

염농도의 확산에 따른 무의 물성학적 특성의 예측 model에 관한 연구

이승인 · 김병용 · 조재선
경희대학교 식품가공학과

A Mechanical Model for Texture Changes and Rheological Properties of Radish During Salting

Seung-In Lee, Byung-Yong Kim and Jae-Sun Cho
Department of Food Processing, Kyung Hee University

Abstract

The amounts of salt diffused into radish after immersing in various concentrations of salt solution at different temperatures were measured and the changes of radish texture by the salt diffusion were estimated with the viscoelastic constants of a 3 element solid model determined by a stress relaxation test. The amount of salt diffused through radish was increased with increasing the salt concentration and soaking temperature. While the instantaneous stress, equilibrium elastic solid content and viscoelastic constants of radish were decreased as salt concentration and soaking temperature increased, the stress relaxed fast. Viscoelastic constants as well as the diffusivity were influenced by salt concentration more than by soaking temperature. The rheological equations for the predictable stress changes of radish after immersed in the salt solution at various conditions (temperature, salt concentration and impure salt) were suggested as a function of time.

Key words: radish, salt diffusion, stress relaxation, viscoelastic constant

서 론

한국인의 고유 전통 야채 발효식품으로 대표적인 것은 배추김치 외에 무김치, 즉 깍두기를 들 수 있다. 이러한 야채 식품에서 필수 불가결한 소금의 첨가는 발효의 정도를 조절하는 중요한 요소로서, 절이는 식염의 농도에 따라 맛⁽¹⁻⁴⁾, 미생물의 변화 및 조직감⁽⁵⁻⁸⁾ 등이 크게 영향을 받는다. 또한 소금은 숙성온도와 숙성기간에도 영향을 미치며, 숙성중 생성되는 유기산의 양상에도 상당한 차이를 나타낸다⁽²⁾. 이와같은 절이는 소금의 농도 이외에, 소금이 조직에 확산되는 속도에 관한 연구도 활발히 행해지고 있는데, Pflug 등⁽⁹⁾은 작은 크기의 pickle이 큰 pickle보다 염확산 계수가 큰 것으로 보고하였고, Cho 등⁽¹⁰⁾은 염용액의 농도가 증가함에 따라 염의 흡수속도가 일반적으로는 빨라지지만 큰 영향은 미치지 않는다고 보고하였다. 유 등⁽¹¹⁾은 염절임시의 조직 변화를 pectin의 변화량으로 설명하였으며 또 조직구조를 파악할 수 있는 직선화 모델을 제시하였다.

이와같이 야채 식품에 대한 염확산 및 조직에 관한 다양한 연구가 이루어지고 있으나, 염 처리시의 조건에

따른 물성학적인 측면, 즉 조직감 변화에 대한 연구는 대체로 미비한 실정이라 하겠다. 일반적으로 야채의 조직 및 성질에 영향을 미치는 두가지 요소는 조직내의 수분 함량 및 조직 세포내의 용질의 양이라 하겠다⁽¹²⁾. 즉, pectin이 야채조직에 중요한 역할을 하듯이 그것이 관여하는 세포벽의 탄성이 김치류의 조직에 크게 영향을 미치며 탄성률이 변하는 과정을 추적하여 조직 변화를 예측할 수 있다. 또한 세포막을 통과하는 소금 용액이나 물의 교환에 의한 조직 약화 및 점성의 변화도 조직 변화의 중요한 요소로서 작용하며 이 모든 탄성과 점성이 침지온도 및 절임온도에 따라 변하는 것도 예견되어 질 수 있겠다. 이에 본 연구에서는 무를 염 절임할 때 조직내에 침투하는 소금의 확산 정도에 대해 살펴보고, 그러한 조직들의 응력완화의 변화를 측정하여 rheological model을 제시하여 조직 변화를 예측하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용한 일본무는 수원시의 채소 시장에서 구입하여 사용하였고 구입 후 건조와 부패를 방지하기 위하여 신문지로 싸서 4~5°C에 냉장하면서 가능한 한 빨리 사용하였다. 시료간 및 부위간의 유의차를 줄이기 위해(저장무가 아닌)같은 계절에 나온 동일 품종을 사

Corresponding author: Byung-Yong Kim, Department of Food Processing, College of Industry, Kyung Hee University, Yongin-kun, Kiheung-myun, Kyungki-do 449-701, Korea

용하였으며 무의 중간 부분을 일정한 크기(4 cm×4 cm×10 cm)로 잘라 사용하였다.

