quality

|   |    |
|---|----|
| Chapter 1 Structure and property of soybean protein .....           | 25 |
| Section 1 Structure   |    |
| Section 2 Property  |    |
| Section 3 Gelation of soy protein                                   |    |
| Chapter 2 Factors affecting the formation of Tofu texture .....     | 28 |
| Section 1 Composition of soy protein                                |    |
| Section 2 Classification of soy bean                                |    |
| Section 3 Immerging time of soy protein                             |    |
| Section 4 Fat content   |    |
| Section 5 Phytic acid content                                       |    |
| Section 6 Heating temperature and time                              |    |
| Section 7 Coagulant variety and content                             |    |
| Section 8 Coagulation time and temperature                          |    |
| Section 9 Molding pressure  |    |
| Chapter 3 Rheological approach of Tofu texture .....                | 33 |
| Chapter 4 Prediction of shelf life of Tofu using shift factor ..... | 38 |
| Chapter 5 Factors affecting the shelf life of Tofu .....            | 41 |
| Section 1 Storage temperature                                       |    |
| Section 2 pH of immerging solution                                  |    |
| Section 3 Turbidity of immerging solution                           |    |
| Section 4 Bacteria change during storage                            |    |
| Section 5 Variety of immerging solution                             |    |
| Chapter 6 References .....  | 45 |

Part 2 Rheological optimization of the Tofu upon the processing conditions

|   |    |
|---|----|
| Chapter 1 Abstract .....  | 52 |
| Chapter 2 Introduction .....  | 53 |
| Chapter 3 Materials and Methods .....                               | 55 |
| Section 1 Sample  |    |
| Section 2 Tofu making process                                       |    |
| Section 3 Failure stress measurement                                |    |
| Section 4 Water holding area measurement                            |    |
| Section 5 Stress relaxation measurement                             |    |
| Section 6 Stress relaxation curve analysis                          |    |
| Chapter 4 Results and Discussion .....                              | 61 |
| Section 1 Failure stress of Tofu texture upon processing conditions |    |
| Section 2 Water holding area measurement                            |    |
| Section 3 Stress relaxation curve analysis                          |    |
| Chapter 5 Summary .....   | 74 |
| Chapter 6 References .....  | 75 |
| Chapter 7 List of Tables .....                                      | 78 |
| Chapter 8 List of Figures .....                                     | 79 |

|   |     |
|---|-----|
| Part 3 Prediction of the rheological properties of Tofu during storage          |     |
| Chapter 1 Abstract .....  | 81  |
| Chapter 2 Introduction .....  | 82  |
| Chapter 3 Material and Methods .....  | 84  |
| Section 1 Sample  |     |
| Section 2 Tofu making process   |     |
| Section 3 Stress relaxation measurement   |     |
| Section 4 Master curves of Tofu by using shift factors                          |     |
| Section 5 Prediction of the shelf life using WLF equation and activation energy |     |
| Chapter 4 Results and Discussion .....  | 88  |
| Section 1 Stress relaxation curves  |     |
| Section 2 Master curve of Tofu during storage                                   |     |
| Chapter 5 Summary .....   | 100 |
| Chapter 6 References .....  | 101 |
| Chapter 7 List of Tables .....  | 104 |
| Chapter 8 List of Figures .....   | 105 |

Part 4 Analysis of microorganism upon the storage conditions

|  |     |
|--|-----|
| Chapter 1 Abstract .....                               | 107 |
| Chapter 2 Introduction .....                           | 108 |
| Chapter 3 Material and Methods .....                   | 110 |
| Section 1 Sample                                       |     |
| Section 2 Chitosan making process                      |     |
| Section 3 Measurement of antibody effect of chitosan   |     |
| Section 4 Immerging solution production                |     |
| Section 5 pH and microorganism measurement in solution |     |
| Chapter 4 Result and Discussion .....                  | 112 |
| Section 1 Antibody effect of chitosan on Tofu          |     |
| Section 2 pH change in various immerging solutions     |     |
| Section 3 Microorganism count during storage           |     |
| Chapter 5 References .....                             | 118 |
| Chapter 6 List of Tables .....                         | 120 |

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

|   |     |
|---|-----|
| Chapter 1 Abstract .....                                | 122 |
| Chapter 2 Introduction .....                            | 123 |
| Chapter 3 Material and Methods .....                    | 124 |
| Section 1 Sample  |     |
| Section 2 Toful making and storage                      |     |
| Section 3 pH, turbidity and bacterial count measurement |     |
| Section 4 Measurement of stress relaxation of Tofu      |     |
| Section 5 Measurement of failure stress                 |     |
| Section 6 Sensory evaluation                            |     |
| Chapter 4 Result and Discussion .....                   | 127 |
| Section 1 pH of immerging solution                      |     |
| Section 2 Turbidity of immerging solution               |     |
| Section 3 Bacterial count                               |     |
| Section 4 Measurement of stress relaxation of Tofu      |     |
| Section 5 Failure stress                                |     |
| Section 6 Sensory evaluation                            |     |
| Chapter 5 Summary .....                                 | 157 |
| Chapter 6 References .....                              | 158 |
| Chapter 7 List of Tables .....                          | 160 |
| Chapter 8 List of Figures .....                         | 161 |

Part 6 Production of a photodegradation of package materials  
and optimization of Tofu texture in package

|  |     |
|--|-----|
| Chapter 1 Introduction .....                       | 163 |
| Section 1 Photodegradation of polypropylene film   |     |
| Section 2 Tofu texture in package                  |     |
| Chapter 2 Material and Methods .....               | 164 |
| Section 1 Production of master batch               |     |
| Section 2 Film making process                      |     |
| Section 3 Measurement of failure stress            |     |
| Section 4 Measurement of stress relaxation of Tofu |     |
| Chapter 3 Result and Discussion .....              | 168 |
| Section 1 Properties of polypropylene film         |     |
| Section 2 Tofu texture in package                  |     |
| Chapter 4 Conclusions .....                        | 175 |
| Chapter 5 List of Tables .....                     | 176 |
| Chapter 6 List of Figures .....                    | 177 |



Part 7 Control of sterilization process of by-product, biji upon  
the drying conditions

|   |     |
|---|-----|
| Chapter 1 Introduction .....                    | 179 |
| Section 1 Retort food                           |     |
| Section 2 Heat sterilization treatment          |     |
| Section 3 Heat penetration curve                |     |
| Chapter 2 Material and Methods .....            | 181 |
| Section 1 Sample                                |     |
| Section 2 Measurement of heat penetration curve |     |
| Chapter 3 Result and Discussion .....           | 182 |
| Section 1 Heat penetration curve of biji        |     |
| Chapter 4 References .....                      | 187 |
| Chapter 5 List of Figures .....                 | 188 |

## **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(sedimentation 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  $\alpha$ -helix(-5%)를 갖고 있고 일차적으로 비평행  $\beta$ -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 글로블린(globulin)이다. 이 글로블린은 물에 잘 녹지 않으나 중성염 용액(neutral salt solution)에서는 잘 녹는다. 그러나 대두를 마쇄할때 대두에 함유된 각종 염류와 함께 녹기 때문에 이 글로블린은 결국

물에 녹아 들어간다. 이 글로불린에는 16종의 아미노산들이 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(hemagglutinin)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 특징지어진다. 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 근본 원리는 어떤 수단으로든 단백질의 반응기를 활성화하고 또 어떤 경우에는 방향성을 부여하여 그것을 Ca와 천천히 반응시키는 조작을 이용하고 있

다. 칼슘응고와 더불어 D-glucono- $\delta$ -lacton (GDL)을 이용하여 산 응고시키는 방법이 널리 이용되고 있다. 등전점에서의 산 응고는 전하의 완전한 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 유의적으로 높게 나타났으며 저농도의 칼슘용액에서 11S 분획이 7S 분획보다 더 빨리 응고물을 형성하고 응고물 양도 더 많다고 하였다. 또 칼슘염으로 응고시켰을 때 11S 분획 젤이 7S 분획 젤보다 입자가 더 크고 당도와 저작성이 더 높다고 보고 하였다. Kamiya 등(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 증가함에 따라 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. Saio 등(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  $\text{CaSO}_4$  두부가 가장 단단하였으며 그 다음 으로는 GDL,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  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,  $\text{CaSO}_4$  순으로 나타난다고 보고 하였으며 glucono- $\delta$ -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 감소시킬 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 멍게구름 같은 모양을 보였으며 온도가 낮아질수록 침전에 가까운 상태였다. 가열처리 과정은 두부 단백질의 3차원 망에 물을 가두어 탄력성을 띄는 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 측정 한 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 관련되어 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 elastic 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 변형을 20%까지를 선형적 범위에 속한다고 하였다.

양갱의 물성을 응력완화를 이용하여 측정된 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. 엽장, 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 목의 응력완화 실험에서 연속잔차법(successive residual method)을 사용하여 응력완화 곡선을 분석한 결과 도토리목은 spring 하나에 Maxwell 모형이 세계인 7-element generalized Maxwell model을 적용하였으며 또한 도토리목가루의 농도가 커질수록 도토리목의 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 응력완화 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 측정된 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 띠게 되는데 응고제와 단백질간의 급속한 결합으로 단백질이 일정한 모양으로 정렬될 시간이 없으므로 단단해지며 물이 빠져 나오는 syneresis 효과 때문이라고 하였다.

선형 점탄성 범위에서의 이론으로 비선형적 점탄성을 설명한다는 것은 매우 어려운 일이며, 선형적 점탄성 범위에서 측정된 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 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 곱고 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 온도로써 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).

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

$a_T$ 는 이동인자(shift factor),  $\Delta H$ 는 활성화 에너지이고,  $R$ 은 기체상수 (1.987 cal/mol·K)이며,  $T$ 는 측정된 절대온도이고,  $T_r$ 은 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  $T_2$ 에서 측정한 값을  $T_1$ 에서 측정한 값으로 변환시킬 수 있으며, 이 값은 실제  $T_1$ 에서 측정한 값과 동일한 값을 가진다.

온도  $T_1$ 에서 품질변화속도가 느려 실험적으로 측정하기 곤란한 경우 실험적으로 변화량의 측정이 가능한  $T_1$ 보다 높은 온도인  $T_2$ 에서 품질변화실험을

행한다. 이때 온도를 변화시킨 효과는 시간을 변경시킨 것과 같은 효과를 가져오는 것으로 온도  $T_1$ 에서  $t$ 시간 동안에 일어난 품질변화는 온도  $T_2$ 에서  $t/a_T$ 동안에 일어난 품질변화와 같은 값을 가진다는 뜻으로 여기서  $a_T$ 를 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  $T_r$ 과  $E_a$ 를 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 의존성에 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°C와 25°C에서 두부를 저장하면서 미생물의 성장을 비교하였다. 25°C에서는 미생물의 성장이 하루만에 109 CFU/g에 도달하여 부패하였고, 반면에 4°C에서는 미생물 성장이 느려 15일 동안에 108 CFU/g가 되어 저장 온도가 낮을수록 두부의 저장성이 증대된다고 하였다. Grover 등(57)은 두부를 5°C에서 5% 소금 용액에 저장하였을 때 6일 정도 저장이 가능하나 30°C 5% 소금 용액에서는 1일 밖에 저장하지 못하여 저장 온도를 낮출수록 보존성이 증대한다고 하였다. 이(58)는 5°C, 20°C, 37°C에서 두부를 저장하면서 저장성을 연구하였는데 5°C에서 저장한 두부가 37°C와 20°C에 비하여 저장성이 연장되었다고 하였다.

### 제 2 절 침지액의 pH

일반적으로 식품이 부패하게 되면 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°C에서 저장시 5°C에서 저장하였을 때보다 pH 변화가 심하였다고 보고하였다. 그리고 저온살균한 두부와 살균하지 않은 두부를 25°C에서 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  $10^7$  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<sub>2</sub>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 104/ml의 균수이었고, 두부가 완성된 후 두부자체와 두부를 담근 물에서 오염되어 오는 균이 105/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 텍스처에 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 수율에 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 mechanical 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 도토리묵의 물리적 특성, *한국조리과학회지*, 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, *대한가정과학회지*, 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 presentation 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: 충전 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  $\text{CaCl}_2$  showed higher failure stress value than other coagulants such as  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  and Glucono- $\delta$ -lactone (GDL), whereas addition of 0.3%  $\text{CaCl}_2$  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°C) 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( $\eta$ ) 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(stress-relaxation)을 이용한 수학적 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 재료

실험에 사용한 콩은 수입산 미국대두를 사용하였으며, 두부응고제는  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , 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  $95^\circ\text{C}$  에서 10분간 끓인후 끓인 두유액에 응고제를 첨가하였다. 응고제 첨가후 20분 방치하여 베보를 간 성형틀( $12 \times 12 \times 20\text{cm}$ )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( $2 \times 2 \times 2\text{cm}$ ) rheometer(Sun.Co.CR-200D, Japan)를 이용하여 10kg load cell에 부착시킨 후 압축속도  $200\text{mm}/\text{min}$ , 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.

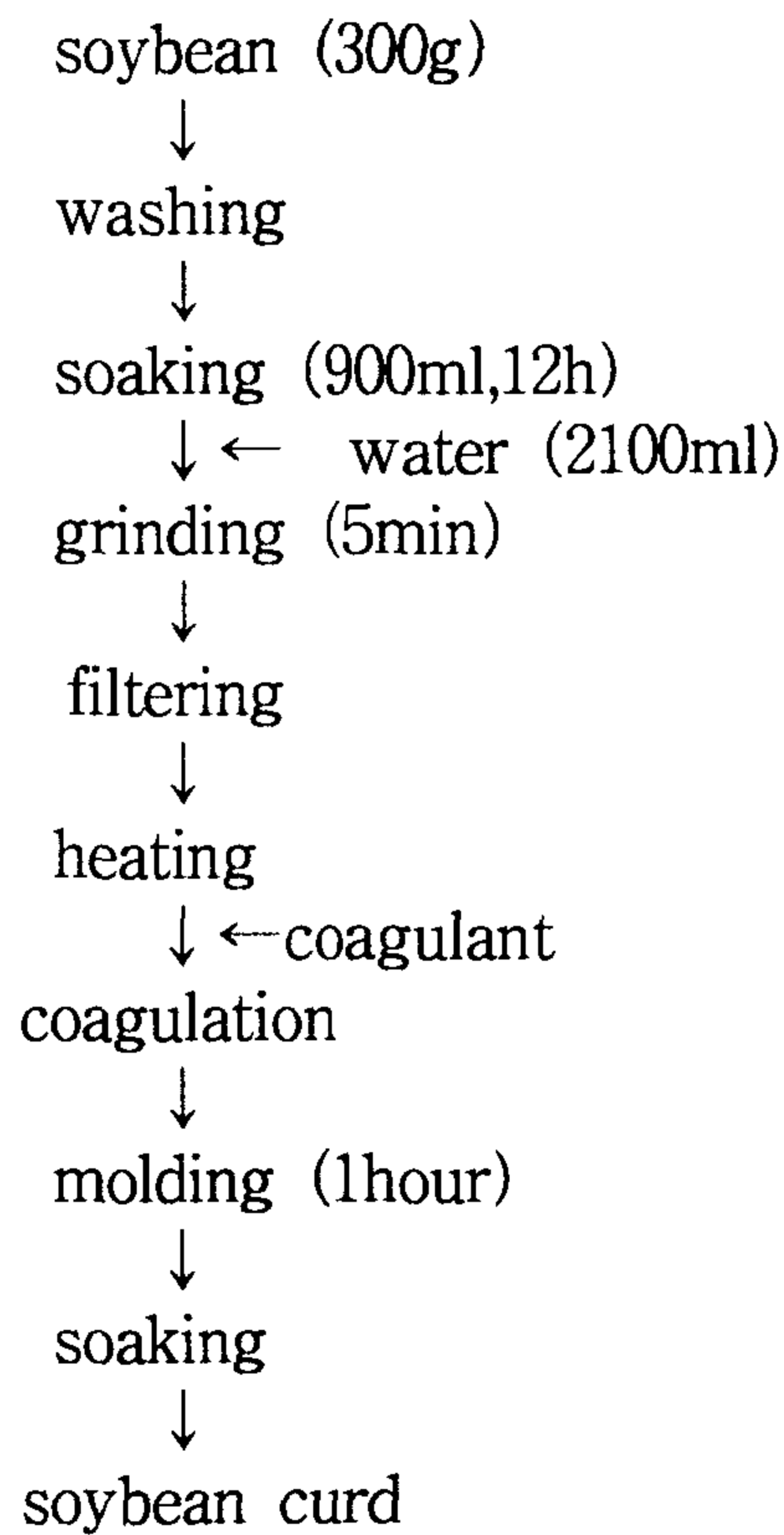


Fig. 1. The processing diagram of soybean curd.

## 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 변형을 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.

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 \cdot E \quad (1)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot (e)^{-t/\tau} \quad (2)$$

여기서  $\sigma_0$  는 초기응력,  $\tau$  는 응력완화 시간으로서

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

으로 나타내어진다.  $\eta$  는 점성 성분을 나타내며 E는 탄성성분을 나타낸다. 일반적인 응력완화 곡선은 Fig. 4와 같다.

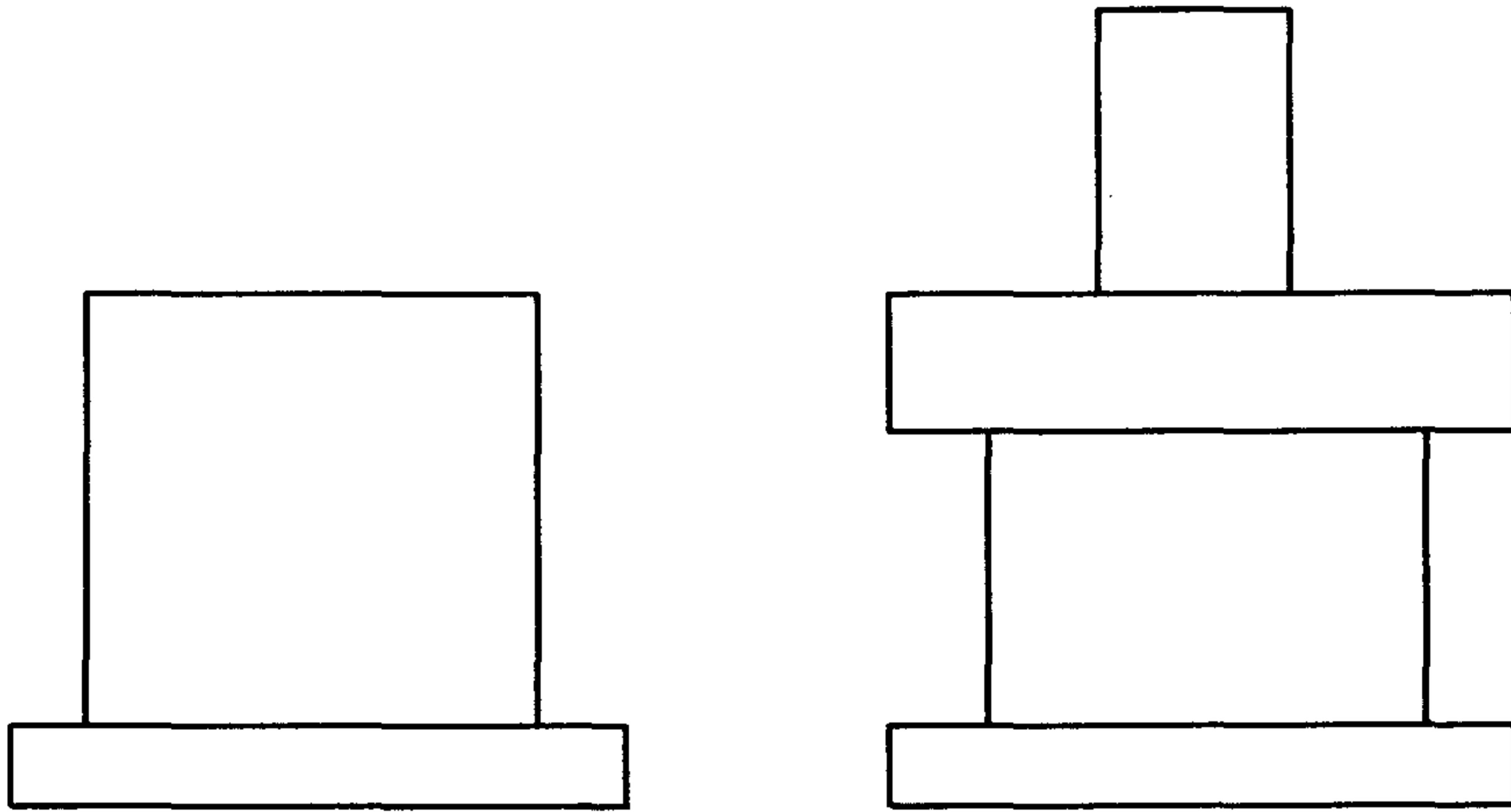


Fig. 2. Schematic view of relaxation test of soybean curd.

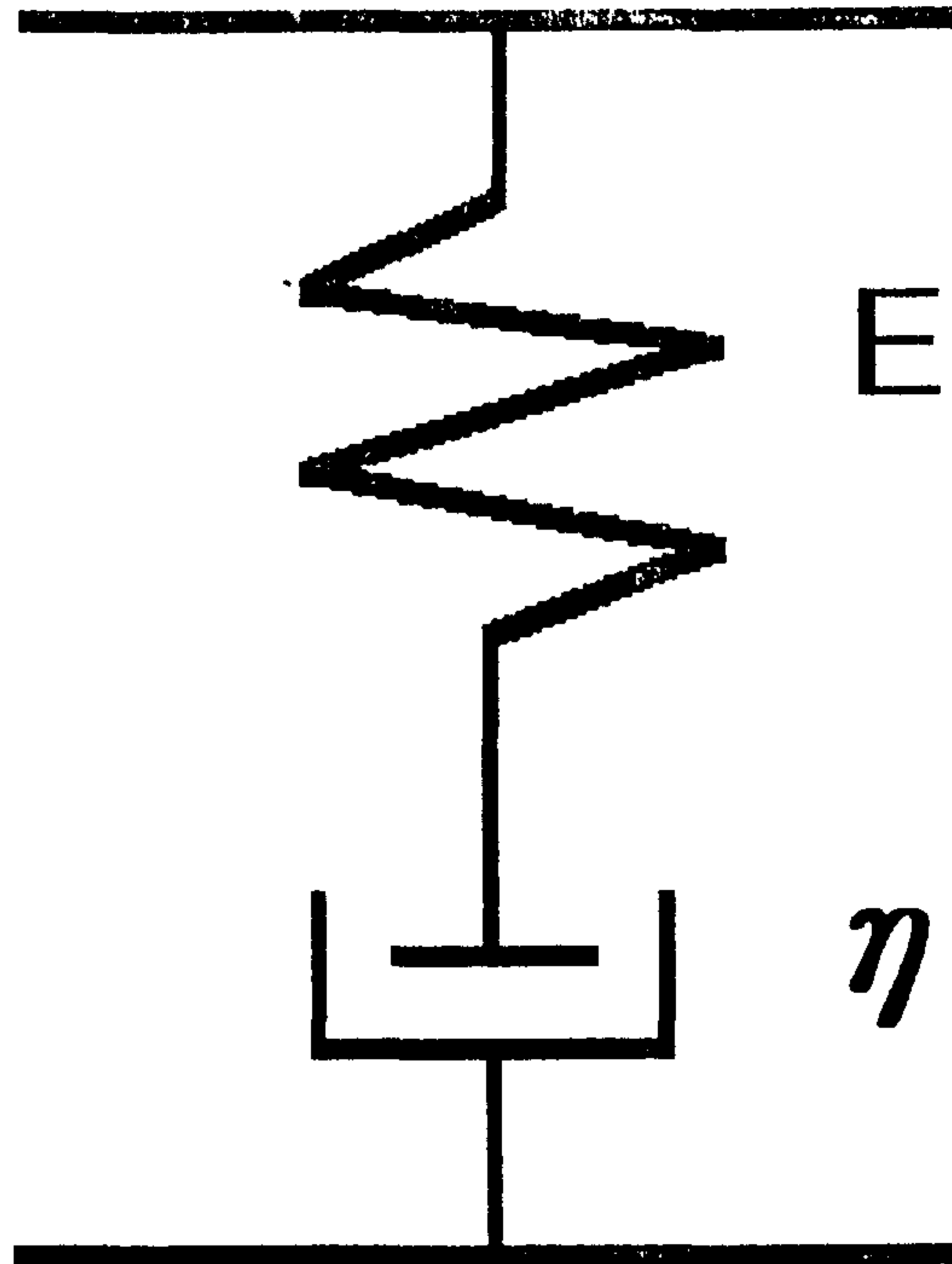


Fig. 3. Schematic diagram of 2-element Maxwell model

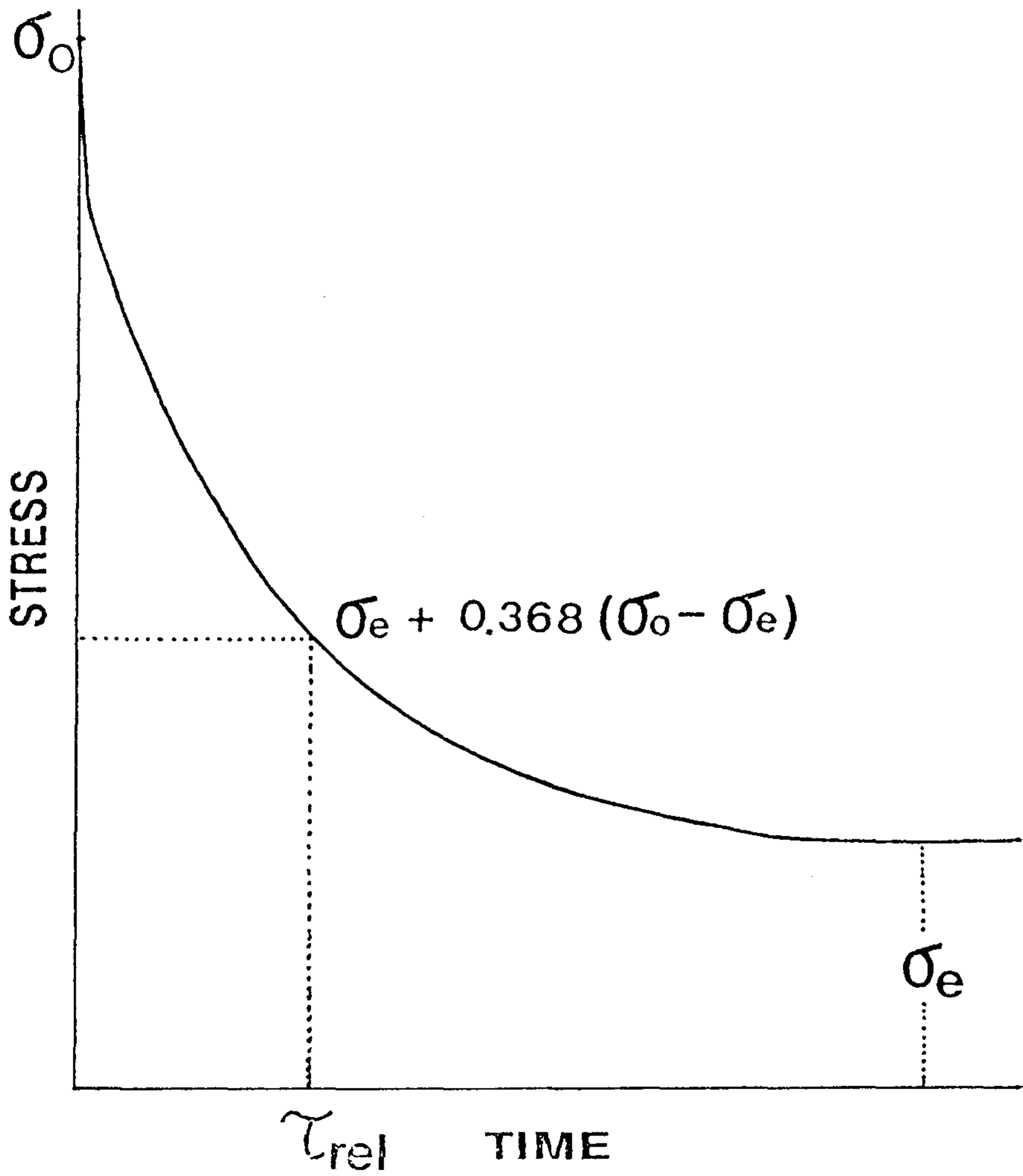


Fig. 4. Response of the stress-relaxation for the 2-element viscoelastic solid at the constant strain.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 공정조건에 따른 조직의 파손강도

여러 응고제의 종류 ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , GDL) 및 첨가농도 (0.2-0.6%)에 따라 제조한 두부의 파손강도의 결과를 Table 1에 나타내었다. 응고제는 두유양에 대한 백분율로서 나타내었다.  $\text{CaCl}_2$  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.  $\text{MgCl}_2$ 나  $\text{CaSO}_4$  응고제를 이용한 두부는 0.2%의 응고제양에서는 모두 응고는 되었으나 성형이 되지않았고 0.3% 응고제 양에서부터 성형되었으며  $\text{MgCl}_2$ 두부는 0.3% 응고제양에서 최대 파손강도 18.9kPa를  $\text{CaSO}_4$  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 8.47kPa를 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  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , GDL순으로 강도가 감소하는 경향을 보였는데 이는 GDL,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ 순으로 강도가 감소한다고한 Lu(21)등의 보고와  $\text{CaSO}_4$ , GDL,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , acetic acid 순으로 강도가 감소한다고

보고한 문(22)등의 보고와는 차이를 보이거나  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , 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                                |                 |                 |                |
|-----------------------------|---|-----------------|-----------------|----------------|
|                             | $\text{CaCl}_2$                           | $\text{MgCl}_2$ | $\text{CaSO}_4$ | GDL            |
| 0.2                         | 16.07 <sup>a</sup><br>(1.04) <sup>b</sup> | - <sup>c</sup>  | -               | -              |
| 0.3                         | 33.01<br>(1.87)                           | 18.88<br>(1.20) | 9.18<br>(1.28)  | 6.00<br>(0.40) |
| 0.4                         | 23.08<br>(3.32)                           | 18.87<br>(0.60) | 8.96<br>(0.53)  | 7.56<br>(1.22) |
| 0.5                         | 12.50<br>(2.00)                           | 16.70<br>(0.98) | 15.95<br>(1.29) | 8.47<br>(0.93) |
| 0.6                         | -   | -               | 6.33<br>(1.00)  | 6.77<br>(1.44) |

<sup>a</sup> The value is the mean value of 5 times measurements.

