

乾燥한 콩우유 비지와 밀가루 混合物의 等溫吸濕性質과 關係式

孫禎佑 · 金友政* · 金尚淳

숙명여자대학교 식품영양학과 · *세종대학 식품과학과

Equations for Water Sorption Isotherms of the Mixture of Dried Soymilk Residue and Wheat Flour

Jung-Woo Sohn, Woo-Jung Kim* and Sang-Soon Kim

Department of Food and Nutrition, Sook-Myung Women's University, Seoul

*Department of Food Science, King Sejong University, Seoul

Abstract

Dried soymilk residue(SMR) which was prepared by washing with ethanol and acetone, followed by drying at 60°C was investigated for its sorption characteristics and the relationship between moisture content and water activity when it was mixed with wheat flour. During storage at 20°C and various RH, an excess sorption phenomena was observed for solvent treated and dried SMR before equilibrium reached. A simple equation of $\log(dw/dt) = b \cdot \log t + \log a$, where t is storage time(hr) and w is %(H_2O), was derived for sorption or desorption rate of dried SMR at RH range of 12%-92%. From sorption isotherm figure, the moisture content(M_i) could be calculated from water activity by the equation of $M_i = b \cdot A_w + a$. The proposed equation was proved to have better fitness than those of the Smith isotherm equation or Lang and Steinberg equation for the mixture of dried SMR and wheat flour.

서 론

저장중 食品의 吸濕 및 脫濕性質은 미생물의 번식과 함께 物理化學的인 變質을 일으켜 食品의 性狀이나 安定性에 영향을 줄 뿐만 아니라 機能的 性質과도 밀접한 관계가 있어 加工適성과 제품의 품질에 主要한 因子로 알려져 있다. 그리하여 여러 食品의 吸濕速度를 溫度와 상대습도별로 측정하여 數學的 및 物理化學的 關係式을 찾아 저장온도 및 상대습도 그리고 化學成分의 조성으로부터 저장기간 中 食品의 水分含量 및 水分活性度를 예측코자하는 많은 試圖가 있었다. (1~7) 그러나 食品의 成分의 복잡성과 성분간의 相互反應으로 성분의 조성과 이들 각각의 吸濕特性만으로 食品 전체의 흡습성질을 예측하기에는 어려움이 많이 있었다. 그동안 제시된 많은 관계식 중 Lang과 Steinberg(8)는 어떤 임의의 수분활성도(A_w)에서의 食品의 水分含量은 같은 A_w 에서 각각의 成分에 흡수되어 있는 수분함량의 평균치와 같다고 하는 物質收支式(mass balance 式)을 발표하여 이러한 관계는 전분, 설탕, 소금, casein등의 混合 제품에 잘 적용이 된다고 하였다. 그 뒤 이들은 각 成分의 수분함량에서 A_w 를 산출하기 위하여 Smith의 等溫吸濕 方程式(9)과 그들의 物質收支式을 합하여 응용한 결과 A_w 가 0.30—0.95인 범위에

서 잘 符合한다고 하였다. (7) 그러나 吳等(6)은 당과 소금의 二相 混合物에서 混合比率를 달리할때의 吸濕特性은 plateau형태의 흡습 증가가 있었음을 밝혀 物質收支의 가정에 의문을 제기하였다. 그러므로 각 食品成分이 混合하여 있을때 吸濕特性과 A_w 에 미치는 영향을 더욱 밝힐 必要가 있다고 하였다.

大豆 製品에 관한 보고로는 大豆粉이 옥수수 가루와 탈지분유와 섞였을때의 等溫吸濕 性質, (9) 乾燥大豆의 吸濕特性, (10) 그리고 농축(11) 또는 분리 대두단백(12)과 이들이 소금이나 설탕과 混合하였을때의 吸濕 關係(13) 등을 보고한 바는 있으나, 乾燥비지에 관한 것은 없으며 더우기 콩우유 비지가 밀가루에 혼합되었을 때의 吸濕特性에 관한 研究는 보고된 바가 없다.