염절임 및 식염함량의 측정

시료의 한쪽 면(4 cm×4 cm)만을 남겨 두고 나머지 다섯면을 염용액이 침투하지 못하도록 vaseline과 vinyl로 싸 다음 일정 염용액(1~4 M)에 완전히 침지시키고 일정온도(15~30°C)에서 1시간 동안 방치시켜 염용액이 무내로 확산되도록 한다. 이와같이 염절임한 시료를 2 cm 간격으로 잘라 5조각이 되게 하여 염용액이 직접 닿는 처음 면을 1번으로 하고 가장 안쪽 면을 5번으로 하였다. 각각 2 cm 간격으로 만든 시료들을 마쇄, 여과한 후 여액을 받아 conductivity meter(Model ; CM-40S)를 사용하여 전도도를 측정하고 NaCl 표준용액의 표준직선을 이용하여 시료의 각 부위의 농도를 계산하였다. 또한 염용액의 농도와 침지온도를 달리하여 시료를 염장한 후에 일정거리(각 2 cm)에 따른 염농도의 변화를 측정하였다. 일정시간 동안(1시간) 염의 확산이 일어난 후에 1번 부위의 일정거리(2 cm)에 따른 농도 변화를 측정하고 diffusivity를 Fick의 제 2 확산법칙을 이용하여 계산하였다⁽¹³⁾.

$$(dC/dX)_t = C_0 \times (4 \cdot \pi \cdot D \cdot t)^{-1/2} e^{-X^2/(4 \cdot D \cdot t)}$$

C : 농도, X : 일정거리(2 cm), D : diffusivity, t : time(1 hr)

응력완화 현상의 측정 및 rheological model의 설정

염절임 무조직의 응력완화는 rheometer(Model : Sun Scientific Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. 일정한 크기의 모든 1번 부위시료(1 cm×2 cm×2 cm)들은 축방향의 압축응력에 의해 일정한 strain(5%)하에서 측정되었고, cross head speed는 300 mm/min이었다. 순간 응력(instantaneous stress)과 시간에 따른 응력감소는 chart speed 300 mm/min에서 30분간 기록되었으며 모든 측정은 실온에서 하였다.

응력완화 시험에서 얻어진 결과를 이용하여 그 결과에 일치하는 rheological 모델을 설정하였다. 즉 spring(탄성성분)과 dashpot(점성성분)를 이용하여 그 조합형인 3 elements model에 적용하였으며(Fig. 1), 염농도에 따라 탄성 성분과 점성 성분의 변화를 계산하였고⁽¹⁴⁾(식 (1)), 일정한 strain($\epsilon=0$)의 조건에서 조직의 강도를 나타내는 최종식을 제시하였다.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E_1 + E_2} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{E_2}{E_1 + E_2} \cdot \frac{\sigma - \epsilon E_2}{\eta} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_e + (\sigma_0 - \sigma_e) e^{-t/(\eta)(E_1 + E_2)} \quad (2)$$

σ : stress at time t, σ_e : equilibrium stress at time $t = \infty$

σ_0 : initial stress, e : napierian logarithm base : 2.72

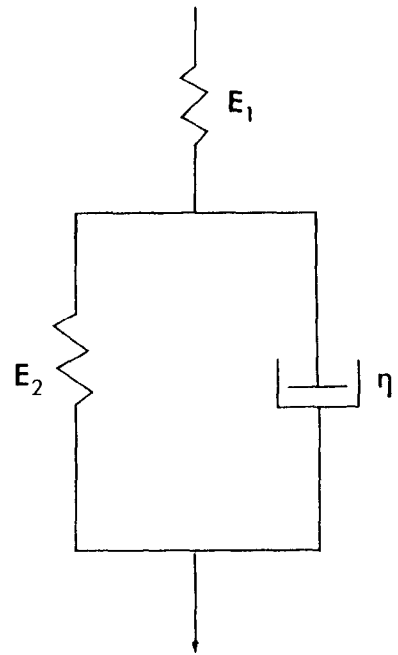


Fig. 1. Typical stress relaxation curve and corresponding mechanical model of radish

