

폴리에틸렌 필름으로 포장된 두부의 보관수명 예측을 위한 수치모사

김재능·임병오*·손태원*·정귀영*†

연변과학기술대학교 공과대학 화학생물공학과, *홍익대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 5월 18일 접수, 1998년 8월 17일 채택)

Mathematical Simulation for the Prediction of the Shelf Life of Tofu Packaged in a Polyethylene Container

Jai Neung Kim, Byung-O Rim*, Tae-Won Shon*, and Gui-Yung Chung*†

Department of Chemical Biology Engineering, College of Engineering, Yanbian University of Science & Technology, Jilin Povince, China

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hongik University, Seoul 120-701, Korea

(Received May 18, 1998; accepted August 17, 1998)

요약: 본 연구에서는 폴리에틸렌 필름으로 포장된 두부의 보관수명을 예측하기 위한 수치모사가 수행되었다. 공기중의 산소가 포장재를 통과한 후 충전수와 두부로 확산하면서 동시에 미생물에 의해서 소모되는 현상에 대해 연구하였다. 수치모사 결과 두부 안에서보다 충전수 안에서 증가한 미생물의 수가 많았다. 따라서 포장된 두부의 보관수명은 두부자체의 미생물수 보다 충전수의 미생물수에 의해서 결정됨을 알 수 있었다. 또한, 포장재와 포장물의 물리적 성질중 포장재의 산소투과도, 충전수의 산소확산계수, 충전수의 초기 산소농도, 충전수의 깊이가 보관수명에 미치는 영향에 대해 관찰하였다.

Abstract: In this research, mathematical models for predicting the shelf life of packaged tofu in a polyethylene container were developed. Transfer of oxygen in air through the package and then diffusion of oxygen into the filled water and the tofu with the simultaneous oxygen consumption by microorganisms were studied. The results of simulation showed that the increase of microorganisms in the filled water was more than that in tofu. As a result, it turns out that the shelf life of packaged tofu was not determined by the number of microorganisms in the tofu, but by that in the filled water. Additionally, the effects of physical properties of packaging material and packaged materials, such as the oxygen permeability of packaging material, oxygen diffusion coefficient and the initial oxygen concentration in the filled water, and the depth of the filled water, on the shelf life of packaged tofu, were observed.

Key words: Polyethylene Container, Tofu, Filled Water, Shelf Life, Mathematical Modelling

1. 서 론

식품의 보관수명은 식품이나 의약품이 상품가치를 가지는 기간으로, 식품의약품 관련법규상 식품의 포장표면에 제품의 보관수명을 명기하도록 법으로 정해져 있다. 또한 산업체의 이익과 직결되는 문제이므로 식품업체에서는 이 보관수명을 늘리려고 새로운 기술을 계속 개발중이다.

식품의 보관수명에 절대적인 영향을 미치는 것은 일반적으로 포장재를 통과한 수분 및 산소의 이동이다. 공기중의 수분이나 산소가 포장재를 통과하고 포장재 내와 포장된 식품 안으로 이동하면서 제품의 성분들과 화학적 미생물학적 변화를 일으켜 식품의 품질을 저하시켜서 보관수명을 단축시키는 것이다. 대체로 수분은 약품이나 식품에서 수분활성도를 높여 화학변화 및 미생물의 성장에 지대한 영향을 미치며, 산소는 식품의 색, 영양소 및 향에 미치는 영향이 크다[1]. 그리하여 실험을 최소한으로 줄이면서 식품이나 의약품의 보관수명을 예측하고 포장을 설계할 수 있는 것이 중요한 것이다. 이와 같은 이유로 식품 및 의약품의 보관수명을 예측하기 위해 많은 수학적 모델이 개발되어 왔다[2-9].