그러므로 本 研究에서는 acetone과 ethyl alcohol로 콩우유 비지를 세척한 뒤 乾燥비지를 제조한 후 건조비지와 밀가루가 混合할때 混合比率에 따른 相對濕度別 等溫吸濕性質을 밝힘으로써 이들의 水分含量과 水分活性도와의 關係를 나타낼 수 있는 關係式을 찾고자 함에 그 目的을 두었다.

재료 및 방법

재료

本 實驗에 使用된 콩우유 비지는 주식회사 鄭 · 食品

에서 콩우유를 製造한 뒤 얻어지는 비지를 제공받아 즉시 -20°C 냉동고에 저장하였다가 실험에 사용하였으며 콩우유 乾燥비지와와 混合用으로 사용한 強力粉은 대한제분의 것을 구입하였고 洗滌에 사용된 acetone과 ethyl alcohol, 그리고 飽和鹽溶液 제조용 시약들은 一級 試藥을 사용 하였다.

콩우유 비지의 溶媒處理 및 乾燥

Acetone 또는 ethyl alcohol을 습량기준으로 비지무게의 2.0 배 첨가하여 攪拌器로 10 분간 교반한 후 減壓濾過하였다. 여과 후의 잔유물은 같은 方法으로 4 회 더 용매세척을 한 뒤 세척된 비지를 $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 乾燥器에서 용매의 냄새가 없어질 때까지 건조시켰다. 건조비지는 acetone으로 세척된 건조비지를 Ac-SMR(Acetone washed and dried soymilk residue)로, ethyl alcohol로 세척된 비지를 Et-SMR(Ethyl alcohol washed and dried soymilk residue), 強力粉은 WF(wheat flour)로 표시하여 結果 및 考察에 사용하였다.

평형 수분함량의 측정

Acetone과 ethyl alcohol로 세척된 건조비지를 각각 강력분(WF)에 100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 0 : 100의 比率로 유발에서 완전히 혼합한 후 混合試料 2g을 정확히 칭량하여 평량병에 담고 각종 飽和鹽溶液이 들어있는 polyacryl moisture-chamber에 넣어 20°C 에서 8일간 저장하였다. 상대습도(RH)는 Rockland의 方法⁽¹⁴⁾에 의하여 각종 포화염용액으로 RH 12-92%가 되도록 조정하였으며 시료를 經時的으로 꺼내어 무게를 칭량한 후 무게의 변화에서 시료의 수분함량을 계산하여 수분함량과 水分活性感간의 관계를 밝혔다. 모든 測定値는 3 반복 측정을 하여 평균값을 택하였다.

吸濕速度 및 等溫吸濕 方程式

저장시간에 따른 相對濕度別 수분의 吸濕速度에서 이들간의 관계를 방정식으로 유도하였고 수분함량과 水分活性感간의 관계는 Smith⁽⁶⁾의 等溫吸濕方程式과 Lang과 Steinberg⁽¹⁵⁾가 발표한 물질수지식을 택하여 本 研究에서 提案하는 식과 비교하였다.

결과 및 고찰

貯藏중 水分含量的 변화

吸濕 실험에 사용된 試料의 水分含量은 강력분

(WF)이 13.47%, acetone처리의 乾燥비지(Ac-SMR)가 7.16%, 그리고 ethyl alcohol처리의 乾燥비지(Et-SMR)는 6.84%이었다. 건조된 비지를 단독 혹은 강력분과 混合하여 여러 相對濕度 하에서 저장하였을 때 貯藏 期間에 따른 水分含量的 변화는 一般 食品의 경우와 다른 樣相을 보였다. Fig. 1은 여러개의 吸濕曲線中 Ac-SMR와 강력분의 吸濕과 脫濕性質을 보여준 것으로서 acetone 처리 비지는 저장 초기에 빠른 흡습성질을 보여 주었다가 平衡에 도달한 반면, 강력분은 비교적 완만한 變化를 보여 주었고 ethyl alcohol 처리 비지도 acetone처리 비지와 吸濕 樣相이 유사하였다. 특히, 비지의 경우 높은 RH에서 水分을 과도하게 吸濕하였다가 다시 脫濕하여 平衡에 도달하는 현상을 보여주었는데 이는 지금까지 報告된 여러식품들^(8,16,17)과 本 실험의 강력분의 吸濕 경향들과 相異한 경향이었다. 이러한 過吸濕性質은 건조비지의 特異한 현상이라고 생각되나 그 原因은 밝혀지 못하였다.