Unit of a : kPa.

<sup>b</sup> The value in parenthesis is the standard deviation.

<sup>c</sup> Coagulation is occurred but molding is impossible.



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

| Heating temperature (°C) | Coagulants                                |                   |                   |                |
|--------------------------|---|-------------------|-------------------|----------------|
|                          | CaCl <sub>2</sub>                         | MgCl <sub>2</sub> | CaSO <sub>4</sub> | GDL            |
| 80                       | 11.11 <sup>a</sup><br>(0.87) <sup>b</sup> | 4.26<br>(0.36)    | -                 | -              |
| 90                       | 24.21<br>(1.32)                           | 11.70<br>(0.86)   | - <sup>c</sup>    | -              |
| 95                       | 33.01<br>(1.87)                           | 18.88<br>(1.20)   | 9.18<br>(1.28)    | 6.00<br>(0.40) |
| 100                      | 30.45<br>(1.59)                           | 18.17<br>(1.39)   | 2.89<br>(0.38)    | -              |

<sup>a</sup> The value is the mean value of 5 times measurements.

Unit of a : kPa.

<sup>b</sup> The value in parenthesis is the standard deviation.

<sup>c</sup> Coagulation is occurred but molding is impossible.

응고제를 사용하여 두유의 가열온도(80-100°C)에 따라 제조한 두부의 파손강도를 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> 응고제로 제조한 두부는 모두 80°C에서 95°C까지 가열온도가 증가시 강도가 증가하였으며 95°C에서 최대치를 보여주었다. CaSO<sub>4</sub>두부의 경우는 80°C와 90°C가열시는 응고는 되었으나 성형이 되지않아 측정이 불가능하였으며 95°C에서 최대강도를 나타내었다. GDL을 사용하여 만든 두부는 95°C에서의 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 CaCl<sub>2</sub> 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 (Kg <sub>f</sub> ) | Coagulants                                |                   |                   |                |
|-------------------------------------|---|-------------------|-------------------|----------------|
|                                     | CaCl <sub>2</sub>                         | MgCl <sub>2</sub> | CaSO <sub>4</sub> | GDL            |
| 3                                   | 19.11 <sup>a</sup><br>(0.99) <sup>b</sup> | 8.32<br>(0.55)    | -                 | -              |
| 9                                   | 26.46<br>(3.30)                           | 12.29<br>(0.68)   | - <sup>c</sup>    | -              |
| 15                                  | 33.01<br>(1.87)                           | 18.88<br>(1.20)   | 9.18<br>(1.28)    | 6.00<br>(0.40) |
| 21                                  | 36.26<br>(1.02)                           | 24.08<br>(1.63)   | -                 | -              |

<sup>a</sup> The value is the mean value of 5 times measurements.

Unit of a : kPa.

<sup>b</sup> The value in parenthesis is the standard deviation.

<sup>c</sup> Coagulation is occurred but molding is impossible.

성형압력을 달리하여 두부의 파손강도를 측정한 결과는 Table 3에 나타내었다.  $\text{CaCl}_2$  두부와  $\text{MgCl}_2$  두부는 성형압력이 증가할수록 파손강도가 증가하였는데 이는 성형시 가한 압력이 증가함에 따라 두부의 수분함량이 감소하여 단백질 응고물간의 결합면이 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.  $\text{CaSO}_4$ , 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  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , GDL 순으로 감소하리라 생각된다. 따라서 보수력이 가장 높은 GDL과 가장 높은 강도를 나타내는  $\text{CaCl}_2$ 를 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 <sub>2</sub> | MgCl <sub>2</sub> | CaSO <sub>4</sub> | GDL    |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| Holding areas (Cm <sup>2</sup> ) | 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<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, 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<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, GDL, CaSO<sub>4</sub> 순으로 50.78kPa, 21.74kPa, 11.64kPa, 8.58kPa로 나타났으며 점성성분은 CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, 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    |              |       |          |          |              |
|-------------------|--------------|--------------|-------|----------|----------|--------------|
|                   | $\sigma_o^a$ | $\sigma_e^b$ | $E^c$ | $\eta^d$ | $\tau^e$ | $\sigma_f^f$ |
| CaCl <sub>2</sub> | 2101.55      | 19.60        | 50.78 | 888.56   | 17.0     | 33.01        |
| MgCl <sub>2</sub> | 43.49        | 12.37        | 21.74 | 369.64   | 17.0     | 18.88        |
| CaSO <sub>4</sub> | 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 측정된 내부 조직의 점탄성의 변화와도 관계가 있음을 알수 있다(15).

파손강도 실험에서 최대의 강도를 나타낸 CaCl<sub>2</sub> 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( $\eta$ )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).

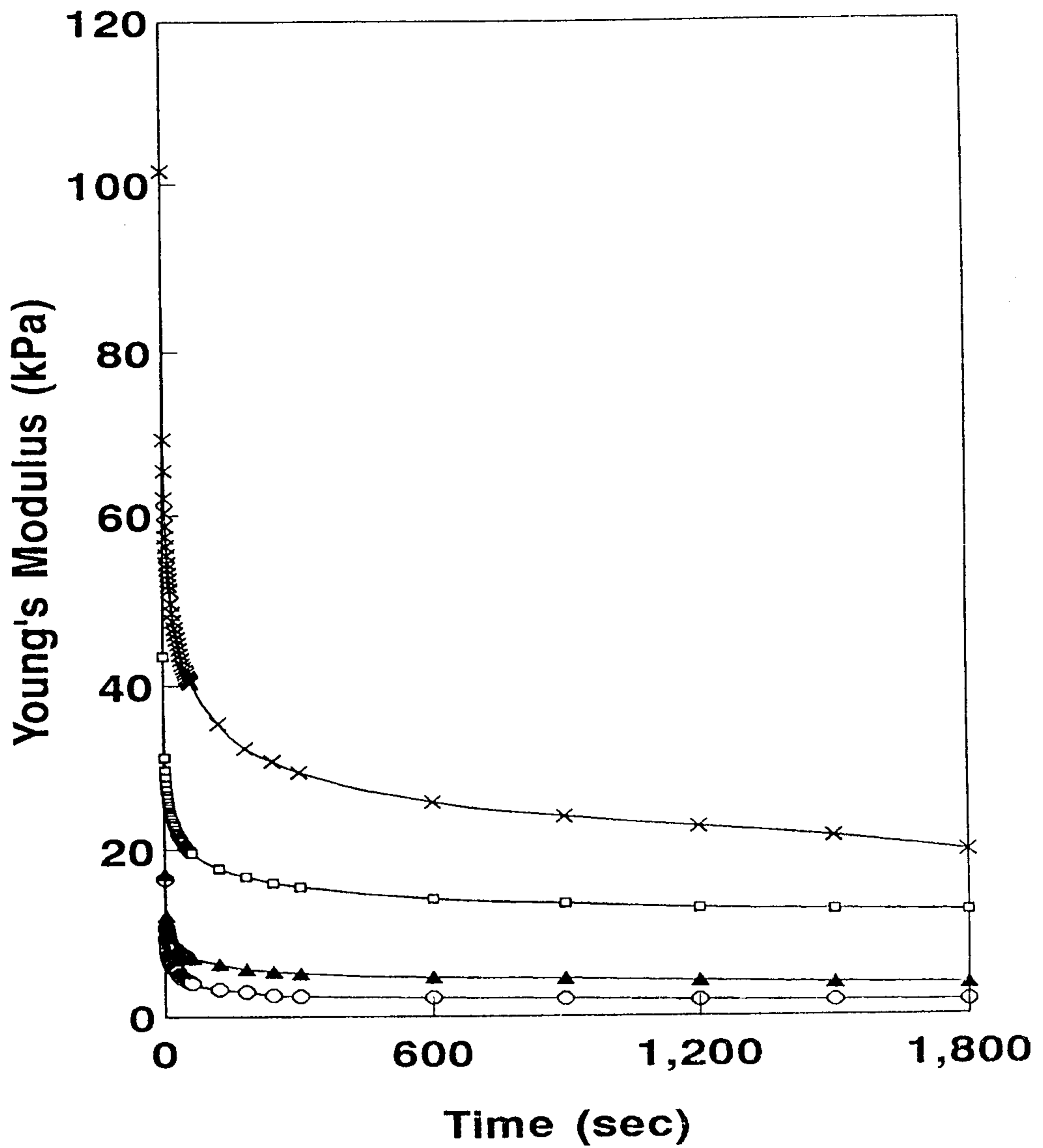


Fig. 5 Stress relaxation curves of soybean curd made at the optimum processing conditions.

\* CaCl<sub>2</sub> □ MgCl<sub>2</sub> ▲ CaSO<sub>4</sub> ○ GDL

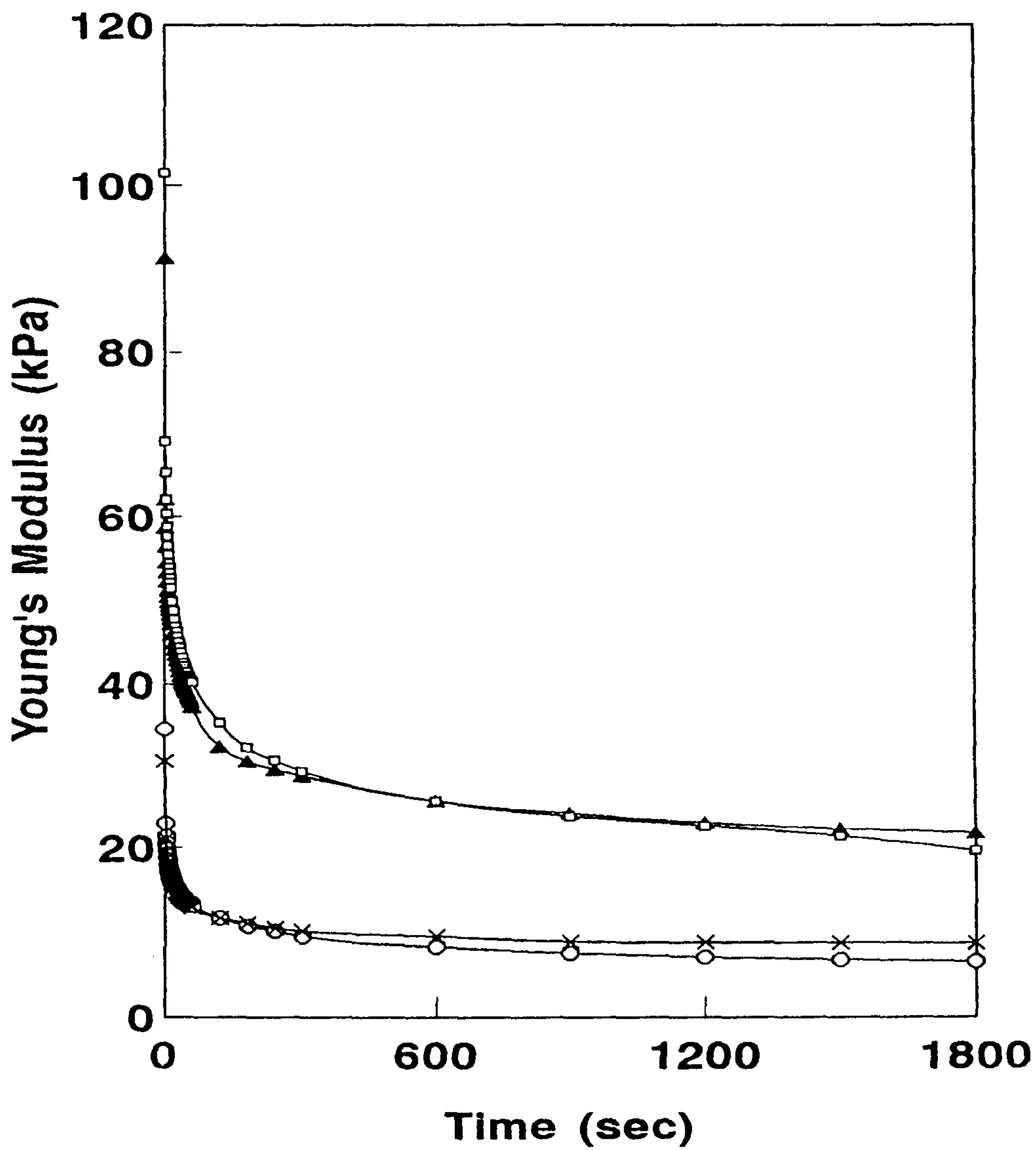


Fig. 6 Stress relaxation curves of  $\text{CaCl}_2$  soybean curd made by different coagulant concentrations.

× 0.2% + 0.3% ▲ 0.4% ⊖ 0.5%



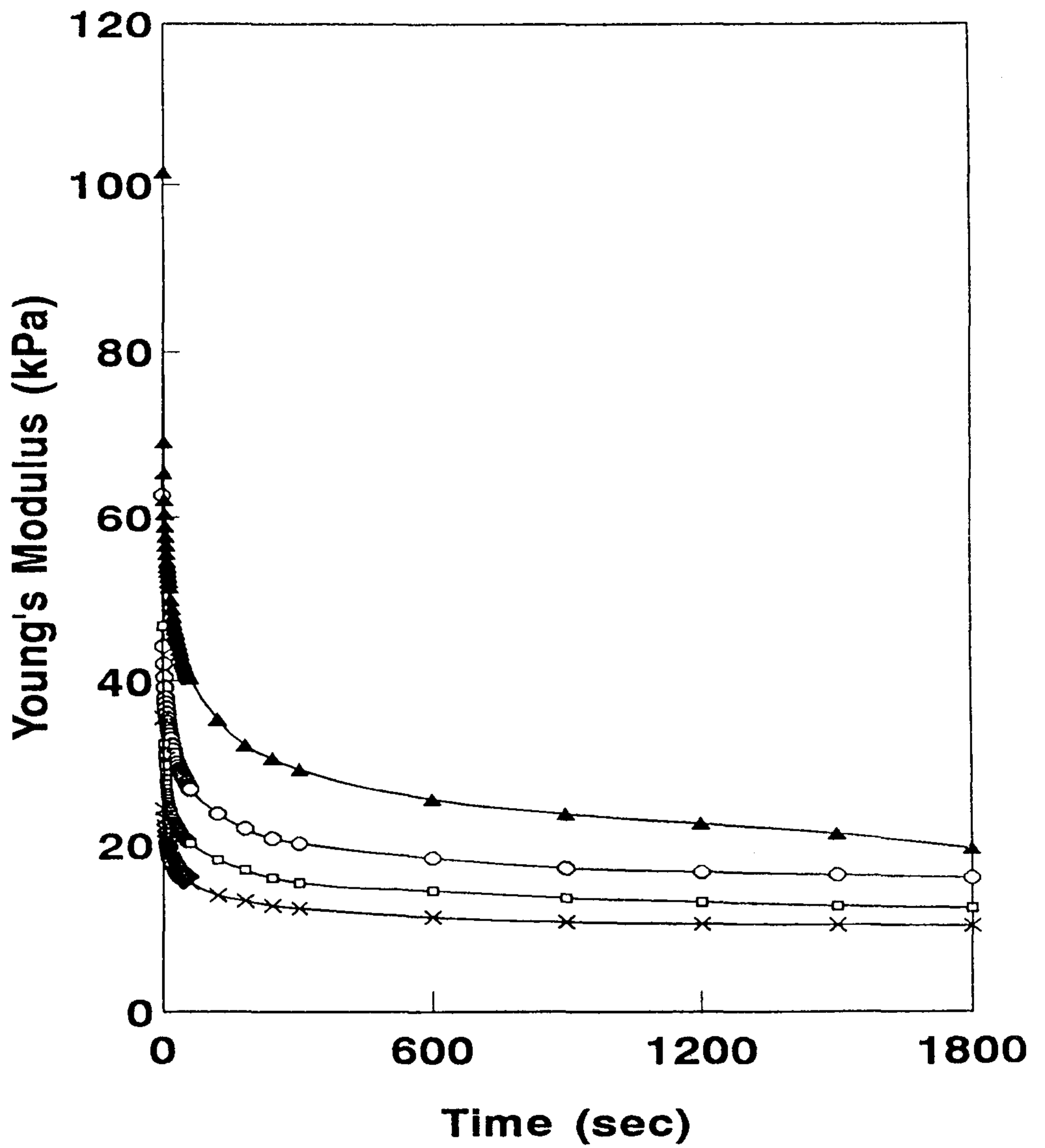


Fig. 7 Stress relaxation curves of  $\text{CaCl}_2$  soybean curd made by different heating temperatures.

\* 80°C + 90°C ▲ 95°C ⊖ 100°C

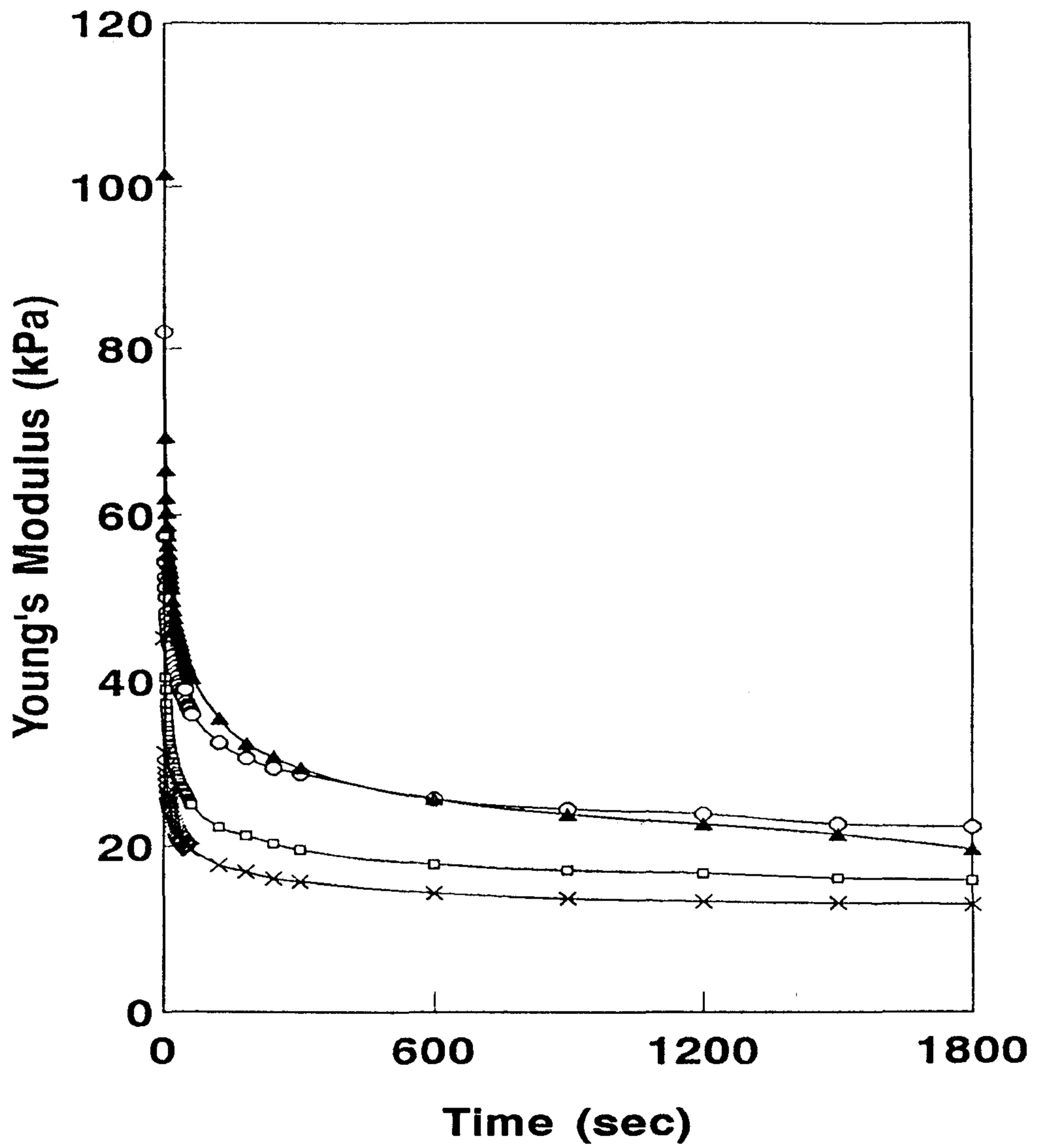


Fig. 8 Stress relaxation curves of  $\text{CaCl}_2$  soybean curd made by different molding pressures.

✱ 3kg □ 9kg ▲ 15kg ○ 21kg

Table 6. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of CaCl<sub>2</sub> soybean curd made by various processing conditions.

| Processing conditions        |     | Constants    |              |       |          |          |              |
|------------------------------|-----|--------------|--------------|-------|----------|----------|--------------|
|                              |     | $\sigma_o^a$ | $\sigma_e^b$ | $E^c$ | $\eta^d$ | $\tau^e$ | $\sigma_f^f$ |
| Coagulant concentrations (%) | 0.2 | 30.63        | 8.64         | 15.31 | 160.78   | 10.5     | 16.07        |
|                              | 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 temperatures (°C)    | 80  | 35.59        | 10.11        | 17.79 | 204.62   | 11.5     | 11.11        |
|                              | 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 pressures (Kgf)      | 3   | 45.26        | 13.05        | 22.63 | 294.21   | 13       | 19.11        |
|                              | 9   | 57.58        | 15.93        | 28.79 | 403.02   | 14       | 26.46        |
|                              | 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 요약

두부의 제조공정(응고제 종류 및 양, 두유가열온도, 성형압력)에 따른 두부의 물성학적 성질의 변화를 파손강도와 응력완화현상을 이용하여 측정, 분석하였다. 각 응고제( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , GDL)중에서  $\text{CaCl}_2$ 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 측정된 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 특성 및 두부수율의 변화 : 한국영양식량학회지, 14(4), 381(1985)
5. 윤영미, 손경희: 두부의 생산량 및 수용력에 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 varieties, 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 gel 및 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, 기전연구소 (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 관한 연구, 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

- Table 1. Effect of coagulant concentrations upon the failure stress of soybean curd made with various coagulants.
- Table 2. Effect of heating temperature upon the failure stress of soybean curd made with various coagulants.
- Table 3. Effect of molding pressure upon the failure stress of soybean curd made with various coagulants.
- Table 4. Comparison of water holding areas of soybean curd made by optimum processing conditions.
- Table 5. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of soybean curd made by optimum processing conditions.
- Table 6. Comparison of 2-element model constants derived from stress-relaxation data of  $\text{CaCl}_2$  soybean curd made by various processing conditions.



## 제 8 장 그림 목록

- Fig. 1. The processing diagram of soybean curd.
- 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.
- Fig. 5. Stress-relaxation curves of soybean curd made at the optimum processing conditions.
- Fig. 6. Stress-relaxation curves of  $\text{CaCl}_2$  soybean curd made by different coagulant concentrations.
- Fig. 7. Stress-relaxation curves of  $\text{CaCl}_2$  soybean curd made by different heating temperatures.
- Fig. 8. Stress-relaxation curves of  $\text{CaCl}_2$  soybean curd made by different molding pressures.

### 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°C) 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 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 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<sub>2</sub>(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 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 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( $a_T$ )는 다음식에 의해 계산되어지고 이 값을 이용하여 저장 온도변화에 대한 식품 조직의 변화를 나타내는 중첩곡선을 구하였다.

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

여기서  $t_{ref}$ 는 이동시킨후의 시간 변화를 나타내며,  $t$ 는 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.

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

여기에서,  $a_T$ 는 이동인자(shift factor)이며,  $C_1$ 과  $C_2$ 는 계수(coefficients)이고,  $T$ 는 측정된 절대온도이며,  $T_r$ 는 기준되는 절대온도이다. Gel의 활성화 에너지(activation energies)는 시간 온도 중첩 이론에 근거를 둔 viscoelastic parameters로부터 측정되었으며(13),  $\text{Log } a_T$ 와  $1/T$ 의 관계는 다음과 같이 표현된다(11).

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

여기에서  $\Delta H$ 는 활성화 에너지이고,  $R$ 은 기체상수(1.987 cal/mol·K)이다.  $\text{Log } a_T$ 와  $1/T$ 사이 상관 관계에서 활성화 에너지 ( $\Delta H$ )는 식 (2)을 이용하여 계산하여 다음과 같이 변형된다.

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

식 (1)을 변형시켜서 다음과 같은 예측식을 얻을 수 있다.

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



여기에서  $C_1$ 과  $C_2$ 는 계수(coefficients)이고,  $T$ 는 측정된 절대 온도이며,  $T_r$ 는 기준되는 절대 온도이다. 여기에서  $T-T_r$  대한  $-(T-T_r) / \log a_T$ 는 거의 직선이 된다. WLF식에서  $C_1, C_2$ 는 식(4)를 이용하여  $T-T_r$ 와  $-(T-T) / \log a_T$  사이 관계에서 얻어진다.  $-(T-T_r) / \log a_T$ 를 y축으로 놓고  $(T-T_r)$ 를 x축으로 하는 graph를 그리면 그때의 기울기  $1/C_1$ 과 절편  $C_2/C_1$ 이 구해진다.

활성화 에너지는 또한 변형된 WLF식에서 얻어진다(12). 식 (2)를 식 (1)에 대입하면 다음과 같은 예측식이 나온다. 위에서 구한  $C_1$ 과  $C_2$  값을 이용하여 WLF식에 근거한 식(5)를 이용해서 활성화 에너지를 구할 수 있다.

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

## 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

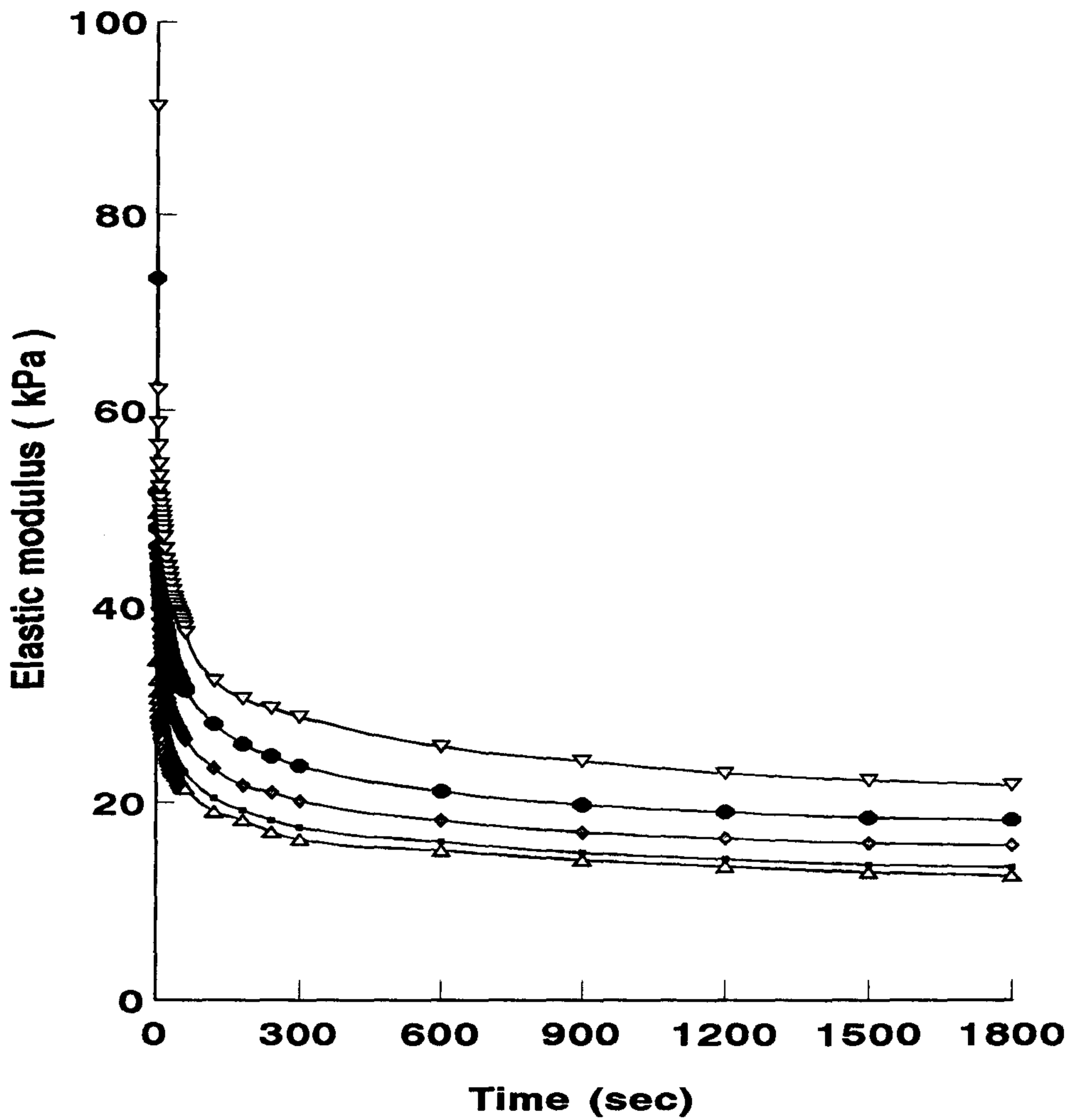


Fig. 1. Stress-relaxation curves of soybean curd at different storage temperatures.