η : viscous element constant, E_1 : series elastic element constant

E_2 : parallel elastic element constant

Viscous element(η)와 elastic element(E_1, E_2)와 같은 3 element solid parameter를 다음과 같은 방법으로 구한다. 즉 spring E_1 에 의해 초기 deformation이 일어난다.

$$\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} = E_1 \quad (3)$$

Series로 나타낸 두 spring에 의해 응력완화가 평형(equilibrium)에 도달한다고 가정하며 식 (4)에 의해 E_2 를 구한다.

$$\frac{\sigma_e}{\epsilon_0} = \frac{E_1 \times E_2}{E_1 + E_2} \quad (4)$$

응력완화시간(relaxation time, τ_{rel})은 $(\sigma_0 - \sigma_e)$ 의 1/2.72 까지 stress가 소멸하는데 걸리는 시간으로써 응력완화 curve로부터 구해지며 viscous constant(η 는 식 (5)에 의해 구해진다.

$$\tau_{rel} = \frac{\eta}{E_1 + E_2} \quad (5)$$

이렇게 구한 constants를 식 (2)에 넣어 시간에 따른 조직의 강도(stress) 변화를 예측한다.

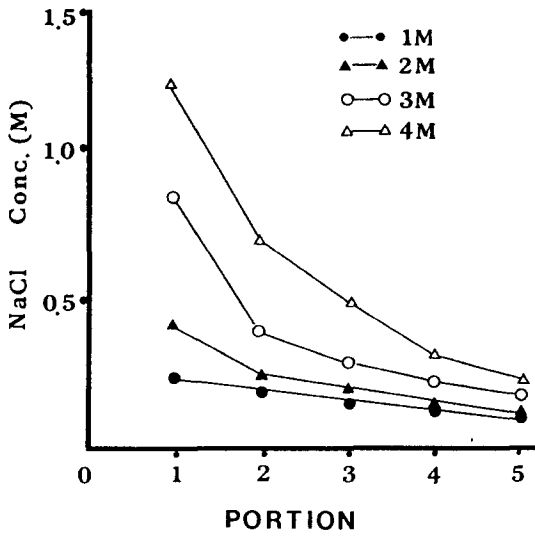


Fig. 2. Changes in salt concentration in radish after soaking in various salt solutions for 1 hr at 15°C

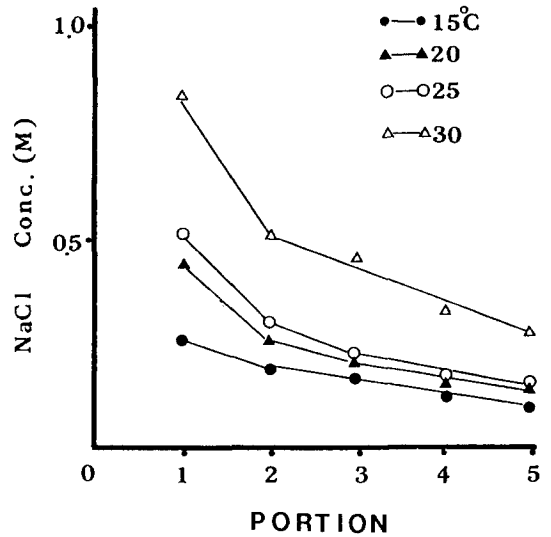


Fig. 3. Changes in salt concentration in radish after soaking in 1 M NaCl solution for 1 hr at various temperature

결과 및 고찰

무 조직내의 식염함량 변화

침지온도를 15°C로 고정하고 염용액의 농도를 변화시켜 무를 1시간 동안 침지시켰을 때 부위별 염농도의 변화의 결과는 Fig. 2와 같다. 15°C의 침지온도와 1M의 염용액의 경우 1번 부위의 침투 염농도는 0.265, 2번 부위는 0.207, 3번 부위는 0.194, 4번 부위는 0.180, 5번 부위는 0.139M로서 침지거리에 따라서 침투 염농도가 감소하였고, 침지 염용액의 농도가 1M에서 4M로 증가할수록 시료의 각 부위별 침투 염농도가 증가하였고 또한 같은 부위별에서의 농도 차이도 증가하는 결과를 얻었다.

