

## 澱粉質 中間水分食品의 製造를 爲한 基礎研究

黃仁永 · 朴官和  
서울대학교 食品工學科  
(1981년 5월 23일 수리)

## A Study for the Manufacture of Starch Based Intermediate Moisture Food

In Young Hwang and Kwan Hwa Park

Department of Food Science and Technology, Seoul National University, Suwon 170

(Received May 23, 1981)

### Abstract

To obtain several basic data which can be applied to preparations of intermediate moisture food (IMF) with cooked rice, various model IMF were prepared by infusing humectants such as glycerol, sorbitol, sodium chloride and sucrose into freeze-dried cooked rice and resulting water activities were measured by vacuum pressure manometer. Characteristics and composition of various humectants were studied on the basis of greatest lowering of water activities at the same w/w% concentration. Glycerol and sorbitol were more efficient in lowering water activity than other humectants. Mixture of humectants, however, were more effective than single solutes at the same concentration for lowering water activity. The measured values of water activity were compared to the predicted values by several known equations. Of those, the Ross equation was the most accurate means of predicting the water activity of the model IMF containing glycerol, and the Norrish equation, of the model IMF containing sorbitol, respectively.

### 序 論

中間水分食品은 乾燥食品에 비해 부드럽고 水分이 많기 때문에 씹을 때 입안에서의 感觸이 좋을 뿐만 아니라 水分含量이 높은 食品이면서도 水分活性도가 낮아 微生物에 대한 抵抗性이 강하여 따로 가열처리나 防腐劑등을 添加하지 않고도 貯藏中에 食品有害菌의 繁殖抑制 效果를 갖는다<sup>(1-6)</sup>. 이러한 特性으로 인하여 中間水分食品은 宇宙食糧, 天災地變 등을 對備한 非常食糧, 軍人の 戰鬥食糧<sup>(7)</sup>, 航海用 食品, 레저用 食品 등의 方面에서 개발, 이용되고 있다.

水分이 많으면서 水分活性도가 비교적 낮은 中間水分食品으로 만들기 위해 水分活性도를 低下시키는 物質인 수분활성강하제(humectants)를 添加하게 되는데<sup>(8-10)</sup> 이때 添加되는 수분활성강하제의 選定 등에 대하여 Bone 등<sup>(2)</sup>은 香味, 溶解度, 分子量, 이온化, 食品成分으로서의 適格性, pH, 物理學的 制限, 貯藏壽命, 그의 食品添加物의 許可 등에 따라 그 基準을 定하였다. 中間水分食品에 使用되는 수분활성강하제의 代表的인 例로는 糖類(sugars : sucrose, glucose, fructose, lactose, maltose 등), 多價알코올類(polyhydric alcohols : sorbitol, glycerol, mannitol), 食鹽類(neutral salts : sodium chloride, potassium chloride) 그리고

酸과 鹽基들이 있다.

한편 수분활성강화제를 添加하여 製造한 중간수분식품의 水分活性도를 直接 測定하지 않고도 그 값을 예측할 수 있는 방법<sup>(11)</sup>들이 Norrish<sup>(12)</sup>, Ross<sup>(13)</sup>, Sloan<sup>(8)</sup> 등에 의해 提案되었다. 이들은 溶媒가 물인 경우에 溶質이 갖는 活性도를 計算하는 方法을 基礎로 하고 나아가서 溶媒가 固體인 경우에 이 式을 變型시켜 適用하였는데 제안된 方法식들은 다음과 같다.

Norrish<sup>(12)</sup>에 의하면 中間水分食品의 豫見되는 最終 水分活性度  $A_w$  는 식(1)로 표시된다.

$$A_w = X_1 \exp(-K_2 X_2^2) \tag{1}$$

여기서  $X_1$  = 水分의 水分率

$X_2$  = 溶質의 水分率

$K_2$  = 特定 수분활성강화제에 대한 常數

式(1)의 兩邊에 log 를 취하면 다음 식이 된다.

$$\ln A_w = \ln X_1 - K_2 X_2^2 \tag{2}$$

式(2)를 여러 成分이 包含된 食品으로 一般化시키면 式(3)과 같다.

$$\ln A_w = \ln X_1 + \{(-K_2)X_2 + (-K_3)X_3 + \dots\} \tag{3}$$

여기서  $K_i$  = 成分  $i$  의 2 成分 常數

$X_i$  = 成分  $i$  의 水分率

이 Norrish 方法식은 非理想的인 溶液이라는 점을 考慮하였으나 食品의 固形物과 수분활성강화제간의 相互作用에 依한 影響은 包含되어 있지 않다.