두부는 수용성 단백질을 염으로 응고시켜 압착한 제품으로 영양가와 소화율이 높고[10], 가격이 저렴한 고단백식품이나[11], 수분함량이 80~88%로 높고 영양이 풍부해 쉽게 변질되므로[12,13] 가정에서 냉장고에 보관하더라도 오래 보관하기 어렵다. 두부의 유통일이 4일 경과시 두부 내의 미생물이 $10^4 \sim 10^6$ 개에 이르러 건강에 치명적이므로 보관 수명을 연장할 수 있는 제품과 새로운 포장방법 및 설계의 개발이 요구되는 상황이다[14]. 두부포장의 경우 두부가 외부공기와 접촉되지 않으므로 곰팡이 등의 오염이 문제가 되기 이전에 일반세균의 증식이 문제가 되므로 효모와 곰팡이는 큰 의미를 가지지 않는다. 따라서, 두부의 부패 대장균이 두부의 보관수명을 결정할 것으로 보인다[15]. 본 연구에서는 두부의 주요 부패 미생물중 호기성 박테리아인 *Acinetobacter calcoaceticus* var. *aanitrat*을 주요 대상으로 삼았다. 저장기간중 이 미생물의 안정성은 그 기준을 KS기준인 일반세균 10^5 CFU/g 이하로 하였다[13]. 여기서 CFU(colony forming unit)는 단위무게당 박테리아의 수이다.

위에서 언급되었듯이 플라스틱으로 포장된 두부의 품질은 보통 충전수의 산도(pH)나 미생물 수로 보관수명을 결정한다[13]. 따라서 공기중의 산소가 포장재를 통과하고 포장재 내의 충전수 안으로 이동할 때 충전수내의 호기성 미생물에 의해서 산소가 소모되면서 미생물이 성장하여 그 수가 증가하는 현상에 대해 수학적

† 주 저자 (e-mail: gychung@socrates.berkeley.edu)

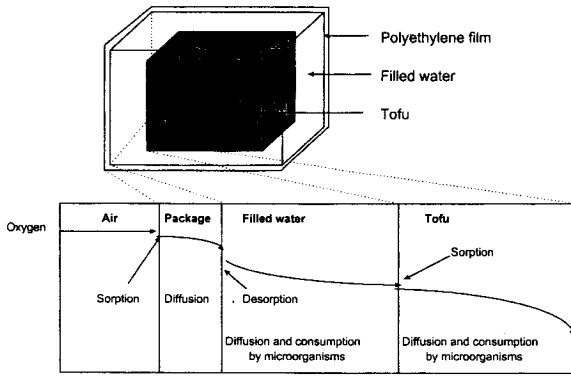


Figure 1. The system of tofu in a package and the transfer of oxygen in it.

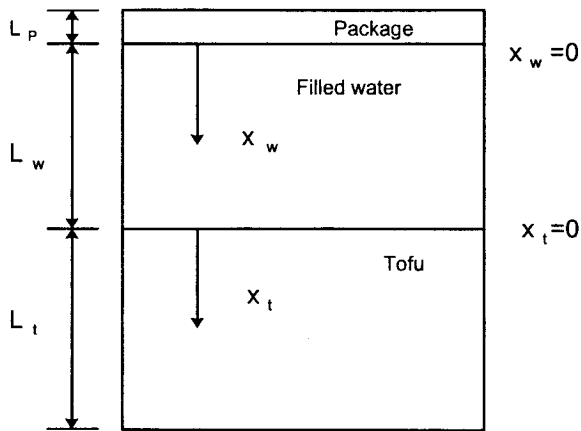


Figure 2. Schematic diagram of the 1-dimensional packaged tofu.

텔을 발전시켜서 산업체에서 식품의 보관수명을 예측하고 포장을 설계할 수 있도록 하는데 본 연구의 목적이 있다.

2. 수학적 모델

2.1. 포장제품 시스템

본 연구의 시스템인 포장된 두부와 그 내부에서의 산소의 농도 분포 개략도를 Figure 1에 나타냈다. 공기중의 산소는 포장재에 먼저 흡착되어 고분자 포장재를 분자 확산을 통해서 이동한 후 포장된 두부의 충전수로 탈착되고, 충전수를 통하여 확산하면서 동시에 호기성 미생물에 의해서 소모된다. 충전수에서 확산을 통해 전달된 산소는 다공성의 두부의 표면에서 두부의 공극에 충전되어 있는 수분을 통해서 다시 두부중심으로 확산하면서 동시에 두부안의 미생물에 의해서 소모된다.

