

두부製造工程중 Calcium 鹽의 行動과 分布*

第一報. 電氣傳導度法에 의한 두부 및 순물의 Calcium 농도 測定方法

任 尙 彬·李 春 基·全 在 根

서울대학교 農科大學 食品工學科

(1985년 2월 10일 수리)

Transport and Distribution of Calcium Salt in Tofu Manufacturing Process

Part I. Conductometric Measurement of Calcium Salt in Tofu and Drained Solution

Sang-Bin Yim, Choon-Ki Lee and Jae-Kum Chun

Department of Food Sci. and Tech., College of Agriculture Seoul Nat'l Univ., Suwon, Korea.

Abstract

For measuring calcium content during the manufacturing process of Tofu, conductometric electrodes were made with the copper plate, and the results were compared with chemical analysis methods.

Three types of plate material (I, II, III) for electrode were tested to apply for measuring CaCl_2 content in solution, drained solution from Tofu and in agar-agar gel and Tofu.

Empirical linear correlation equations between conductivity (Y, mho) and calcium content (C, Mole; \bar{C} , mg% wet basis) were obtained for the quick estimation of calcium content during Tofu processings.

Equations with plate II type electrode were $Y=0.6364C+0.0775$ for drained solution with $r=0.99$, and $Y=7.1503 \times 10^{-5}\bar{C}-2.9895 \times 10^{-3}$ for Tofu with $r=0.91$, respectively.

서 론

두부는 우리나라를 비롯해서 동양 각국에서 널리 애용되고 있는 식품으로¹⁾ 수용성 대두 단백질에 응고제를 첨가하여 성형한 것이다.

응고제로는 Ca염이나 Mg염 등이 흔히 사용되고 있는데, 이들 화합물들은 무기염 형태로 존재

할 경우 쓴맛을 띄게되므로, 두부중 과량 함유되어 있을 경우에는 두부가 째미를 지니게 된다.²⁾ 더구나 이들 Ca염은 두부 자체에 포함되어 있는 높은 인산염(500~600mg% 건물기준)때문에 체내에서 흡수가 불가능한 것들이다.^{2,3)}

그러나 응고제를 너무 적은량 첨가할 경우 불충분한 침전이 일어나게 되어 여과조작이 곤란해지므로 응고제의 첨가량은 대두단백의 응고에 필요

* 이 논문은 1984년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

로 하는 양보다 훨씬 많은 양을 사용하고 있다. 따라서 두부 제품중에는 과량의 응고제가 들어있게 되므로 품질면을 고려할 때 수세공정을 통해 제거하지 않으면 안된다.

두부 염류의 수세는 수침방법에 의존하고 있는데, 염의 탈염기작이 밝혀진바 없으므로 적정 수세시간과 세척수의 량을 결정하는 것은 쉽지 않다.

더우기 탈염정도의 결정은 수세과정중 두부 조적내 염류량을 측정할 후에만 가능하며, 그 측정방법 자체가 장시간을 필요로 하므로 세척은 두부중 염류량에 기준을 두지 않고 오직 경험적 방법을 적용하고 있는 실정이다. 심지어 장시간의 세척과정에서 두부가 변질될 우려와 다량의 세척수를 사용해야 한다는 경제성 이유로 수침공정을 거치지도 않고 시중에 출하하고 있는 예도 있다.

수침공정의 주 목적은 脫鹽에 있기 때문에 두부 조적내의 염함량을 신속하게 측정할 수 있는 방법이 요구되고 있다. 따라서 전기전도도법을 사용하므로써 Ca 함량 측정을 화학적 분석방법들^{4,5)}보다 신속하고 간편하게 측정할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다.

두부와 같은 반고체 식품에서 전기전도도법을 분석에 적용된 예를보면 Okayama⁶⁾ 등이 worcester sauce와 마아가린에서 염농도를, Ohta⁷⁾ 등이 가공 토마토 식품에서 유기산 함량을, Osajima⁸⁾ 등이 식품 중 유기산 함량과 염농도를 측정할 것을 들 수 있으나, 두부에 관해서는 연구된바 없기에 두부에 활용할 수 있는 전극을 제작하여 Ca 농도를 제작하였으며 그 결과를 기존의 화학적 분석방법과 비교하였다

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

대두는 시중에서 구입한 白太品種을 사용하였으며, 두부 응고제로는 CaCl₂(시약급)을 사용하였다. 그 밖의 분석에 사용된 시약들은 특급 및 시약급을 사용하였다.