Gibbs-Duhem 方程式으로부터 實用的인 方法을 提案한 Ross 方程式<sup>(13)</sup>은 式(4)와 같다.

$$a_f = (a_i) \cdot (a_{H1}) \cdot (a_{H2}) \dots (a_{Hn}) \tag{4}$$

여기서  $a_f$  = 豫想되는 最終 水分活性度

$a_i$  = 수분활성강화제를 添加하지 않은 食品의 初期 水分活性度

$a_{Hi}$  = 成分  $i$  가 水分에 모두 녹아 있을 때의 水分活性度

이 方程式은 수분활성도에 影響을 주는 各 成分들이 모두 獨自的으로 作用한다는 假定아래 設定되었다.

Sloan 과 Labuza<sup>(8)</sup>에 依해 提案된 linear slope method 에서는 添加된 수분활성강화제의 量에 依해서 水分活性도가 定해진다고 하였다. 즉,

$$a_f = a_i - Z\gamma W_H / W_d \tag{5}$$

여기서  $a_f$  = 豫想되는 最終 水分活性度

$a_i$  = 食品의 初期 水分活性度

$\gamma$  =  $A_w$  0.90~0.85 사이에서 수분활성강화제의 等溫吸濕曲線에서의 기울기

$Z$  = 식품 1g당 添加된 수분활성강화제의 量(g)

$W_H$  = 初期 水分活性度에서의 수분활성강화제 內의 水分含量

$W_d$  = 初期 水分活性度에서의 食品內의 水分含

量

以上에서 列擧한 方法들은 溶液中에서 오는 달리 固形食品內에서 添加된 溶質의 量에 따른 水分活性도의 豫測值이므로 많은 假定을 前提로 하고 있어 食品의 種類에 따라 適用되는 程度가 다르다.

本 實驗에서는 中間水分食品에 添加되는 水分活性度 低下系의 種類와 量에 따른 水分活性도의 低下度를 알아 보았고 우리의 主食인 쌀을 原料로 하여 模型 中間水分食品을 製造하였을 때의 水分活性도를 감압마노메터법(vacuum pressure manometric method)으로 測定하였으며, 지금까지 提案된 水分活性度 豫見式을 利用하여 實測值과 理論值를 比較 檢討하였다.

材料 및 方法

水分活性度 測定裝置의 製作

實驗에 使用된 水分活性度 測定裝置는 감압마노메터로서 Fig. 1에서 보는 것과 같은 모양으로 製作하였으며 Taylor,<sup>(14)</sup> Labuza,<sup>(8)</sup> Chuang<sup>(16)</sup> 등이 設計 製作한 것 에準하였다.

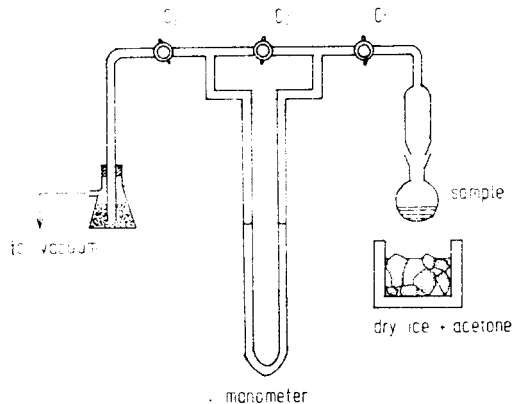


Fig. 1. Manometric system for determination of water activity

마노메터에 使用된 stop cock ( $C_1 \sim C_3$ )는  $V_2$  高減壓밸브이고 U字管은 內徑 3 mm, 外徑 6 mm 되는 벽이 두껍고 끝은 유리관으로 길이는 約 520 mm 되게 하였다. 마노메터에 使用된 液體는 25°C에서 比重이 0.8605 인 Cenco Hyvac oil(Cenco No. 93050, 002, Cenco Instrument Co.)이었다. 콕크  $C_1$ 과 試料容器 사이에 30mm×70mm 트랩을 設置하여 試料의 液體나 粉末이 마노메터 內部로 들어가는 것을 防止하였다. 이때 使用된 眞空펌프는 眞空能力이 0.1 torr 되는 Welch duo-seal vacuum pump (Sargent-Welch, Cenco Instruments Co.)이었다.