침지온도의 효과를 살펴보기 위해 염용액의 농도를 1M로 고정시키고 침지온도를 달리하여 시료를 침지시킨 후 각 부위별로 염의 확산 정도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1M 염용액에서 침지한 무의 1번 부위의 온도별 침투 염농도는 15°C의 경우 0.265, 20°C에서는 0.422, 25°C에서는 0.538, 30°C에서는 0.819M이었으며 침지온도가 증가할수록 시료의 부위별 침투 염농도가 증가한 것을 보여주었다. 위와 같은 결과로 볼 때(Fig. 2, 3) 침지 용액의 농도가 클수록 또한 침지시키는 온도가 높으면 높을수록 염의 확산이 더 잘 일어나며 각 부위별로 농도의 차이도 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 chinese cabbage나 green olive 등과 같은 야채류에서도 유사한 것으로 나타났다^{15,16)}.

그러나 확산이 일어나는 물질의 고유 성질을 나타내는 확산계수의 변화는 특이한 사실을 나타내었다. 즉 Fick의 제 2법칙을 이용하여 불균질 구조를 가진 무에서의 식

염농도에 따라 계산한 확산계수(D)와 온도와의 관계를 Fig. 4에 나타냈다. 일반적으로 온도에 의한 확산계수의 변화는 크게 나타나지 않고 일정한 경향을 보였으며 염장시키는 용액농도에 따라 D값이 변하는 정도가 큰 것으로 나타났다.

염장 후의 무의 조직 변화

일정농도의 염용액에 일정한 크기(1 cm×2 cm×2 cm, 1번 부위)의 시료를 서로 다른 침지온도에서 1시간 동안 침지시킨 후 조직의 변화에 따른 응력완화현상을 살펴 보았다(Fig. 5). 15°C에 침지시켰을 경우 460 KPa의 초기 순간응력을 보였으며 온도가 20, 25, 30°C로 올라감에 따라 각각 402, 294, 226 KPa로 떨어져서 염장시의 온도가 증가함에 따라 초기 응력에 대한 조직 강도의 약화를 보여주었다. 또한 일정한 strain에 따라 응력 완화를 30분간 측정하였는데 침지온도가 증가할수록 응력이 완화되는 정도는 빨라졌으며 30분 후의 잔여 응력(elastic solid) 양도 감소하였다.

Fig. 6는 일정한 침지온도(15°C)에서 염용액의 농도를 변화시켜 시료를 침지시킨 후 같은 조건하에서 조직의 응력 완화 현상을 측정된 결과이다. 1M의 염농도인 경우 460 KPa의 초기 응력은 염용액의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 3M까지 농도가 증가할수록 초기응력의 감소가 두드러졌으며(167 KPa), 3M와 4M의 경우는 거의 유사하게 나타났다. 일반적으로 염용액의 농도가 증가함에 따라 초기응력의 감소 정도는 온도상승에 따른 조직의 초기응력 감소보다 훨씬 두드러지게 나타났다. 마찬가지로 염용액의 농도가 증가함에

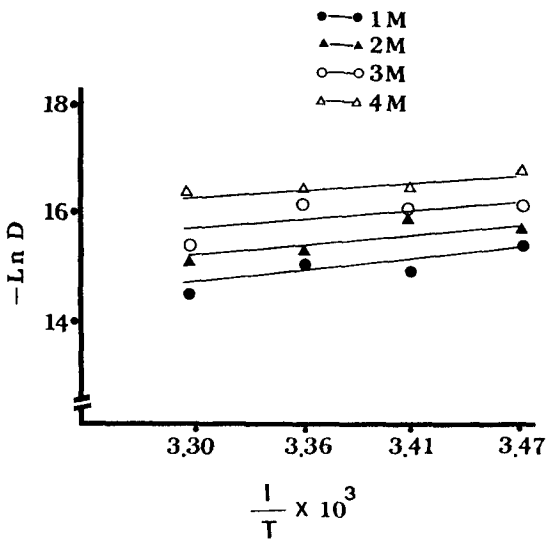


Fig. 4. Relationship between diffusion coefficient and temperature at the various salt concentrations