수치모사를 위해 다음의 가정이 사용되었다. 포장된 두부 및 의 포장형태는 육면체모양의 형태를 가지나 본 연구에서는 Figure 2에서처럼 일차원만 고려하였다. 온도는 일정하며 포장재질의 산소 투과도 및 충전수내와 두부내의 산소의 확산계수는 온도에 의해서만 영향을 받는다. 두부안에서의 산소확산은 두부의 공극안에 있는 수분을 통해서만 확산된다. 미생물수의 증가는 산소농도의 1차 함수이다.

2.2. 수치모사

위에서 설명된 시스템에 대해 충전수와 두부에서 산소의 확산과

소모를 포함한 물질수지식이 만들어졌다.

2.2.1. 충전수에서의 산소의 확산 및 소모

충전액에서의 산소 확산과 소모에 관한 물질수지식은 다음과 같다.

$$D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial x_w^2} - kC_w = \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{i.c. at } t=0; \quad C_w = C_{wi} \quad (2)$$

$$\text{b.c. at } x_w=0; \quad \frac{dm}{dt} = \frac{PA_w \Delta p}{L_p} = -D_w A_w \frac{\partial C_w}{\partial x_w} \Big|_{x_w=0} \quad (3)$$

$$\text{at } x_w=L_w; \quad C_w = C_t \quad (4)$$

여기서 D_w 는 충전수내 산소확산계수(cm^2/sec), C_w 는 충전수내 산소의 농도(mg/ml), x_w 는 충전수내의 거리, k 는 미생물에 의해 산소가 소비되는 반응계수(일차반응; sec^{-1}), t 는 시간(sec)이다. 포장재와 접한 충전수에서의 경계조건 식 (3)은 포장재질을 통과한 산소가 충전수로 전달되는 것에 대한 산소의 물질수지에서 얻어졌다. 여기서 m 은 투과된 산소의 양(mg), P 는 포장재질의 산소 투과도(mg/atm cm sec), A_w 는 충전수의 단면적(cm^2), L_p 는 포장재질의 두께(cm)이다. 그리고, Δp 는 포장재질 외면의 산소의 분압 p_{out} 과 포장재질의 내면의 산소의 분압 p_{ins} 의 차(atm)이다. 포장재질이 충전액과 접한 면에서의 산소의 분압인 p_{ins} 는 포장재질의 헨리상수 H (atm ml/mg)를 적용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$p_{ins} = HC_w \Big|_{x_w=0} \quad (5)$$

외부로부터 확산되어 충전수안으로 들어간 총 산소의 양(M_w)은 다음과 같다.

$$M_w = \int_0^t \int_0^{L_w} (1+k)C_w(x_w, t) dx_w dt - C_{wi}AL_w - M_t \quad (6)$$

여기서 C_{wi} 는 초기 충전수내 농도이고, M_t 는 포장내 두부로 이동한 산소의 양으로 아래의 식 (13)으로 표현된다.

충전수안으로 들어간 산소중에서 증가된 박테리아에 의해서 소비된 산소의 양(M_w^M)은 다음과 같다.

$$M_w^M = \int_0^t \int_0^{L_w} kC_w(x_w, t) dx_w dt \quad (7)$$

그리고, 충전수안에서 증가된 총 박테리아의 수(N_w)는 다음과 같다.

$$N_w = K_3 M_w^M \quad (8)$$

여기서 K_3 는 K_2/K_1 , K_1 은 dM_w^M/dt , K_2 는 dN_w/dt 이다.

