

된장 현탁액의 리올로지적 성질

이철원·황응수·이신영*·변유량**

국방품질검사소, *강원대학교 발효공학과

**연세대학교 식품공학과

Rheological Properties of Doen-Jang (Korea Fermented Soybean Paste) Suspensions

Chul-Weon Lee, Eung-Soo Hwang, Shin-Young Lee* and Yu-Ryang Pyun**

Defense Quality Assurance Agency

*Department of Fermentation Engineering, Kangweon National University, Chuncheon

**Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul

Abstract

The rheological properties of soybean paste suspensions as affected by concentrations and heating were studied. All suspensions of soybean paste showed thixotropic plastic behavior. The concentrated suspensions below the ratio of water to soybean paste, 1.25 exhibited Figure-eight phenomena which were presented by two intersections of the up curve with the down curve of shear rate. The dilute suspension (soybean paste: water = 1:2) showed H type hysteresis loop at low temperature. But increasing the heating temperature above 60°C, the hysteresis loop exhibited a Figure eight phenomenon. Consistency index of the suspensions increased remarkably by heating and showed the highest value around isoelectric point of the protein. It was suggested that the proteinous nitrogen might be the main component taking part in viscous behavior under different pH and heat treatment.

Key words: rheological property, soybean paste suspension, thixotropic behavior

서 론

우리의 전통식품인 된장의 리올로지 특성은 품질관리, 된장의 살균공정, 각종 된장가공과 관련한 혼합, 주입 등의 기계적 처리공정에서 필요할 뿐 아니라 고농도 점조성의 농후 현탁액으로 사용할 때 입속에서의 느낌, 전성(展性) 등 관능적 성질과 상관성이 깊으므로 정확히 파악할 필요가 있다.

지금까지 된장의 리올로지 관련연구는 일본된장(miso)에서 제조과정 중의 점도변화⁽¹⁾, 된장의 물추출 단백질의 가열변성과 점도와의 상관관계⁽²⁾ 및 여러 종류의 일본된장 현탁액의 점조특성을 농도 및 온도와 관련하여 검토한 보고⁽³⁾가 있으며 된장 현탁액은 시료에 따라 점조특성이 현저한 차이가 있고 텍스토프로피적 거동을 나타냄을 밝혔다. 그러나 우리나라 된장에 관한 리올로지 관련연구는 거의 이루어진 바 없으므로 본 연

구에서는 원료 성분조성이 다른 정맥 및 소맥 된장의 두 종류 시판용 시료를 대상으로 여러 농도범위의 물 현탁액을 조제하고 각 현탁액의 시간 의존성 리올로지 거동에 대해 연구하였다.

재료 및 방법

재료

시료된장은 1987년 10월에 제조한 시판용 정맥 및 소맥된장이며 5°C의 냉장실에 보관하면서 실험에 사용하였다. 시료된장의 원료 배합비율은 Table 1과 같다.

일반성분 분석

시료된장의 수분, 단백질, 지방 및 회분은 상법⁽⁵⁾, 전당은 phenol sulfuric acid⁽⁶⁾로 정량하였으며 이 때 표준곡선은 glucose(Fluka 계)를 사용하여 작성하였다. 아미노태 질소함량은 Sørensen의 Formal 적정법⁽⁵⁾으로 정량하였다.

Corresponding author: Yu-Ryang Pyun, Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

Table 1. Formula of soybean paste samples

Ingredient	(unit: %)	
	Sample B ^{a)}	Sample W ^{b)}
Soybean	21.40	35.00
Defatted soybean	7.11	5.00
Barley	19.11	—
Wheat	—	10.00
NaCl	13.01	13.50
Water	39.37	36.45
K-sorbate	—	0.05

^{a)} Soybean paste fermented with barley as starch source.

^{b)} Soybean paste fermented with wheat as starch source.

시료의 조제

생된장에 50-200% (v/w)의 증류수를 가하고 homogenizer (Virtis model 23)로 300 rpm에서 5분간 균질화하여 분리수가 없는 상태 그대로 또는 95°C의 항온수조에서 30분간 가열한 후 리올로지 특성의 측정 시료로 하였다. 이 때 pH의 영향을 검토할 경우는 1 N-HCl 또는 1 N-NaOH로 현탁액의 pH를 4.0-6.5로 조절하였다.