한편, 平衡相對濕度(ERH)는 강력분이 60.5%, Ac-SMR은 22.1%, 그리고 Et-SMR이 11.8%임이 밝혀졌으며 이러한 차이는 주로 시료의 수분함량 차이에 의한 것이라 믿어진다. 한편 過吸濕 경향은 건조비지에 강력분이 혼합되면서 없어졌다.

貯藏 時間과 吸濕速度

일정한 온도(20°C)에서 저장 중 Ac-SMR, Et-SMR, 그리고 강력분의 水分含量的 변화를 豫測하기 위하여 相對濕度別로 저장 시간에 따른 吸濕 또는 脫濕速度(dw/dt)와 저장시간에 각각 대수값을 취하여 圖試한 한가지 例는 Fig. 2와 같다.

그 결과, 저장 상대습도별로 吸濕速度가 일정하게 減少하는 여러개의 직선을 얻을 수 있었으며 이 직선으로부터 全동⁽¹⁶⁾이 報告한 바 있는 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있었다.

$$\log(dw/dt) = b \log t + \log a$$

여기서 w는 수분함량(%), t는 저장시간, a는 절편, 그리고 b는 기울기를 의미한다.

각 相對濕度別로 상관계수(r)와 a 및 b값을 대입하여 貯藏 時間에 따른 水分의 含量的 계산값과 實測值간의 값을 비교한 것은 Table 1과 같다.

모든 相對濕度 區間에서 계산된 수분함량은 實測值와 대단히 近似한 값을 보였으며 相關係數도 상대습도에 따라 정도의 差異는 있으나 매우 높아 모두 1% 수준에서 有意性이 있었다.

