

저장중의 두부에 WLF식을 이용한 물성 변화 예측에 관하여

장원영 · 김병용 · 김명환*

경희대학교 식품가공학과, *단국대학교 식품공학과

Prediction of the Rheological of Soybean Curd during Storage by using WLF equation

Won-Young Jang, Byung-Yong Kim and Myoung-Hwan Kim*

Department of Food Processing, Kyung Hee University

*Department of Food Engineering, Dan kuk University

Abstract

The changes in the rheological properties of soybean curd upon the various storage temperatures ($5\sim25^{\circ}\text{C}$) 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 (30 kcal/mol) was calculated and storage time at the specific temperature could be predicted, suggesting the equivalent shelf-life of soybean curd texture.

Key words: soybean curd, stress-relaxation, master curve, WLF equation

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 저장 중에 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 저장 중에 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 온도의 함수로 품질 변화를 예측하고, 다시 여러 온도에서 저장하는 동안에 변하는 품질의 변화를 측정하여 제조하는 식품의 정확한 품질 변화 및 보존기간을 예측하는 모델식을 제시하고자 한다.

재료 및 방법

재료

두부 제조에 사용된 대두는 미국 캘리포니아산 수입 대두를 사용하였으며, 응고제는 두유액에 대해 0.2% (w/w) CaCl_2 (Shinyo Pure Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

두부의 제조

개끗이 수세한 대두(300g)를 12시간 수침한 후, blen-

Corresponding author: Byung-Yong Kim, Department of Food Processing, Kyung Hee University, Yong-in, Kyunggi-do 449-701, Korea

der로 5분간 마쇄하였다. 충분히 마쇄된 콩을 여과포에 넣고 두유를 압출하였으며, 가수량은 원료대두의 10배로 하였다. 제조된 두유를 95°C에서 10분간 끓이고 끓인 두유액에 응고제를 80°C에서 첨가하였다. 응고제를 첨가한 후 20분간 방치하고 나서 성형틀(12×12×20 cm)에 응고물을 옮기고 일정무게(15 kg)로 압착 성형한 후 물성을 측정하였다.

응력완화(stress relaxation)의 측정

제조된 두부의 응력완화현상을 측정하기 위해 Rheometer(Sun Co. CR-200D, Japan)를 이용하였다. 일정크기($2 \times 2 \times 2$ cm)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 저장온도(5~25°C)로 조절되는 chamber에서 측정하였다.

이동인자를 이용한 Master Curve의 작성

두부의 점탄성 거동의 저장온도를 알아보기 위해 여러 저장온도에서의 elastic modulus data로부터 시간-온도중첩(time-temperature superposition)이론을 통해 계산하고 분석하였다⁽¹¹⁾. 즉, 측정하고자 하는 단백질 식품의 저장온도(5~25°C)는 순환 항온조를 이용하여 조절하고 일정시간 평형에 도달한 후에 각 저장온도에서 elastic modulus 값을 구한다. 여러 저장온도에서 측정한 응력완화값을 임의의 기준온도로 좌우수평 이동을 시킬 수 있으며, 이때 이동인자(a_T)는 다음과 의해 계산되어지고 이 값을 이용하여 저장온도변화에 대한 식품조직의 변화를 나타내는 중첩곡선을 구하였다.

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

여기서 t_{ref} 는 이동시킨후의 시간변화를 나타내며, t 는 임의 설정온도에서 시간을 뜻한다.

WLF식을 이용한 저장중의 보존기간 예측 및 Activation energy 계산

이러한 중첩곡선과 여러 저장온도를 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.

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

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 시간온도 중첩 이론에 근거를 둔 viscoelastic parameters로부터 측정되었으며⁽¹³⁾, $\log a_T$ 와 $1/T$ 의 관계는 다음과 같이 표현된다⁽¹¹⁾.

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

여기에서 ΔH 는 활성화 에너지이고, R 은 기체상수(1.987 cal/mol·K)이다. $\log a_T$ 와 $1/T$ 사이 상관관계에서 활성화 에너지(ΔH)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 절대온도이며, T_r 는 기준되는 절대온도이다. 여기에서 $T-T_r$ 대비 $-(T-T_r)/\log a_T$ 는 거의 직선이 된다. WLF식에서 C_1 , C_2 는 식(4)를 이용하여 $T-T_r$ 와 $-(T-T_r)/\log a_T$ 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.