리올로지 특성의 측정

리올로지 특성은 회전점도계 (Brabender model Viscotron)를 사용하여 측정하였다. 즉, 측정용 컵 (E17 또는 D14)에 각 시료 현탁액 8 ml (또는 65 ml)를 넣고 기포를 제거한 다음 일정온도로 유지한 온도조절용 용기에서 3분간 열평형시키고 0-130 rpm의 회전속도 범위에서 회전속도의 변화에 따른 토크의 변화를 x-y-t 기록계 (Rikadenki model RW-21T)로 자동기록하여 측정하였다. 전단응력 Z 및 전단속도 D는 측정된 토크 값과 회전속도로부터 다음 식에 의하여 구하였다.

$$Z = B \cdot S \cdot Y \quad (1)$$

$$D = N \cdot X \quad (2)$$

여기서 S와 N은 각각 측정된 토크 값과 회전속도이며, B, X, Y는 각각 제조회사의 설명서⁷⁾로부터 얻어지는 보정계수이다.

결과 및 고찰

일반성분

두 종류 시료된장의 일반성분 함량은 Table 2와 같

Table 2. General chemical composition of soybean paste samples

Composition	(unit: %)	
	Sample B	Sample W
Moisture	51.15	50.62
Amino acid nitrogenous compound	0.21	0.24
Lipid	5.50	3.39
Protein	11.90	12.42
Ash	14.52	13.64
Total sugar	16.73	19.70

다. 소맥된장은 정맥된장보다 전당량 및 아미노태 질소 함량이 다소 높았고 지방함량은 낮았으나 수분, 단백질 및 회분함량 등에서는 거의 비슷하였으며 모두 식품위생 감시요령의 규격기준 값을 상회하는 범위였다.

가수량의 영향

생된장에 대하여 50-200%의 물을 혼합한 각 현탁액의 유동곡선을 30°C에서 측정한 결과 Fig. 1과 같다. 먼저 정맥된장의 전단속도 (shear rate) 상승곡선을 살펴보면 항복응력을 갖는 비뉴턴 유체이며 상승곡선과 하강곡선이 일치하지 않는 hysteresis loop을 형성하여 thixotropic plastic behavior를 나타내었다. 일반적으로 틱스토트로피 (thixotropy) 현상은 등온조건에서 가해진 힘에 의하여 연속적으로 물체의 구조가 변화되기 때문에 생기게 되며 일정시간 정지하여 두면 원래의 상태로 회복되는 것으로 hysteresis loop의 면적은 구조의 파괴정도를 나타낸다. 된장 현탁액의 경우 loop의 면적은 온도가 높을수록 증가하여 전단력 (shear force)에 의해 내부구조의 파괴가 큰 것을 알 수 있다. 가수량 150%인 현탁액은 hysteresis loop의 면적이 작고 open loop을 형성하였으나 가수량 125% 이하에서는 전단상승곡선과 하강곡선의 교차하는 Figure-eight 현상을 나타내었고, 농도가 높을수록 높은 전단속도에서 교차하였다. 틱스토트로피성 분산계에서는 구조파괴에 의한 연화의 정도와 회복시간의 길이가 중요한 성질이다. 고농도 정맥된장 현탁액의 경우 높은 전단속도에서는 회복시간이 측정의 time scale에 비하여 늦어 불완전 회복성의 thixotropy를 나타내나 낮은 전단속도에서는 오히려 구조가 형성됨을 알 수 있다.

일반적으로 Figure-eight 현상은 aggregate 형성에 기인하므로 고농도 일수록 aggregate 형성이 쉬워져 이러한 현상이 나타나는 것으로 생각된다. Longree