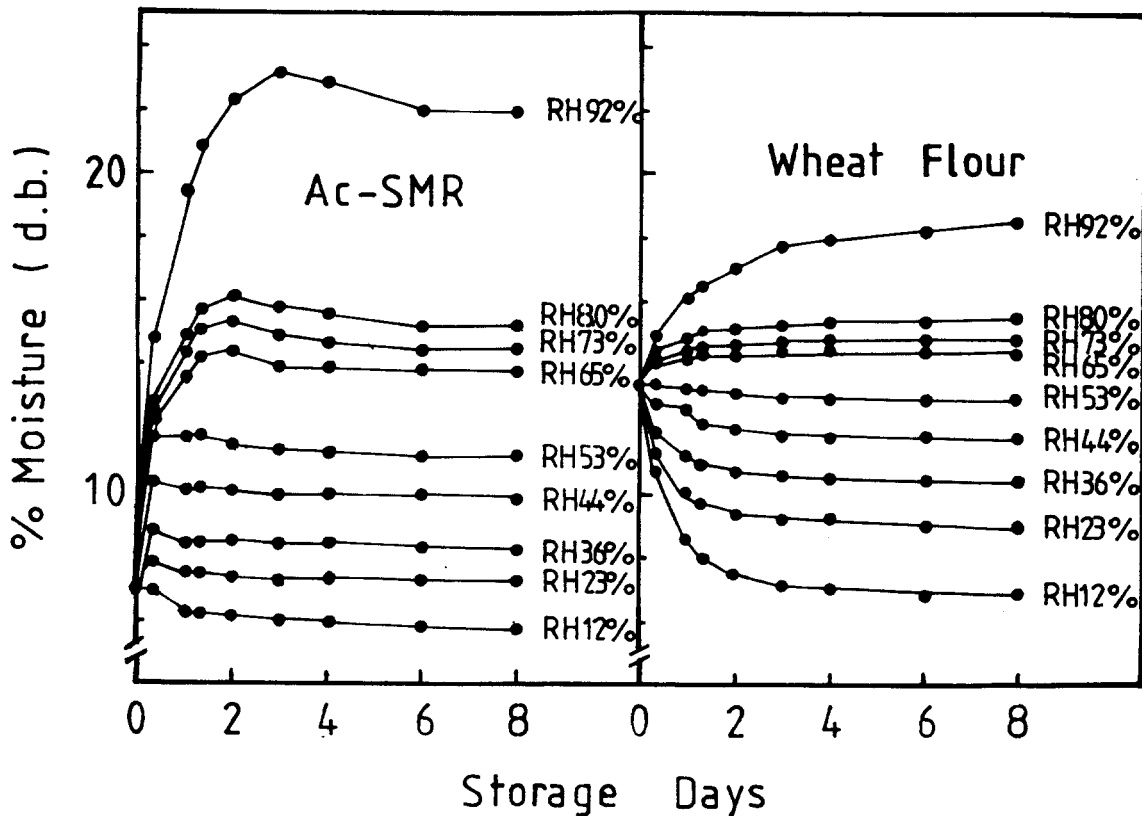


Fig. 1. Changes in moisture contents of Ac-SMR and wheat flour during storage at 20°C and various humidities

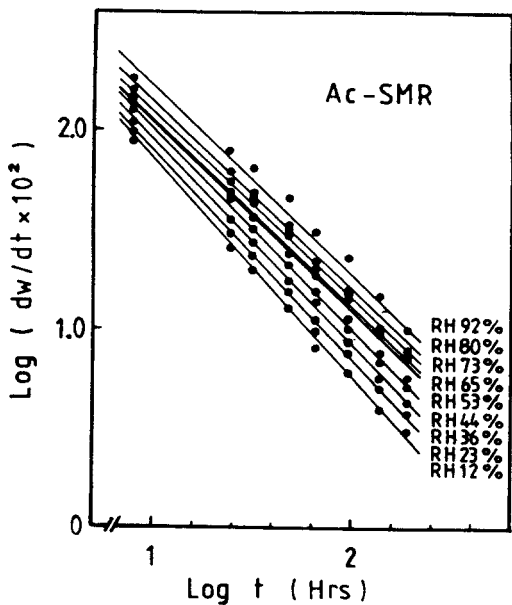


Fig. 2. The changes of sorption rate of Ac-SMR during storage at various humidities

水分含量과 水分活性度の 관계

食品의 어떤 構成成分 또는 여러 成分이 混合되었을 때 수분함량과 水分活性度(Aw)간의 관계를 밝힘은 식품의 저장성에 중요하다 하겠다. 그리하여 비지와 밀가루 混合物の 흡습 결과에서 等温吸湿曲線(sorption isotherm)을 그려 水分含量과 水分活性度(Aw)간의 관계를 밝힌 것은 Fig.3 및 4와 같다. 두가지의 乾燥비지가 밀가루와 여러 比率로 混合되었을 때 Aw의 증가는 水分含量(%)의 증가와 거의 직선적인 關係가 있음을 알 수 있었다.

$$M_i = b \cdot A_w + a$$

여기에서 M_i 는 수분함량%, A_w 는 수분활성도, b 는 기울기, a 는 절편이다. 그리하여 위의 직선 관계식을 利用하여 a 와 b 값을 계산한 결과는 Table 2와 같다. 전반적으로 상관관계는 0.96 이상의 대단히 높은 값을 보였으며 강력분의 비율이 增加하면서 기울기는 減少하는 경향이였다.