2. 방 법

1) 두부의 조제 : 대두 500g을 수세한후 1.25l의 증류수를 가하여 침지콩의 무게가 1,250g정도 되도록 상온에서 5~6시간 침지하였다. 팽윤된 콩은 증류수 2.5l를 여러번 나누어 가하면서 blender로

3분간 마쇄하여 두미를 얻었다. 두미는 3l의 증류수를 가한후 가열하였고, 끓기 시작하여 5분 정도 유지한 다음, 곧 여과하여 5l 정도의 두유를 얻었다. 두부는 90°C의 두유에 일정량의 CaCl₂ 용액을 저어주면서 첨가한후 5분간 정치하여 응고시킨 것을 성형틀(10.4×10.4×7.6cm)에 넣고 9.7g/cm²의 압력조건에서 10분간 성형하여 조제하였다.

2) 두부의 Ca염 농도 측정 : 두부중 Ca염은 KMnO₄ 적정법, 원자흡광도법, 전기전도도법에 의하여 측정하였다.

① KMnO₄ 적정법

두부를 마쇄하여 105°C에서 8시간 건조한 것을 AOAC 방법⁴⁾에 준하여 Ca 농도를 정량하였다.

② 원자흡광도법⁵⁾

두부를 분쇄한후 정확히 1g을 취해 도가니에 넣고 건조한 다음, 500~550°C에서 2시간동안 회화하였다. 여기에 1ml 증류수와 3ml HNO₃(1:1) 용액을 가하여 용해한 다음, 증발 건조하여 다시 1시간동안 회화한 후 냉각하여 10ml HCl(1:1)을 가해 용해한 것을 Atomic absorption/flame photometer (Model AA-610S, Shimazu Seisakusho Ltd)로 Ca 정량을 하였다. 불꽃은 C₂H₂-air를 사용하였고 측정은 4227Å에서 하였으며, Ca은 두부 1g당 포함된 Ca의 ppm으로 나타내었다.

③ 전기전도도법⁹⁾

전극은 두부에 직접 수직으로 꽂아 전기전도도를 측정할 수 있도록 제작하였으며, 전도도 측정기는 Wheatstone bridge 회로(Fig. 1)를 갖는 전기전도도계(Cenco Instrument B.V)를 사용하였으며, 전도도는 mho 단위로 나타내었다.

Electrode는 Fig. 1에서와 같은 구조를 갖는 3개를 제작하여 사용하였는데, plate는 도금한 구리판(plate I : 두께 0.45mm, 면적 12.9mm×8.45mm, d=4.5mm)과 도금하지 않은 구리판(plate

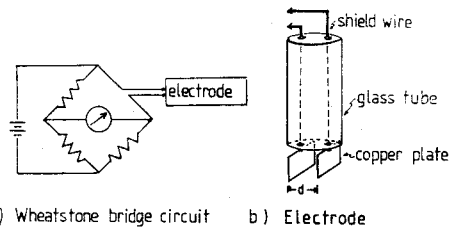


Fig. 1. Schematic diagram of wheatstone bridge circuit and electrode (d=4.5, 5.1, 13.5mm; distance between plates)

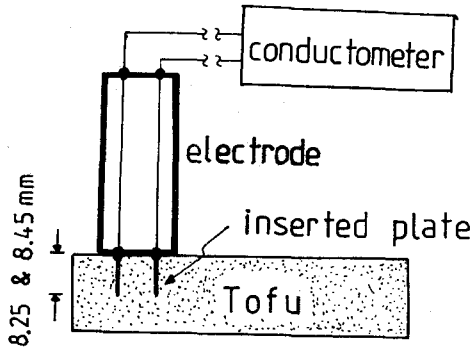


Fig. 2. Schematic diagram of measuring method.

Ⅱ : 두께 0.35mm, 면적 12.9mm×8.45mm, d=5.1mm; plate Ⅲ : 두께 0.35mm, 면적 10.3mm×7.1mm, d=13.5mm)을 사용하였고, Fig. 2와 같은 방법으로 측정하였다.