2.2.2. 두부에서의 산소의 확산 및 소모

두부에서의 물질전달 수지식은 다음과 같다.

$$D_t \frac{\partial^2 C_t}{\partial x_t^2} - \epsilon k C_t = \frac{\epsilon \partial C_t}{\partial t} \quad (9)$$

$$\text{i.c. at } t=0; \quad C_t = C_{ti} \quad (10)$$

$$\text{b.c. at } x_t=0; \quad C_t = H_t C_w \Big|_{x_w=L_w} \quad (11)$$

$$\text{at } x_t=L_t/2; \quad \partial C_t / \partial x_t = 0 \quad (12)$$

여기서 D_t 는 두부내 산소확산계수(cm^2/sec), ϵ 은 두부의 공극율, C_t 는 두부내 산소의 농도(mg/ml), x_t 는 두부내 거리(cm), L_t 는 두

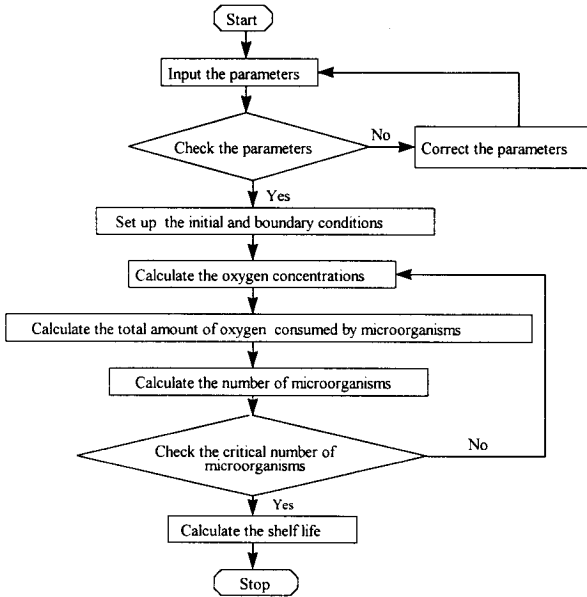


Figure 3. Flow diagram of the computer program.

두부의 두께, H_1 는 두부의 산소에 대한 헨리상수이다.

외부로부터 확산되어 두부내로 들어간 총 산소의 양 (M_t)은 다음과 같다.

$$M_t = \int_0^t \int_0^{L_1} (1+k)C_t(x_t, t) dx_t dt - C_{ti}AL_t \quad (13)$$

두부 안으로 들어간 산소중에서 증가된 박테리아에 의해서 소비된 산소의 양(M_t^M)과 두부안에서 증가된 박테리아의 수(N_t)는 충전수 안에서의 식 (7), 식 (8)과 유사하게 얻어졌다.

$$M_t^M = \int_0^t \int_0^{L_1} kC_t(x_t, t) dx_t dt \quad (14)$$

$$N_t = K_t M_t^M \quad (15)$$

여기서 K_t 는 $(dM_t^M/dt)/(dN_t/dt)$ 이다.

2.2.3. 계산과정

위의 식들은 무차원화된 후에 유한차분법이 적용되었다. 이 때 $x_w=0$ 에서의 경계조건 식 (3)은 Δp 를 포장재질 외면의 산소분압 p_{out} 과 식 (5)의 포장재질 내면의 산소의 분압 p_{in} 의 차를 이용하여 다음과 같이 나타내진다.

$$C |_{x_w=0} = \frac{p_{out}P\Delta x_w + D_w L_p C |_{x_w=\Delta x_w}}{D_w L_p + HP\Delta x_w} \quad (16)$$

계산 흐름도가 Figure 3에 있고, 계산에 사용된 변수값들이 Table 1에 나타나 있다.

3. 결과 및 토론

3.1. 산소의 농도분포

미생물에 의해서 소비된 산소의 양은 Figure 4에 나타나듯이 충전수에서와 두부공극내 수분에서의 값을 비교했을 때 충전수의 부피가 두부 공극내 수분보다 더 적음에도 불구하고 충전수내 미생물에 의해서 산소가 더 많이 소모되었다. 이것은 외부로부터 들어

