

건대추의 등온흡습곡선 및 품질열화특성

김영숙 · 안덕순* · 우강용* · 이동선*

양산전문대학 전통조리과, 경남대학교 식품공학과*

Moisture Sorption Isotherm and Quality Deterioration of Dry Jujube

Young-Sook Kim, Duck-Soon An*, Kang-Lyung Woo* and Dong-Sun Lee*

Dept. of Traditional Food Preparation, Yangsan College, Yangsan, 626-800 Korea

**Dept. of Food Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701 Korea*

Abstract

In order to provide informations for designing packaging and storage condition of dry jujube (*Zizyphus jujuba* MILLER), moisture sorption isotherm was determined for temperatures of 20, 30 and 40°C, and quality changes were evaluated as function of temperature and water activity. Dry jujube at a given water activity showed higher equilibrium moisture content for lower temperature. Moisture isotherm could be fitted by GAB model equation, giving higher C value, lower m_0 and relatively constant k value with increase in temperature. Ascorbic acid was lost more highly at higher temperature and water activity, and showed negligible retention for whole range of water activity and temperature studied after 141 days. Browning increased with water activity up to 0.73 at 30 and 40°C. Dry jujube of high water activity had high L value in surface color, which represent brightness of surface color. Considering quality retention in the storage, dry jujube is desired to be dried to water activity of 0.42 and be stored at temperature below 30°C

Key words : *Zizyphus jujuba* MILLER, water activity, GAB model, ascorbic acid, browning, color

서 론

대추는 생과로서는 저장성이 낮아 수확 후 바로 건조하여 건대추 형태로 저장 유통하거나 소비함이 일반적이다[1]. 건조 대추는 보편적으로 재래시장이나 백화점 등에서 포장없이 저장 유통되고 있으며, 이로 인해 여름철에는 높은 온도와 높은 습도로 인해 곰팡이가 발생하고 품질이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 대추의 저장 중 품질열화로는 대표적으로 갈변과 영양성분 파괴가 있다[2]. 우수한 건대추의 저장을 위해서는 건대추의 수분함량과 품질보존

특성을 알고 적절한 수분함량으로 건조되고 저장되어야 한다. 그리고 적정수분함량으로 건조되었다고 하더라도 저장 및 포장의 조건에 따라서 흡습하거나 탈습되므로 포장시에 이러한 점이 충분히 고려되어야 한다. 이러한 측면은 건조식품의 포장과 저장에서 나타나는 보편적인 문제이고 이의 해결을 위해서는 우선적으로 상대습도에 따른 흡습특성, 수분함량에 따른 품질열화특성이 구명되어야 한다[3]. 아직까지 건대추의 저장 및 포장의 개선에 대한 연구가 거의 없는 형편이므로 본 연구는 건대추의 저장 및 유통의 최적화를 위한 단계의 하나로서

수분활성도의 함수로서 건대추의 흡습특성과 저장중 품질열화 특성을 연구하였다. 즉, 본 연구는 저장 및 포장조건의 설계에 필요한 건대추의 등온흡습곡선을 결정하고, 수분함량(수분활성도) 및 온도에 따른 건대추의 저장성을 밝히고자 하였다.

재료 및 방법

건대추 시료

경남 밀양산 무등 품종의 건대추(*Zizyphus jujuba* MILLER)로서 산동농업협동조합에 의해서 세척 건조된 '청결건대추' 제품을 구입하여 본 실험의 시료로 사용하였다.

등온흡습곡선의 측정

건대추 시료를 20°C, 30°C, 40°C의 온도에서 상대습도(수분활성도)가 10~90%로 일정하게 유지된 밀폐 데시케이터에 넣고 48시간 마다 무게변화를 측정하여 무게 변화가 없을 때의 평형수분함량을 측정하였다. 수분함량은 상압 105°C에서 항량이 될 때까지 건조하여 얻었다. 상대습도의 조절을 위해서는 포화염 용액을 담은 밀폐 유리용기를 이용하였고, 온도에 따른 포화염용액의 수분활성도의 변화값은 문헌[4-7]에서 발표된 방정식이나 발표된 수분활성도 값으로부터 얻어진 Table 1의 방정식을 따랐다.