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

결과 및 고찰

응력완화의 측정

두부를 제조한 후, 각각의 저장온도(5~25°C)를 달리하였을 때의 응력의 변화를 측정한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 저장온도를 5°C로 하였을 때의 응력의 변화는 91.26 kPa에서 21.81 kPa로, 10°C에서 저장시 73.50 kPa에서 18.35 kPa로, 15°C에서 저장시 62.48 kPa에서 15.68 kPa로, 20°C에서 저장시 55.13 kPa에서 13.48 kPa로, 25°C에서 저장시 49.61 kPa에서 12.62 kPa로 응력이 변하였으며 저장온도가 낮을수록 초기 응력이 강하게 나타났고, 30분후의 잔존응력도 더 크게 나타났다.

Zoon 등⁽¹⁴⁾은 여러 온도(20~30°C)에서 skim milk 젤의 응력완화 현상을 측정하였는데, 측정온도가 낮을수록 더욱 강한 젤을 형성한다고 하였으며, Colwell 등⁽¹⁵⁾은 밀 전분을 이용하여 저장온도(-1~43°C)에 따른 젤의

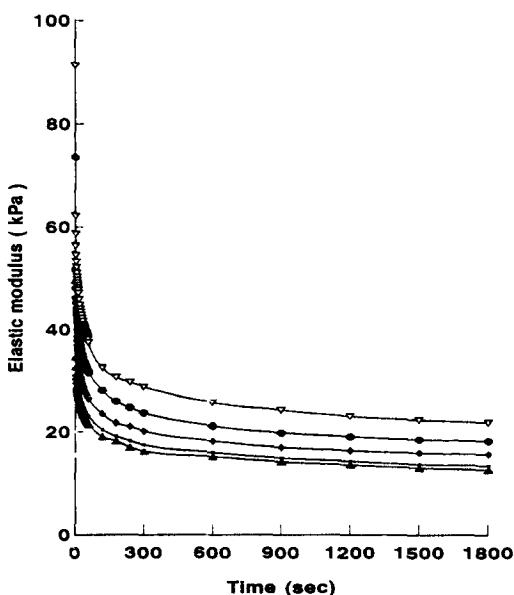


Fig. 1. Stress relaxation curves of soybean curd during different storage temperatures
 ▽—▽, 5°C; ●—●, 10°C; ◆—◆, 15°C; ■—■, 20°C;
 ▲—▲, 25°C

강도에 관한 연구를 하였는데, 저장온도가 낮을수록 더욱 견고한 젤을 형성함을 보여주었고, 이는 전분의 결정화에 의한 것이라고 설명하였다. 이와같이 본 실험에서도 저장온도가 낮을수록 더욱 응력이 강함을 확인하였다.

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 임의의 저장 온도 15°C를 중심으로 15°C보다 낮은 온도는 좌측으로 수평 이동시켰고, 15°C보다 높은 온도는 우측으로 수평 이동시켜서 완만한 하나의 중첩곡선(master curve)을 Fig. 2에 나타냈다. 곡선을 이동시키는 정도를 나타내는 이동인자(a_T) 즉, 15°C를 중심으로 원래 data의 수평 이동된 거리⁽¹¹⁾는 Table 1에 나타냈다. 기준이 되는 온도인 15°C의 이동인자(a_T)는 1이 되며, 기준 온도(15°C)보다 낮은 온도의 이동인자는 1보다 크고, 기준 온도보다 높은 온도의 이동인자는 1보다 작게 된다.

Gunugi 등⁽¹⁸⁾은 중합체인 nylon 6 fibers를 가지고 응력완화 현상을 측정한 후, 시간-온도 중첩 이론에 적

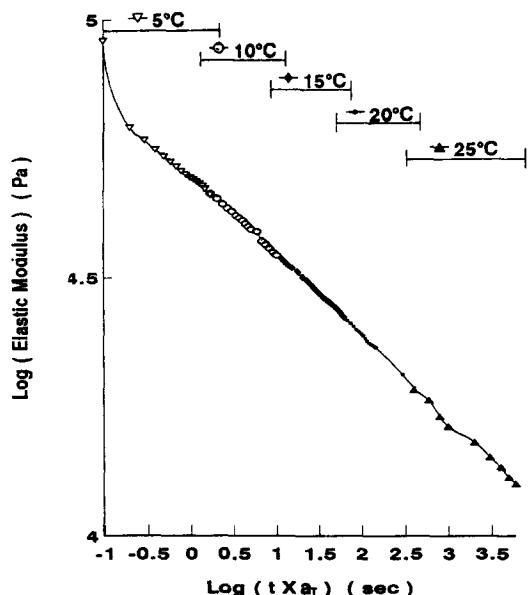


Fig. 2. Master curve of soybean curd superposed on the reference temperature curve (15°C). Drawn from data in Fig. 1

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

| Temperature(°C) | 5°C | 10°C | 15°C | 20°C | 25°C |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| a_T | 10.5 | 3 | 1 | 0.42 | 0.31 |

용하여 325 K를 기준온도로 하여 이동인자를 구하여 중첩곡선을 그렸는데, $\log t$ 가 -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 망상구조를 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.