▼ 5°C, ● 10°C, ◆ 15°C, + 20°C, ▲ 25°C

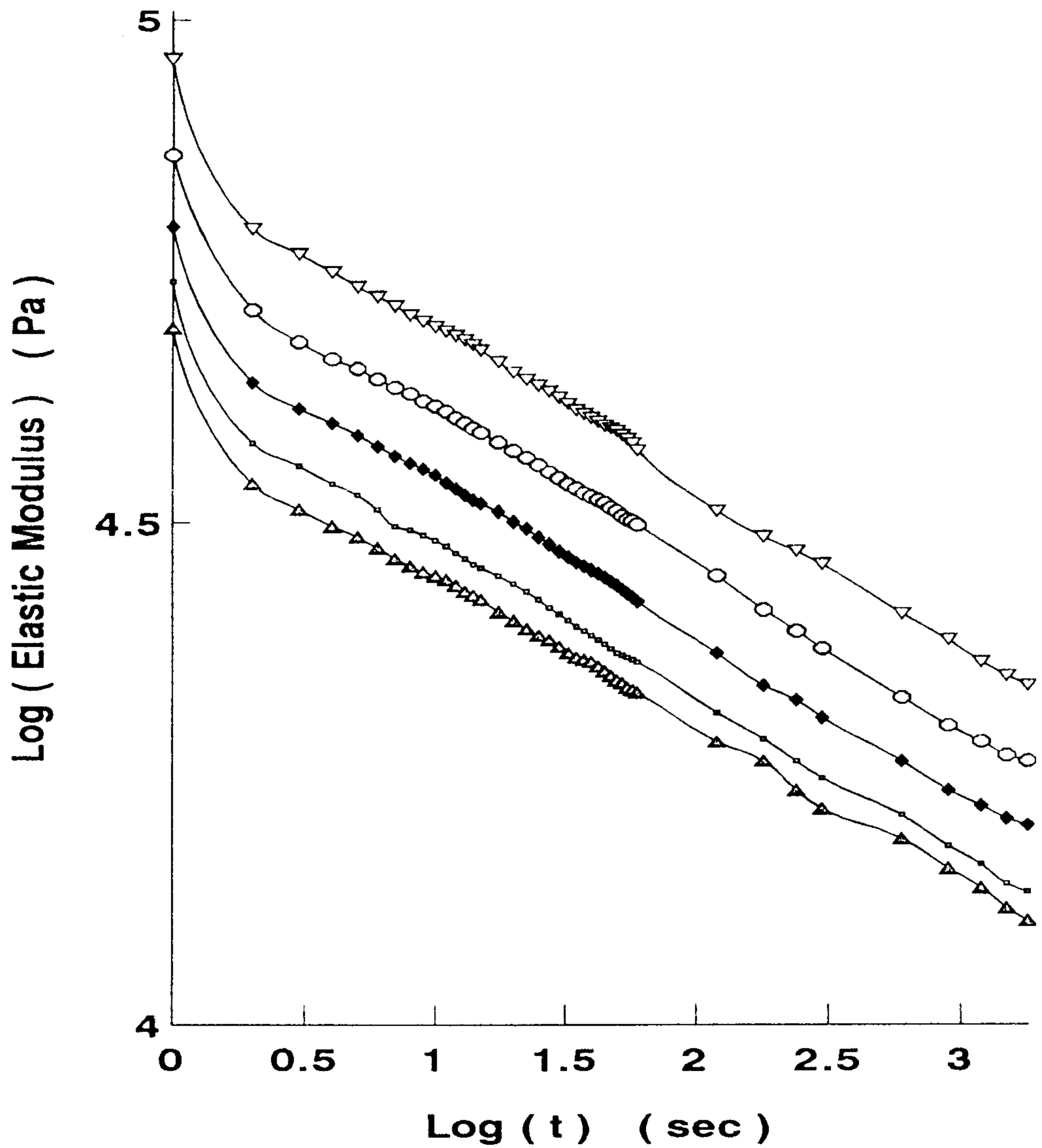


Fig. 2 Stress-relaxation curves of soybean curd during different storage temperatures. Drawn from data in Fig. 1.

▼ 5°C, ● 10°C, ◆ 15°C, ◻ 20°C, ▲ 25°C

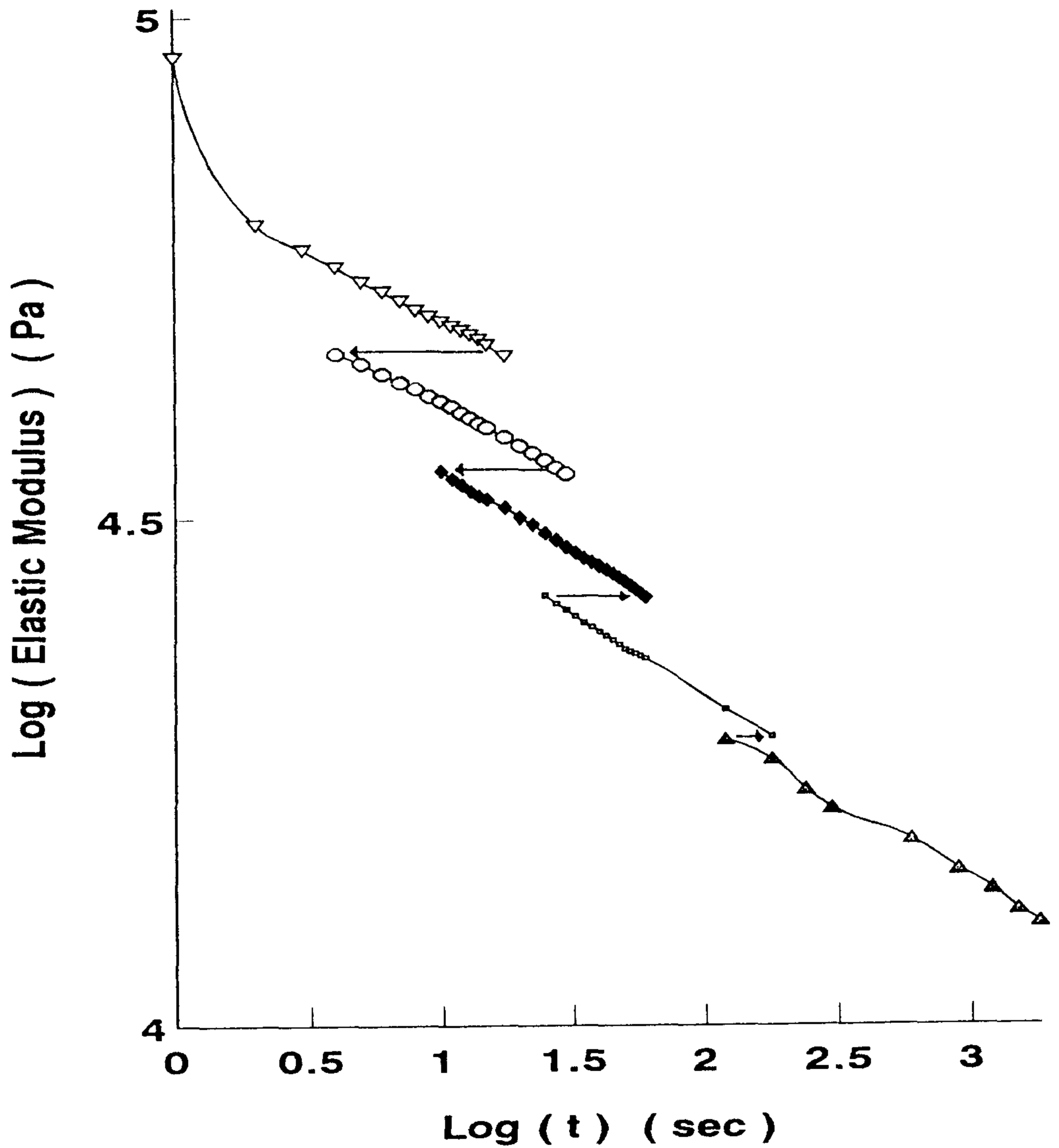


Fig. 3. Stress-relaxation curves of soybean curd drawn from data in Fig. 2. Relaxation curve at 15°C was to fix and other curves cut off to move parallel to the X-axis for the overlap with reference curve.

▼ 5°C, ● 10°C, ◆ 15°C, ■ 20°C, ▲ 25°C

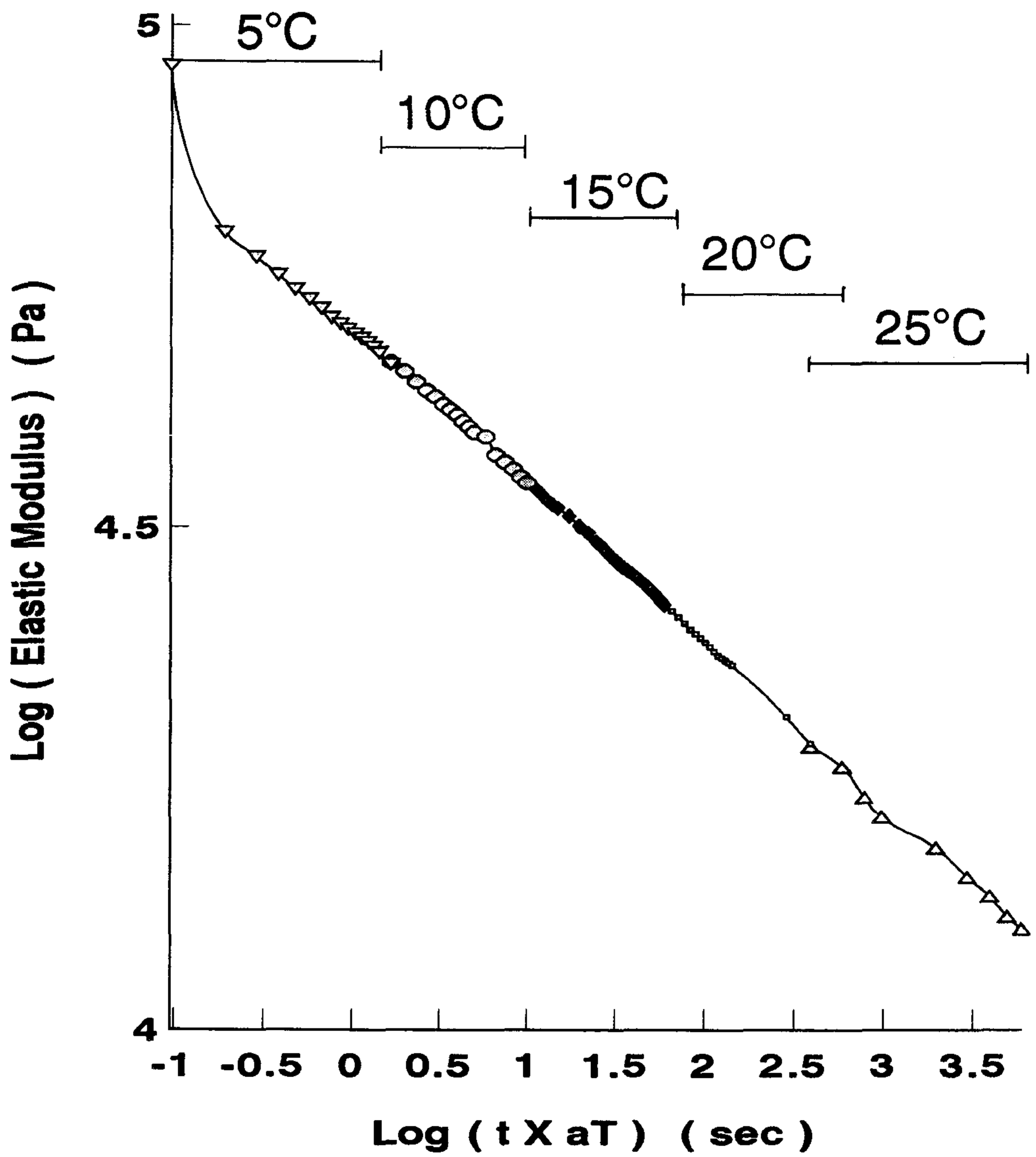


Fig. 4. Master curve of soybean curd susperposed on the reference temperature curve(15°C). Drawn from data in Fig.3.

의 저장 온도 15°C를 중심으로 15°C보다 낮은 온도는 좌측으로 수평 이동시켰고, 15°C보다 높은 온도는 우측으로 수평 이동시켜서 완만한 하나의 중첩 곡선(master curve)을 Fig. 2~4에 나타냈다. 곡선을 이동시키는 정도를 나타내는 이동인자(aT) 즉, 15°C를 중심으로 원래 data의 수평 이동된 거리(11)는 Table 1에 나타냈다. 기준이 되는 온도인 15°C의 이동인자(a<sub>T</sub>)는 1이 되며, 기준 온도(15°C)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°C)**

| Temperature    | 5°C  | 10°C | 15°C | 20°C | 25°C |
|----------------|------|------|------|------|------|
| a <sub>T</sub> | 10.5 | 3    | 1    | 0.42 | 0.31 |

Gunugi 등(18)은 중합체인 nylon 6 fibers를 가지고 응력완화 현상을 측정 한 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,  $\log a_T$ 와  $1/T$ 사이의 상관 관계를 나타내는 식 3을 이용하여 직선화를 구하였다(Fig. 5). 두부의 저장온도에 따른 이동인자의 관계식은 직선(Corr. = 0.9836)으로 나타나며, 그 기울기 값으로부터  $\Delta H$ 는 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  $\kappa$ -carrageenan gel(20-40kcal/mol)(25)과 같은 식품에서도 그와같은 현상을 보이고 있다. 최종 식 5를 이용하여 구한 두부의  $\Delta H$  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  $a_T$ 와  $1/T$ 의 직선식에서 구한 값(29.81kcal/mol)과 유사한 값을 보여 주었다.(Fig. 6)



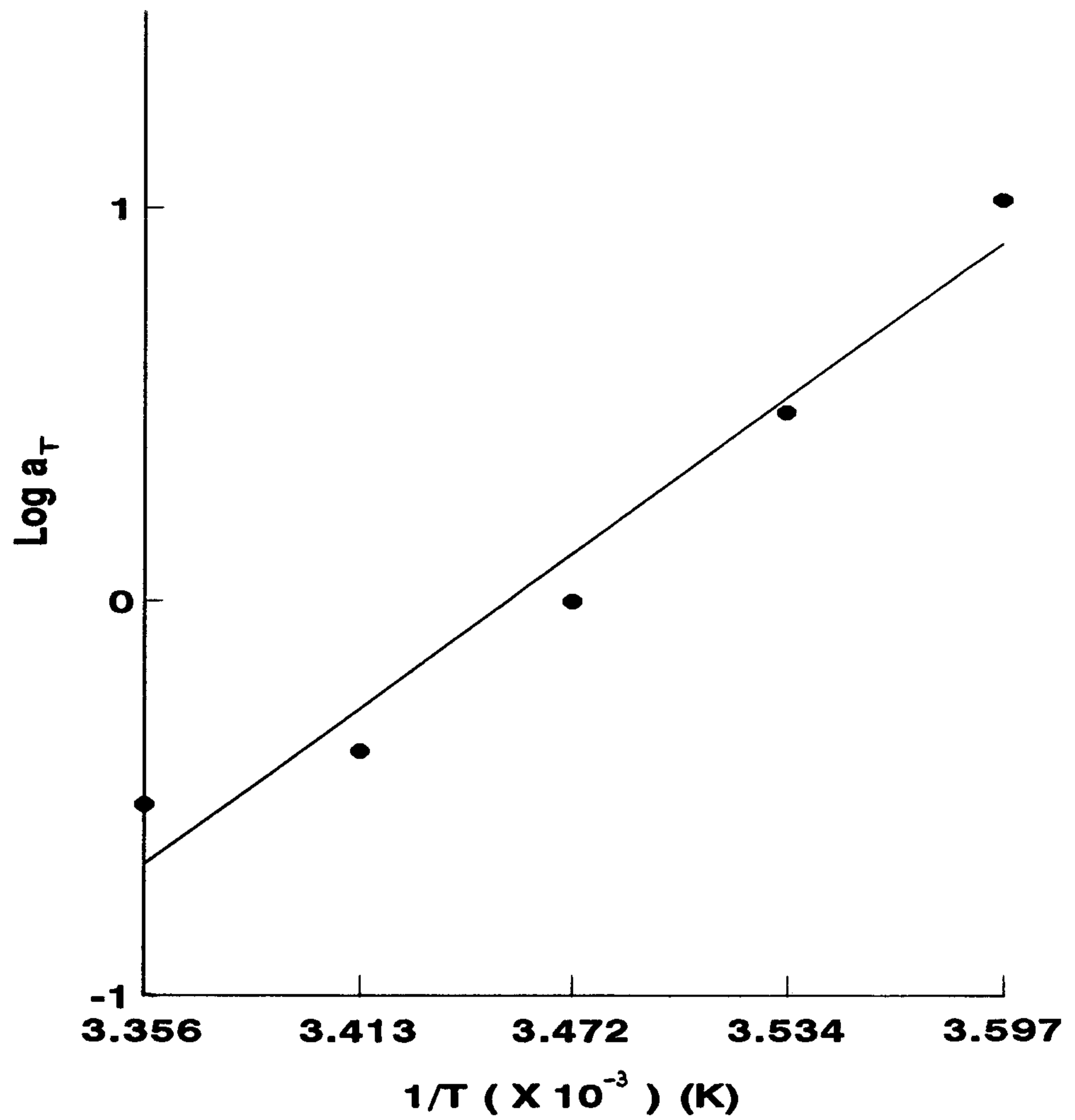


Fig. 5. Relationship between the shift factor( $a_T$ ) and absolute temperature of soybean curd.(Corr. = 0.9836)

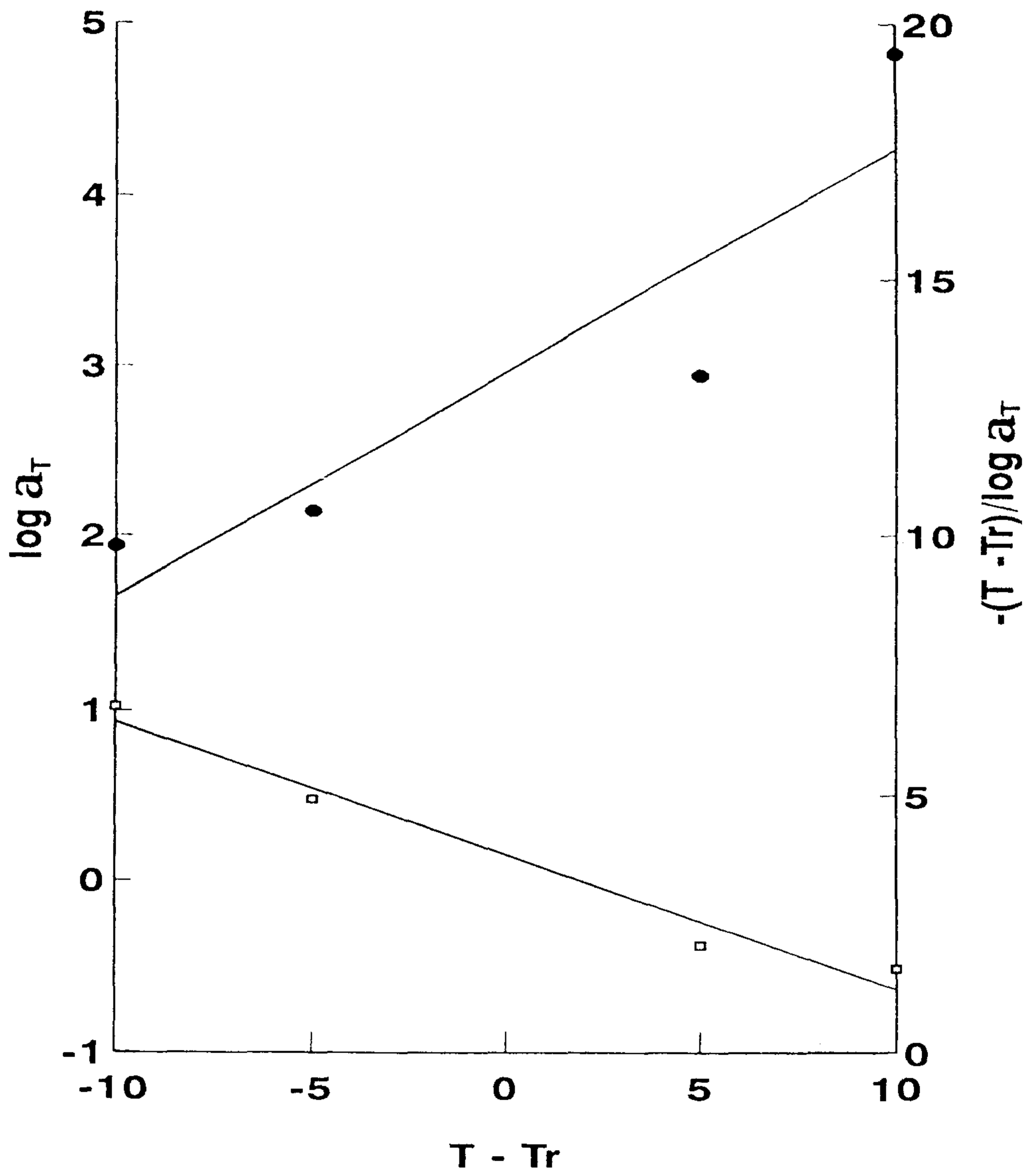


Fig. 6. Effects of temperature on shift factor( $a_T$ ) of soybean curd.  
 (Based on modified WLF equation and  $\text{corr.}=0.9128$ ).

■  $\log a_T$ , ●  $-(T - T_r) / \log a_T$

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

| Temperature (°C) | 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 따른 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  $1/C_1$ 과 절편  $C_2/C_1$ 에서  $C_1$  값은 2.28이며,  $C_2$  값은 30.12가 얻어진다. 계산으로 구한  $C_1$  값과  $C_2$  값을 갖고 제조된 두부를  $15^\circ\text{C}$ 에서 30분간 저장하였을 때 나타내어지는 modulus 값을 기준으로 한다면,  $5^\circ\text{C}$ 에서 저장하였을 때는 저장 기간을 예측 계산할 수 있으며  $5^\circ\text{C}$  저장시 계산상으로 예측한 저장 기간은 6.79시간이었다.

$15^\circ\text{C}$ 의 저장온도에서 측정한 두부의 응력완화곡선과  $5^\circ\text{C}$ 에서 6시간 47분 동안 예측 계산하여 저장한 다음 측정한 두부의 응력완화곡선은 Fig. 7에서 나타내었다.  $5^\circ\text{C}$ 에서 6시간 47분 동안 저장하고 나서 측정한 응력완화곡선이  $15^\circ\text{C}$ 에서 측정한 응력완화곡선보다 약간 높게 나타났는데, 조직 변화의 영향은  $C_1$ 과  $C_2$  값의 크기에 영향을 받으며,  $C_1$ 과  $C_2$  값은 제조된 두부의 단백질 함량에 따라 변화(20)되는 것으로 사료된다. Peleg(22)는  $C_1$ 과  $C_2$  값은 물질에 따라 다를뿐만 아니라 기준되는 온도에 따라서도 또한 달라진다고 하였다.

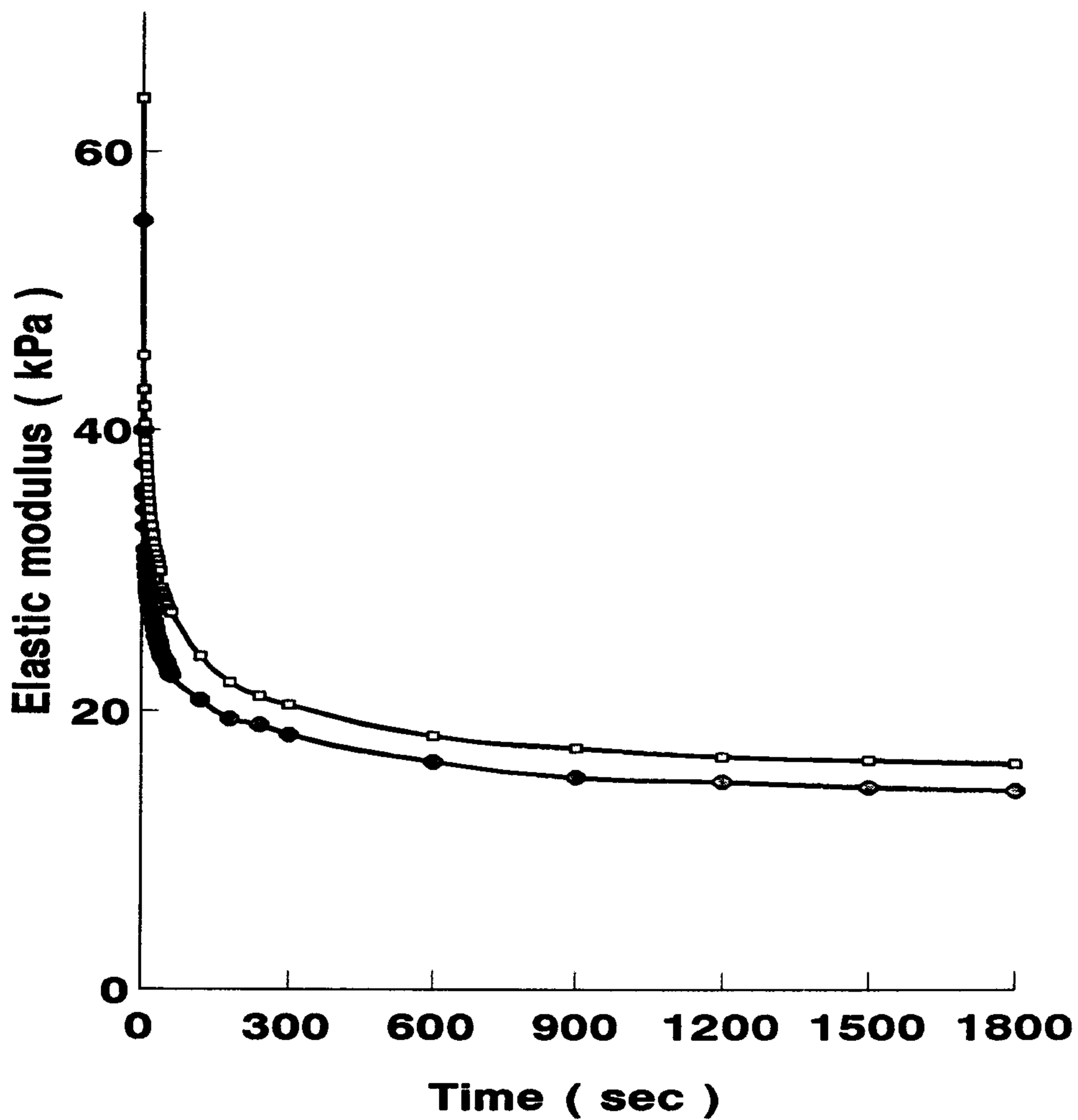


Fig. 7. Stress relaxation curves of soybean curds stored at 5°C for 6.79 hr and at 15°C for 30 min, respectively. (Based on modified WLF equation)

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

## 제 5 장 요약

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 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 겔의 creep 특성. *한국식품과학회지*, 24, 165(1992)
11. Vucelja, 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 properties 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  $\kappa$ -carrageenan and agarose gels., J. Texture Studies., 12, 427 (1981)

## 제 7 장 도표목록

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

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

## 제 8 장 그림목록

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

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

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

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

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( $a_T$ ) of soybean curd. (based on modified WLF equation as described in the text.)( Corr. = 0.9128 )

Fig. 7. Stress relaxation curves of soybean curd at 5°C storing for 6.75hr and 15°C storage for 30min. (based on modified WLF equation as described in the text.)

## **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  $2.3 \times 10^7$  cfu/ml의 세균이 증식하였으나, 키토산 분해물질 농도 0.1%과 0.2%에서는 각각  $2.0 \times 10^7$ ,  $7.8 \times 10^6$  cfu/ml로, 10 - 15% 정도의 증식 억제 효과를 보인 반면, 0.5% 농도에서는 세균 증식이 급격히 떨어져  $4.5 \times 10^3$  cfu/ml로 99.9% 이상의 억제 효과를 보였다. 4°C에서 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 지속적인 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 높아지고 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  $\beta$ -(1, 4) 결합한 다당류 (poly- $\beta$ -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 그리스어의 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 요즘 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 적용함으로써 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

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  $\mu$ l를 접종한 다음 37°C에서 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. Plastic 용기에 두부 시료를 100g 직방형으로 잘라 넣고 2여기에 두부가 충분히 잠길 수 있도록 100 ml의 침지액을 부어 40 C에 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 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-12H<sub>2</sub>O, 3.6g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Liter)로 희석하여 3개의 APC, E. coli, coliform, yeast & mold 배지에 적정 희석배율로 희석하여 1 ml씩 접종한 다음, 세균은 37°C에서 하룻밤 배양하여 세균수를 계수하였고, yeast/mold는 30°C에서 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  $2.3 \times 10^7$  cfu/ml의 세균이 증식하였으나, 키토산 분해물질 농도 0.1%과 0.2%에서는 각각  $2.0 \times 10^7$ ,  $7.8 \times 10^6$  cfu/ml로, 10 - 15% 정도의 증식 억제 효과를 보인 반면, 0.5% 농도에서는 세균 증식이 급격히 떨어져  $4.5 \times 10^3$  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 | $2.3 \times 10^7$ | $2.0 \times 10^7$ | $7.8 \times 10^6$ | $4.5 \times 10^3$ | $1.8 \times 10^1$ | $0.7 \times 10^1$ |

하지만 식품분야로의 응용을 위한 chitosan이 가지는 특성을 살펴보면, chitosan은 fat-binding 능력이 식이섬유보다 훨씬 강하여 장 내에서의 지방 흡수를 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°C에서 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°C 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°C에서 저장시 1일 경과 시까지는 침지액의 pH가 감소하나 그 이후에는 완만한 증가를 보였다는 Pontecorvo 등(9)의 실험 결과와는 상이한 결과를 보여 주고 있다. 이러한 상이한 실험 결과는 15°C, 25°C, 30°C에서 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°C에서

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°C 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 분해물질을 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         | $3.8 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^4$ | $4.7 \times 10^4$ | $8.7 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^5$ |
| 키토산분해물질(0.5%) | $3.8 \times 10^4$ | $3.1 \times 10^4$ | $2.3 \times 10^4$ | $3.8 \times 10^4$ | $4.9 \times 10^4$ |
| Ascorbic acid | $3.8 \times 10^4$ | $2.2 \times 10^4$ | $2.4 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^4$ | $6.4 \times 10^4$ |

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  $3.8 \times 10^4$  cells/ml이었으나, 4°C에서 1일 배양 후의 균수는 0.5% 키토산 분해물질과 5% ascorbic acid를 사용한 침지액에서는 물을 침지액으로 사용한 control에서와는 달리 전체 균수가 줄었다. 이들의 평균 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  $1.2 \times 10^5$  cells/ml에 이르렀으며, 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각  $4.9 \times 10^4$  cells/ml,  $6.4 \times 10^4$  cells/ml의 균수를 보임으로서 세균 증식 억제 효과는 control에 비하여 60%, 53%로 나타났다.