Table 1. Regression equation for predicting water activity of saturated salt solutions

Saturated salt solution	Regression equation*
LiCl	$\ln A_w = 500.95/T - 3.85$
K(CH ₃ COO)	$\ln A_w = 861.39/T - 4.33$
MgCl ₂	$\ln A_w = 303.35/T - 2.13$
K ₂ CO ₃	$\ln A_w = 145.0/T - 1.3$
NaBr	$\ln A_w = 418.65/T - 1.954$
NaNO ₂	$\ln A_w = 435.96/T - 1.88$
NaCl	$\ln A_w = 228.92/T - 1.04$
KCl	$\ln A_w = 367.58/T - 1.39$

* A_w is water activity and T is in Kelvin.

여러 수분활성도를 갖는 건대추의 저장중 품질변화 측정

건대추의 저장에서 이용될 수 있는 수분활성도의 범위인 0.4~0.9 사이로 대추의 수분을 조절하여 20°C, 30°C, 40°C에서 각각 저장하면서 ascorbic acid 함량, 갈변도, 표면색도 등의 변화를 측정하였다. 수분활성도 0.4 이하의 건대추는 현실적으로 건조하기도 어렵거니와 건조했을 경우 제품이 너무 딱딱하여 소비하기에는 부적절하여 실험대상에서 제외하였다. 대추의 수분활성도의 조절을 위해서 낮은 수분활성도를 얻기 위해서는 건대추 시료를 40°C에서 건조하였고, 높은 수분활성도를 얻기 위해서는 등온흡습곡선의 데이터로부터 미리 계산된 첨가수분의 양을 소형분무기에 의하여 미세한 입자로 분무하면서 대추에 흡수시켰다. 20°C에서 1달 방치 후 평형에 도달되었을 때의 수분활성도를 Novasia 수분활성도 측정장치(Model Humidat-IC, Novasia AG, 스위스)로 측정하였다.

저장된 건대추의 ascorbic acid 함량을 측정하기 위해서 건대추시료 5g을 취해서 5% metaphosphoric acid로 추출한 후 HPLC(Spectra physics 8800 ternary pump)로 분석하였다. Column은 Nova-Pak C₁₈(3.9×300mm) 4 μ m fused dimethyloctadecylsilyl bonded amorphous silica로서 30°C로 조절하였고, 용매로는 2% potassium phosphate monobasic(pH 2.7, H₃PO₄)를 사용하였다. Spectra 200 UV-detector에 의해서 파장 245nm의 조건을 사용하여 column에서 분리된 ascorbic acid를 정량하였다. 갈변도 측정은 이[2]의 방법에 따라 건대추 시료 5g에 50% ethanol 50ml를 가하여 실온에서 24시간 보관한 후, blender로 마쇄하여 여과지(No. 6 Toyo)로 여과한 후 투명한 여액을 얻어 분광광도계로 420nm에서 흡광도로 측정하였다. 측정된 ascorbic acid와 갈변도는 수분함량을 보정하여 건물기준으로 환산하고, 이를 처리구에 대해서 비교하였다.

표면색도는 시료 10개를 무작위로 취해서 삼자극 색차계(Model JC801, Color Techno System corporation, 일본)를 이용하여 측정된 후 평균

치로 얻었다. 측정에서 표준백판(X : 94.25, Y : 96.06, Z : 114.26)을 사용하여 보정하였고, Hunter의 색채계 L, a, b 값으로 읽었다.

결과 및 고찰

건대추의 등온흡습곡선

Fig. 1에서는 20, 30, 40°C의 온도에서 얻어진 건대추의 등온흡습곡선을 보여주고 있다. 각 등온흡습곡선은 일반적인 sigmoid형의 곡선을 나타내었으며 일정한 수분활성도에서는 온도가 낮을수록 수분함량이 높게 나타나며, 이는 일반적인 건조식품의 특성이다[4, 8, 9]. 건대추의 등온흡습곡선 데이터를 Guggenheim-Anderson-de Boer model(GAB model) 방정식 (식 (1))으로 fitting한 결과[6, 8], GAB model은 수분활성도 0.1~0.9의 전 영역에 대해서 수분함량과 수분활성도의 관계를 잘 표현할 수 있음을 보여주고 있다(Fig. 1).