Table 1. Values of Parameters Used in the Mathematical Modelling

Parameters	Values
diffusion coefficient of oxygen in the filled water	$2.1 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}^2$
solubility of oxygen in the filled water	24.6 atm ml/mg
permeability of oxygen through the polyethylene packaging material	$4.1 \times 10^{-9} \text{ mg/atm cm sec}$
kinetic reaction rate constant	$0.000005 \text{ sec}^{-1}$
ratio of the bacterial growth to the amount of oxygen consumed by microorganisms	3000 CFU/mg
initial concentration of oxygen (IC)	0.0023 mg/ml
initial load of microorganisms	9 CFU
depth of the filled water	1 cm
thickness of the tofu	2 cm
porosity of the tofu	0.85

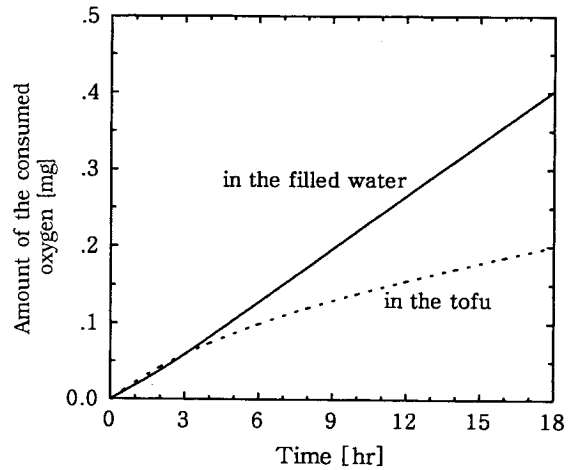


Figure 4. The amounts of oxygen consumed in the filled water and the tofu by microorganisms.

오는 용존산소의 양이 두부공극내 수분에서보다 충전수에 더 많아서 미생물의 성장이 원활하며, 결과적으로 충전수에서 산소가 더 많이 소비된 것이다. 그리고 Figure 5에서와 같이 충전수안에서 증가한 미생물의 수가 두부 안에서 보다 많다. 따라서 포장된 두부의 보관수명은 두부자체 공극내 수분에서의 미생물수 보다 충전수내의 미생물수에 의해 더 큰 영향을 받을 수 있다.

여러 충전수의 깊이에서 산소농도의 시간에 따른 변화가 Figure 6에 나타나 있다. 충전수의 깊이에 따라 차이가 많이 나고 있다. 약 6시간 후에 각 깊이에서 산소농도가 정상상태에 이르렀음을 보여주고 있다. 포장재 바로 내면의 충전수와 접하고 있는 곳에서의 산소농도는 확산해 들어가는 양에 의해 시간이 지남에 따라 증가하다가 미생물수의 증가에 따른 소모량의 증가로 농도가 약간 감소하여 정상상태 값에 도달하고 있다. 또한 충전수와 두부가 접하고 있는 곳($x_w=2 \text{ cm}$)에서는 미생물에 의해 산소농도가 감소하다가 시간이 흐름에 따라 확산해 들어가는 산소에 의해 농도가 증가하여 정상상태에 다다르고 있다.

두부에서의 산소농도의 시간에 따른 변화도 Figure 7에 나타나 있듯이 두부에서의 깊이에 따라 차이가 많이 나고 있다. 그러나 산소의 농도가 정상상태에 도달하는 시간은 충전수에서 보다 두부에서 오래 걸리고 있다.

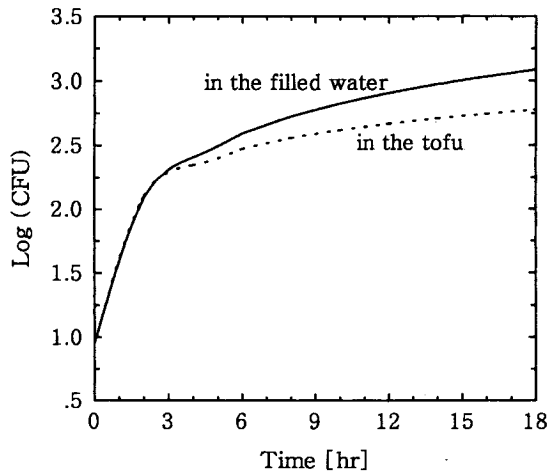


Figure 5. Growth curves of microorganisms in the filled water and the tofu.