결과 및 고찰

제작된 electrode의 Ca 농도 의존성을 조사하기 위하여 CaCl₂ 표준용액, 순물(두부액)과 같은 액체와 여러가지 Ca염 농도로 제조된 agar-agar gel과 두부에서 염농도와 전기전도도간의 관계를 분석하였다.

1. 용액상태에서 Ca 농도와 전기전도도

1) CaCl₂ 용액에서 전기전도도 : 여러가지 CaCl₂ 표준용액에서 전기전도도 간의 관계는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 前述한 3가지 electrode에서 다음과 같이 각각 직선적 비례관계를 나타냈다.

$$Y_{plate I} = 0.4901 C + 0.000637 \dots (1)$$

$$Y_{plate II} = 0.4267 C + 0.000637 \dots (2)$$

$$Y_{plate III} = 0.1037 C + 0.000637 \dots (3)$$

식에서 Y는 전기전도도(mho) C는 CaCl₂농도(Mole)이다.

이들 식은 전기전도도 당량개념을 바탕으로 하는 다음 식(4)와 잘 부합됨을 알 수 있다.

$$L = K \cdot C + Co \quad (4)$$

식에서 K는 electrode의 실험상수로서 전기전도도 식에서 $\lambda/1000 \cdot \theta$ (λ : 당량 전기전도도, θ : 전극상수)에 해당하고 C는 CaCl₂의 농도, 그리고 Co는 절편값으로서 증류수 자체가 갖는 전도도이다.

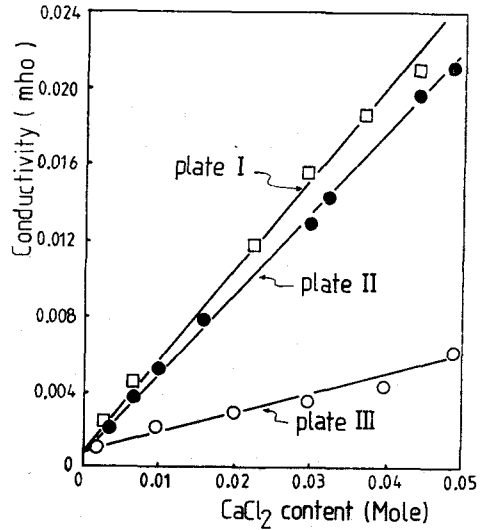


Fig. 3. Relationship between conductivity and CaCl₂ concentration in CaCl₂ solution (measuring temp: 19°C)

이상의 결과로부터 plate의 종류와 규격만 정하여질 경우 해당 실험상수 K값만을 적용하면 Ca 농도를 정량적으로 측정할 수 있음을 알 수 있다.

2) 순물중의 전기전도도 : plate Ⅱ를 이용하여 두부제조시 얻어지는 순물의 전기 전도도를 측정 한 결과는 Fig. 4와 같이 순물중 Ca 농도와 전기 전도도 간의 관계는 CaCl₂ 용액에서와 같이 직선 관계를 나타냈고 다음 식 (5)와 같은 회귀직선을

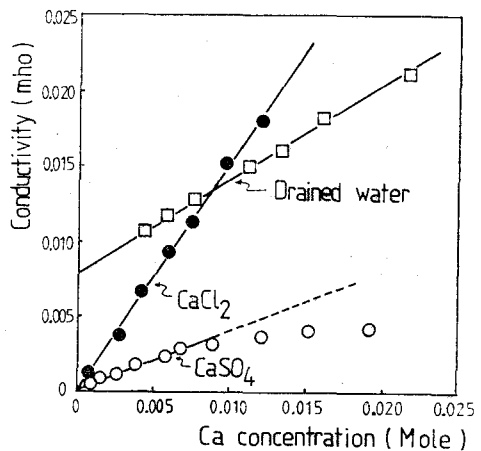


Fig. 4. Relationship between conductivity and calcium content in various solution (measured by plate Ⅱ at 19°C)

얻을 수 있었다.

$$Y_{\text{plate II}} = 0.6364C + 0.0775 \dots (5)$$

식에서 Y는 전기전도도(mho), C는 Ca의 농도(Mole)이다.