E. coli의 균수를 측정한 결과, 최초 sample에서  $5.9 \times 10^2$  cells/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         | $5.9 \times 10^2$ | $6.1 \times 10^2$ | $8.9 \times 10^2$ | $9.5 \times 10^2$ | $1.9 \times 10^3$ |
| 키토산분해물질(0.5%) | $5.9 \times 10^2$ | $3.2 \times 10^2$ | $4.9 \times 10^2$ | $3.8 \times 10^4$ | $1.1 \times 10^3$ |
| Ascorbic acid | $5.9 \times 10^2$ | $4.0 \times 10^2$ | ND                | $7.1 \times 10^2$ | $1.3 \times 10^3$ |

E. coli의 균수 측정에서도 0.5% chitosan을 첨가한 침지액에서 세균 증식 억제 효과가 가장 좋았다. Control에서는 3일 이후 전체 균수가 증가하여 7일에는  $1.9 \times 10^3$ 에 이르렀으며, 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각  $1.1 \times 10^3$  cells/ml,  $1.3 \times 10^3$  cells/ml의 균수를 보이므로써 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         | $7.5 \times 10^2$ | $5.4 \times 10^2$ | $8.1 \times 10^2$ | $2.5 \times 10^3$ | $4.1 \times 10^3$ |
| 키토산분해물질(0.5%) | $7.5 \times 10^2$ | $3.8 \times 10^2$ | $7.4 \times 10^2$ | $1.2 \times 10^3$ | $2.7 \times 10^3$ |
| Ascorbic acid | $7.5 \times 10^2$ | $4.0 \times 10^2$ | $9.7 \times 10^2$ | $1.0 \times 10^3$ | $2.1 \times 10^3$ |

처음 세균수는  $7.5 \times 10^2$  cells/ml이었으나, 4°C에서 1일 배양 후의 균수는

균수가 줄었다가 증가하기 시작하였다. Control에서는 3일 이후 전체 균수가 증가하여 7일에는  $4.1 \times 10^5$  cells/ml에 이르렀으며, 키토산 분해물질을 함유한 침지액과 ascorbic acid를 함유한 침지액을 사용한 시료에서는 각각  $2.7 \times 10^3$  cells/ml,  $2.1 \times 10^3$  cells/ml의 균수를 보이므로써 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

Table. 1. 키토산 분해물질의 농도별 세균의 증식수

Table. 2. 4°C 저장 두부 침지액의 pH 변화

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

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

Table. 5. 침지액 종류에 따른 E. coli 증식수

Table. 6. 침지액 종류에 따른 coliform 세균 증식수

## 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°C) 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 influenced upon the soybean curd texture. Although the changes in the pH of various soaking solution upon 5°C storage temperature were continuous decreased, those at 15°C and 25°C storage temperature were decreased at first time but increased at later. The changes of turbidity of the various soaking solution were increased as storing 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 예로2부터 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)  $\text{CaCl}_2$ (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°C에서 10분간 끓이고 끓인 두유액에 응고제를 80°C에서 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°C에서 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 (1000ml 수용액중에  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  14.3262g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  3.6292g 함유)로 희석한 후 세균은 nutrient agar(수용액 1000 ml중에 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(1000ml 수용액중에 glucose 10g, peptone 2g, yeast extract 1.5g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.4g, agar 20g, pH 5.0)에 접종하여 25℃에서 2일간 배양한 후 세균과 동일한 방법으로 계수하여 나타냈다. 단위는 CFU(colony forming unit)/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 파손 강도를 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.

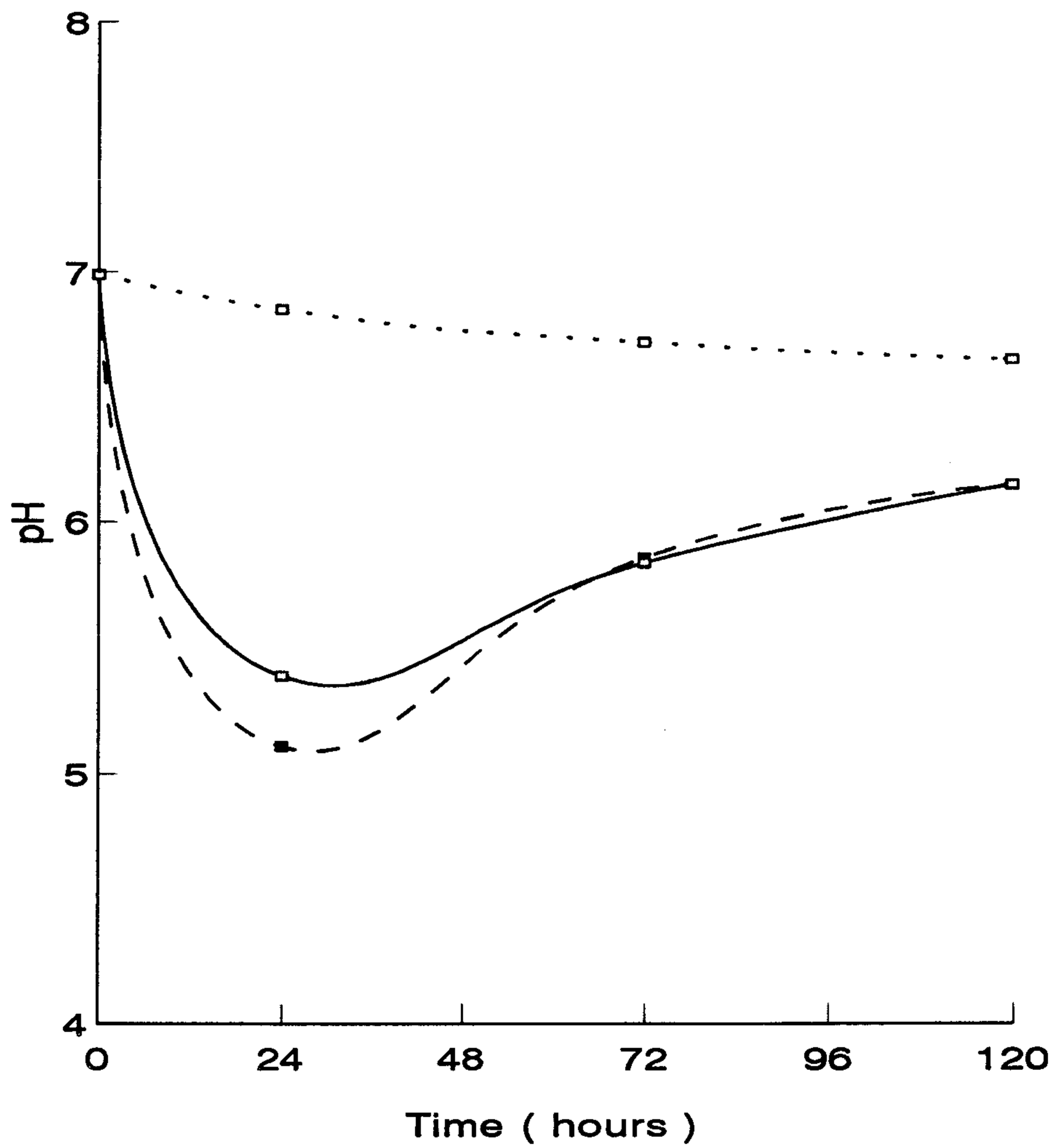


Fig. 1 Changes in pH of water immersing soybean curd at different storage temperature.

....., 5°C ; ———, 15°C, - - - , 25°C

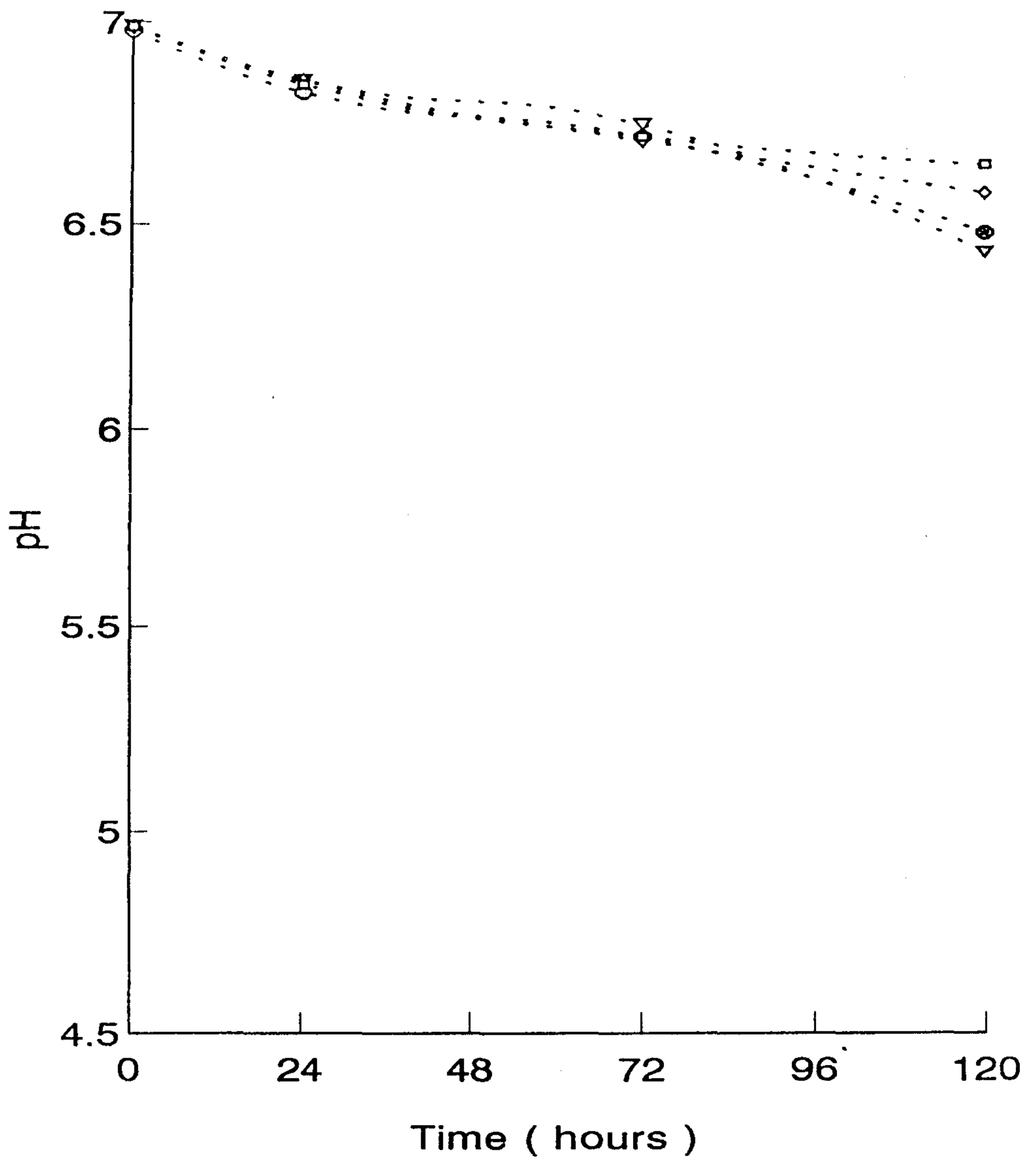


Fig. 2 Changes of pH in soybean curd by various NaCl solution during at 5°C storage temperature  
 ..... 5°C 0% NaCl ..... 5°C 1% NaCl  
 ..... 5°C 3% NaCl ..... 5°C 5% NaCl

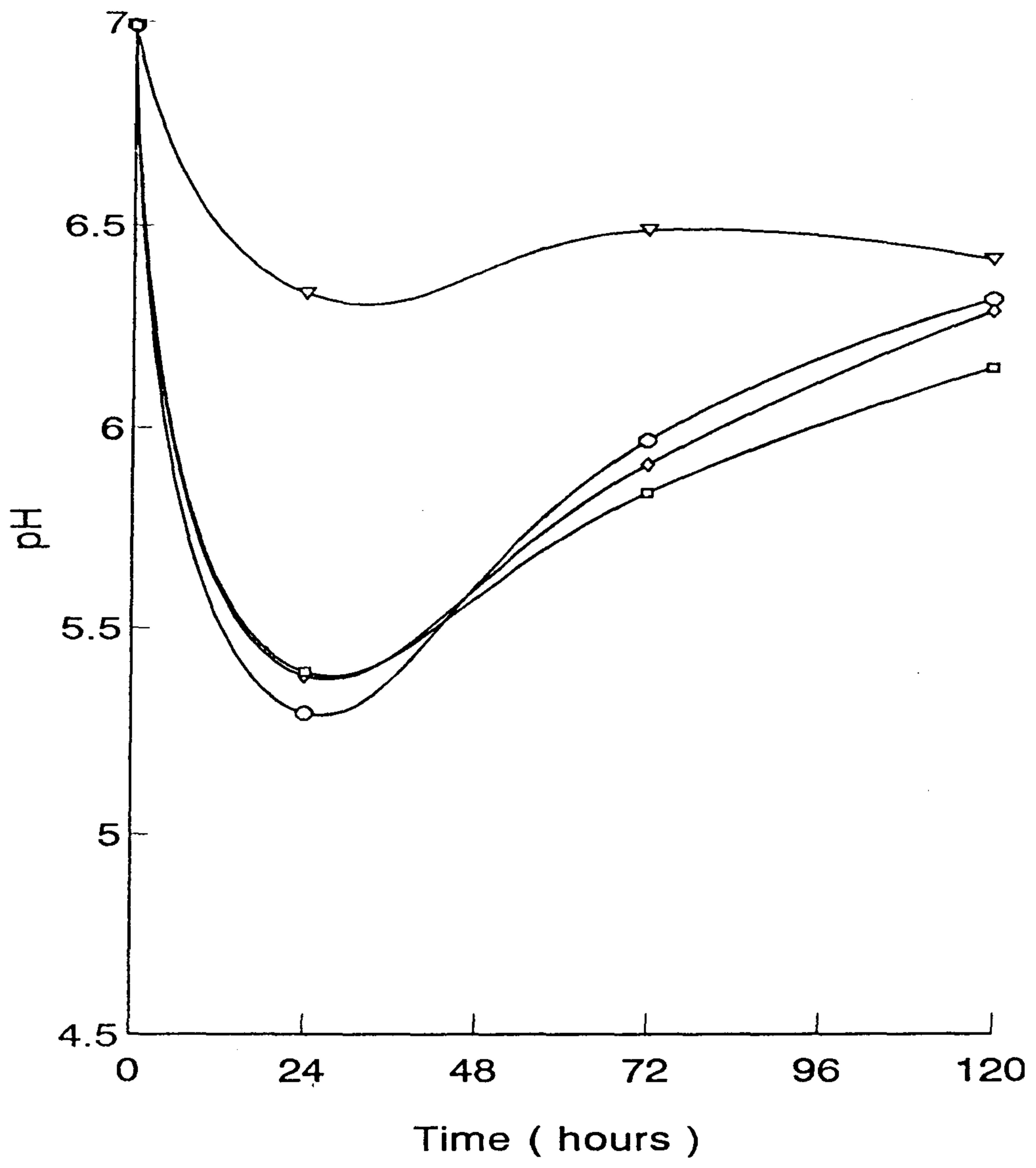


Fig. 3 Changes of pH in soybean curd by various NaCl solution during at 15°C storage temperature  
 ..... 15°C 0% NaCl ..... 15°C 1% NaCl  
 ..... 15°C 3% NaCl ..... 15°C 5% NaCl

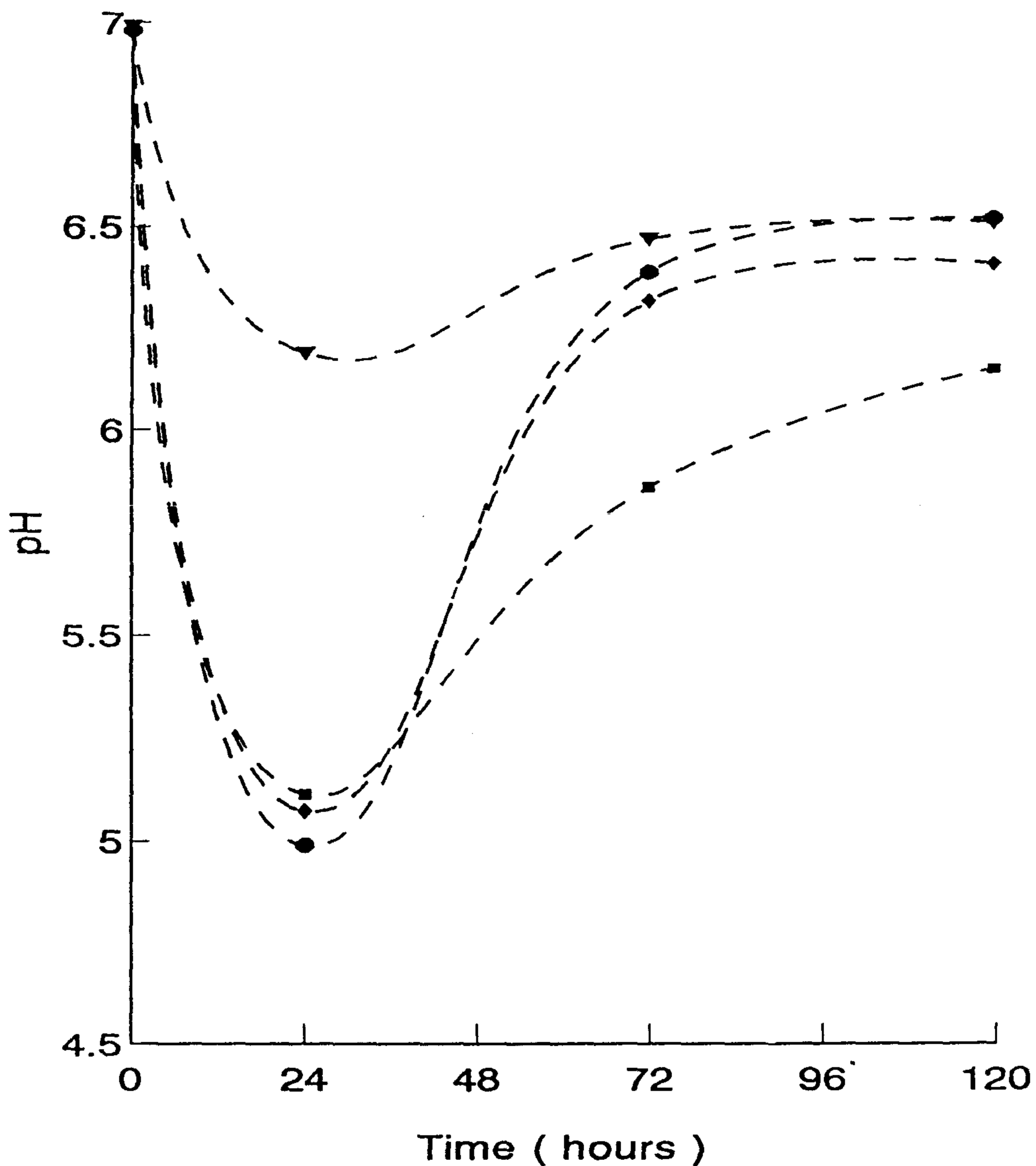


Fig. 4 Changes of pH in soybean curd by various NaCl solution during at 25°C storage temperature  
 ..... 25°C 0% NaCl ..... 25°C 1% NaCl  
 ..... 25°C 3% NaCl ..... 25°C 5% NaCl

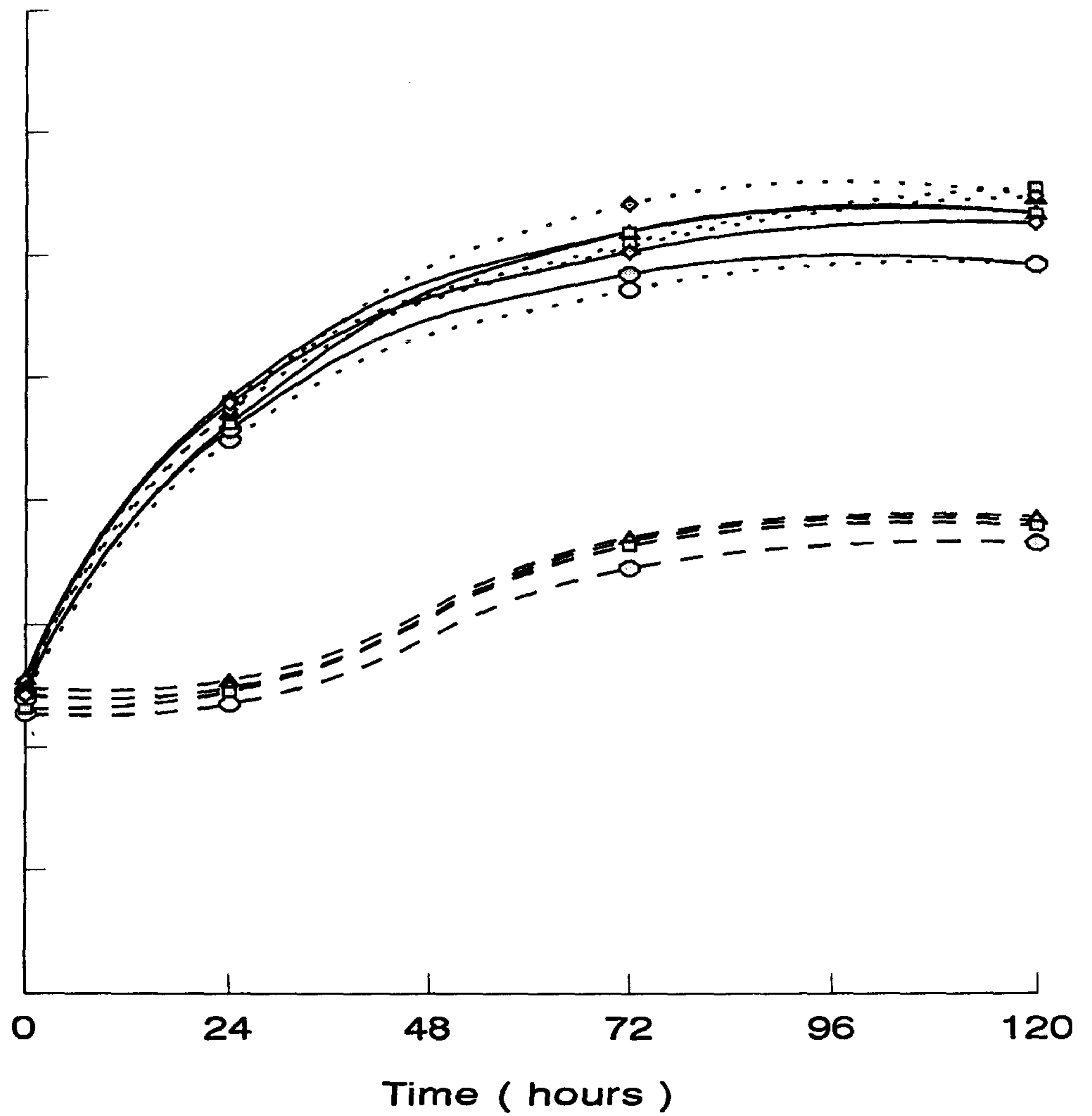


Fig. 5 Changes in yeast counts of salt solution immersed soybean curd at different storage temperature  
 - ■ -, 0% ; - ◆ -, 1% ; - ▲ -, 3% ; - ● -, 5% NaCl solution  
 - - - -, 5°C ; —, 15°C ; ·····, 25°C

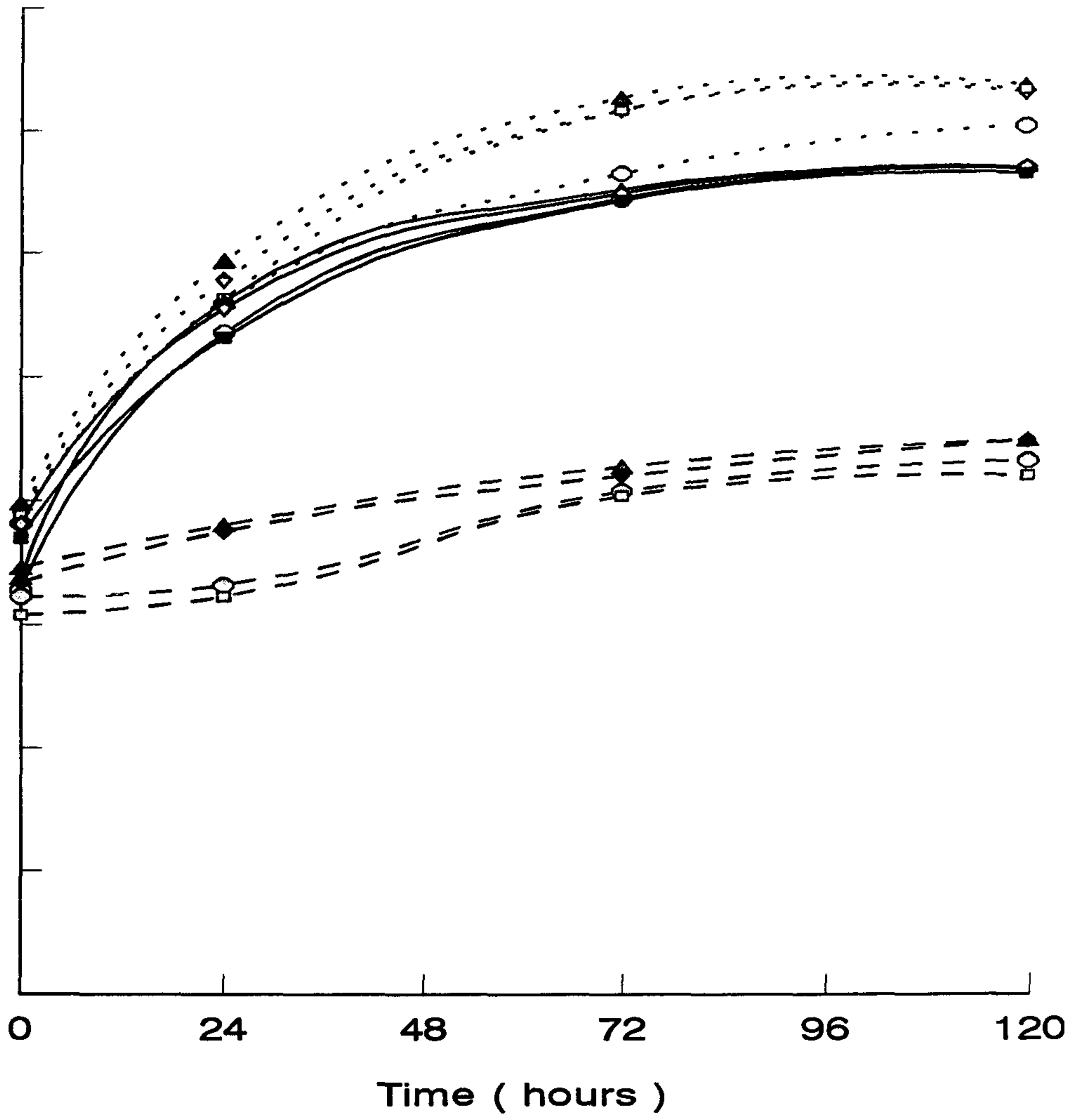


Fig. 6. Changes in aerobic bacterial counts of salt solution immersed soybean curd at different storage temperature  
 - ■ - ,0% ; - ◆ - ,1% ; - ▲ - ,3% ; - ● - , 5% NaCl soution  
 - - - - , 5°C ; —, 15°C ; ..... , 25°C

## 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 제조 직후에 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. 6에 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 *Acinetobacter*속이라고 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°C)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°C)에서 skim milk 젤의 응력완화현상을 측정하였는데, 측정온도가 낮을수록 더욱 강한 젤을 형성한다고 하였으며, Colwell 등(18)은 밀 전분을 이용하여 저장온도(-1 ~ 43°C)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.