測定方法

蒸氣壓을 測定하는 方法은 庫크 C<sub>1</sub>을 달고 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>를 20분 후 10분간 減壓하여 마노미터 內部에 殘存하는 水分을 除去한 後 50 ml 등근바닥 플라스크에 試料를 5~10 g 넣어 트랩에 連結하고 드라이아이스와 아세톤 混合溶液(-80°C)을 使用하여 試料를 20分間 冷却시켰다. 庫크 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>를 달은 後 드라이아이스와 아세톤 混合溶液이 담긴 容器를 分離했고 試料를 願하는 溫度까지 平衡시켰다. 試料가 平衡溫度에 도달하는 時間은 約 60分 程度이고 平衡에 도달한 試料는 그 自身이 가지는 水分蒸氣壓에 依해 마노미터에서 液柱差로 나타났으며 이 差異를 壓力으로 換算한 後 같은 溫度에서의 純粹한 물의 蒸氣壓으로 나누어 水分活性度로 하였다.

**飽和鹽溶液**

再蒸溜한 蒸溜수에 각각의 鹽을 넣고 飽和시킨 다음 1 l 되는 密閉容器에 넣은 後 2~4個月동안 平衡시켜 製조하였다.

**水分活性降下系의 製造**

글리세롤, 소르비톨, 실탕, 염화나트륨 등을 Table 1과 같은 조성인 爲하여 蒸溜수에 넣고 잘 混合한 後 24時間 平衡시킨 다음 使用하였다. 이때 各 溶液의 濃度는 重量比 (w/w%)로 表示하였다.

**Table 1. Humectant system**

No.	Total solute (g/100 g system)
I	g glycerol
II	g sorbitol
III	g glycerol + 2g NaCl
IV	g glycerol + 5g sucrose + 2g NaCl
V	g glycerol + g sorbitol (1 : 1)

水分活性降下系 I은 100 g의 水分活性降下系 속에 들어있는 글리세롤의 무게(g)로 表示되며, II는 소르비톨의 무게 (g)로 表示된다. III은 염화나트륨이 2g 함유되어 있는 글리세롤의 무게(g)로, IV는 실탕 5g과 염화나트륨이 2g 함유된 글리세롤의 무게(g)로 하였으며, V는 글리세롤과 소르비톨을 1 : 1의 重量比로 製造하였다. 이러한 組成을 가지는 水分活性降下系의 溶液濃度를 0에서 40%까지 變化시켰다.

**模型 中間水分食品의 製造**

쌀(密陽 23號)을 常溫에서 물에 1時間 浸漬한 後 約 1.2배가 되도록 물을 가하고 밥을 지은후 18時間 동안 冷凍乾燥시켰다. 密閉된 容器에 冷凍乾燥米飮과 水分活性降下劑 溶液을 각각 重量比를 달리하여 넣고 常溫에서 24時間 내지 48時間 浸透시켰다. 모형 중간수분식품 I은 글리세롤을, 모형 중간수분식품 II는 소르비

톨을 水分活性降下劑(Table. 1 참조)로 하여 製造하였고 모형 중간수분식품 III은 Table. 2와 같은 組成으로 製造하였다.

**Table 2. Composition of model IMF-III**

(Unit : w/w%)

Total solute (g/100g food)	Glycerol	NaCl	Sucrose	Moist-ure	Cooked rice
10	3	2	5	60	30
20	13	2	5	50	30
30	23	2	5	40	30
40	33	2	5	30	30

**結果 및 考察**

**製조한 마노미터의 精密性**

飽和鹽溶液을 使用하여 製조한 마노미터의 精密性을 測定하였다. Table. 3에서 보는 바와 같이 文獻에 나타나 있는 飽和鹽溶液의 水分活性도와 製조된 마노미터에 의한 값이 상당히 一致함을 볼 수 있었다.

**Table 3. Water activities of saturated salt solutions at 25°C**

Salt	Literature value*	VPM value **
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.972	0.973
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.970	0.970
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.927	0.932
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.865	0.865
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.802	0.804
NaCl	0.751	0.749
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.684	0.683

\* Young, J. F. : *J. Appl. Chem.*, 17, 241 (1976)

\*\* Vacuum pressure manometer

**水分活性降下系의 水分活性度**

溶質의 種類와 濃度에 따른 水分活性度 값을 알기위하여 글리세롤, 소르비톨, 실탕 등으로 濃度를 0~40 w/w%까지 變化시키면서 그 溶液의 水分活性도를 測定하여 橫軸에 溶質의 濃度, 縱軸에 水分活性도로 나타내면 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 溶質의 種類에 따라서 같은 添加量에 對한 水分活性度 低下度가 크게 달라짐을 알 수 있는데 이 중에서 글리세롤이 가장 효과적이었고 다음이 소르비톨, 실탕이었다. 한편 여러가지 水分活性降下劑를 Table. 1과 같은 組成으로 서로 조합하고 溶質의 濃도를 0에서 40%wt 까지 變化시키면서 水分活性도를 測定하였다. 이 結果를 橫軸에 溶質의 濃度,