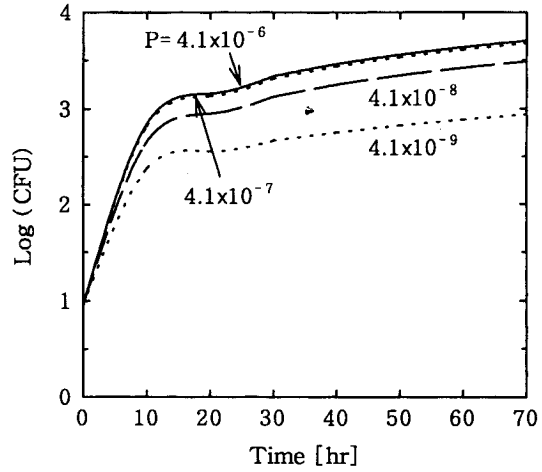


Figure 8. Effects of oxygen permeability (P [mg/atm · cm · sec]) of the packaging material on the shelf life of the packaged tofu.

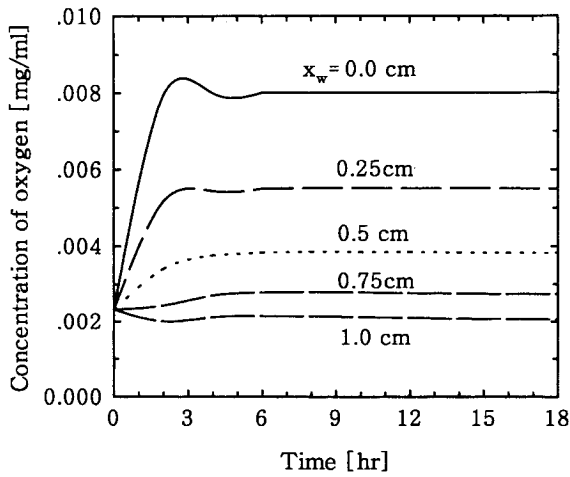


Figure 6. Changes of oxygen concentration with time at each position in the filled water.

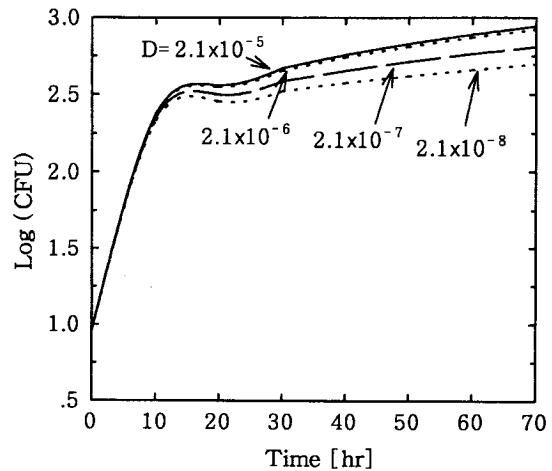


Figure 9. Effects of diffusion coefficient of oxygen (D [cm^2/sec]) in the filled water on the shelf life of the packaged tofu.

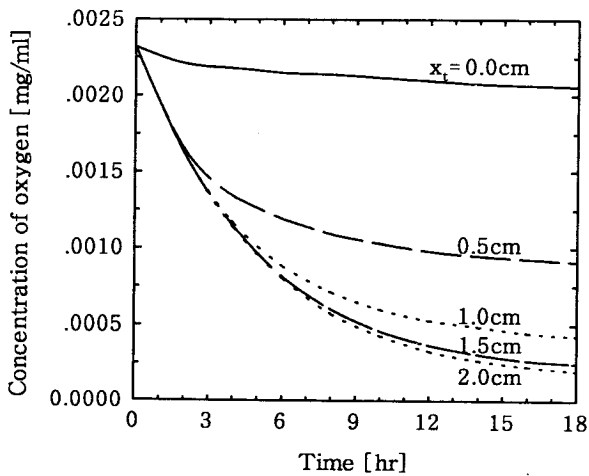


Figure 7. Changes of oxygen concentration with time at each position in the tofu.