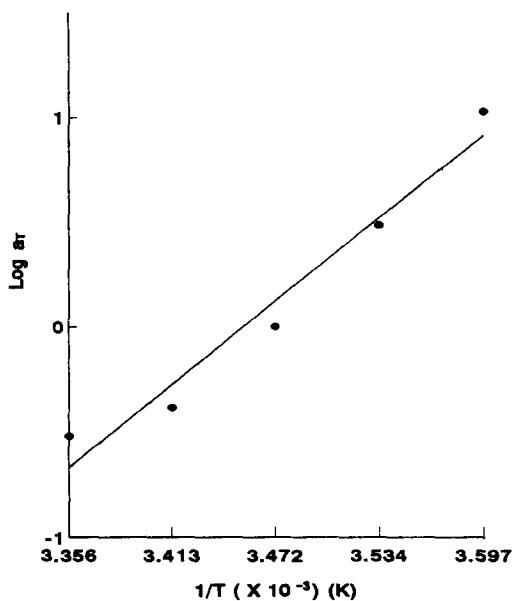


Fig. 3. Relationship between the shift factor(a_T) and absolute temperature of soybean curd (Corr.=0.9836)

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 |

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. 3). 두부의 저장온도에 따른 이동인자의 관계식은 직선(Corr.=0.9836)으로 나타나며, 그 기울기 값으로부터 ΔH 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(34.7 kcal/mol)⁽²⁰⁾, Pectin질(30 kcal/mol)⁽²³⁾, alginate gel(19 kcal/mol)⁽²⁴⁾ 및 κ-carrageenan gel(20~40 kcal/mol)⁽²⁵⁾과 같은 식품에서도 그와 같은 현상을 보이고 있다. 최종 식 5를 이용하여 구한 두부의 ΔH 값도 저장온도의 증가에 대해 감소하는 경향을 보여주는데(Table 2), 그

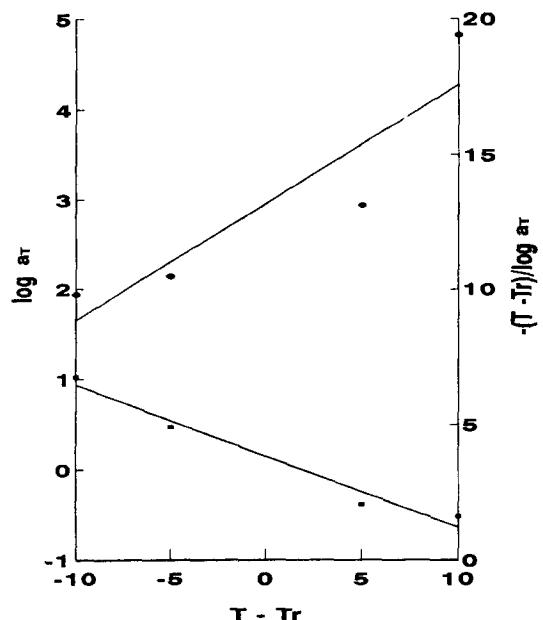


Fig. 4. Effects of temperature on shift factor(a_T) of soybean curd. (based on modified WLF equation as described in the text.) (Corr.=0.9128)

□—□, $\log a_T$; ●—●, $(T - Tr)/\log a_T$

범위는 온도에 따라 41.36~22.24 kcal/mol의 범위를 보여준다. 그러나 온도에 상관없이 구한 평균값은 30.18 kcal/mol로 a_T 와 $1/T$ 의 직선식에서 구한 값(29.81 kcal/mol)과 유사한 값을 보여 주었다.