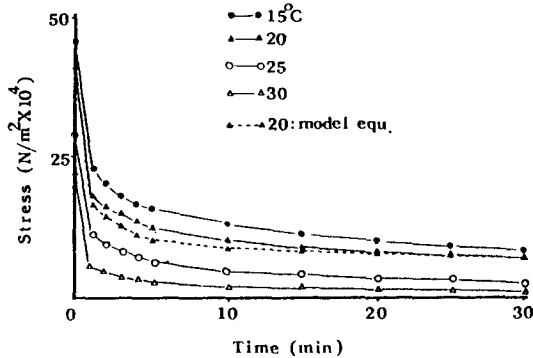


Fig. 5. Stress relaxation curve of radish after soaking in 1M NaCl solution for 1 hr at various temperatures

따라 응력 완화의 정도가 빨라졌으며 또한 30분 후에 남아있는 잔여응력의 양도 감소하였으나, 염용액의 농도가 3M이나 4M를 사용하였을 때에는 비슷한 응력 완화 시간과 잔존 solid 양을 보여준다.

염장 농도에 따라서(Fig. 5), 또는 염장 용액의 농도에 따라서(Fig. 6) 변하는 응력완화 곡선을 가지고 3 element model에 적용하였다. 즉 이 model에 의해 계산된 응력완화 곡선이 실험치와의 fitting됨을 보이고 이 model에 의한 viscoelastic constants의 변화량을 알아보았다. 이 mechanical model은 초기 응력(한 spring, E_1)과 한쌍의 kelvin model(한 spring, E_2 와 한 dashpot, η)의 3 부분으로 구성되어 있고 각각의 constants(E_1 , E_2 와 η)에 대한 결과는 Table 1에 나타내었다. 염용액에 침지않한 무의 초기 응력은 588 KPa를 나타내었고 또한 높은 elastic constants와 viscous constant를 보여주었다. 이러한 염장시키지 않은 무의 높은 viscoelastic constants는 염장시켰을 때 모든 값들이 낮아지고, 염장시키는 온도와 염농도에 따라 직선적으로 감소하였다. 즉 침지 용액의 농도와 침지농도가 증가할수록 염용액의 침투가 더 잘 일어나서 조직의 viscoelastic constants의

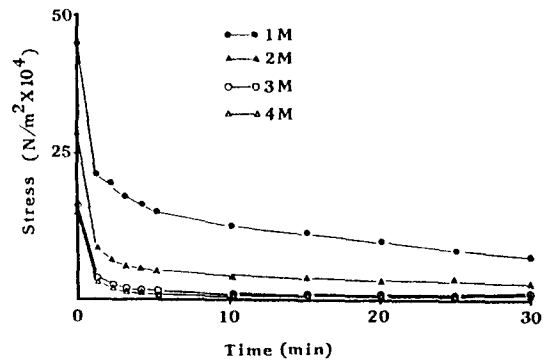


Fig. 6. Stress relaxation curve of radish after soaking in various NaCl solution for 1 hr at 15°C

Table 1. Changes in initial instantaneous stress (σ_0), series elastic element constant (E_1), parallel elastic element constant (E_2), viscous element constant (η) and rheological equation relating stress changes as a function of time

	[salt] in sample (M)	σ_0 (KPa)	E_1 (KPa)	E_2 (KPa)	η (Pa-sec)	σ after time t (KPa)
Not immersed		588	11768	8694	1.11×10^9	$25 + 338 e^{-t/54.1}$
1 M 15°C	[0.265]	461	9219	2025	7.08×10^8	$83 + 373 e^{-t/63.0}$
20°C	[0.420]	402	8042	1874	4.76×10^8	$76 + 326 e^{-t/48.0}$
25°C	[0.538]	294	5884	522	2.88×10^8	$24 + 270 e^{-t/45.0}$
30°C	[0.819]	226	4511	81	1.95×10^7	$4 + 222 e^{-t/4.24}$
15°C 1 M	[0.265]	461	9219	2025	7.08×10^8	$83 + 378 e^{-t/63.0}$
2 M	[0.422]	294	5884	846	1.62×10^8	$37 + 257 e^{-t/24.0}$
3 M	[0.838]	167	3334	22	3.60×10^7	$1 + 166 e^{-t/10.8}$
4 M	[1.208]	142	2884	22	3.82×10^7	$1 + 141 e^{-t/16.8}$

Table 2. Changes in viscoelastic element constants of radish after soaking in different salt solutions, and rheological equation relating stress changes as a function of time