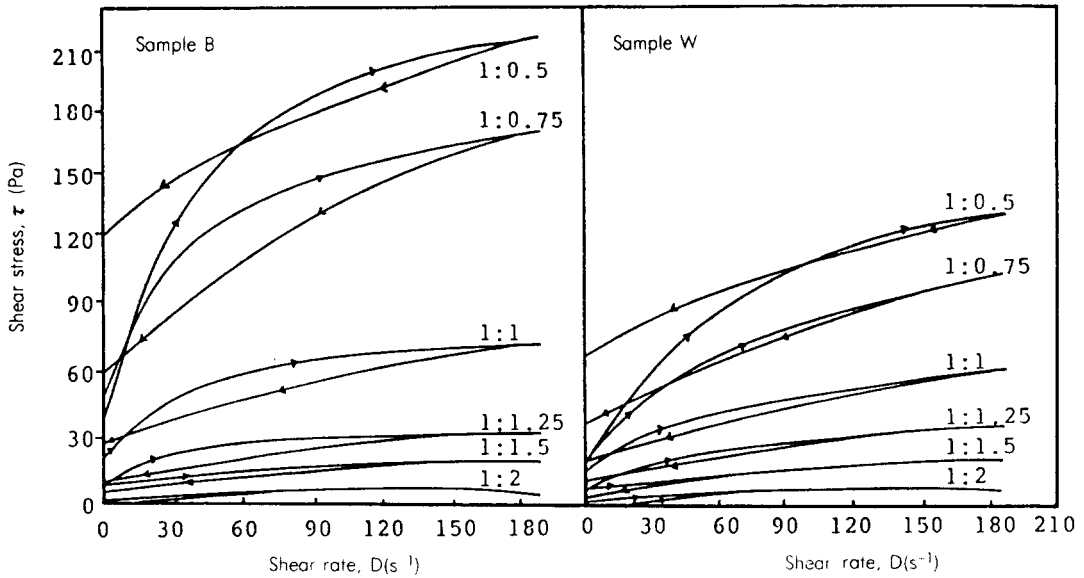


Fig. 1. Time-dependent behavior for suspension of soybean paste with various ratio of the paste to water

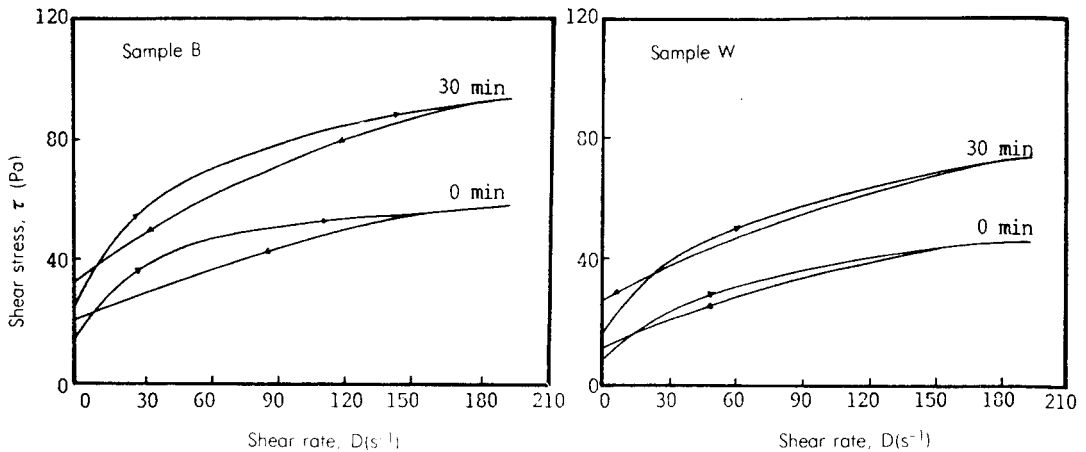


Fig. 2. Effect of heating on hysteresis loop for soybean paste suspension (soybean paste: water = 1:1). The sample was heated at 95°C for 30 min and measured at 30°C

등⁽⁸⁾은 milk-egg-starch-sugar의 여러 조합으로 이루어지는 custard 계에서 당이 존재하지 않거나 단백질이 변성될 때 이러한 Figure-eight 현상이 일어난다고 하였으며 aggregate의 size와 toughness가 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 한편 소맥된장 현탁액의 경우 Fig. 1의 (b)를 살펴보면 전반적으로 정맥된장과 동일한 양상을 나타내나 hysteresis loop의 면적이 작아 틱소트로피성 파괴를 덜 받으며 정맥된장에 비하여 농도증가에 따라 consistency의 증가가 크지 않았다.