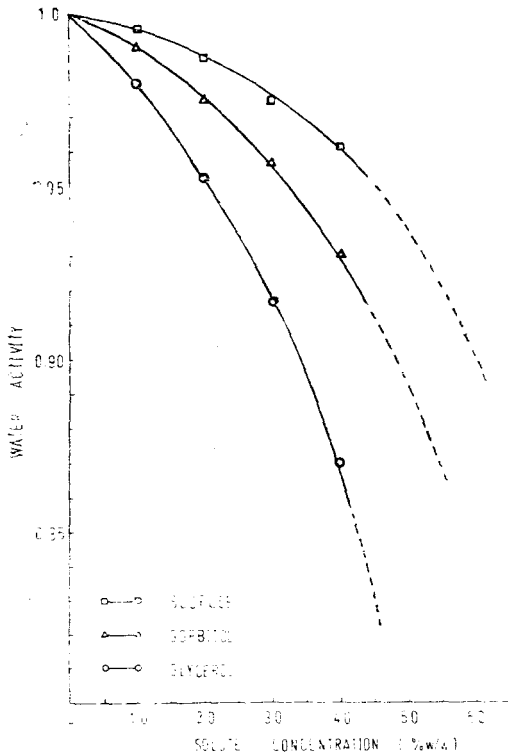


Fig. 2. Effect of solute concentration on the water activity decrease at 25°C

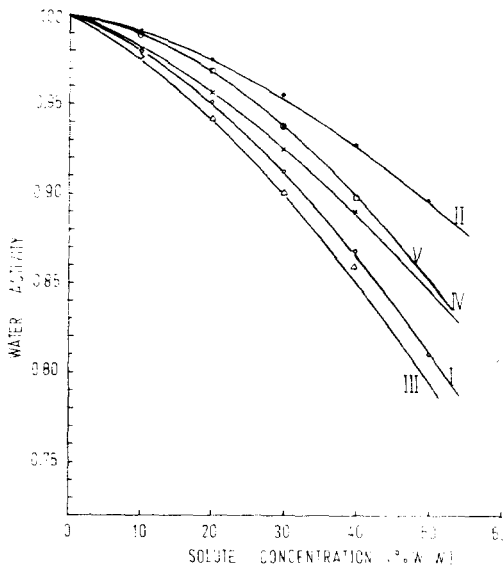


Fig. 3. Water activity as a function of solute concentration for various humectant system at 25°C

I, glycerol; II, sorbitol; III, glycerol+NaCl; IV, glycerol+NaCl+sucrose; V, glycerol+sorbitol

縱軸에 水分活性도를 놓고 그래프를 그리면 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 溶質의 種類에 따라 水分活性度 低下度가 다르고 또한 單一한 溶質보다는 여러 種類의 溶質을 混合시켰을 때, 即 글리세롤을 使用時 그의 一部를 염화나트륨이나 다른 物質로 대체하였을 때 水分活性度 低下가 더욱 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 글리세롤과 소르비톨을 1:1의 重量比로 섞은 系의 水分活性도는 글리세롤과 소르비톨의 中間值를 나타내지 않고 그보다 더 큰 水分活性度的 低下를 나타냈는데 이는 溶質과 溶質間의 상호작용에 의한 것 이라고 생각된다.

以上과 같은 結果에서 微生物의 繁殖을 抑制하고 또 化學的인 食品變化 現象을 防止할 수 있는 水分活性度 0.90 및 0.85에서의 各 水分活性度 降下系別 濃度를 求하면 Table. 4와 같다.

Table 4. Concentration of total solute in humectant system at Aw=0.85 and 0.90 at 25°C

Humectant system	Total solute (g/g solution)	
	Aw=0.90	Aw=0.85
I	0.33	0.43
II	0.49	0.59
III	0.36	0.44
IV	0.31	0.42
V	0.39	0.47

Table. 4에서 보는 바와 같이 單一 溶質을 使用한 水分活性度 降下系의 境遇, 글리세롤은 33%에서, 소르비톨은 49%일 때 水分活性도가 0.90을 나타냈으나 그 一部가 다른 溶質(NaCl)로 대체된 境遇, 即 水分活性度 降下系 IV는 31%에서 水分活性도가 0.90이었다. 이것으로 보아 水分活性도를 低下시키는 物質로써 低分子量의 溶質이나 電解質 溶質이 効果가 큼을 알 수 있었다.