3.2. 포장시스템의 물리적 성질의 영향

포장 시스템의 물리적 성질인 포장재의 산소투과도, 충전수내의 확산계수, 초기 농도, 충전수의 깊이 등이 보관수명에 미치는 영향을 Table 1에 나타난 수치들을 기준으로하고 수치모사하려는 물리적 성질의 값을 변화시키면서 관찰하였다.

Figure 8에 나타나 있듯이 포장재의 산소투과도가 크면 클수록 미생물의 수는 증가하고 있다. 따라서 소비된 산소의 양은 증가할 것이고 포장된 두부의 보관수명은 현저히 떨어진다. 포장재의 산소투과도 (P)가 4.1×10^{-7} mg/atm · cm · sec 보다 클 때는 포장된 두부의 보관수명의 산소투과도에 대한 의존도는 크지 않았다.

Figure 9의 충전수내 확산계수의 크기가 미생물의 산소소모량에 미치는 영향은 Figure 8의 포장재의 산소투과도가 미치는 영향과 유사하였다. 본 연구의 시스템의 조건에서 충전수내의 확산계수(D)가 2.1×10^{-6} cm^2/sec 보다 크면 확산계수의 크기의 영향은 크지 않았다. 충전수의 산소확산계수는 다음의 식으로 표현되므로 충전수의 점도는 산소확산계수에 반비례하는 효과를 가질 것으로 판단된다[16].

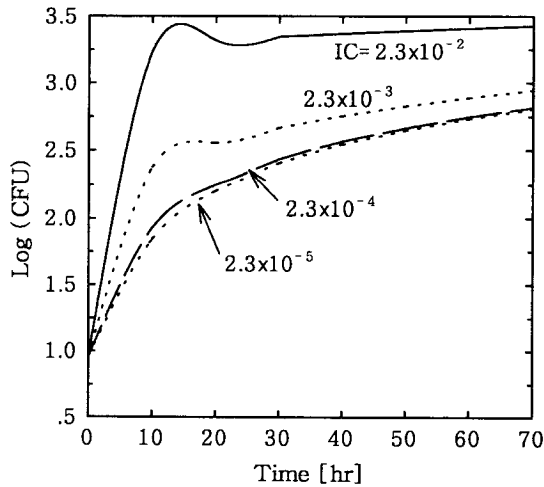


Figure 10. Effects of the initial concentration of oxygen (IC [mg/ml]) in the filled water on the shelf life of the packaged tofu.

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\mu R_0} \quad (17)$$

여기서 K_B 는 볼츠만상수($1.38 \times 10^{-16} \text{ g cm}^2/\text{sec}^2 \text{ K}$), T 는 온도(K), R_0 는 산소의 반지름(cm), μ 는 충전수의 점도(g/cm sec)이다.

충진수의 초기 산소농도가 포장된 두부의 보관수명에 미치는 영향이 Figure 10에 나타나 있다. 충전수내 초기산소농도가 크면 클수록 미생물의 증가속도가 크다. 충전수의 초기산소농도 (IC)가 클 때는 그 초기농도 크기에 따라 두부의 보관수명에 큰 차이가 났지만, 초기 산소농도가 $2.3 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}$ 이하가 되면 보관수명에 큰 차이가 없었다. 이는 미생물의 성장에 필요한 산소에 기여하는 정도가 초기산소량보다는 포장재를 통해서 투과되는 산소의 양이 더욱 중요해지기 때문이다. 초기산소 농도가 높을 때는 미생물의 증가속도가 급격히 상승하다가 증가된 미생물수에 의한 산소농도 감소로 다시 미생물수가 약간 감소된 상태에서 정상상태에 이르고 있다.

충진수 깊이가 포장된 두부의 보관수명에 미치는 영향은 Figure 11에 나타나 듯이 충전수의 깊이에 따라서 차이가 많이 나고 있음을 알 수 있다. 그러나 20시간 후에는 충전수의 양 즉 충전수의 깊이와 상관없이 산소소모량은 거의 일정함을 보이고 있다.