이와같이 온도에 다른 활성화 에너지의 감소는 수소 결합과 같은 non-covalent 결합력을 반영하고 또한 활성화 에너지 자체가 셀 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 탄성을 증가하나 식품 단백질은 온도 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

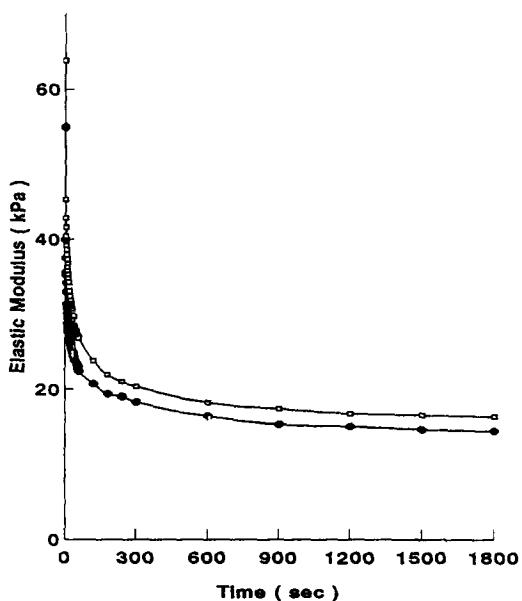


Fig. 5. Stress relaxation curves of soybean curd at 5°C storing for 6.75 hr and 15°C storage. (based on modified WLF equation as described in the text.)

□—□, 5°C storage fr 6.75 hrs.; ●—●, 15°C storate for 30 min.

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°C에서 30분간 저장하였을 때 나타내어지는 modulus값을 기준으로 한다면, 5°C에서 저장하였을 때는 저장 기간을 예측 계산할 수 있으며 5°C 저장시 계산상으로 예측한 저장 기간은 6.79시간이었다.

15°C의 저장온도에서 측정한 두부의 응력완화곡선과 5°C에서 6시간 47분동안 예측 계산하여 저장한 다음 측정한 두부의 응력완화곡선은 Fig. 5에서 나타내었다. 5°C에서 6시간 47분 동안 저장하고 나서 측정한 응력완화곡선이 15°C에서 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 값을 물질에 따라 다를 뿐만 아니라 기준되는 온도에 따라서도 또한 달라진다고 하였다.

요약

여러 저장온도(5~25°C)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 제시하였다. 저장온도가 낮을수록 저장시 두부 조직의 초기응력 및 평형응력(equilibrium stress)이 강

하게 나타났고, 15°C 온도를 기준으로 이동인자를 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.

감사의 글

본 연구는 1994년도 경희대학교 교비연구비와 현장애로사항의 지원비에 의하여 수행된 일부로서 이에 감사드립니다.

문헌

- Miller, C.D., Denning, H. and Bauer, A.: Relation of nutrients in commercially prepared soybean curd. *Food Res.*, 17, 261 (1952)
- 이경원: 국민 영양과 대두의 수입정책. *식품과학*, 15, 40 (1982)
- Albert, J.C.: Economic aspects ; Protein-rich food from oil seeds. *Food Technol.*, 9, 929 (1965)
- Doston, C.R., Frank, H.A. and Cavaleotto, C.G.: Indirect methods as criteria of spoilage in Tofu(soybean curd). *J. Food Sci.*, 42, 273 (1977)
- 송석훈, 장건형: 두부에 관한 연구(제 2보), 두부의 shelf-life 연장에 관한 연구. *육군기술연구보고*, 3, 5 (1964)
- 이명환, 이혜원: 두부의 물성 및 보존에 관한 연구. 서울여자대학 논문집, 제 13호, p437 (1984)
- 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.
- Grinberg, N.V., Bikbov, T.M., Grinberg, V.Y. and Tolstoguzov, V.B.: Thermotropic gelation of ovalbumin. *Colloid and Polymer Sci.*, 266, 52 (1988)
- 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)
- 홍석인, 김영숙, 최동원, 변유량: 쌀전분 젤의 creep 특성. *한국식품과학회지*, 24, 165 (1992)
- Vueche, F.: Physical properties of polymers. Robert E. Krieger Pub. Co. NY, p144 (1979)
- 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)
- Mitchell, J.R.: The rheology of gels. *J. Texture Studies.*, 11, 315 (1980)
- 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)
- 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. *Trans. ASAE.*, 22, 1219 (1979)
22. Peleg, M.: On the use of the WLF model in polymers and foods. *Food Sci. Nutri.*, 32(1), 59 (1992)
23. Kawabata, A. and Sawayama, S.: Viscoelasticity of the pectin gel. *Agric. Biol. Chem. (Japan)*, 50, 555 (1976)
24. Mitchel, J.R. and Blamschard, J.M.V.: Rheological properties of alginic gel. *J. Texture Studies.*, 7, 341 (1976)
25. Watase, M. and Nishinari, K.: Effect of alkali metal ions on the rheological properties of κ -carrageenan and agarose gels. *J. Texture Studies.*, 12, 427 (1981)

(1994년 11월 14일 접수)