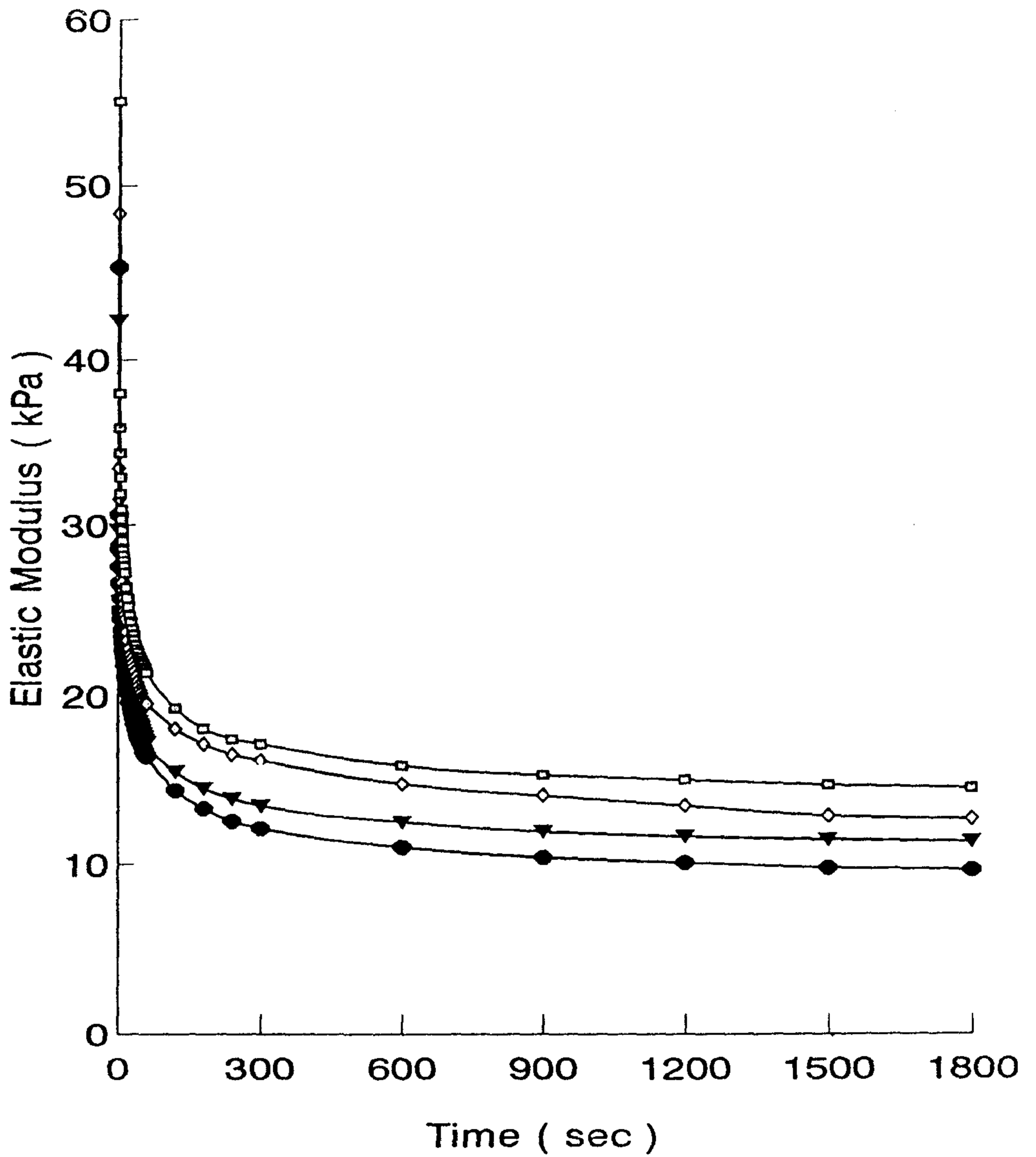


Fig. 7 Stress relaxation curve of 0% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature

- □ - 0% 0 day    - ○ - 0% 1 day
- ● - 0% 3 day    - ▼ - 0% 5 day

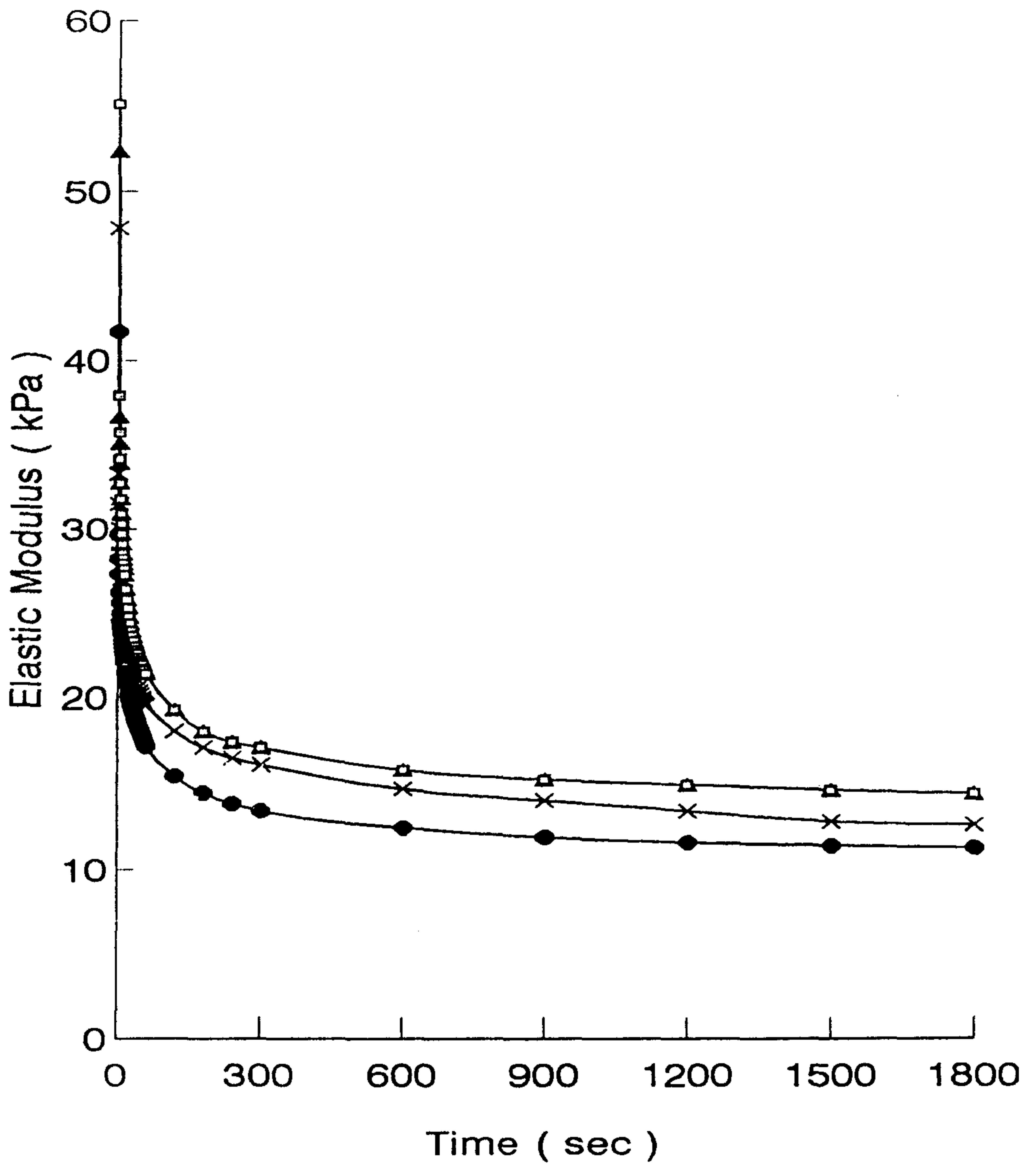


Fig. 8 Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature

- □ - 1% 0 day    - ○ - 1% 1 day
- ● - 1% 3 day    - ▼ - 1% 5 day

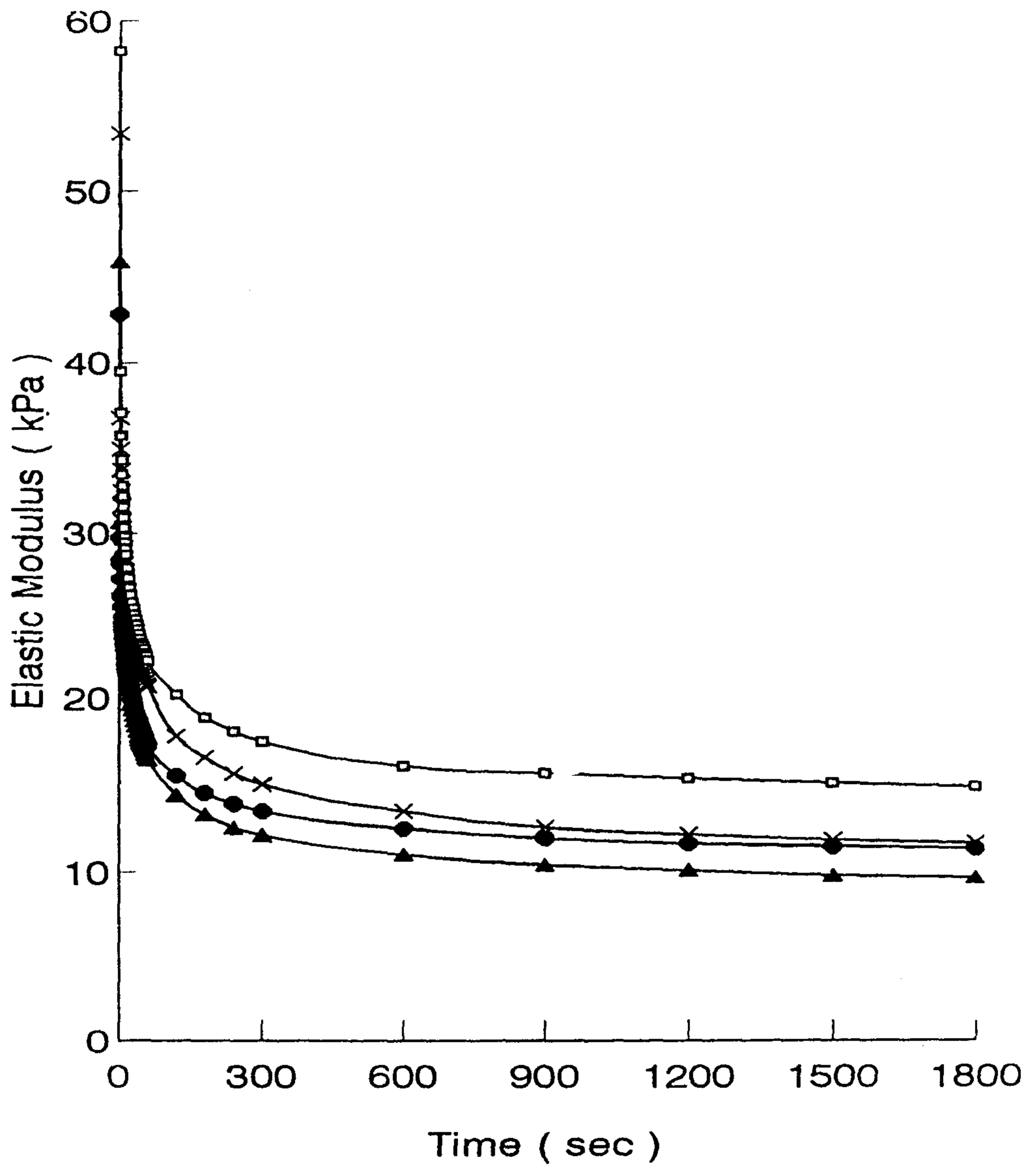


Fig. 9 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature

- □ - 3% 0 day    - ○ - 3% 1 day
- ● - 3% 3 day    - ▼ - 3% 5 day

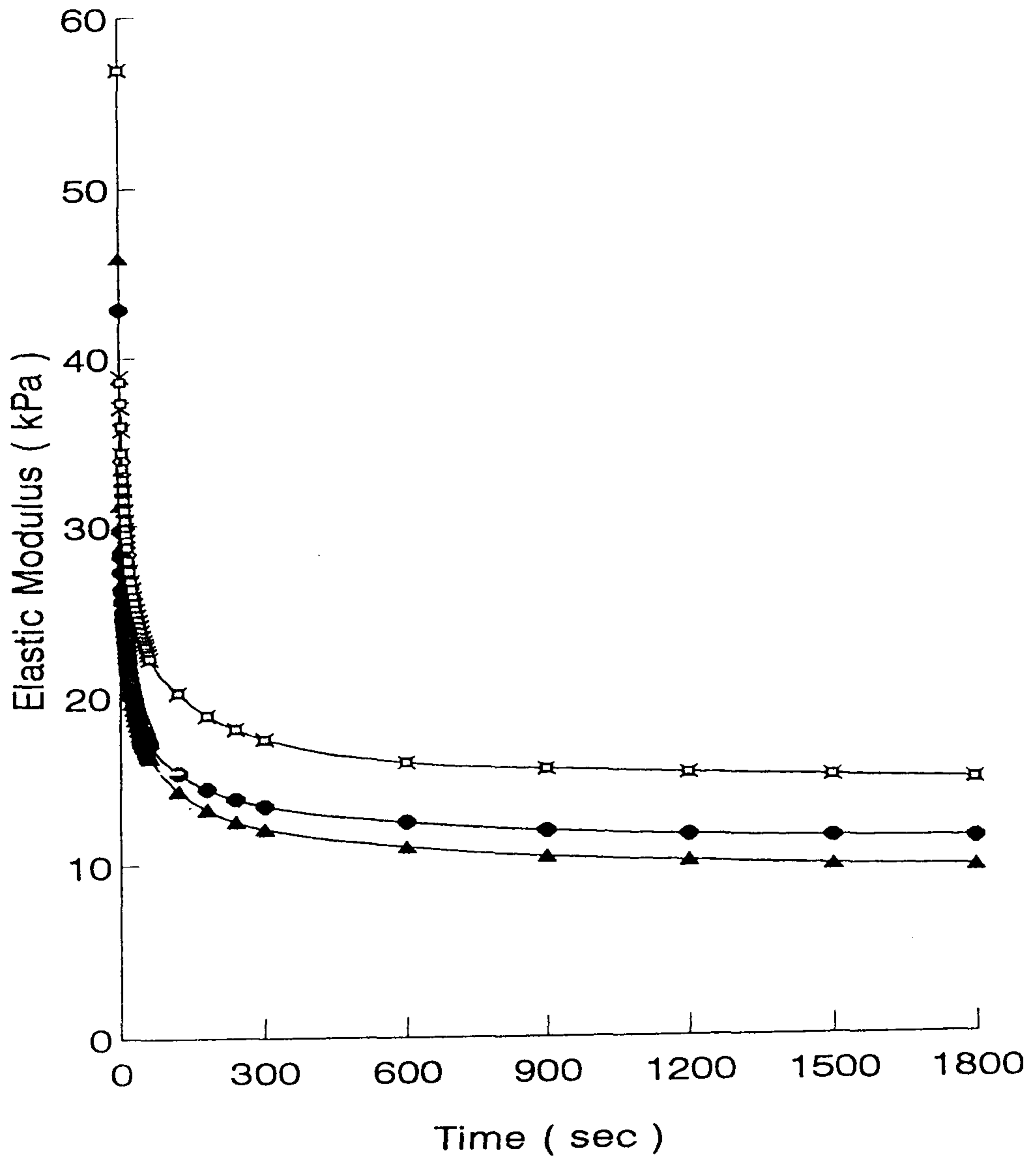


Fig. 10 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature

- □ - 5% 0 day      - \* - 5% 1 day
- ▲ - 5% 3 day      - ● - 5% 5 day

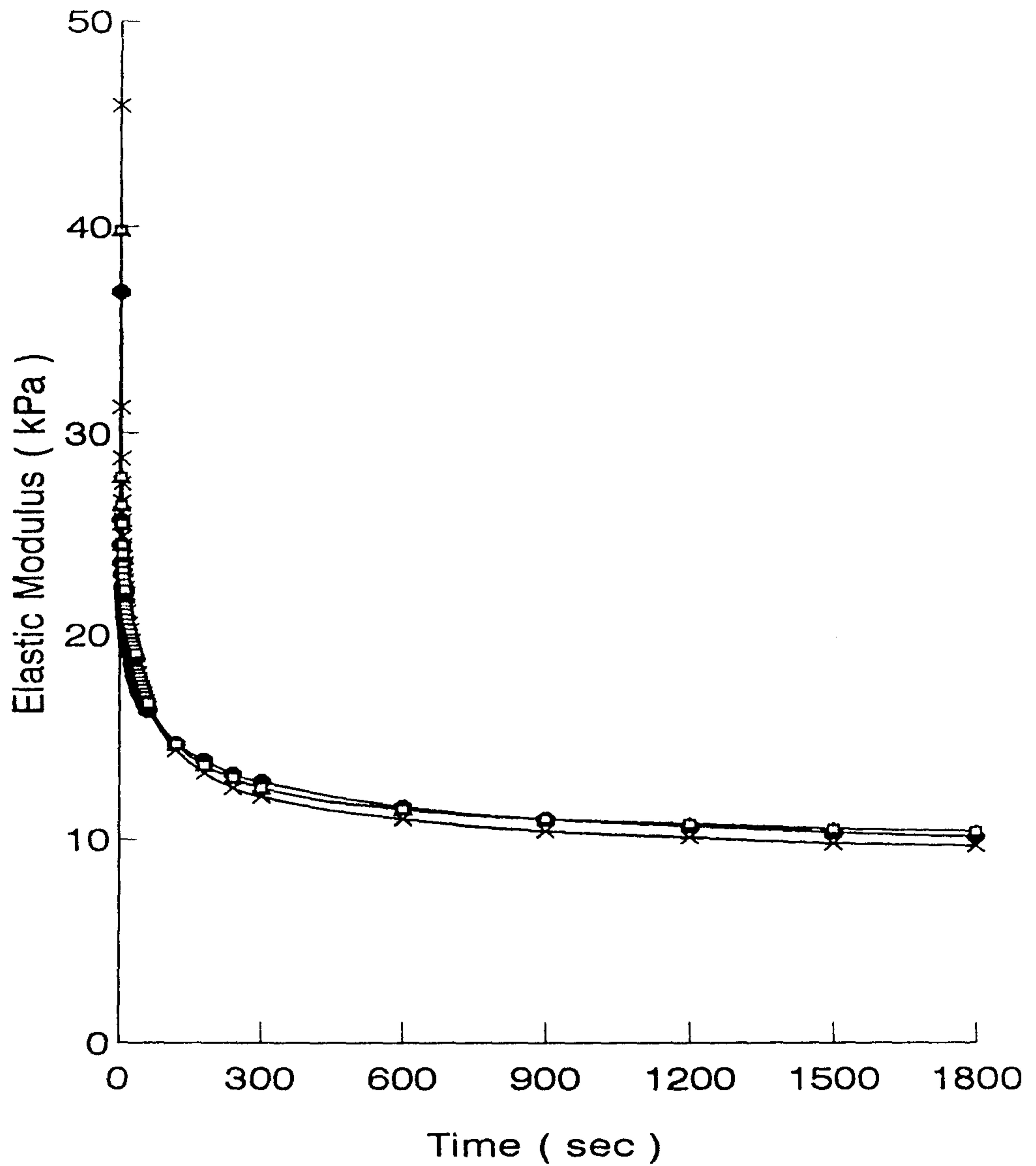


Fig. 11 Stress relaxation curves of 0% NaCl solution of soybean curd during at 15°C storage temperature

- □ - 0% 0 day    - ✕ - 0% 1 day
- ▲ - 0% 3 day    - ● - 0% 5 day

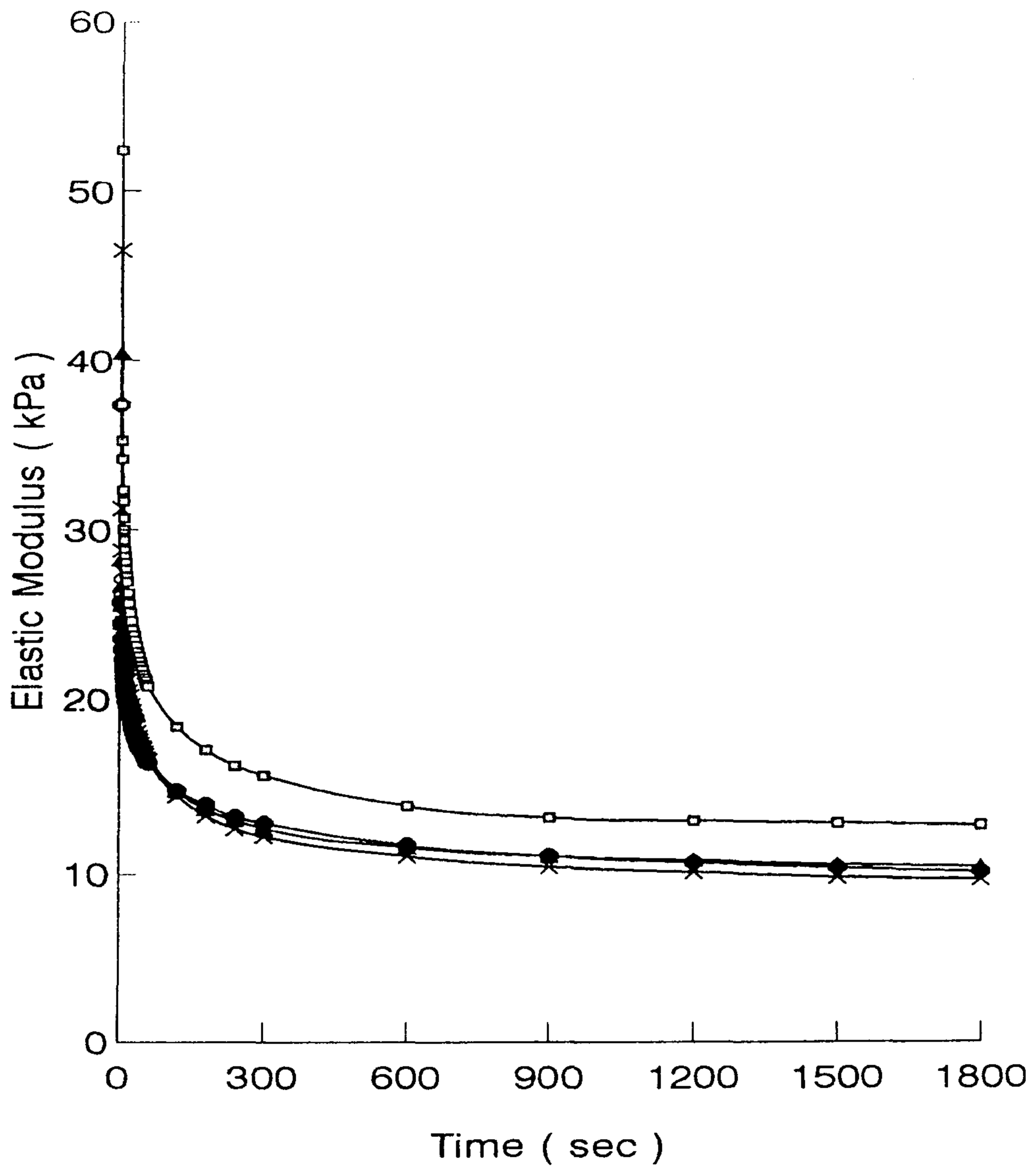


Fig. 12 Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd

during at 15°C storage temperature

- □ - 1% 0 day    - \* - 1% 1 day

- ▲ - 1% 3 day    - ● - 1% 5 day



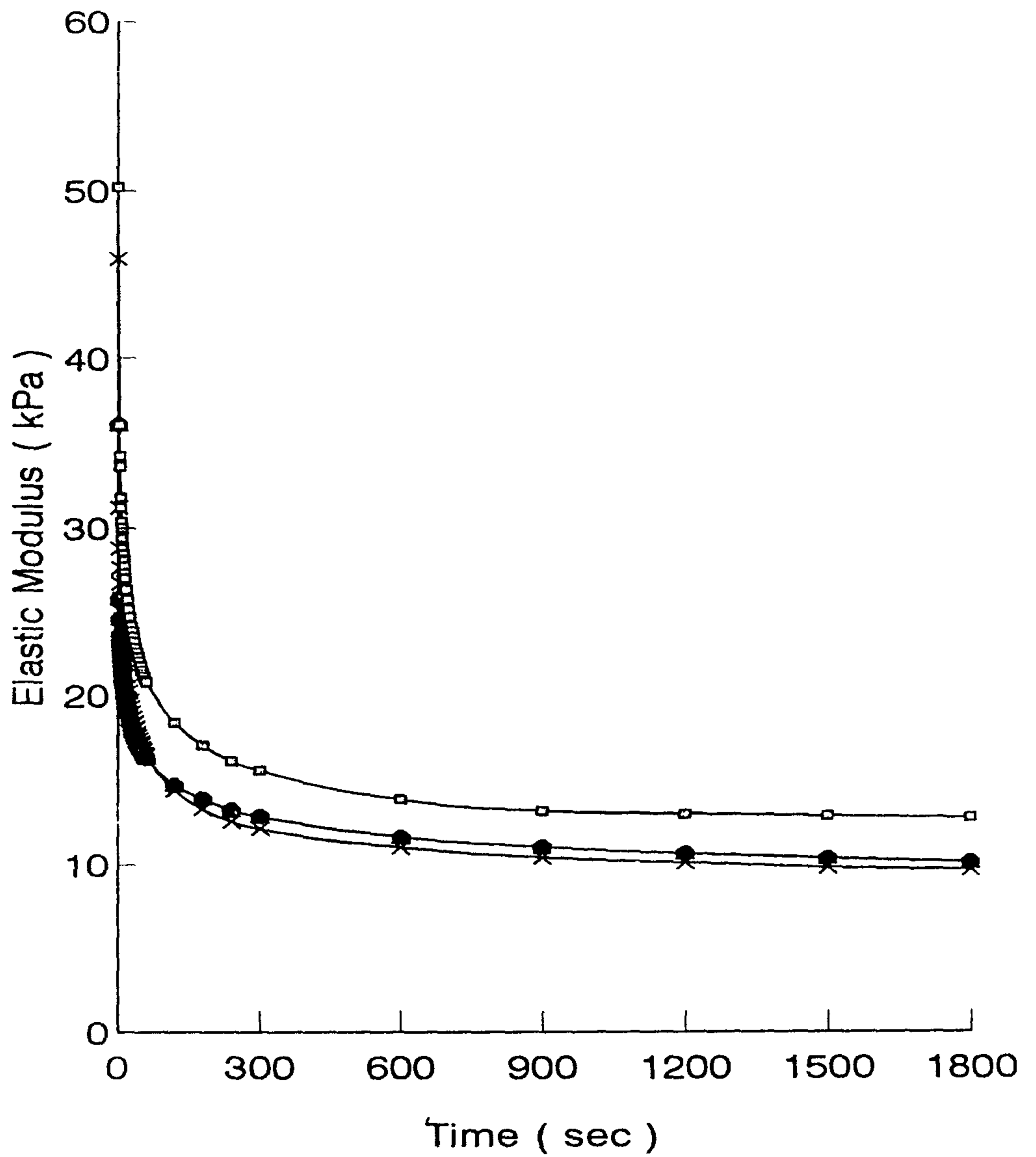


Fig. 13 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 15°C storage temperature

- □ - 3% 0 day    - \* - 3% 1 day
- ▲ - 3% 3 day    - ● - 3% 5 day

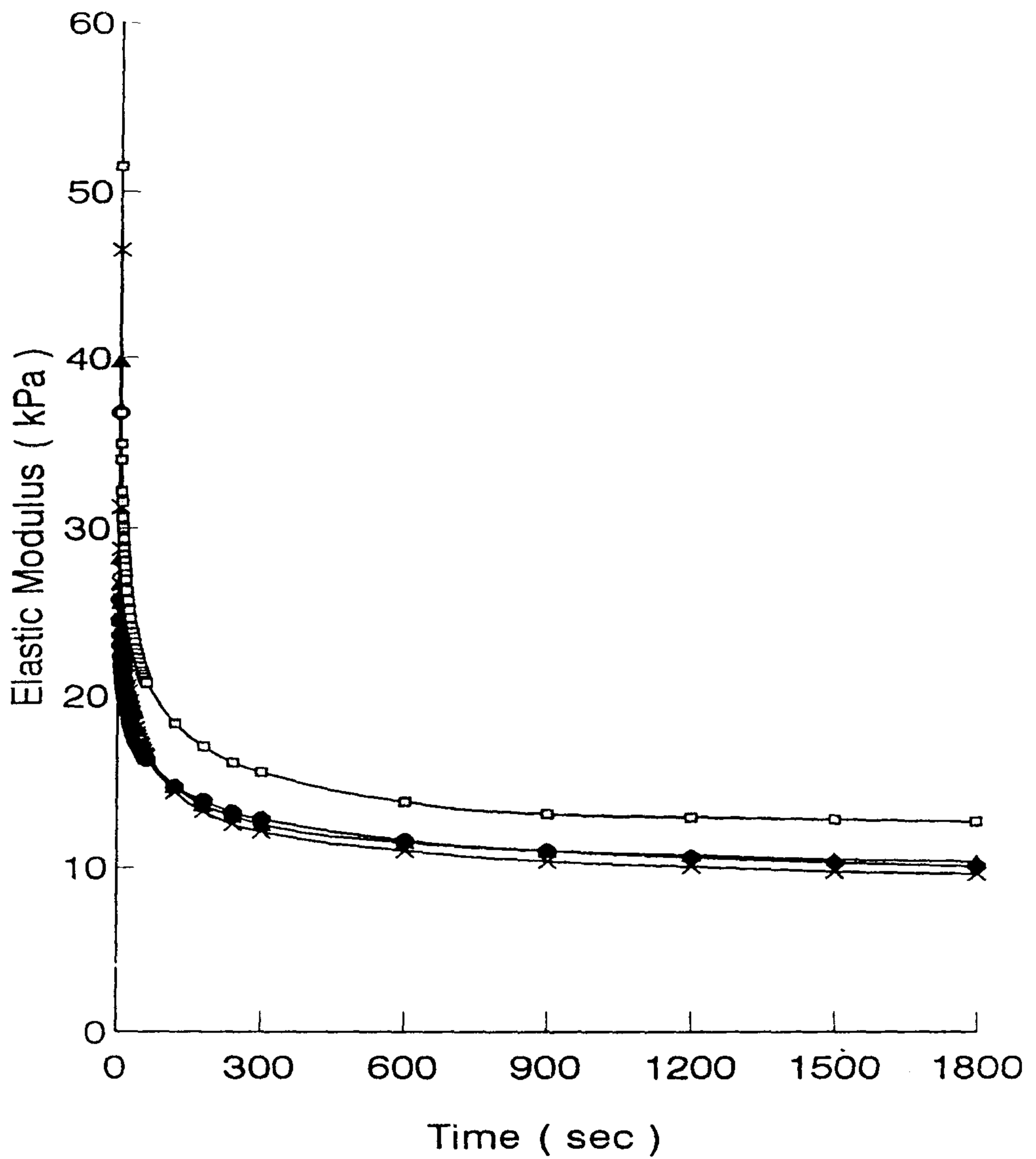


Fig. 14 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 15°C storage temperature