제시한 단순한 직선 관계식이 그동안 다른 연구자들이 제시한 式과 비교할때 A_w 에서 비지-밀가루 混合物の 水分含量을 豫測하는데 어느 방법이 더 적절한지

Table 1. Comparison of the moisture contents of Ac-SMR between the measured and calculated values during storage at 20°C and various relative humidities

RH(%)	log a	-b	r	Moisture contents(%)					
				8h	24h	48h	96h	144h	192h
12	3.21	1.14	0.977	10.6 (9.6)	8.4 (8.5)	7.5 (7.7)	7.0 (7.0)	6.8 (6.7)	6.8 (6.4)
23	3.09	1.07	0.952	11.2 (10.7)	9.8 (10.0)	9.3 (9.5)	9.1 (9.1)	9.0 (8.8)	8.0 (8.7)
36	3.11	1.05	0.975	11.9 (11.6)	11.0 (11.0)	10.6 (10.7)	10.4 (10.4)	10.3 (10.2)	10.2 (10.0)
44	3.12	1.03	0.928	12.8 (12.6)	12.8 (12.2)	12.0 (12.0)	11.8 (11.8)	11.7 (11.6)	11.6 (11.5)
53	3.14	1.01	0.978	13.3 (13.3)	13.2 (13.1)	13.0 (12.9)	12.8 (12.8)	12.8 (12.8)	12.7 (12.7)
65	3.17	1.02	0.932	14.0 (14.1)	14.3 (14.2)	14.0 (13.9)	13.8 (13.8)	13.8 (13.7)	13.8 (13.6)
73	3.15	0.99	0.815	14.1 (14.2)	14.5 (14.0)	14.6 (14.5)	14.6 (14.5)	14.5 (14.6)	14.6 (14.6)
80	3.14	0.98	0.955	14.3 (14.4)	14.8 (14.7)	15.1 (14.9)	15.2 (15.2)	15.3 (15.3)	15.3 (15.4)
92	3.12	0.93	0.995	14.9 (14.9)	16.1 (16.1)	17.0 (16.9)	17.8 (17.7)	18.1 (18.1)	18.2 (18.5)

() = Calculated data.

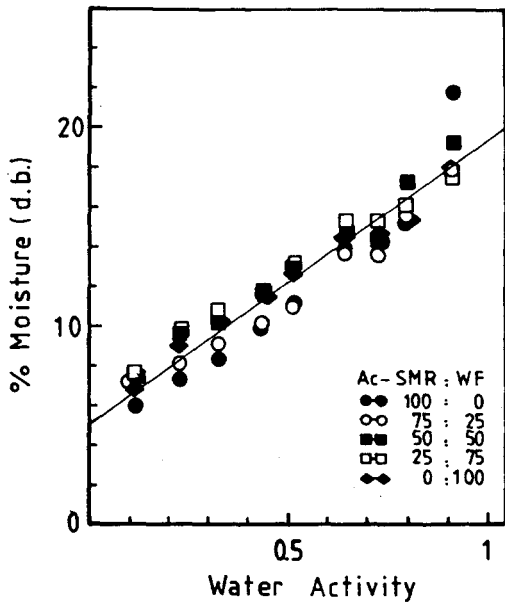


Fig. 3. Sorption isotherm of the mixture of Ac-SMR and wheat flour at 20°C

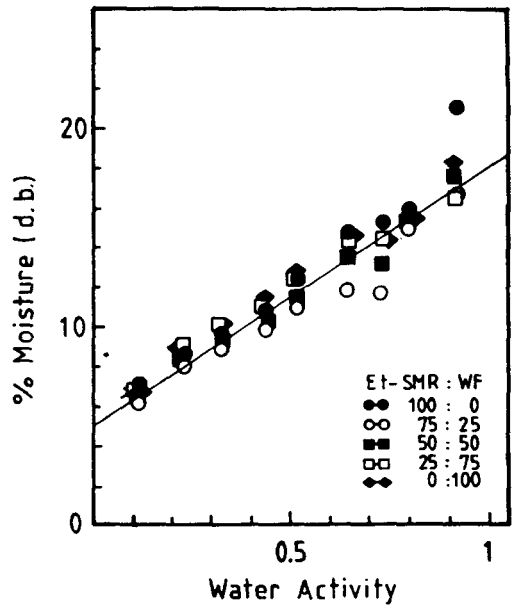


Fig. 4. Sorption isotherm of the mixture of Et-SMR and wheat flour at 20°C

Table 2. Linear regression parameters of sorption isotherm at 20°C for the mixture of dried soymilk residue and wheat flour