그러나 Fig. 4에서 보면 Y의 절편값이 순물의 경우에 가장 높게 나타난 반면, 전극상수 값은 CaCl₂ 용액에서 가장 크게 나타났고, CaSO₄ 용액의 경우 0.01M 이상의 농도에서는 경향이 일정하지 않았다.

이상의 결과는 용액중 Ca염의 용해도, 이동성 및 他 이온들의 존재 여부에 따라 기인하는 것으로 여겨진다. 그러나 두부의 제조과정중 모든 제조 조건이 일정할 경우 순물중의 Ca염 농도를 전기전도도법에 의해 정량적으로 측정할 수 있을 것이다.

2. Agar-agar gel과 두부에서 전기전도도와 Ca염의 관계

두부는 반고체 식품으로 조적중 CaCl₂의 분포가 일정할 경우 전기전도도 법으로 농도 측정이 가능할 것이다. 따라서 조적중 CaCl₂ 분포를 균일하게 얻을 수 있는 agar-agar gel과 두부를 사용하여 그 관계를 분석하였다.

1) Agar-agar gel에서 전기전도도와 Ca염 농도; 여러가지 CaCl₂ 농도와 CaSO₄ 농도를 갖는 수용액에 1.3% (W/W)의 agar-agar를 첨가하여 녹인 다음, 냉각하여 얻은 agar-gel에서 전기전도도를 측정한 결과는 Fig. 5와 같다.

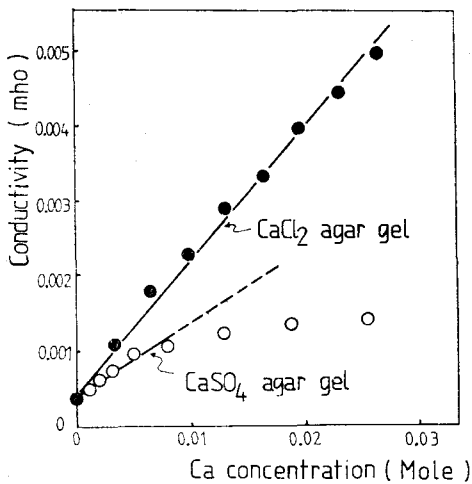


Fig. 5. Relationship between conductivity and calcium content in agar-agar gel (measured by plate II at 10°C)

그 결과 gel중의 CaCl₂의 함량과 전기전도도 간의 관계는 직선적으로 나타남을 알 수 있었고, 다음 (6)식과 같은 회귀직선을 얻을 수 있었다.

$$Y_{\text{plate II}} = 0.1650C + 0.00055 \dots (6)$$

식에서 Y는 전기전도도(mho)를 C는 Ca 농도(Mole)이다.

CaSO₄의 경우에는 용해도가 낮아서 0.01M 이상의 농도에서는 직선관계를 얻을 수 없었으나 직선관계가 성립되는 부분에서는 충분히 전도도의 단위로 나타낼 수가 있었다.

2) 두부중 Ca염 농도와 전기전도도 : Fig. 6는 두부의 응고과정에서 CaCl₂ 농도를 다르게 첨가하여 만든 두부의 전기 전도도를 측정하여 나타낸 것이다. 그 결과 agar-agar에서와 같이 전기전도도와 두유중 첨가되는 CaCl₂ 농도간에 직선적 비례관계를 보였다.

그러나 두부의 전기전도도는 두부중 존재하는 무기염류에 기인하는 것이므로 두유중 이미 존재하는 염들까지 동시에 측정하는 결과가 된다.

따라서 첨가한 CaCl₂양과 두부의 전기 전도도와의 관계를 볼 필요가 있다. Fig. 7은 원자흡광도 법과 KMnO₄ 적정법에 의해 구한 두부중 Ca농도와 전기전도도 간의 관계를 나타낸 것이다.