- □ - 5% 0 day      - \* - 5% 1 day
- ▲ - 0% 3 day    - ● - 5% 5 day

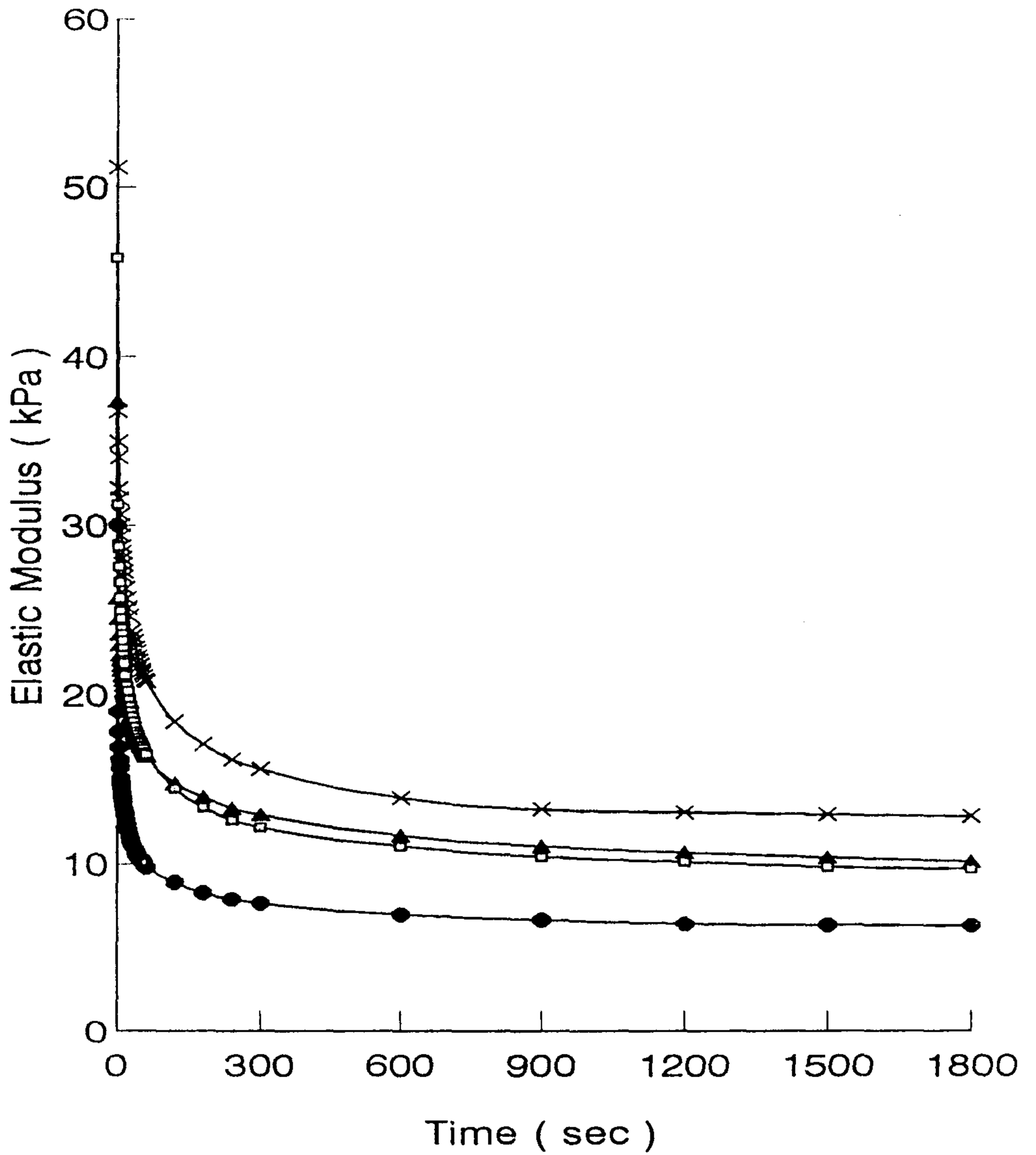


Fig. 15 Stress relaxation curves of 0% NaCl solution of soybean curd during at 25°C storage temperature

- □ - 0% 0 day    - ✖ - 0% 1 day
- ▲ - 0% 3 day    - ● - 0% 5 day

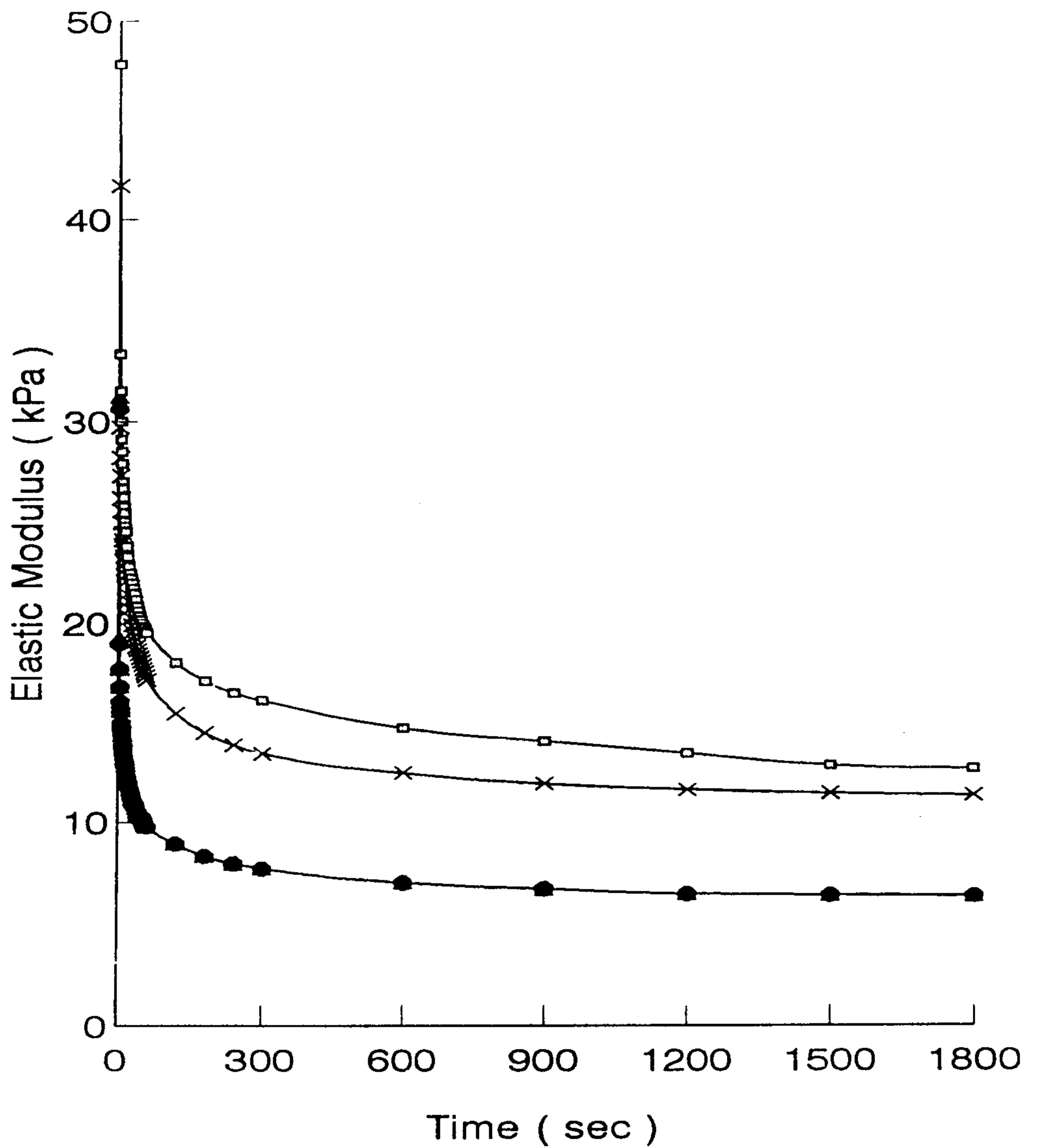


Fig. 16 Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd during at 25°C storage temperature

- □ - 1% 0 day    - ✕ - 1% 1 day
- ▲ - 1% 3 day    - ● - 1% 5 day

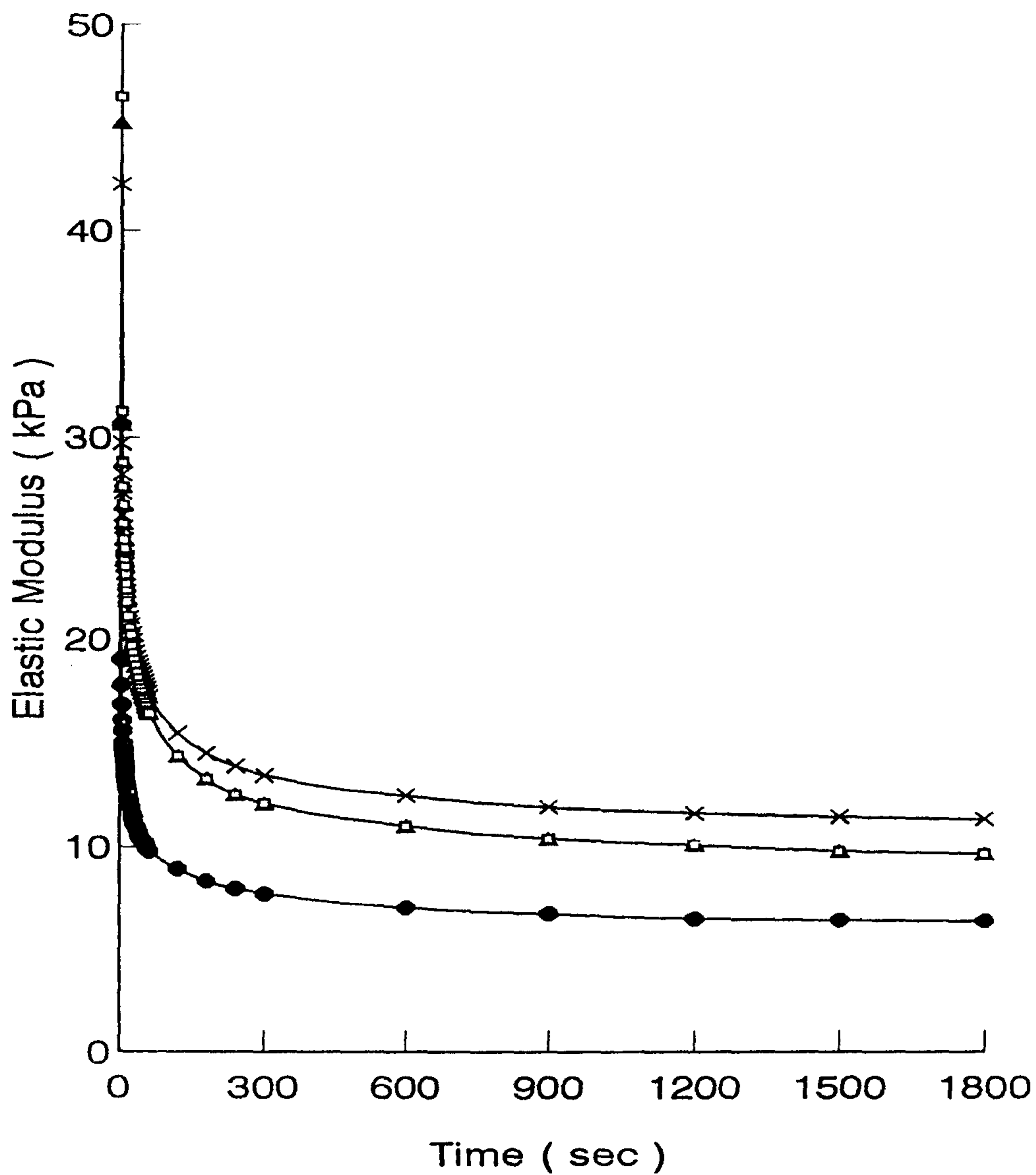


Fig. 17 Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 25°C storage temperature

- □ - 3% 0 day    - × - 3% 1 day
- ▲ - 3% 3 day    - ● - 3% 5 day

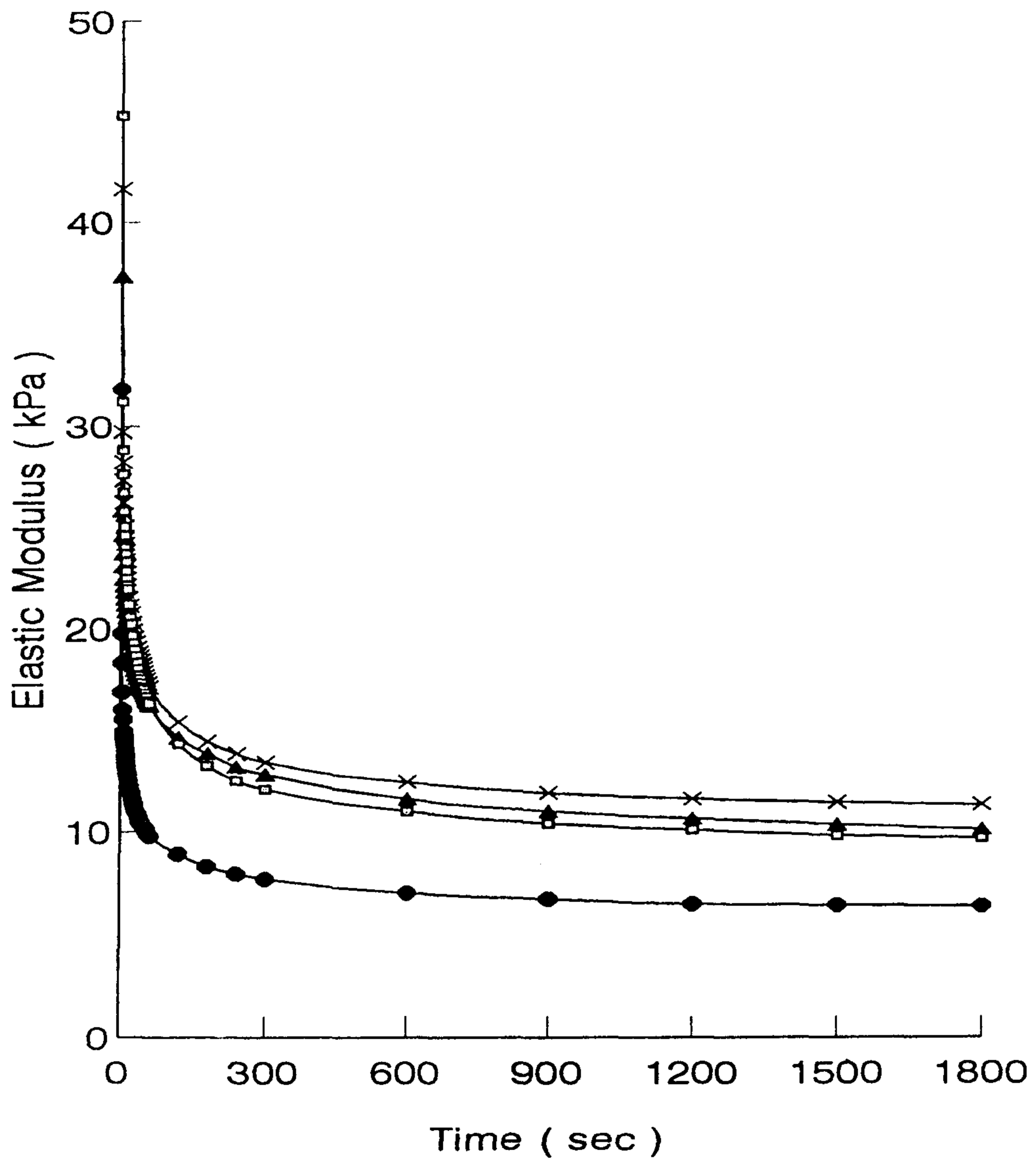


Fig. 18 Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 25°C storage temperature

- □ - 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°C.

| Temp. | NaCl solutions | Days | Constants    |              |                |          |          |
|-------|----------------|------|--------------|--------------|----------------|----------|----------|
|       |                |      | $\sigma_o^a$ | $\sigma_e^b$ | E <sup>c</sup> | $\eta^d$ | $\tau^e$ |
| 5°C   | 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°C.**

| Temp. | NaCl solutions | Days | Constants    |              |                |          |          |
|-------|----------------|------|--------------|--------------|----------------|----------|----------|
|       |                |      | $\sigma_o^a$ | $\sigma_e^b$ | E <sup>c</sup> | $\eta^d$ | $\tau^e$ |
| 15°C  | 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°C.**

| Temp. | NaCl solutions | Days | Constants    |              |                |          |          |
|-------|----------------|------|--------------|--------------|----------------|----------|----------|
|       |                |      | $\sigma_o^a$ | $\sigma_e^b$ | E <sup>c</sup> | $\eta^d$ | $\tau^e$ |
| 25°C  | 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     |
|       |                | 0    | 9555         | 2535.8       | 23.89          | 83.97    | 3.52     |
|       | 1%             | 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     |
|       |                | 0    | 9248.8       | 1935.8       | 23.12          | 78.67    | 3.40     |
|       | 3%             | 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     |
|       |                | 0    | 9187.5       | 1931.5       | 22.97          | 77.63    | 3.38     |
|       | 5%             | 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 6에 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 설명되어 질 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°C   | 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°C  | 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°C  | 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 6. Analysis of variance & Duncan's range test for sensory evaluation of soybean curd of different storage conditions.

| 시 료 \ Characteristics | 색                  | 부패한내               | 고소한내               | 비린내                | 단단함                | 탄력성                | 표면상태               | 짠맛                | 종합기호               |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| F value               | 0.34 <sup>NS</sup> | 0.27 <sup>NS</sup> | 1.02 <sup>NS</sup> | 0.15 <sup>NS</sup> | 2.32*              | 0.66 <sup>NS</sup> | 0.21 <sup>NS</sup> | 7.04**            | 0.93 <sup>NS</sup> |
| 5°C 0% 0 day          | 4.14 <sup>a</sup>  | 3.57 <sup>a</sup>  | 3.29 <sup>b</sup>  | 4.14 <sup>a</sup>  | 3.29 <sup>ab</sup> | 3.71 <sup>a</sup>  | 3.71 <sup>a</sup>  | 3.14 <sup>b</sup> | 3.57 <sup>a</sup>  |
| 5°C 0% 1 day          | 4.0 <sup>a</sup>   | 3.86 <sup>a</sup>  | 4.0 <sup>ab</sup>  | 4.14 <sup>a</sup>  | 3.43 <sup>ab</sup> | 4.14 <sup>a</sup>  | 3.86 <sup>a</sup>  | 3.14 <sup>b</sup> | 3.71 <sup>a</sup>  |
| 5°C 0% 3 day          | 4.14 <sup>a</sup>  | 4.14 <sup>a</sup>  | 4.29 <sup>ab</sup> | 4.14 <sup>a</sup>  | 4.29 <sup>ab</sup> | 4.43 <sup>a</sup>  | 4.0 <sup>a</sup>   | 3.14 <sup>b</sup> | 4.0 <sup>a</sup>   |
| 5°C 0% 5 day          | 4.29 <sup>a</sup>  | 4.29 <sup>a</sup>  | 4.71 <sup>a</sup>  | 4.14 <sup>a</sup>  | 4.86 <sup>a</sup>  | 4.86 <sup>a</sup>  | 4.29 <sup>a</sup>  | 3.14 <sup>b</sup> | 4.71 <sup>a</sup>  |
| 15°C 0% 0 day         | 4.0 <sup>a</sup>   | 4.29 <sup>a</sup>  | 4.29 <sup>ab</sup> | 3.86 <sup>a</sup>  | 3.6 <sup>b</sup>   | 3.86 <sup>a</sup>  | 4.0 <sup>a</sup>   | 3.29 <sup>b</sup> | 3.86 <sup>a</sup>  |
| 25°C 0% 0 day         | 4.29 <sup>a</sup>  | 4.0 <sup>a</sup>   | 4.29 <sup>ab</sup> | 4.0 <sup>a</sup>   | 3.94 <sup>b</sup>  | 4.29 <sup>a</sup>  | 4.14 <sup>a</sup>  | 3.0 <sup>b</sup>  | 4.0 <sup>a</sup>   |
| 5°C 1% 0 day          | 4.14 <sup>a</sup>  | 4.0 <sup>a</sup>   | 4.29 <sup>ab</sup> | 4.43 <sup>a</sup>  | 3.86 <sup>ab</sup> | 4.43 <sup>a</sup>  | 4.0 <sup>a</sup>   | 4.57 <sup>a</sup> | 4.14 <sup>a</sup>  |
| 5°C 3% 0 day          | 4.43 <sup>a</sup>  | 3.86 <sup>a</sup>  | 3.86 <sup>ab</sup> | 4.29 <sup>a</sup>  | 4.0 <sup>ab</sup>  | 4.14 <sup>a</sup>  | 4.29 <sup>a</sup>  | 5.0 <sup>a</sup>  | 4.57 <sup>a</sup>  |
| 5°C 5% 0 day          | 4.71 <sup>a</sup>  | 4.14 <sup>a</sup>  | 4.29 <sup>ab</sup> | 4.0 <sup>a</sup>   | 4.0 <sup>ab</sup>  | 4.0 <sup>a</sup>   | 4.29 <sup>a</sup>  | 5.5 <sup>a</sup>  | 4.43 <sup>a</sup>  |

NS : Not Significant \* : P < 0.05 \*\* : P < 0.01

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

| Function | Squared<br>cannonical<br>correlation | Eigenvalue | Proportion | Cumulative<br>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

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

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

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

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

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

Table 6. Analysis of variance & Duncan's range test for sensory evaluation of soybean curd of different storage conditions.

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

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

## 제 8 장 그림 목록

- Fig. 1. Changes in pH of the various soaking solutions of soybean curd during storage at 5°C, 15°C, 25°C.
- Fig. 2. Changes in aerobic bacterial and yeast counts of the various soaking solutions of soybean curd during storage at 5°C.
- Fig. 3. Changes in aerobic bacterial and yeast counts of the various soaking solutions of soybean curd during storage at 15°C.
- Fig. 4. Changes in aerobic bacterial and yeast counts of the various soaking solutions of soybean curd during storage at 25°C.
- Fig. 5. Changes in yeast counts of salt solution immersed soybean curd at different storage temperature at 5°C, 15°C, 25°C.
- Fig. 6. Changes in aerobic bacterial counts of salt solution immersed soybean curd at different storage temperature at 5°C, 15°C, 25°C.
- Fig. 7. Stress relaxation curve of 0% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.
- Fig. 8. Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.
- Fig. 9. Stress relaxation curves of 3% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.
- Fig. 10. Stress relaxation curves of 5% NaCl solution of soybean curd during at 5°C storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.
- Fig. 11. Stress relaxation curves of 0% NaCl solution of soybean curd during at 15°C storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.
- Fig. 12. Stress relaxation curves of 1% NaCl solution of soybean curd during at 15°C storage temperature at 0 day, 1 day, 2 day, 3 day.

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

**제 6 부 광분해성 포장재질의 선택  
및 두부조직형성의 최적화**

## 제 1 장 서 론

### 제 1 절 광분해성 연신 폴리프로필렌(BOPP) 필름

본 연구는 태양광선에 일정기간 노출시 분해가 되는 환경친화적 광분해성 이축연신 폴리프로필렌 필름에 관한 것이다. BOPP는 이들의 우수한 기계적 물성, 투명성, 광택성 등으로 식품 포장에 매우 광범위 하게 사용 되고 있다. 이들의 용도는 라미네이션 필름일 경우 스낵이나 라면의 인쇄용과 단체 필름일 경우 농산물 포장이나, 두부용기면, 요구르트 제품 등 수축 필름 등에 사용된다. 그러나 이들을 사용한 후 수거가 제대로 되지 않을시 분해되지 않으므로 우리 주변에 폐기물로서 환경을 오염 시키고 있다.

기존의 광분해성 촉진제로는 방향성 케톤류로 탄소수가 4-8인 안드라퀴논, 페놀프탈린, 벤조페논 등과 지방족 케톤류로서 탄소수가 6-40인 헥사논, 옥사논, 도데카논 등이 있다. 지방족 알데히드류, 또는 방향족 알데히드류로는 탄소수가 6-40인 벤즈알데히드 등이 있다. 그외 철, 코발트, 니켈, 구리, 세륨과 아연 등의 중금속 염이 있다. 그중 가장 널리 쓰이는 광분해성 물질로는 유기 복합물질인 다이치오카바마이트와 다이치오포스파이트와의 중금속 유기 복합물질이 있다. 그러나 이러한 광분해성 물질들은 분해시간이 비교적 오래 걸리는 것으로 알려지고 있다.

한편 광분해제로 페로센물질, 예로 알파옥시페로센, 2,2-비스(1,1-디에틸페로세닐)프로판(FEP-2)들이 있는데 이 물질들은 태양의 자외선 강도가 약한 지역에서도 비교적 짧은 기간중에 분해가 일어난다.

그러나 FEP-2는 폴리프로필렌에 첨가되어 광에 의해 분해를 증가 시킬 뿐 아니라 열 분해도 증가 시킨다. 예로 폴리프로필렌에 FEP-2를 0.02%만 첨가하여도 양질의 재생 수지를 생산할 수 없는데 이는 재생 수지에 발포가

형성되고 분해물질에 의한 색상 변화로 물성변화를 가져와 재 투입하여 생산한 제품은 물리적 강도가 저하되어 재생 할 수 없다.

본 연구의 목적은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 1) 기존 사용 중인 BOPP 필름과 물성 및 기계적 강도가 비슷하며 2) 유통 과정 중 물성의 변화는 없으나 폐기시 태양광선에 의해 광분해가 일어나는 환경친화적 광분해성 BOPP 필름을 개발하는 것이다.

## 제 2 절 포장재질의 선택 (tetrapak)에 따른 두부조직 유형

Tetrapak을 이용하여 두부를 장기 저장하는 제품은 아직 국내에서는 제품화되지 않고 있으나 구미나 일본에서는 제품화를 이루고 있다. 그러나 제조 공정상에 필요한 설비에 많은 비용이 들어가 제품가격이 어느정도 비싼 편이다. 또한 장기 유통가능한 두부를 제조시 가장 필수적으로 고려해야할 사항은 제품의 조직을 규격화하여야 하고 두유와 응고제를 함께 넣어 가열하는 관계로 조직내의 보수성(water holding capacity)의 유지인데 국내에서는 기초적인 보고를 찾기 힘든 실정이다.

응고제의 혼합특성을 예견할 수 있는 제 2 부 두부 최적공정의 확립에서 언급하고 각각의 응고제들의 특성을 알아본 바 두부조직 강도의 유지와 보수성의 유지라는 측면에서 응고제의 물성학적인 혼합특징을 연구하고자 한다.

## 제 2 장 재료 및 방법

### 제 1 절 마스터 배치의 제조

광분해제의 분산 및 필름 제조의 작업성을 향상시키기 위하여 광분해제 마스터배치를 생산 하였다. 먼저 아이소택틱 폴리프로필렌 분말(융점 165°C, 용융흐름지수 4) 95 kg과 광감제인 PD 5 kg을 혼합기로 섞은후 길이 대 직경(L/D)이 25인 트윈 스크류 압출기로 압출 하였다. 압출기 배럴 온도는 각각 170- 200°C 였다. 압출기에서 나온 스트레인은 냉각수를 통과한 후 건조시켜 0.5 x 0.5 cm로 절단하여 5% 짜리 마스터 배치를 생산 하였다. 이렇게 생산된 마스터 배치의 용융흐름 지수는 4.9 g/10 min 이었다.

### 제 2 절 필름제조

**Sample 1** : 아이소택틱 폴리프로필렌 수지 (융점 165°C, 용융흐름지수 7.0)와 에틸렌-프로필렌-부텐 삼원 공중합체가 각각 동량씩 혼합된 98 kg(98 중량%), 96 kg(96 중량 %), 90 kg(90 중량%)에 5% 마스터 배치를 2 kg(2 중량%), 4 kg(4 중량%), 10 kg(10 중량%) 혼합하여 제품내 최종 첨가량의 농도가 1000 PPM, 2000 PPM, 5000 PPM 되도록 조정 한 후 압출 하였다. 이 튜브는 냉각된 후 연신 온도까지 재가열하였으며 압력 공기를 주입하여 종횡 양측으로 4배씩 동시 연신(두께 13  $\mu$ m)하였다.

**Sample 2** : 아이소택틱 폴리프로필렌 수지 (융점 165°C, 용융흐름지수 2.0) 96 kg(96 중량%), 90 kg(90 중량%)에 5% 마스터 배치 4 kg(4 중량%), 10 kg(10 중량%)씩을 각각 혼합하여 제품내 최종 첨가량의 농도가 각각 2000과 5000 ppm이 되도록 길이 대 직경이 (L/D) 비율이 30인 압출기로 중심 층을 형성하고, 두개의 표면 층은 에틸렌-프로필렌 이원 공중합체 수지 (융점 125°C, 용융흐름지수 4.0) 10 kg으로 양 표면층을 공압출 하였다. 이



때 중심 층의 작업온도는 180- 250℃로 하고 양 표면층 작업온도는 200 - 250℃를 유지하였다.

이렇게 제조된 시이트를 텐터 프레임 축차 이축연신기를 사용하여 110℃에서 종방향으로(MD) 5배 연신 하고 170℃에서 횡방향(TD)으로 7배 연신하였다. 이렇게 제조된 BOPP필름의 총 두께는 23  $\mu\text{m}$ 였고 이중 양 표면층의 두께는 각각 1  $\mu\text{m}$ 씩 이었다.

**Sample 3** : 상기 sample 2에서 양 표면층을 에틸렌-프로필렌 이원 공중합체 수지 9.6 kg(96 중량%), 9.0 kg(90 중량%)에 마스터 배치 0.4 kg(4 중량%), 1.0 kg(10 중량%)을 사용하여 필름내 최종 농도가 각각 2000 ppm, 5000 ppm 되도록 조정 한 것 이외는 sample 2와 같이 BOPP 필름을 제조, 시험하였다.

### 제 3 절 파손강도의 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 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 3 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 수축필름의 물성

다음 Table 1은 sample 1의 신장율에 따른 주요 물성표이다.

**Table 1. 광분해성 마스터 बै치 농도 변화에 따른 수축필름의 주요 물성표**

|                                    | Sample 1<br>(2% MB) | Sample 1<br>(4% MB) | Sample 1<br>(10% MB) |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 두       께   (μm)                   | 12.8                | 13.1                | 13.5                 |
| 인장강도<br>(kg/mm <sup>2</sup> )   MD | 12.3                | 10.6                | 12.3                 |
| 신장률 (%)   MD                       | 131                 | 107                 | 119                  |
| 헤이즈        (%)                     | 3.4                 | 3.1                 | 3.8                  |
| 수축률 (%)   MD                       | 35                  | 33                  | 38                   |
| TD                                 | 41                  | 35                  | 39                   |

다음 수행될 실험내용 :

Table 1과 같이 광분해성 마스터 बै치 농도변화에 따른 sample 1의 전반적인 초기 물성을 기존 사용중인 포장재와 비교 하고자 한다.