	σ_0	E_1	E_2	η	σ after time t
Pure NaCl	294	5884	222	3.297×10^6	$11 + 284 e^{-t/54.0}$
Mixed NaCl	309	6178	6219	4.463×10^6	$2 + 307 e^{-t/36.0}$

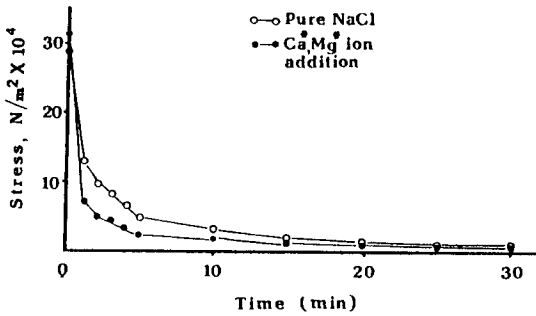


Fig. 7. Stress relaxation curve of radish after soaking in pure 2 M NaCl solution, and 2 M NaCl solution containing 3% Ca²⁺ and Mg²⁺ ions for 30 min at 30 °C

값이 낮아졌다. 이는 무를 염 절임할 때 Na⁺이온이 pectin과 cellulose 사이의 수소결합을 해체하여 cellulose를 지지하는 힘을 약화시키고 결과적으로 pectin chain간의 지지력을 더욱 약화시켜 turgor pressure의 손실, 탈수 효과의 증대 및 조직의 견고성을 감소시킨 것으로 여겨진다⁽¹⁷⁾. Series elastic element E₁은 일정한 농도하에서 온도가 증가할수록 감소하였다. 또 일정온도에서 농도 1M의 경우보다 4M의 경우 E₁값은 크게 감소하였다. 전체적으로 볼 때 농도 및 온도가 증가할수록 탄성값(E)이 저하된다는 것을 알 수 있고, 이 탄성값도 온도보다는 염용액에 더 영향을 받는 것을 알 수 있었다. Parallel elastic element constant(E₂)의 경우도 E₁과 유사한 경향을 나타내었다. Viscous element constant(η)는 농도와 온도가 증가할수록 다소 감소하는 경향을 나타내었으나 염농도나 염장온도에 의한 elastic 성분의 변화에 비해서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

평형에 도달하기까지의 임의의 시간 t에서의 염농도와 염장온도에 의한 무 조직의 stress(σ) 변화를 앞에서 구한 model constant값들을 근거로 하여 예측한 결과도 Table 1에 나타내었다. 이와같은 무조직 변화의 예측식을 이용하여 계산했을 때도 침지온도보다는 염용액의 농도에 따라 조직연화가 역시 더 심하게 일어나는 것을 알 수 있다. 즉 15°C에서 1M의 염용액에 무를 10분 동안 침지시켰을 때 예상강도는 229 KPa이지만 20°C에서 침지시켰을 때 예상강도는 85 KPa의 값을 나타냈다. 그러나 15°C에서 2M 용액에 침지시켰을 때 예상강도는 58 KPa로 나타내었다.

순수한 염에 Ca²⁺이온과 Mg²⁺이온을 3%씩 첨가하여

2M 염용액을 만들고 30°C에서 무를 30분간 침지한 다음, 같은 조건에서 순수 NaCl 용액에 침지시킨 무와 비교한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이온 첨가시켜 만든 용액에 침지시킨 시료가 순수 염에서 보다 instantaneous stress는 약간 더 강하게 나타났지만 응력의 완화는 더 빨리 일어났으며 약 15분이 경과한 후부터는 잔존응력은 거의 같이 감소하였다.

Stress relaxation test를 행한 결과를 근거로 instantaneous stress, E₁, E₂, η 및 시간 t에서의 예상 stress를 나타내는 식을 구하여 Table 2에 나타내었다. 순수 NaCl 용액보다는 Ca²⁺이온과 Mg²⁺이온을 첨가시켜 만든 NaCl 용액에 침지시킨 시료가 instantaneous stress, E₁, E₂, η 가 더 크게 나타났다. 무의 견고성과 관련된 펙틴질 중에 가교 결합 상태로 존재하는 Ca²⁺이온이나 Mg²⁺이온과 Na⁺이온과의 치환반응이 다소간 저해된 결과로서 이와같은 viscoelastic components가 증가하는 것으로 여겨진다.