Mixture ratio	intercept (a)	slope (b)	correlation	
			coefficient (r)	
Ac-SMR:WF	100: 0	2.73	17.61	0.961
	75:25	4.25	14.07	0.990
	50: 50	5.87	13.64	0.983
	25:75	6.49	12.33	0.992
	0:100	5.74	12.97	0.991
Et-SMR:WF	100: 0	4.55	15.71	0.975
	75: 25	4.68	11.94	0.969
	50: 50	4.91	12.89	0.988
	25: 75	6.04	11.78	0.990
	0:100	5.67	12.94	0.991

알기 위하여 Smith⁽⁹⁾의 方程式

$$M_i = b_i \cdot \log(1 - A_w) + a_i$$

여기서 M_i 는 임의의 A_w 에서의 평형수분함량이고 a_i 는 절편이다.

그리고 Lang과 Steinberg⁽¹⁴⁾의 물질수지식

$$M_{cal} = \frac{\sum M_i W_i}{\sum W_i}$$

여기에서 M_{cal} 은 임의의 A_w 에서의 식품의 水分含量, W_i 는 각 성분의 무게(d, b), M_i 는 임의의 A_w 에서의 각 성분의 평형수분함량(d, b)이다.

위 관계식들의 상수를 본 실험 결과에 도입하여 混合比率에 따라 계산하였다. 그리하여 본 실험에서 提示한 式을 포함한 3개의 式에 각각의 계산된 상수를 대입하여 實測値와 얼마만큼의 誤差範圍가 있는지 비교한 결과는 Table 3과 같다. 計算値와 實測値의 符合 정도를 알기 위하여 實測値와의 誤差는 다음식에 의한 平均誤差를 구하였다.

Table 3. A comparison of experimental and calculated moisture contents by the equations of Smith, Lang and Steinberg and proposed one at various A_w for the mixtures of Et-SMR and wheat flour

Aw	Mixture ratio (Et-SMR:WF)	% H ₂ O		Equation A ^a		Equation B ^b		Equation proposed	
		Experimented	Calculated	% H ₂ O	% Error ^c	% H ₂ O	% Error	% H ₂ O	% Error
0.80	100:0	15.95	16.58	-4.00	15.95	0	17.12	-7.38	
	75:25	14.96	13.79	+7.80	15.80	-5.58	14.24	+4.80	
	50:50	15.17	14.68	+3.29	15.64	-3.06	15.22	-0.29	
	25:75	15.36	14.80	+3.64	15.48	-0.77	15.46	-0.67	
	0:100	15.31	15.41	-0.63	15.31	0	16.03	-4.66	
0.65	100:0	14.86	13.44	+9.53	14.86	0	14.77	+0.59	
	75:25	11.83	11.43	+3.39	14.75	-24.64	12.45	-5.19	
	50:50	13.48	12.18	+9.67	14.64	-8.59	13.29	+1.46	
	25:75	14.48	12.66	+12.58	14.53	-0.34	13.70	+5.42	
	0:100	14.41	12.96	+10.08	14.41	0	14.08	+2.29	
0.44	100:0	10.82	10.80	+0.23	10.82	0	11.47	-5.96	
	75:25	9.85	9.45	+4.03	10.99	-11.65	9.94	-0.93	
	50:50	10.40	10.08	+2.99	11.17	-7.48	10.58	-1.76	
	25:75	11.07	10.86	+1.88	11.36	-2.65	11.22	-1.40	
	0:100	11.55	10.90	+5.62	11.55	0	11.36	+1.64	
0.23	100:0	8.61	9.00	-4.60	8.61	0	8.17	+5.10	
	75:25	7.96	8.11	-1.79	8.68	-8.97	7.43	+6.68	
	50:50	8.34	8.66	-3.88	8.75	-4.90	7.87	+5.59	
	25:75	9.06	9.64	-6.40	8.82	+2.59	8.75	+3.42	
	0:100	8.90	9.51	-6.85	8.90	0	8.65	+2.86	
Algebraic average				+2.32		-3.80		+0.58	