다음 Table 2는 sample 2, sample 3를 비교한 주요 물성표이다.

|                                  | Sample 2<br>(4% MB)<br>CORE/SKIN | Sample 2<br>(4% MB)<br>CORE | Sample 3<br>(10% MB)<br>CORE |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 두께 (um)                          | 23.9                             | 23.0                        | 23.1                         |
| 인장강도<br>(kg/mm <sup>2</sup> ) MD | 14.0                             | 14.3                        | 13.1                         |
| 신장률(%)<br>MD                     | 192                              | 189                         | 200                          |
| 헤이즈(%)                           | 2.4                              | 2.3                         | 3.0                          |
| 열접착강도<br>(g/25mm)                | 125° C 500 파열                    | 120° C 430 파열               | 120° C 430 파열                |

Table 2에서 나타났듯이 sample 2, sample 3과 같이 광분해성 마스터 배치를 동량 중심층(CORE)은 물론 양 표면층(SKIN)에 넣었을 경우 물성상의 차이점은 없었다. 또 필름의 헤이즈도 마스터 배치의 농도가 증가할수록 증가하는데 이도 첨가제의 영향으로 추정된다. 그러나 이러한 물성의 미세한 차이는 필름의 외관을 해치는 범위를 벗어나지는 아니하였다.

**다음 수행될 실험내용 :**

1. Table 2와 같이 광분해성 마스터 배치 농도변화에 따른 sample 2, 3의 전반적인 초기 물성을 기존 사용중인 포장재와 비교 하고자 한다.
2. 가속 광분해성 테스트에 의한 경시적 변화를 측정하고자 한다.
3. 이러한 분해 기간 조절은 유지 식품과 같이 유통과정중 자외선에 의해 산패가 일어나는 식품일 경우 식품의 산패정도와 필름의 분해를 연계하여 식품의 유통기간을 설정해주는 shelf-life indicator로도 사용 가능하므로 이에 대한 연구가 필요하다.

## 제 2 절 필름내에서의 두부조직의 물성

혼합응고제의 비율에 따른 조직강도는 Fig. 1에 나타내었다.

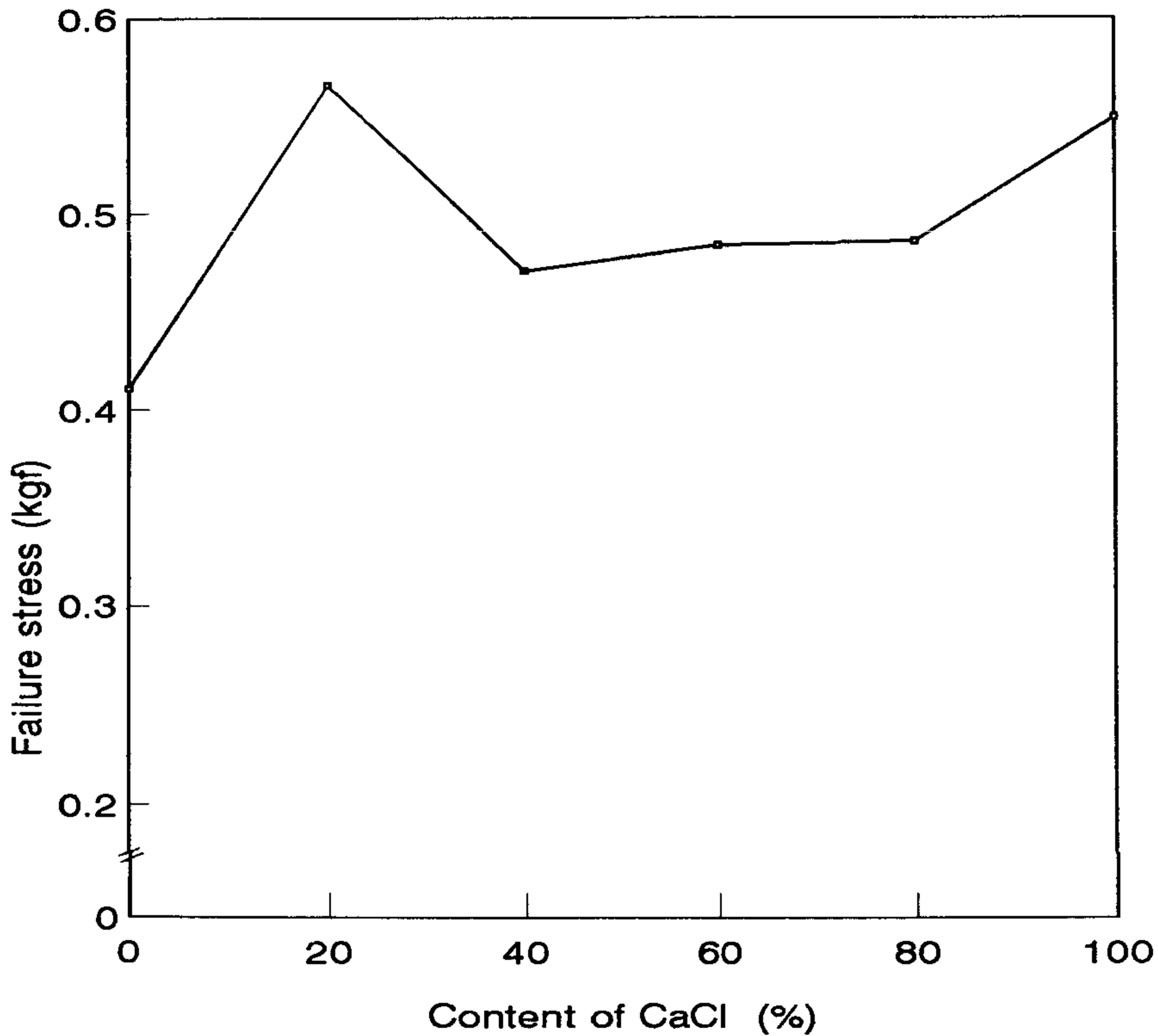


Fig. 1 Failure stress curve in Tofu by coagulant contents ratio ( $\text{CaCl}_2$  : GDL)

그 결과 여러농도로 GDL을 첨가할수록 강도가 감소하였으나 그 혼합비율이 20:80이었을 때 가장 높은 강도를 나타내었고 각 응고제배합에 따른 시각적인 두부조직의 변화는 사진으로 나타내었다(Fig. 2~7). 내부조직의 변화를 나타내는 응력완화현상도 파손강도와 같은 경향을 나타내었다(Fig.8).

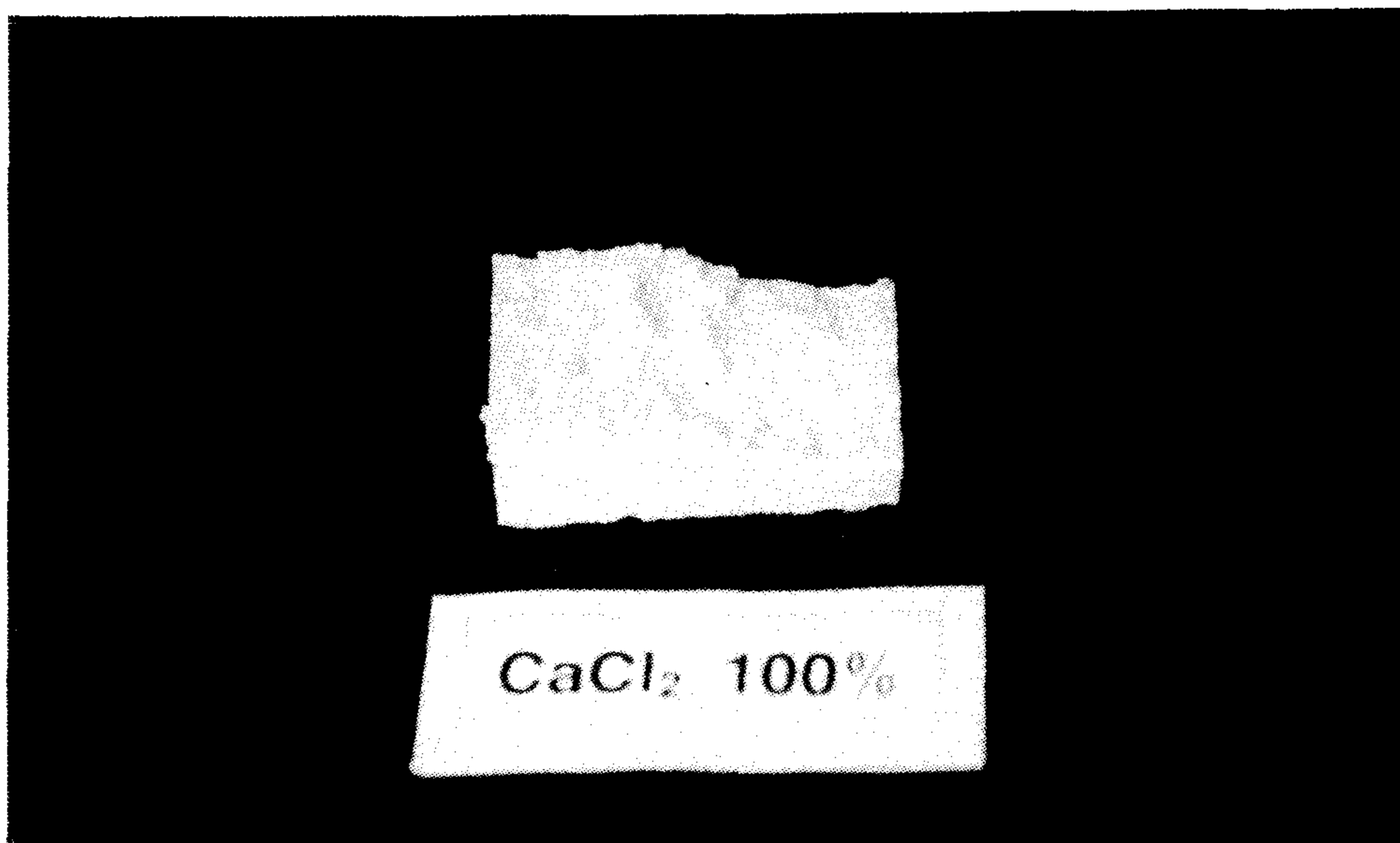


Fig. 2 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 100 : 0)

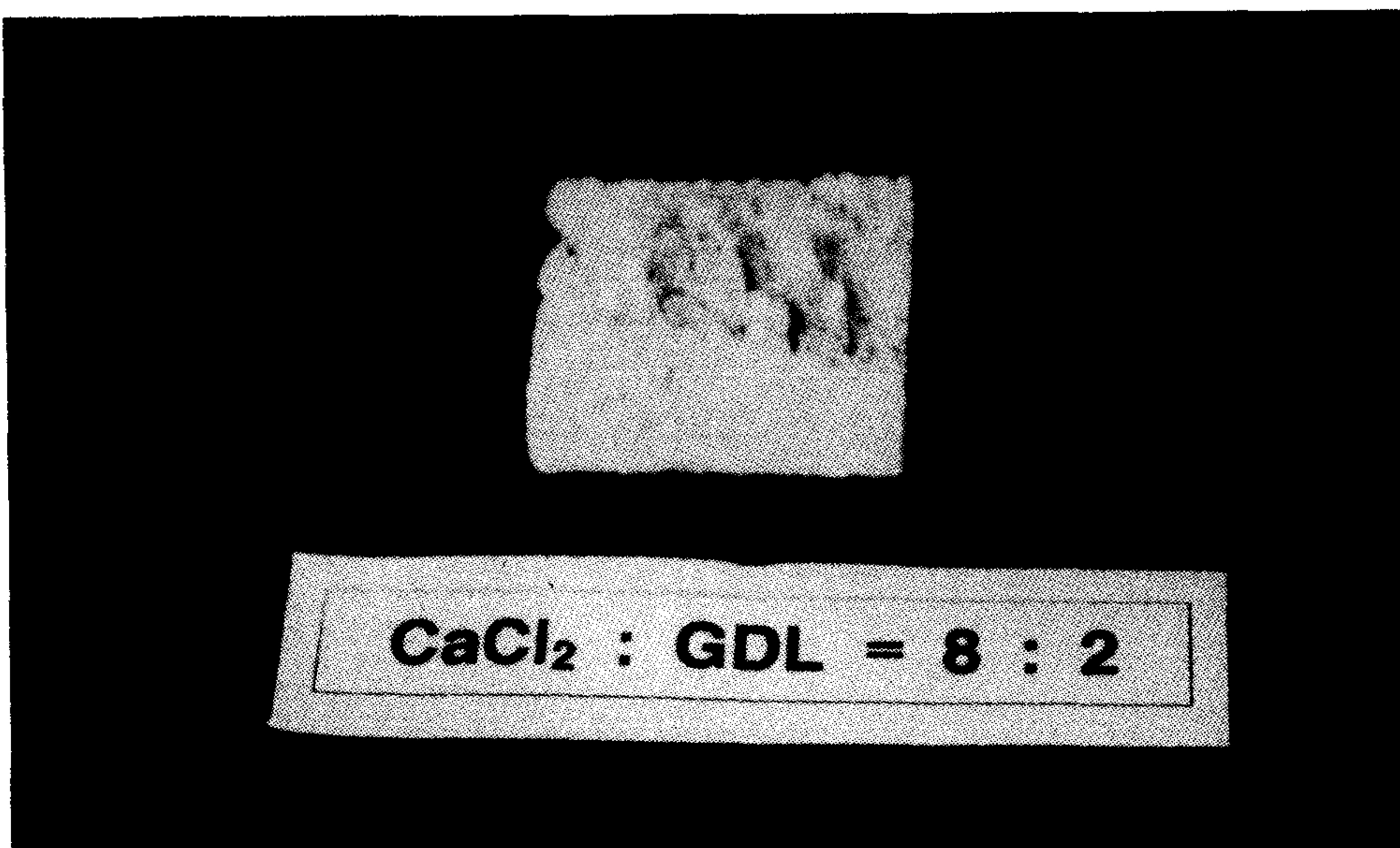


Fig. 3 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 80 : 20)

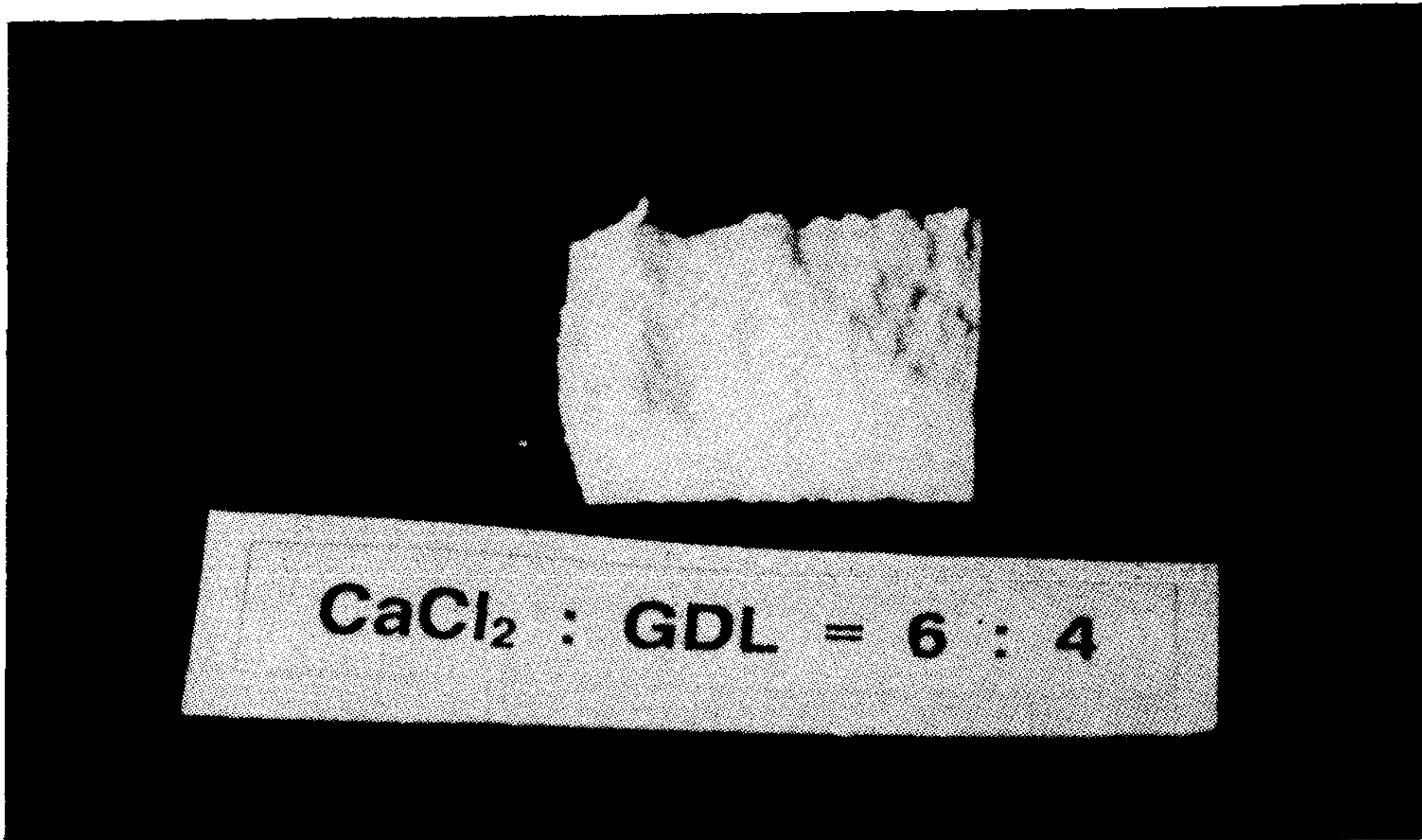


Fig. 4 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 60 : 40)

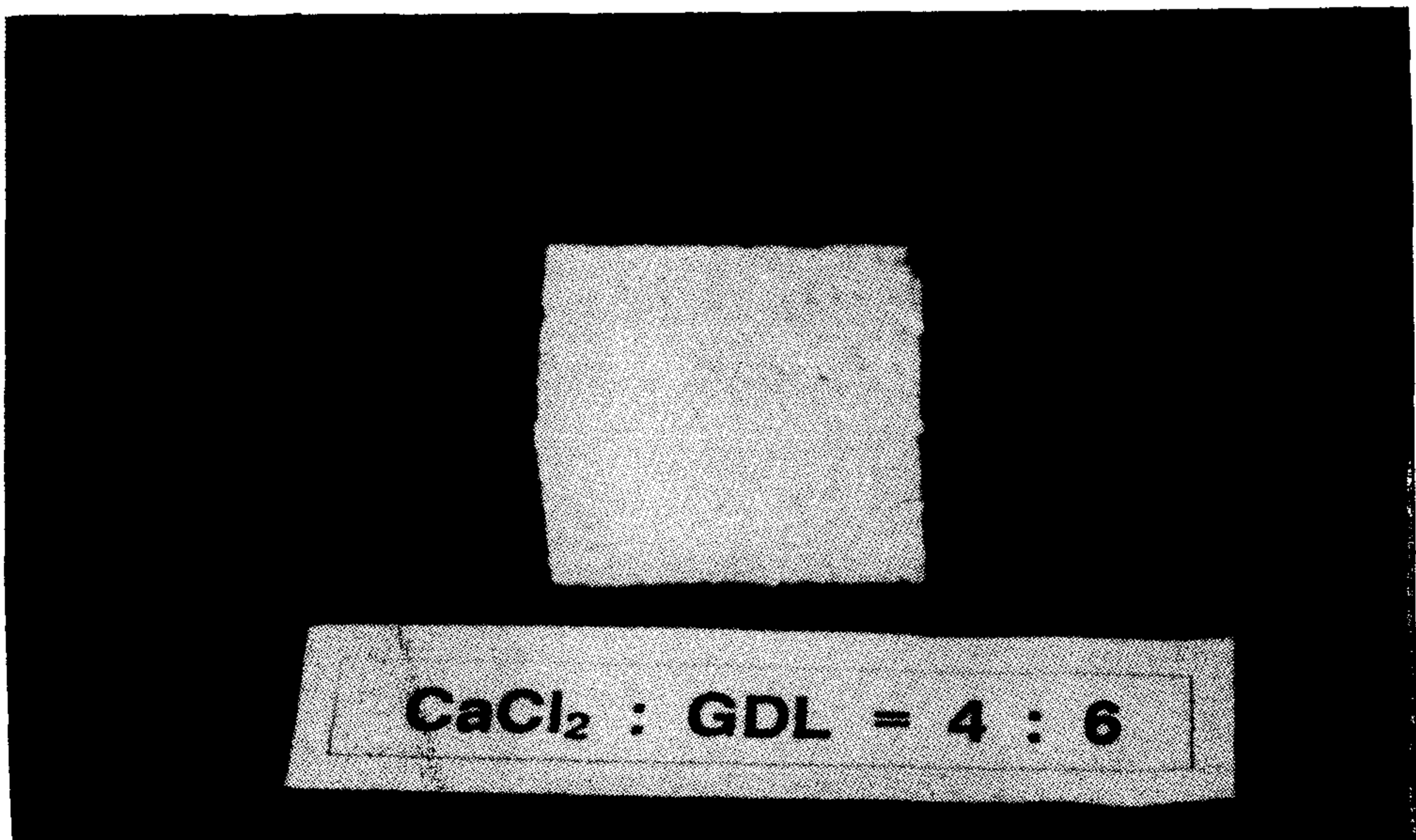


Fig. 5 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 40 : 60)

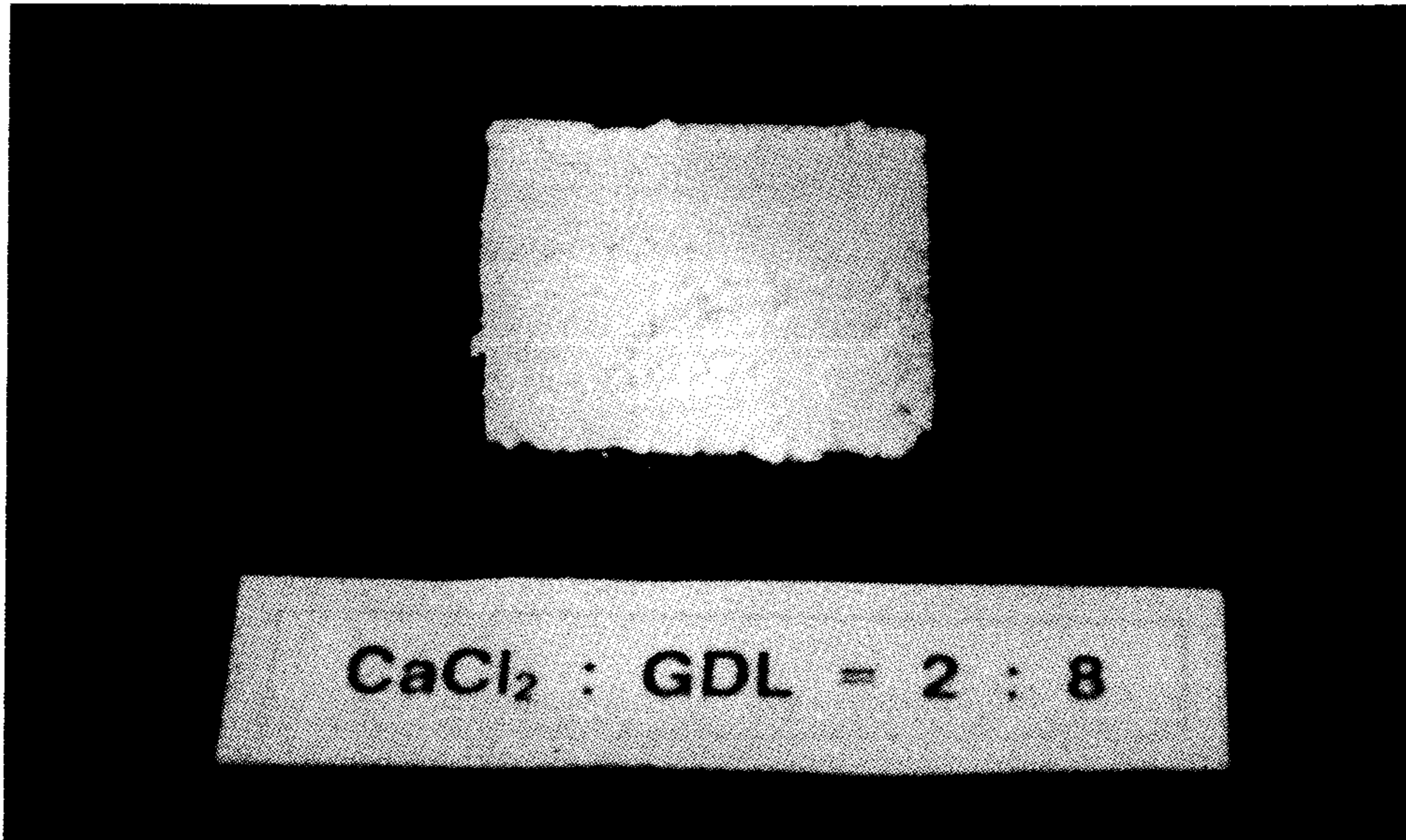


Fig. 6 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 20 : 80)

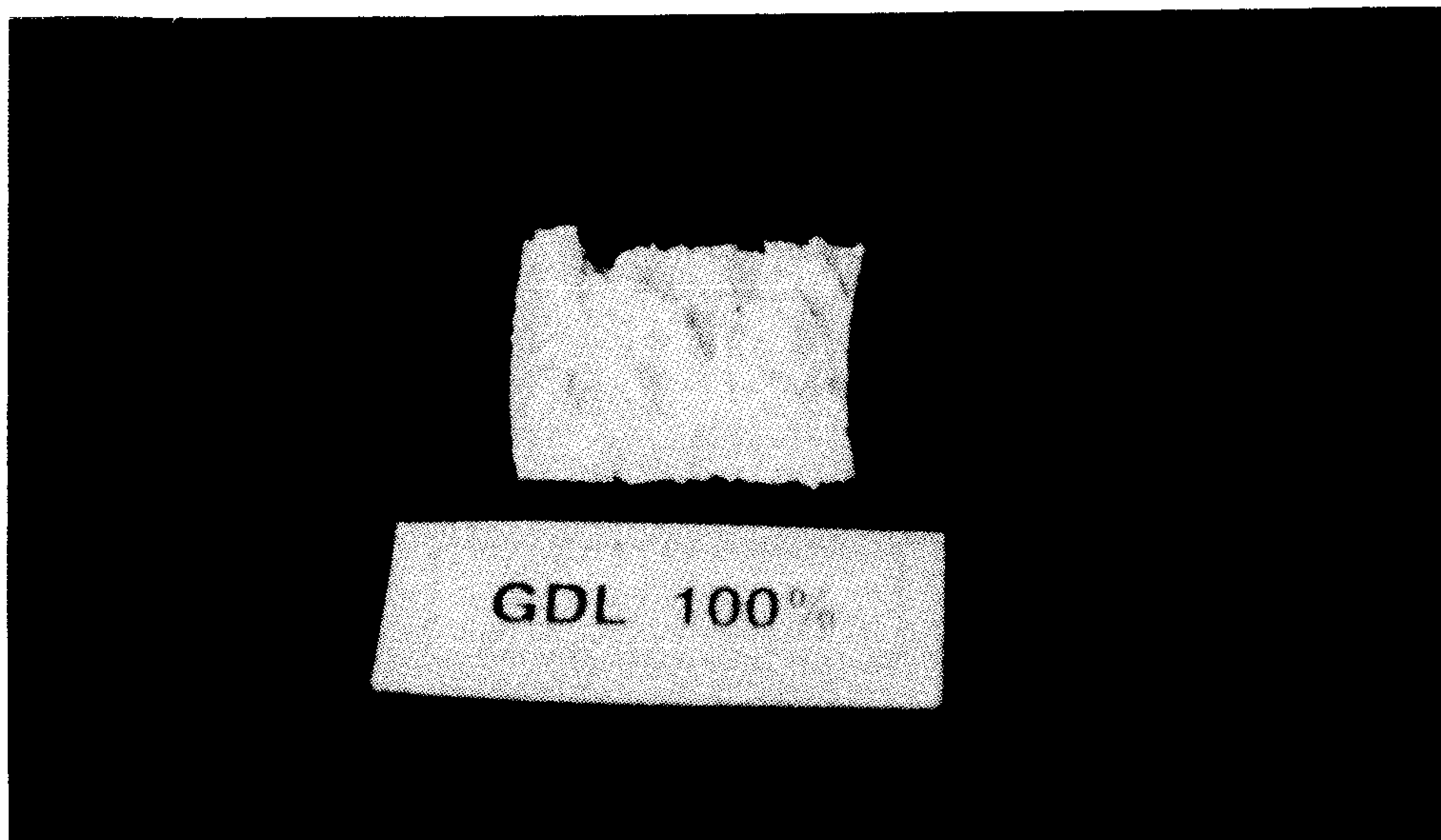


Fig. 7 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 0 : 100)

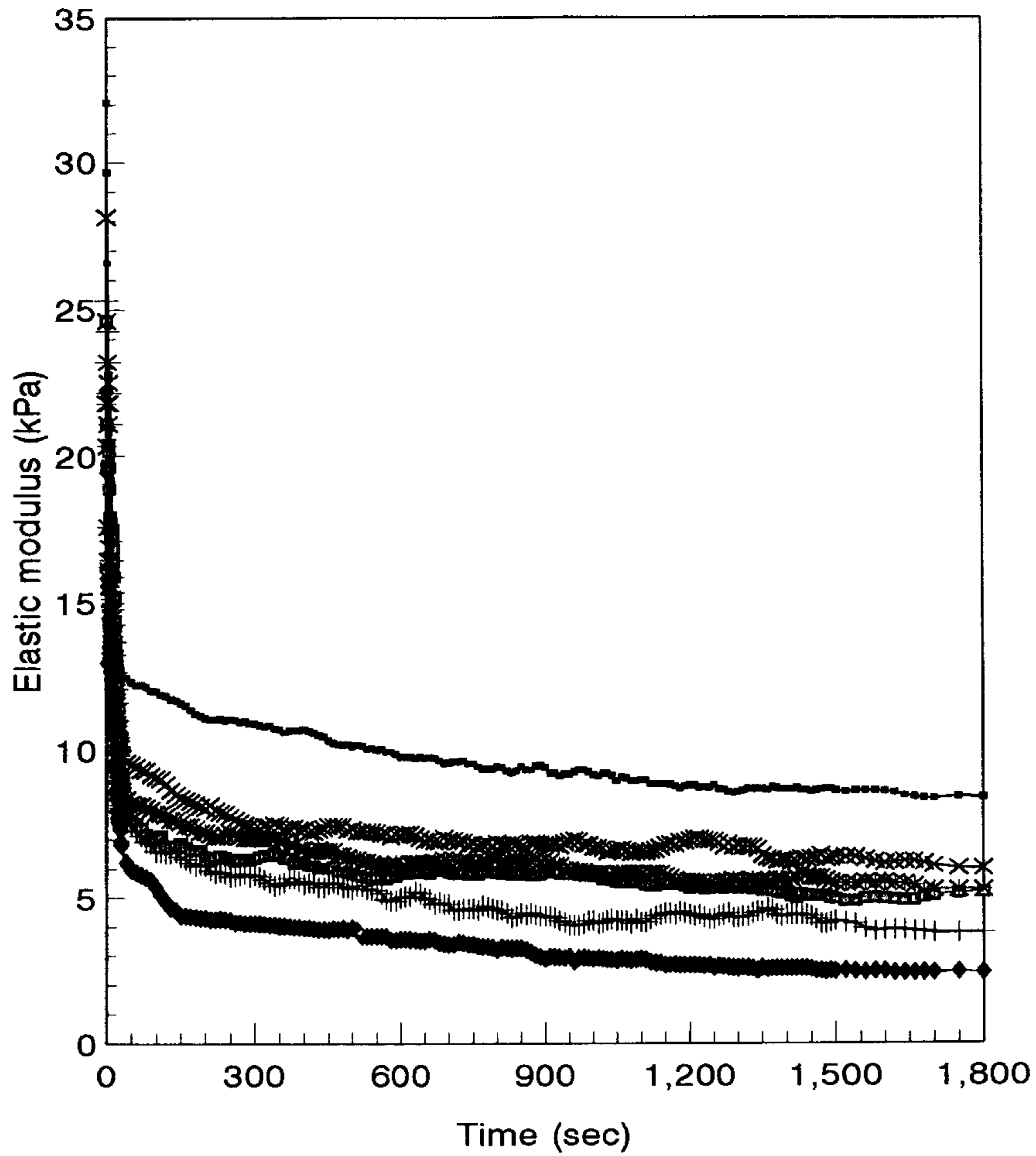


Fig. 8 Stress relaxation curves in Tofu by different coagulant ratio ( $\text{CaCl}_2$  : GDL)

다음 수행될 실험내용 :

응력완화 곡선의 분석을 통한 탄성성분의 추적



## 제 4 장 결 론

1. 광분해성 마스터 배치 PD를 사용하여 분해 기간을 임의로 조절 가능한 분해성 연신 폴리프로필렌(BOPP) 필름을 개발하였다.
2.  $\text{CaCl}_2$ 와 GDL의 함량이 20:80의 혼합비율이었을때 가장 높은 수분보유율과 조직강도를 나타내었다.