4. 결 론

폴리에틸렌 필름으로 포장된 두부의 보관수명을 예측하기 위한 수학적 모델이 개발되었고, 수치모사 결과로부터 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

- 1) 두부 안에서 보다 충전수 안에서 증가한 미생물의 수가 많고 따라서 포장된 두부의 보관수명은 두부의 공극내 수분의 미생물수 보다 충전수내의 미생물수에 의해서 더 큰 영향을 받는다.
- 2) 포장재의 산소투과도(P)가 클수록 미생물에 의해서 소비된 산소의 양은 크게 증가하였다. 그리고 포장재의 산소투과도가 아주 크면 투과도의 크기변화가 포장된 두부의 보관 수명에 미치는 영향이 크지 않았다.
- 3) 충전수내의 산소확산계수(D)가 증가할수록 두부 안에서 보다 충전수안에서 증가한 미생물의 수가 많았다. 충전수의 점도는 산소 확산계수와 반대의 효과를 갖는 것으로 판단된다.
- 4) 충전수의 초기산소농도에 따라 산소소모량 증가에 큰 차이가

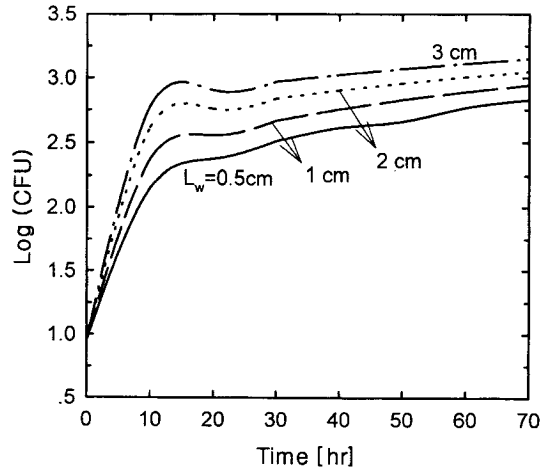


Figure 11. Effects of depth of the filled water(L_w [cm]) on the shelf life of the packaged tofu.

났지만, 초기산소농도가 아주 작게 되면 큰 차이가 없었다. 이 때는 초기산소보다 포장재를 통해서 투과되는 산소의 양이 미생물의 성장에 더욱 큰 역할을 하기 때문이다.

5) 수치모사에 사용된 변수값중 미생물에 의해서 소모되는 산소의 양을 결정하는 k 값과 총 소모된 산소의 양에 비례해서 증가하는 미생물의 수를 결정하는 K_3 값이 실험자료로부터 정확하게 얻어지면 실제 포장된 두부의 보관수명을 더욱 정확히 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 학술진흥재단 '97박사후연수과정 지원사업(학진 300-567)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. O. R. Fennema, "Food Chemistry", Marcel Dekker, INC. New York, N.Y. (1986).
2. R. Heiss and K. Eichner, *Chem. Microbia. Technol. Lebensm.*, 1, 32(1971).
3. M. Karel, *Food in Canada*, 4, 43(1967).
4. T. P. Labuza, S. Mizrahi, and M. Karel, *Trans. ASAE*, 15, 150(1972).
5. N. A. Peppas and R. Khanna, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 281(1979).
6. M. J. M. Wang, M.S. thesis, Michigan State University (1985).
7. C. H. Lee, M.S. thesis, Michigan State University (1987).
8. M. Kirloskar, M.S. thesis, Michigan State University (1991).
9. J. N. Kim, M.S. Thesis. Michigan State University (1992).
10. 이경원, *식품과학회*, 15, 40(1982).
11. J. C. Albert, *Food Technol.*, 9, 929(1965).
12. C. R. Doston, H. A. Frank, and C. G. Covaletto, *J. Food Sci.*, 42, 273(1977).
13. 보건사회부, *식품공전*, 1990(1990).
14. 이명환, 이혜원, *서울여자대학 논문집*, 13, 437(1984).
15. 신동화, 김문숙, 배경숙, 고영희, *한국식품과학회지*, 24, 29(1992).