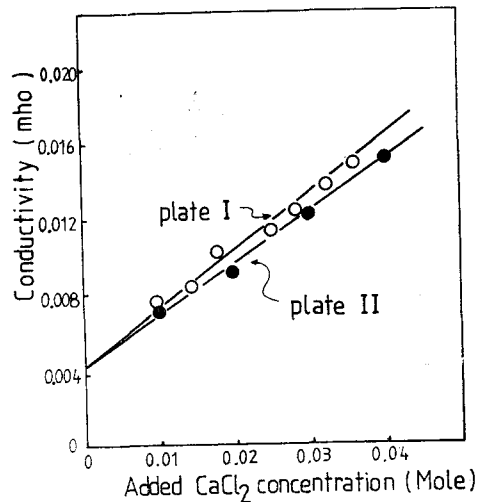


Fig. 6. Relationship between conductivity of Tofu and added CaCl₂ concentration in soy milk during the coagulation process (measuring temperature: 19°C)

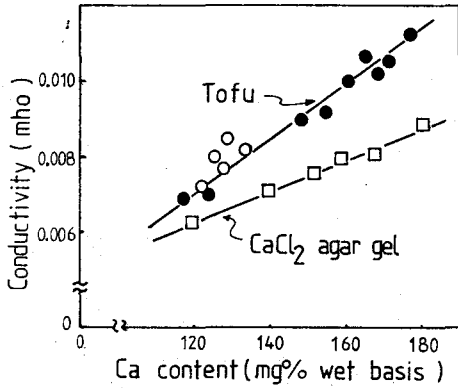


Fig. 7. Relationship between conductivity and calcium content in Tofu and agar-agar gel (measured by plate II at 19°C)
 ○ : measured by atomic absorption photometer method
 ● : measured by KMnO₄ titration method

두부의 전기전도도와 Ca 함량과의 관계는 Fig. 7에 나타난 것처럼 agar gel에서 보다 높은 오차를 보였지만, 경향은 직선적으로 나타났고 이때 회귀직선의 방정식은 식 (7)과 같이 얻었다.

$$Y_{\text{plate II}} = 7.1053 \times 10^{-5}C - 2.9895 \times 10^{-3} \dots (7)$$

식에서 Y는 두부의 전기전도도를 C는 두부중 Ca함량(습물기준 mg%)이다.

이상의 결과를 종합해 볼때 전기전도도 측정법을 사용하여 두부의 제조공정중 Ca염의 행동과 그 분포를 조사하는데 편리하게 이용될 수 있을 것으로 여겨진다. 단 electrode의 재료로써 구리판을 사용하였는데, 구리판의 산화로 산화피막이 형성되어 전기전도도에 영향을 미치는 문제점이 있었다. 그렇지만 백금판과 같은 재료를 사용할 경우 이와같은 문제는 쉽게 해결될 수 있기 때문에 전기전도도 방법을 두부제조 공정에 활용될 수 있는 기초적 자료를 제공하였다고 생각한다.

초 록

두부의 제조공정중 Ca염의 농도를 전기전도도

법에 의하여 측정할 수 있도록 전극을 제작하여 화학분석 방법과 비교하였다. 전극은 구리판을 재료로 3가지 종류로 제작하여 CaCl₂용액, 순물, -agar gel 및 두부에서 전기전도도를 측정하는데 사용하였다.

전기전도도와 (Y, mho)와 Ca농도(C, Mole; C̄, mg% 습물기준) 간에는 직선적 비례관계를 보였고, 순물과 두부에서 실험적으로 얻어진 회귀직선의 방정식은 다음과 같다.

$$Y_{\text{순물}} = 0.6364C + 0.0775$$

$$Y_{\text{두부}} = 7.1503 \times 10^{-5}C - 2.9895 \times 10^{-3}$$

이들 관계식은 두부에서 r=0.91(두부)에서 r=0.99(순물)에 이르는 신뢰도를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. Wang, H.L.: Food Technol., 21 : 799(1967).
2. 김재욱: "식품화학", 문운당 (1981) pp.99~116.
3. Saio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Agri. Bio. Chem., 31 : 1195(1967).
4. AOAC: "Official Methods of Analysis", 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington DC., (1980).
5. Anon.: "Analytical methods for atomic absorption spectrophotometer. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn.
6. Okayama, K.I., Matsumoto, K., Yamamoto, M. and Osajima Y.: J. Food Sci. and Technol. (Japan) 27 : 40(1980).
7. Ohta, H., et al: J. Food Sci. and Technol. (Japan). 27 : 354(1980).
8. Osajima, Y.: J. Food Sci. and Technol. (Japan) 26 : 608(1981).
9. Skoog, D.A. and West, D.M.: "Principles of instrumental analysis", 2nd ed., Saunders College, HRW (1980) pp.498~514.