## 제 5 장 도표 목록

Table 1. 광분해성 마스터 배치농도변화에 따른 수축필름의 주요 물성표

Table 2. sample 2, sample 3를 비교한 주요 물성표.

## 제 6 장 그림 목록

- Fig. 1 Failure stress curve in Tofu by coagulant contents ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL)
- Fig. 2 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 100 : 0)
- Fig. 3 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 80 : 20)
- Fig. 4 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 60 : 40)
- Fig. 5 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 40 : 60)
- Fig. 6 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 20 : 80)
- Fig. 7 Photo of Tofu made with different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL = 0 : 100)
- Fig. 8 Stress relaxation curves in Tofu by different coagulant ratio  
(CaCl<sub>2</sub> : GDL)

## 제 7 부 건조조건에 따른 부산물의 가공 및 살균조건 확립

## 제 1 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. 즉 비지의 일반성분은 건물량을 기준으로 할 때 단백질이 24~30%, 지방이 13~15%, 탄수화물이 50~60%, 그리고 회분이 4~5%로 많은 양의 단백질과 탄수화물을 함유하고 있다.

현재 이 비지는 일부 대두유 생산에 이용되고, 여기서 나온 탈지 대두박은 발효산업에서 배지성분으로 널리 이용되고 있으며, 나머지는 사료용으로 사용되거나 부패된 상태로 폐기되고 있는 실정이라서 자원의 낭비뿐만 아니라 환경오염 측면에서도 중대한 문제를 발생시키고 있으므로 비지의 이용에 대한 연구는 중요하다고 생각된다.

### 제 1 절 Retort 식품

Retort 식품이란 각종 식품류를 내열성 용기에 넣고 밀봉한 후 retort(고압솥)에서 100℃이상으로 습열가열처리를 행하여 상업적 무균성을 부여한 식품이다. Retort 식품은 1958년부터 미육군 Natick연구소에서 전투식량개발을 목표로 연구를 시작하였으며, 1969년에는 아폴로 우주인의 우주식품으로 이용된 바 있으나, 일본과 유럽에서 먼저 기업화되었다. 미국에서는 공백기를 두고 오랜 안전성을 검토한 후 1977년에 가서야 본격적인 생산 판매에 들어갔다.

### 제 2 절 열처리 살균

가열살균은 열처리를 통하여 식품 중의 미생물을 사멸시킴으로써 식품에 안전성과 저장성을 부여하는 식품 가공의 한 수단이다.

가열살균은 열처리의 온도범위에 따라서 저온살균(pasteurization)과 고온살균(sterilization)으로 구분된다. 저온살균은 식품 중의 병원성 미생물과 효모, 곰팡이 등의 포자를 형성하지 않는 대부분의 영양세포를 사멸시키기 위하여 100℃이하의 낮은 온도에서 행하는 열처리 방법이다. 반면에 고온살균은 식품 중의 모든 미생물을 완전히 사멸시키기 위하여 100℃이상의 높은 온도에서 열처리를 행하는 방법이다. 그러나, 고온살균이라 하더라도 이론적으로는 식품 중의 모든 미생물을 완전히 사멸시키는 것은 불가능하며, 또 식품을 고온에서 비교적 장시간 가열처리 하여야 하기 때문에 영양학적인 면에서나 관능적인 면에서 식품의 품질이 저하되기 쉽다. 그러므로 식품산업에서는 가열처리 공정을 거쳤더라도 저장 중에 다시 생육하여 부패 또는 식중독의 원인이 될 수 있는 미생물만을 일정한 수준까지 사멸시키는 방법을 택하고 있다.

### 제 3 절 열침투곡선

수증기와 같은 열매체를 이용하여서 용기 내에 들어 있는 식품을 가열하면, 식품의 온도는 초기온도  $T_i(t=0)$ 에서부터 열매체의 온도  $T_r$ 을 향하여 상승한다. 식품의 온도상승에 영향을 미치는 인자로서는 표면열전달계수, 용기의 크기와 열전도도, 열매체의 온도와 식품의 초기온도, 식품의 물리적인 성질 등이 있다. 액체식품은 용기내부에서 대류에 의해 열이 전달되므로 온도상승이 빠르지만 고체식품이나 점성이 큰 식품은 전도에 의해 가열되기 때문에 온도상승이 액체식품에 비해 늦으며, 일정시간 후의 온도는 식품의 각 위치에 따라서 서로 다르다. 이러한 경우 가장 늦게 가열되는 부분을 냉점(cold point)이라 부르며, 가열살균에 있어서는 냉점이 상업적 살균효과에 도달하면 다른 부분은 충분히 살균된 것으로 인정한다.

## 제 2 장 재료 및 방법

### 제 1 절 재료

콩 300g에서 두부를 제조한 후 남은 부산물(비지)를 주원료로 하여 retort 화 하고자 하며, 이때 비지의 수분함량은 80%를 나타낸다.

### 제 2 절 열침투곡선 측정

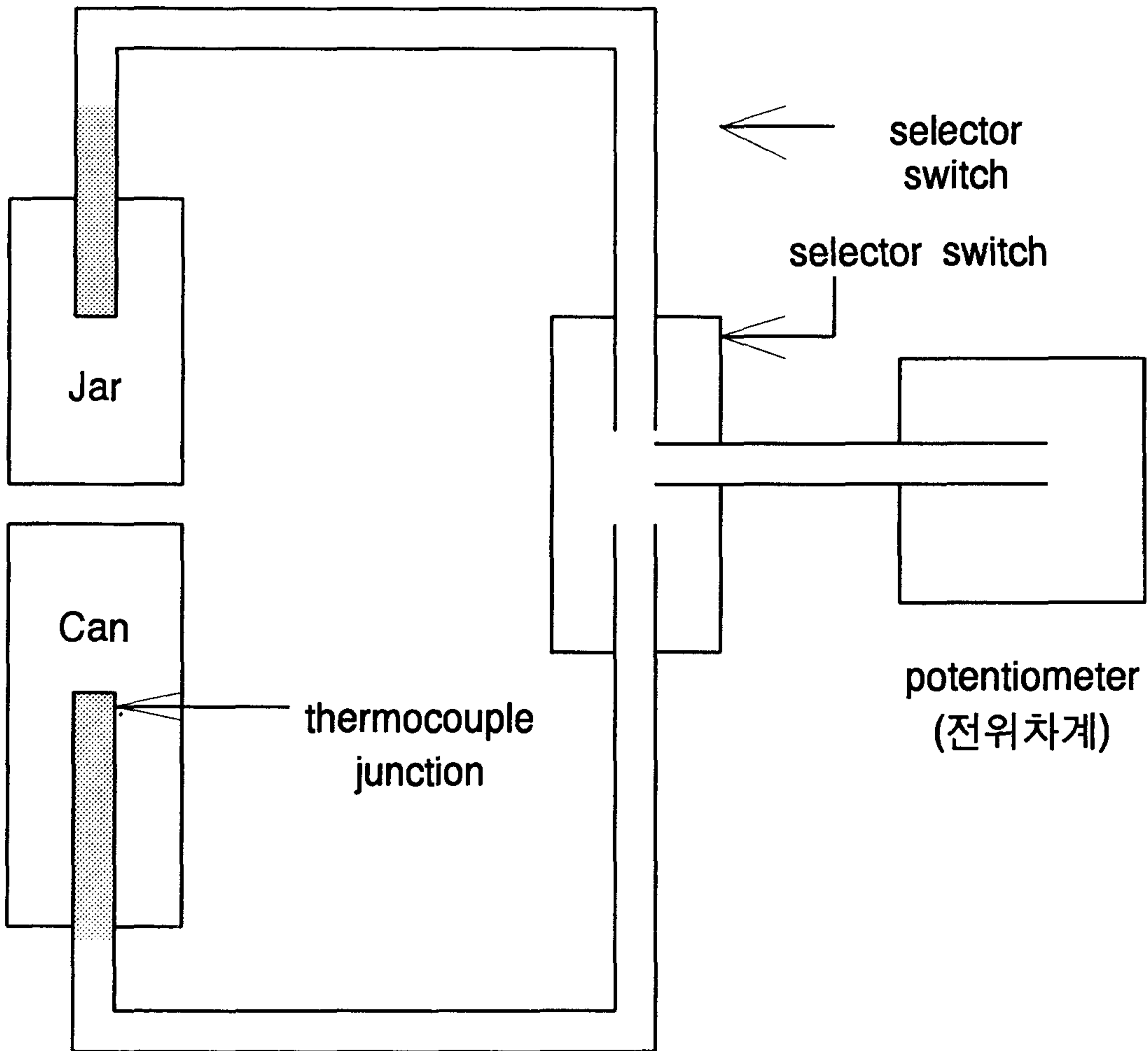


Fig. 1 Thermocouple set in a pre-packaged food

가열살균을 위하여서는 반드시 냉점에서의 열침투곡선을 미리 측정해 두어야 한다. 열침투곡선을 실험적으로 구하려면, 열전기쌍(thermocouple)을 Fig. 1과 같이 냉점에 설치하고 보통의 방법으로 열처리 대상 식품을 충전, 밀봉한 다음 가열하면서 시간에 따른 냉점의 온도변화를 기록한다.

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 비지의 열침투곡선

비지 product를 retort pouch에 넣고 밀봉한 후 측정한 열침투곡선은 Fig. 2와 같다. 가열매체인 steam이 120℃까지 도달하는 come-up time은 약 8 분이었고, 완전 가열 치사시간은 나타내는 F값은 8.5분을 나타내었고 그때 비지의 살균시간은 약 25분을 나타내었다 (Fig. 2). 이 graph를 이용하여 열침투곡선을 재배열시킨 결과(Fig. 3) 열지연효과를 나타내는 값인 fh값은 10.02677이었고 lag factor인 jh값은 0.9235이었다.

고형분의 함량이 열침투곡선에 크게 영향을 미치므로 고형분의 함량에 따른 열침투곡선을 일부 측정하였다. 그 결과 고형분 10%를 첨가하였을때는 열침투곡선의 차이가 없었고 살균시간 및 F값은 큰 차이가 없었으나 열지연효과를 나타내는 fh값은 약간의 감소를 보여주었다.(Fig. 4, 5)

#### 다음 수행될 실험내용 :

1. Retort pouch Tofu residue의 typical heat penetration curve 측정
2. 고형물 함량과 크기가 heat penetration curve에 미치는 영향 측정
3. 생존 미생물수 측정 및 물리적 변화에 따른 최적살균조건 확립
4. 저장기간의 예측에 관한 연구



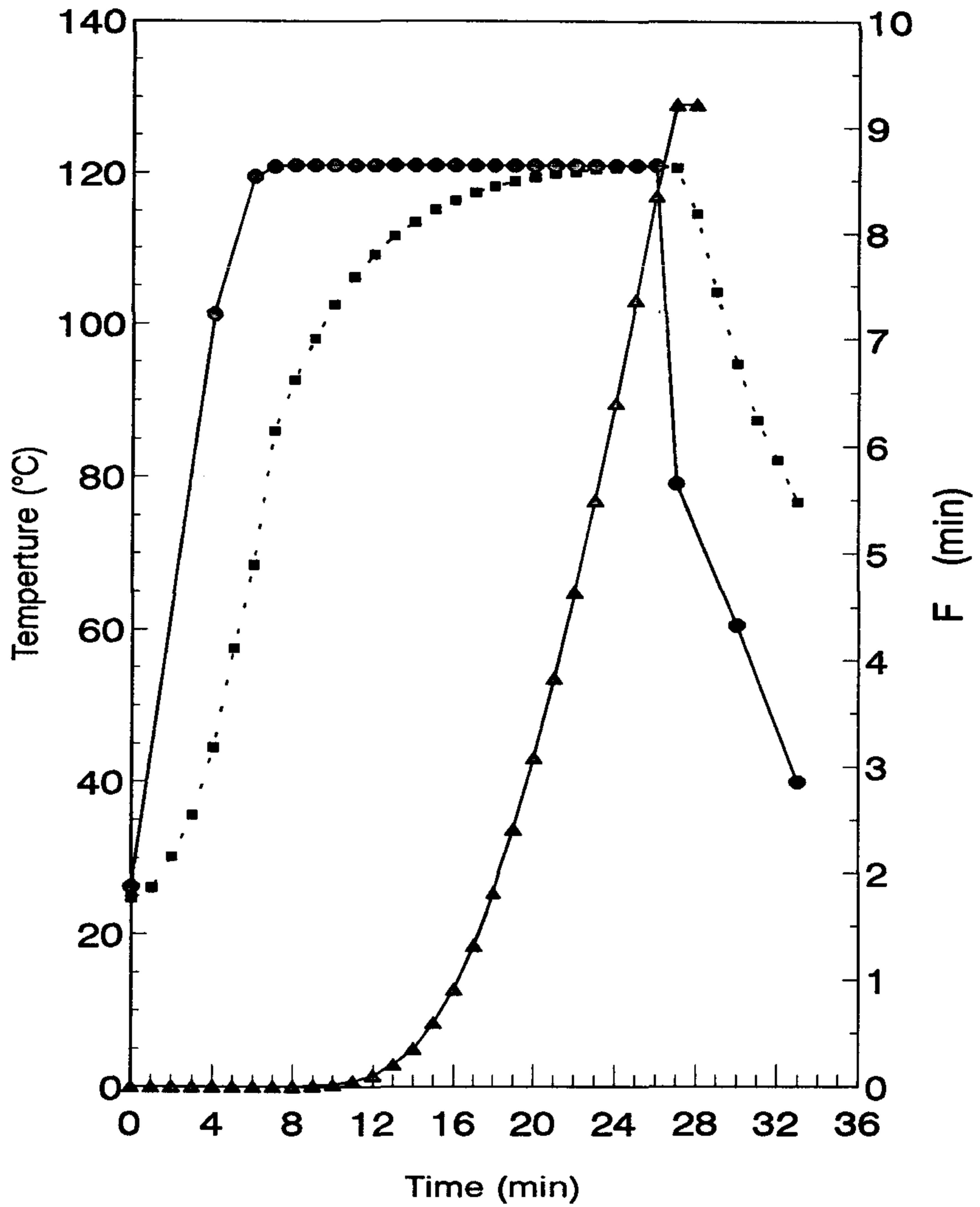
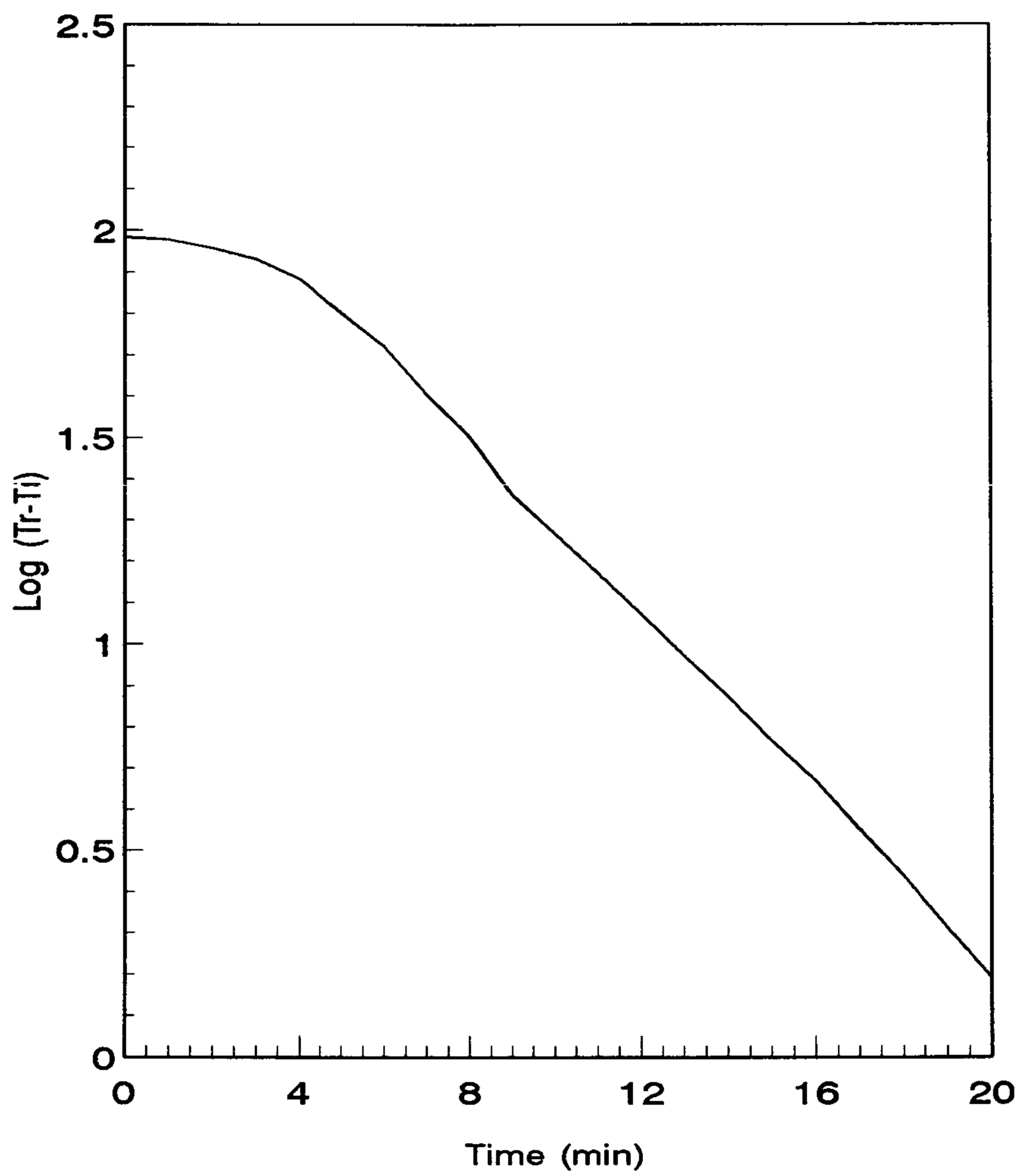


Fig. 2 Typical temperature profile and F value of Biji product in retort pouch

- ● -, Steam ; - ■ -, Biji ; - ▲ -, F value



**Fig. 3 Typical heat penetration curve of retort Biji product  
( $f_h = 10.03$   $j_h = 0.92$ )**

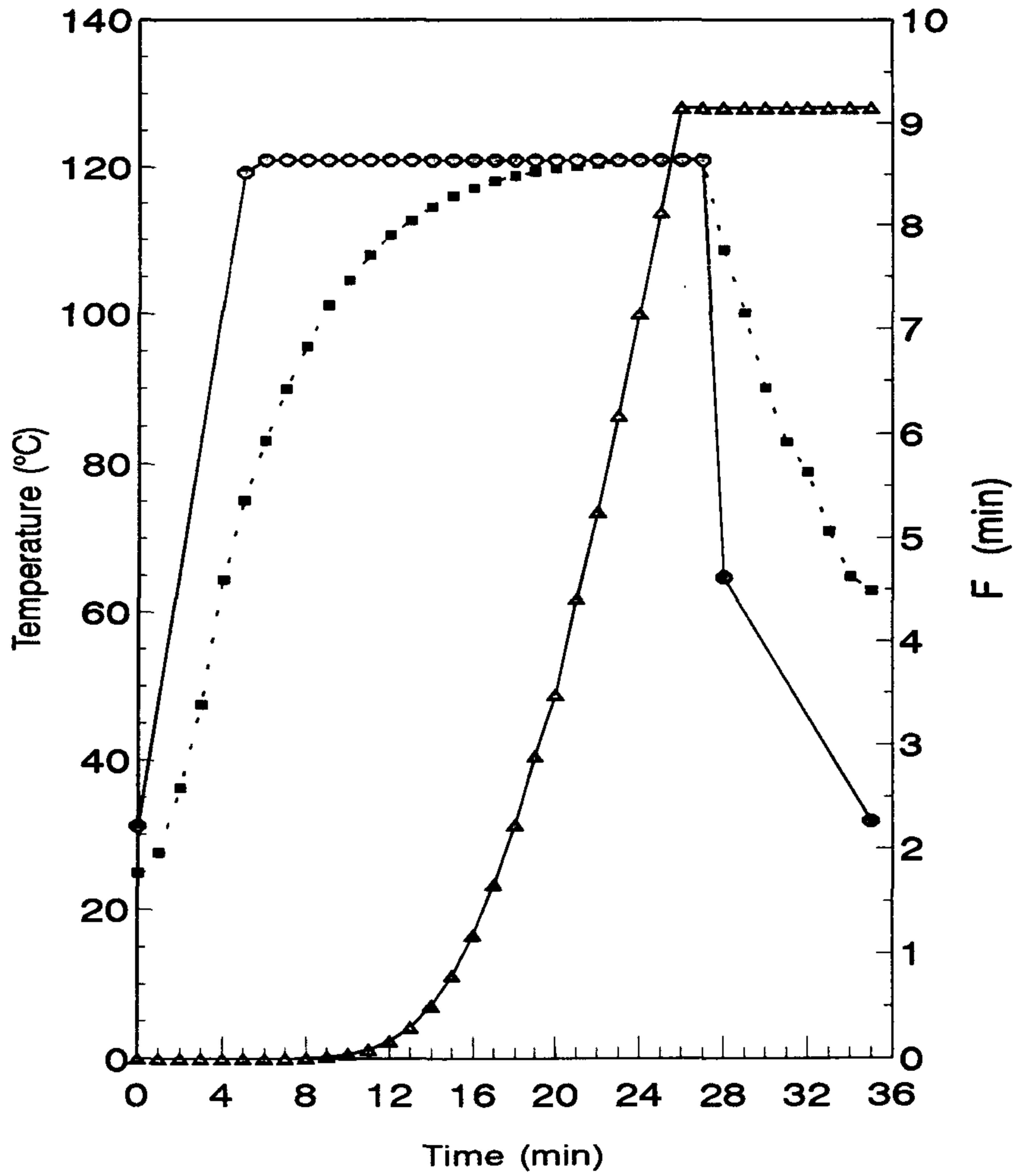


Fig. 4 Typical temperature profile and F value of Biji product with solid in retort pouch

- ● -, Steam ; - ■ -, Biji ; - ▲ -, F value

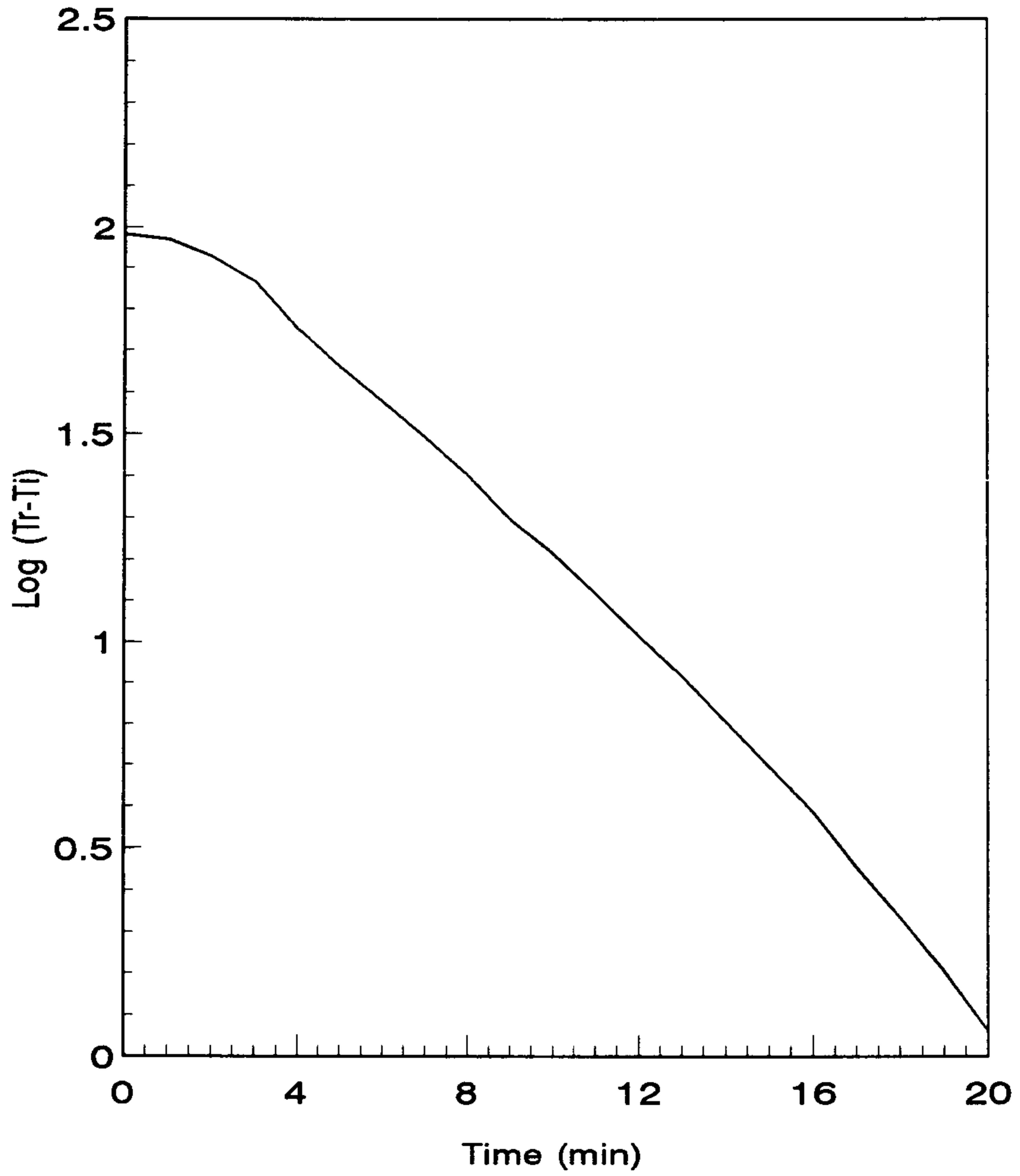


Fig. 5 Typical heat penetration curve of retort Biji product with solid ( $f_h = 9.2$   $j_h = 1.07$ )

## 제 4 장 참고문헌

1. R. A. Roop and P. E. Nelson : Processing Retort Pouches in Conventional Sterilizers, J. Food Sci., 47, 303(1981)
2. J. G. Bicher, A. A. Teixeira, M. O. Balaban and T. L. Heyliger : Thermal Process Simulation of Canned Foods under Mechanical Agitation, J. Food Process Engineering, 18, 17(1995)
3. R. A. Roop, J. S. Marks and P. E. Nelson : Effect of Thermal Processing and Agitation in 100% Steam on the Seal Strength of Retortable Pouches, J. Food Sci., 48, 250, (1983)
4. 구분열, 박성준, 변유량, 손세형 : Retort pouched curry의 전열특성 및 품질안정성, Korean J. Food Sci. Technol., 25(1), 63(1993)
5. Samuel F. Lebowitz and Santi R. Bhowmik : Determination of Retortable Pouch Heat Transfer Coefficients by Optimization Method, J. Food Sci., 54(6), 1407(1989)
6. Maurice R. Berry Jr. and Joe G. Bradshaw : Comparison of Sterilization Value from Heat Penetration and Spore Count Reduction in Agitating Retorts, J. Food Sci., 51(2), 477(1986)
7. R. A. Kluter, D. T. Nattress, C. P. Dunne and R. D. Popper : Shelf Life Evaluation of Cling Peaches in Retort Pouches, J. Food Sci., 59(4), 849(1994)
8. 식품공학, 한국식품과학회편, 형설출판사, 159(1993)

## 제 5 장 그림 목록

Fig. 1 Thermocouple set in a pre-packaged food

Fig. 2 Typical temperature profile and F value of Biji product in retort pouch

Fig. 3 Typical heat penetration curve of retort Biji product  
( $f_h = 10.03$   $j_h = 0.92$ )

Fig. 4 Typical temperature profile and F value of Biji product with solid in retort pouch

Fig. 5 Typical heat penetration curve of retort Biji product with solid  
( $f_h = 9.2$   $j_h = 1.07$ )