a Smith isotherm equation

b Lang and Steinberg equation

c % Error = $\frac{\% H_2O_{exp} - \% H_2O}{\% H_2O_{exp}}$

문 헌

$$\%Error = \frac{\%H_2O_{exp} - \%H_2O_{calc}}{\%H_2O_{exp}} \times 100$$

Smith式에 따른 계산치의 誤差중 최대가 +12.58%, 평균오차는 +2.32%이었고 Lang과 Steinberg의 물질수지式에 따른 결과는 最大 -24.64%의 오차를 보여, 평균오차 -3.80으로 Smith式보다 더 많은 誤差의 절대값을 보였다. 이에 반하여 本 研究에서 제안한 $Mi = b \cdot Aw + a$ 式에 의한 전체 誤差의 평균값은 +0.58로 대단히 낮았으며 最大 誤差도 -7.38로 가장 낮았다. 그리하여 乾燥비지와 밀가루의 二相混合物의 Aw로부터 水分含量을 豫測하는 데는 本 실험에서 제시한 $Mi = b \cdot Aw + a$ 式이 더욱 정확하였음을 證明하였다.

요 약

콩우유 비지를 acetone과 ethyl alcohol로 세척한 뒤 60°C에서 건조시킨 건조비지의 吸濕特性和 건조비지를 밀가루에 혼합하였을 때 수분함량과 수분활성도 간의 관계를 밝히고자 本 연구를 시행하였다. 건조비지는 相對濕度(RH)別로 20°C에서 저장중 平均 수분함량에 도달하기 전에 過吸濕 경향을 보였으며 저장중의 吸濕速度는 모든 RH에서 높은 상관계수를 갖는 $\log(dw/dt) = b \log t + \log a$ 의 관계식으로 계산이 가능하였다. 또한 건조비지를 밀가루와 혼합하였을 때 等溫吸濕曲線으로부터 얻어지는 수분함량(Mi)과 수분활성도(Aw)간의 관계는 $Mi = b \cdot Aw + a$ 의 직선 관계식을 보여 주었다. 이 式을 他研究者들이 제안한 式들과 비교할 때 實測值에 더 유사한 계산값을 보여 本 연구에서 제안한 式이 건조 비지와 밀가루의 混合物에는 適 合한 관계식이라 할 수 있었다.

1. Rockland, L.B.: *J.Food Technol.*, **23**, 1241(1969)
2. Boquet, R., Chirife, J. and Iglesias, H.A.: *J.Food Technol.*, **13**, 319(1978)
3. Salwin, H. and Slawson, J.: *J.Food Technol.*, **13**, 715(1959)
4. Chung, L. and Toledo, R.T.: *J.Food Sci.*, **43**, 922(1976)
5. Lang, K.W. and Steinberg, M.P.: *J.Food Sci.*, **46**, 1450(1981)
6. Smith, S.E.: *J.Am.Oil Chemists' Soc.*, **69**, 646(1947)
7. Lang, K.W. and Steinberg, M.P.: *J. Food Sci.*, **46**, (3), 670(1981)
8. 오훈일, 김우정, 박래정: 한국식품과학회지, **13** (1), 19 (1983)
9. Eckhoff, S.R., Black, L.T. and Anderson, R.A.: *Cereal Chem.* **59**, 289(1982)
10. Saravacos, G.D.: *J.Food Tech.*, **23**, 1477(1969)
11. Hansen, J.R.: *J.Agric.Food chem.*, **24**, 1136(1976)
12. Handerson, A.M.: *J.Food Technol.*, **12**, 177(1977)
13. Elgedaily, A., Campbell, A.M. and Penfield, M.P.: *J.Food Sci.*, **47**, 806(1982)
14. Rockland, L.B.: *Anal.Chem.*, **32**, 1375(1960)
15. Lang, K.W. and Steinberg, M.P.: *J.Food Sci.*, **45**, 1228(1980)
16. 전재근, 서정식: 한국농화학회지, **23**(1), 1 (1980)
17. 박길동, 김우정, 최진호, 양재원, 성현순: 고려인삼학회지, **5**(1), 159(1981)

(1985년 2월 5일 접수)