가열의 영향

100% 가수량의 정맥 및 소맥된장 현탁액을 95°C에서 0-30분 범위에서 가열시간을 달리하여 처리한 시료액의 유동곡선을 30°C에서 측정하였으며 그 대표적인 결과로 정맥된장의 미가열한 것과 30분 가열한 것만을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Loop의 면적은 변하지 않았으나 loop이 위로 이동하여 가열시간이 증가함에 따라 항복응력과 consistency가 증가하는 경향을 보였다. 가열에 의한 점성의 증가는 대두단백질용액⁽⁹⁻¹¹⁾, 두유⁽¹²⁾ 및 단백질을 함유한 custard⁽⁸⁾에서도 보고되었으며 이들 단백질계의 가열에 의한 점성증가는 주로 단백질의 unfolding에 기인한 분자간 s-s 교환반

응에 의해서 용액 중 단백질이 회합하여 입자적경이 커지는 것에 기인하는 것으로 추론되고 있다.

한편 가열에 의한 영향을 좀 더 살펴보기 위하여 200% 가수량의 묽은 생된장 현탁액을 30-70°C 각 온도에서 열평형 시킨 후 유동곡선을 측정하였으며 정맥된장의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 100% 가수량의 현탁액과는 달리 30-50°C의 저온에서는 H loop을 형성하였으나 60°C 이상의 온도에서는 전단상승 및 하강곡선이 교차하는 Figure-eight 현상을 나타내었다. 이와 같은 현상은 된장 단백질의 변성온도가 55-60°C⁽²⁻⁴⁾인 점을 고려할 때 앞서 고찰한 바와 같이 가열에 의한 점성변화의 주요인 성분이 단백질을 잘 반영하는 사실이라 생각된다. Longree 등⁽⁸⁾은 단백질을 함유한 custard system에서 당이 존재할 경우 가열 중 단백질의 응집을 방해하며 전분은 단백질-전분의 응집형성을 위한 표면을 제공한다고 보고하였다.

소맥된장의 경우에도 Fig. 3에 나타낸 정맥된장의 경우와 동일한 경향을 보였으나 정맥된장의 경우에 비하여 전온도 범위에서 겔보기 점도가 낮았다⁽¹³⁾.

한편 95°C에서 30분간 가열한 가수량 100%와 200%의 정맥 및 소맥된장 현탁액에 대한 유동거동을 여러 온도에서 검토한 결과, 시간 의존성이 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 가수량 100%의 정맥 및 소맥된장에 대한 유동활성화에너지 값은 각각 2.48 및

2.49 Kcal/g mol 이었고 200% 가수량 시료에서는 각각 1.80 및 1.91 Kcal/g mol 이었다⁽¹³⁾. 이들 값은 고추장의 1.03⁽¹⁴⁾, 토마토케첩의 3.2⁽¹⁵⁾ 및 과일푸레 등의 1.2-1.9 Kcal/g mol⁽¹⁶⁾과 비슷한 값으로 매우 낮은 유동활성에너지 값을 갖는 특징을 보여 온도의존성이 적음을 의미한다. 이들 식품의 낮은 유동활성화에너지 값은 불균일한 부유물의 존재에 기인한다고 보고⁽¹⁶⁾되었으며 따라서 된장 역시 이들 식품계와 비슷하므로 이러한 결과는 된장 현탁액 중의 불균일한 부유입자의 존재에 기인하는 것으로 생각된다.

pH의 영향

된장 현탁액의 유동특성에 미치는 pH의 영향을 살펴보기 위하여 가수량 50%의 생된장의 pH를 4.0-6.5 범위로 조절하여 전단속도 상승곡선으로부터 consistency를 구하여 Table 3에 나타내었다. 겔보기 점도는 pH 5.5일 때 가장 높고 이 pH 범위를 벗어날 수록 감소하는 경향이었다. pH에 따른 겔보기 점도의 이러한 경향은 된장 단백질의 등전점이 5.0-5.5⁽²⁾임을 고려할 때 앞서 가열처리에서와 마찬가지로 된장의 점성변화의 주요인이 단백질의 상태에 기인하는 것을 지적하는 사실이라 생각된다.