模型 中間水分食品의 水分活性度

澱粉質을 原料로 하여 中間水分食品(IMF)을 製造하였을 때 그것의 水分活性도값을 直接 測定하지 않고도 豫測할 수 있는 方法을 알아보기 위하여 모델 中間水分食品을 製造하여 앞서 提案된 式에 適用시켰다. 먼저 Norrish 方程式과 linear slope 方法의 適用如否를 알아보기 위하여 各 水分活性度 降下劑의 K값과 7값을 Table. 5와 같이 求하였다.

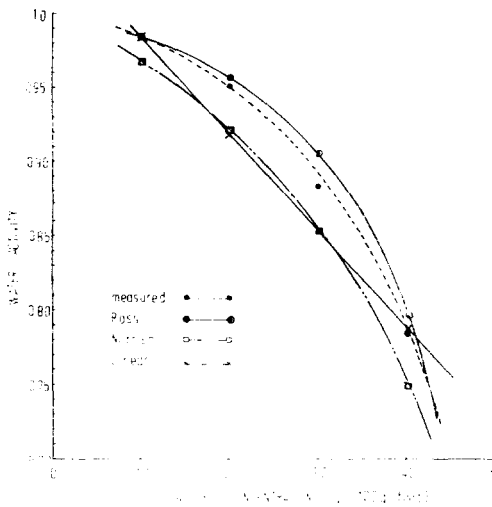
글리세롤을 水分活性度 降下劑로 使用하여 製造한 모델 中間水分食品 I의 예상 水分活性도를 Norrish 方程式, Ross 方程式, linear slope 方法 等에 依해 各各 求하였고, 그의 實際 水分活性도를 測定하여 Fig. 4에 표

**Table 5.  $K$  and  $\gamma$  values of various solutes used in the model IMF**

Solute	$K$	$\gamma$
Glycerol	0.593	0.460
Sorbitol	1.04	0.372
Sucrose	2.69	0.142
NaCl	20.84	0.625

시하였다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 實測된 水分活性도와 가장 類似한 豫想值를 얻을 수 있는 方法은 Ross 方程式을 利用하는 것임을 알 수 있었고, linear slope 方法에

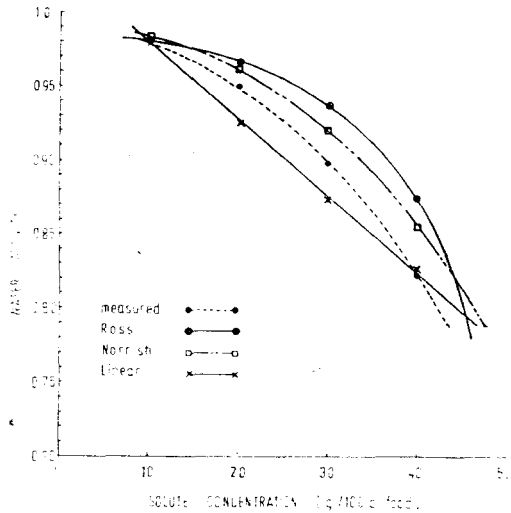


**Fig. 4. Comparison of  $A_w$  predictions in glycerol infused IM Food at 25°C**

依해서도 어느 程度의 誤差로써 豫측이 可能하다고 생각되었다.

위와 同一한 方法으로 소르비톨을 水分活性降下劑로 하여 모델 中間水分食品 II를 製造하였고 그의 測定値와 豫想值를 Fig. 5에 표시하였다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 소르비톨이 含有되어 있는 모델 中間水分食品의 水分活性도를 豫測하는 데 있어서는 豫정한 범위 내에서는 linear slope 式 및 Norrish 方程式이 적합한 것으로 보이나 곡선의 모양으로 보아 濃도의 濃도가 10% 이하 및 50% 이상에서는 linear slope 方法은 편차가 커질 것으로 豫상되어 Norrish 方程式이 더 적합한 것으로 보인다. 그림에서와 같이 실제 豫정한 수분활성도와 豫상값 사이에는 다소간의 편차가 생기는 데 이것은 제안된 式에서 食品의 固形質(starch)과 수분활성강하게 사이의 相互作用을 고려하지 않았거나, 고형질과 수분과의 相互作用을 무시하



**Fig. 5. Comparison of  $A_w$  predictions in sorbitol infused IM Food at 20.5°C**

었기 때문이라 생각된다.