요 약

무의 염절임 과정에서 일어나는 염의 확산과 관련하여 무의 조직 변화를 측정하고 시간의 함수와 관련된 기계적인 모델을 제시하였다. 침지 염용액의 농도와 침지 온도가 증가할수록 염의 확산은 더 잘 일어났으나 침지온도보다는 염용액의 농도에 의해서 더 많은 염의 확산에 영향을 미쳤다. 염장하지 않은 무는 높은 조직의 강도와 점탄성을 보였으나 온도와 소금농도를 증가시킴에 따라 초기 응력에 대한 조직의 강도 약화를 보여주었으며 응력완화의 정도도 빨라졌고 평형 상태에서 남아있는 탄성 고체의 양도 감소하였다. 또한 침지 용액의 농도와 온도가 증가할수록 무 조직의 점탄성 성분들도 낮아졌는데, 무의 조직변화도 염장 온도보다 염용액의 농도에 의해서 더 많은 영향을 받았다. Ca²⁺과 Mg²⁺이온을 첨가한 경우 점탄성 상수들은 더 큰 것으로 나타났으나 일정 변형에서의 응력의 완화는 더 빠르게 진행되었다. 일정 염농도, 일정 염장 농도와 비순수 소금을 사용했을 때, 평형에 도달하기 전의 임의의 시간이 경과한 후에 무 조직의 최종 강도 변화를 점탄성 상수를 이용하여 예측하는 일반식을 제시하였다.

문 헌

1. 우경자, 고경희: 절임 정도에 따른 배추김치의 질감과

- 맛에 관한 연구. 한국음식문화연구원논문, 제 1집, p. 163 (1988).
2. 김소연, 엄진영, 김광옥 : Calcium acetate 및 potassium sorbate를 첨가한 깍두기의 품질특성. 한국식품과학회지, 23, 1(1991)
 3. 최희숙, 구경형, 김종균, 김우정 : 오이지의 발효에 미치는 염혼합물 첨가 및 열수담금의 병용효과. 한국식품과학회지, 22, 865(1990)
 4. 최신양, 김영봉, 유진영, 이인선, 정건섭, 구영조 : 김치 제조시의 온도 및 염농도에 따른 저장효과. 한국식품과학회지, 22, 707(1990)
 5. 이희섭, 이철호, 이귀주 : 배추의 염장 과정에서 성분 변화와 조직감의 변화. 한국조리과학회지, 3, 64(1987)
 6. 김우정, 구경형, 조한옥 : 김치의 절임 및 숙성과정중 물리적 성질의 변화. 한국식품과학회지, 20, 483(1988)
 7. 김주봉, 유명식, 조형용, 최동원, 변유량 : 열절임 및 blanching시 배추의 물리적 특성의 변화. 한국식품과학회지, 22, 445(1990)
 8. 최동원, 김주봉, 유명식, 변유량 : 배추조직의 가열 연화의 속도론적 연구. 한국과학회지, 19, 515(1987)
 9. Pflug, I.J., Fellers, P.F. and Gurecitz, D.: Diffusion rates in the desalting of pickles. *J. Food Technol.*, 21, 1634(1967)
 10. 조형용, 김주봉, 변유량 : Diffusion of sodium chloride in Chinese cabbage during salting. 한국식품과학회지, 20, 711(1988)
 11. 유명식 : 가공중 배추 조직의 텍스처 변화와 리올로지 모델. 연세대학교 박사학위논문(1990)
 12. Pitt, R.E.: Models for the rheology and statistical strength of uniformly stressed vegetative tissue. *Transactions of the ASAE*, 25, 1776(1982)
 13. Chang, R.: *Physical chemistry with applications to biological systems*. Macmilan Pub. Co., Inc. p.83(1981)
 14. Mohsenin, N.N.: *Physical properties of plant and animal materials*. Gordon and Breach Sci. Pub., p.154 (1986)
 15. Drusas, A., Vagenas, G.K. and Saravacos, G.D.: Diffusion of sodium chloride in green olives. *J. Food Engineering*, 7, 211(1988)
 16. 변유량 : 배추조직의 가열연화와 열처리의 최적화 연구. 한국음식문화연구원논문, 제 1집, p. 293(1988)
 17. 김종만, 김인숙, 양희천 : 김치용 간절임 배추의 저장에 관한 연구. 한국영양과학회지, 16, 75(1987)

(1992년 2월 18일 접수)