요 약

원료 성분조성이 다른 시판용 정맥 및 소맥된장의 두 종류 시료를 대상으로 하여 여러 농도의 물 현탁액(50-200 v/w%)을 조제하고 각 현탁액의 리올로지적 거동을 검토하였다. 각 시료 된장 현탁액은 모두 thixotropic 거동을 보였으며, 가수량이 125% 이하인 고농도 현탁액의 경우 전단상승곡선과 하강곡선이 교차하는 Figure-eight 현상을 나타내었다. 시료 모두 가열에 따라 겔보기 점도가 뚜렷한 증가 경향을 보였으며

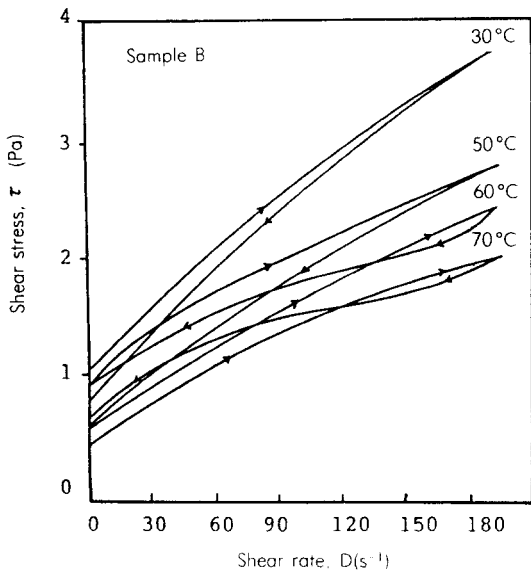


Fig. 3. Effect of temperature on flow behavior of soybean paste suspension. The sample (soybean paste: water = 1:2) was thermally equilibrated at each measuring temperature

Table 3. Effect of pH on the consistency index of soybean paste suspension (soy bean paste: water = 1:0.5) at 30°C

pH	Consistency index (Pa·s ⁻ⁿ)	
	Sample B	Sample W
4.0	4.43	2.86
4.5	4.52	3.13
5.0	4.71	3.30
5.5	4.82	3.43
6.0	4.70	3.24
6.5	4.63	3.04

단백질의 등전점 부근에서 겔보기 점도가 가장 높은 점, 가수량 200%의 묽은 현탁액의 경우 60°C 이상으로 가열했을 때 Figure-eight 현상을 보이는 점 등을 종합하여 볼 때 점성거동은 단백질 존재상태와 밀접한 관련을 갖는 것으로 추정되었다.

문 헌

1. 望月務: 米味噌と 醬油の 醸造法の 相違點について, 科學と工業, 47, 15(1973)
2. 伊東清枝: みそ水抽出液の加熱によるたん白質およびヘフチトの變化, 營養と食糧, 25, 667(1972)
3. 伊東清枝: みそ水抽 たん白質の加熱變性について, 營養と食糧, 2, 5, 671(1972)
4. 伊東清枝: 味噌濃厚けんたく液の粘性について, 日本食糧工業學會誌, 22, 314(1975)
5. 日本食品工業學會編: 食品分析法, 光琳, 東京, p. 189(1972)
6. 北岡正三郎: 糖類の分析, 講談社, 東京, p. 23(1971)
7. Brabender Instruments, Inc.: Instruction Manual of Viscotron, No.2733 E. Duisburg(1983)
8. Longree, K., Beaver, S., Buck, P. and Nowrey, J.E.: Viscous behavior of custard systems, *J. Agr. Food Chem.*, 14, 653(1966)
9. Circle, S.J., Meyer, E.W. and Whitney, R.W.: Rheology of soy protein dispersions, effect of heat and other factors on gelation, *Cereal Chem.*, 41, 157(1964)
10. Catsimphoolas, N. and Meyer, E.W.: Gelation phenomena of soy bean globulins, I. Protein-protein interactions, *Cereal Chem.*, 47, 559(1970)
11. 橋詰和宗, 白鳥誠, 中村則る, 渡邊馬二: 豆腐製造における豆乳の調製條件に関する研究, 日食工誌, 22, 37(1975)
12. 三浦芳助, 光安實: 豆乳の流動特性にほす加熱處理條件の影響, 日食工誌, 29, 45(1982)
13. 이철원: 된장 현탁액의 리올로지적 성질, 연세대학교 산업대학원 석사학위논문(1988)
14. 변유량, 이신영, 이상규, 유주현, 권윤중: 고추장의 유동특성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 12, 18(1980)
15. Holdsworth, S.D.: Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products, *J. Texture Studies*, 2, 393(1971)
16. Saravacos, G.D.: Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees, *J. Food Sci.*, 35, 122(1970)

(1989년 8월 12일 접수)