한편 모델 中間水分食品 III에 對하여 Ross 方程式에 의한 初期 水分活性度 ( $a_i$ ), 各 成分의 水分活性降下系內에서의 水分活性度( $a_H$ ), 그리고 豫想되는 最終 水分活性度( $a_f$ )를 各各 求하고 實測된 水分活性도와 比較하여 Table. 6에 수록하였다. Table. 6에서 보는 바와 같이 다소 복잡한 水分活性降下劑 組成을 가지는 食品에서도 Ross 方程式을 利用하면 食品의 水分活性도를 어느 程度 精確히 豫測할 수 있음을 보여 주고 있다.

**Table 6. Water activities of the model IMF-III at 25°C measured and calculated by Ross equation**

$(a_i)$	$(a_H)_r$	$(a_H)_n$	$(a_H)_s$	$(a_f)$	Measured $A_w$
0.996	0.992	0.980	0.997	0.960	0.963
0.995	0.956	0.980	0.997	0.929	0.910
0.900	0.903	0.980	0.997	0.873	0.828
0.985	0.830	0.980	0.997	0.799	0.753

以上과 같이 澱粉質을 原料로 하여 中間水分食品을 製造하는데 있어서 그 基礎가 되는 몇가지 點에 對하여 조사하여 보았다. 이 밖에 쌀과 같은 澱粉質 中間水分食品을 製造 開發하는 데 있어서는 澱粉質의 老成 현상 방지에 대한 문제를 해결해야 하며 동시에 澱粉質 食品의 水分活性도를 가능한 한 精確히 豫상할 수 있는 實驗式을 樹立하는 일이라 하겠다.

## 要約

쌀을 원료로 한 中間水分食品을 製造하기 위한 基礎 調査를 하기 위해 冷凍乾燥米飯에 글리세롤, 소르비톨 食鹽, 설탕등과 같은 水分活性降下劑를 浸透시켜 모형 中間水分食品을 製造하고 減壓마노메타를 使用하여 水分活性도를 測定하였다. 水分活性도의 低下도가 크게 나타날 수 있는 水分活性降下劑의 選擇 및 그의 組合 方法과 水分活性도를 豫想할 수 있는 기존 방법식에 대한 적용 가능성에 對하여 研究하였다.

實驗에 使用된 水分活性降下劑 中에서는 글리세롤, 소르비톨이 効果的이었으며 單一한 溶質을 使用하는것 보다는 여러 種類의 溶質을 適當히 混合하였을 때에 水分 活性도 低下도가 더욱 큼을 알 수 있었다.

水分活性도를 豫見할 수 있는 몇 개의 題案된 式에 적용시켜, 製造한 모형 中間水分食品의 水分活性도를 계산하고 實測値와 比較하여 本 結果 글리세롤과 소르비톨을 水分活性降下劑로 사용한 모형 中間水分食品에 서는 각각 Ross 方程式 및 Norrish 方程式이 가장 恰 當하였다.

## 文獻

1. Labuza, T. P. : *Food Technol.*, **34**(4), 36 (1980)
2. Bone, D. : *Food Technol.*, **27**(4), 71 (1973)
3. Kreibman, L. N. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **43**, 341 (1978)
4. Acott, K., Sloan, A. E. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **41**, 541 (1976)
5. Adams, G. H. and Ordal, Z. J. : *J. Food Sci.*, **41**, 547 (1976)
6. Boylan, S. L., Acott, K. A. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **41**, 981 (1976)
7. Brockmann, M. C. : *Food Technol.*, **24**(8), 896 (1970)
8. Sloan, A. E. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **41**, 532 (1976)
9. Sloan, A. E., Schlueter, D. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **42**, 94 (1977)
10. Chirife, J. and Fontan, C. F. : *J. Food Sci.*, **45**, 802 (1980)
11. Labuza, T. P., Acott, K., Tatini, S. R. and Lee, R. Y. : *J. Food Sci.*, **41**, 610 (1976)
12. Norrish, R. S. : *J. Food Technol.*, **1**, 25 (1966)
13. Ross, K. D. : *Food Technol.*, **29**, 26 (1975)
14. Taylor, A. A. : *Food Technol.*, **15**, 536 (1961)
15. Chuang, L. and Toledo, R. T. : *J. Food Sci.*, **41**, 922 (1976)