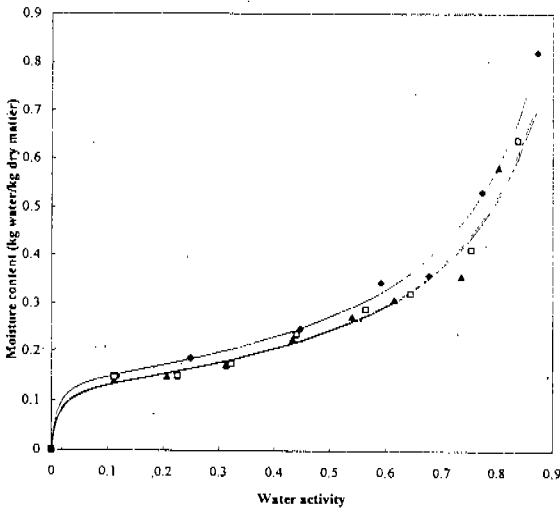


Fig. 1. Moisture sorption isotherm of dry jujube. ◆, 20°C; □, 30°C; ▲, 40°C. Solid lines are fitted data from GAB equation with parameters of Table 2.

$$\frac{m}{m_o} = \frac{CkA_w}{(1-kA_w)(1-kA_w+CkA_w)} \quad (1)$$

- 여기서 m:수분함량(kg 수분/kg 고형분)
- A_w:수분활성도
- C:단분자층 흡착에 관련된 상수
- k:다분자층 흡착에 관련된 상수
- m_o:단분자층 수분함량(kg 수분/kg 고형분)

Table 2에서는 세 온도에서 얻어진 GAB parameter를 보여주고 있다. 단분자층 흡착과 관련된 상수 C는 온도가 높을수록 낮은 값을 보이고, 다분자층 흡착 관련 상수 k는 같은 경향이나 비교적 일정한 것으로 나타났다. 그리고 단분자층수분함량 m_o는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Diosady 등[8]에 의해서 측정된 canola meal에 대한 경우와는 같으나, Kim 등(9)의 결과와는 k의 온도의존성에서 차이를 보이고 있다. 단분자층수분함량이 온도증가에 따라 감소함은 온도증가에 따른 흡착점의 감소에 의한 것으로 설명된다[10]. 각 온도에서의 이러한 값들은 건대추의 저장 및 포장 중의 여러 환경하에서의 흡습 및 탈습의 가능성과 정도를 예측하는 용도로 이용될 수 있으며, 앞으로 이러한 목적에 필요한 정보로 이용하고자 한다.

Table 2. GAB parameters of sorption isotherm of dry jujube

Temperature (°C)	Parameter		
	C	k	m _o
20	113.018	0.937	0.146
30	97.578	0.935	0.132
40	86.193	0.933	0.131

수분활성도에 따른 건대추의 품질열화특성 온도 및 수분활성도에 따른 저장 중 ascorbic acid 함량의 변화는 Table 3과 같다. 초기 건대추의 ascorbic acid 함량은 3.45mg/100g으로서 보편적인 건대추의 값보다는 낮았으며, 이는 초기 시료의 건조조건 및 가공조건에 따라 달라

진 것으로 생각된다. 본 연구에서는 온도 및 수분활성도에 따른 ascorbic acid 보존의 정도를 살펴보는 것이 목적이므로 초기 시료의 함량에 대한 공정조건의 영향에 대해서는 검토하지 않았다. ascorbic acid의 감소정도는 저장온도가 높고 수분활성도가 높을수록 크게 나타났다. 수분활성도 0.85의 조건에서도 실험하였지만 곰팡이 오염등으로 부패되어서 시료로 사용할 수 없었다. 저장 35일의 ascorbic acid 보존량을 보면, 수분활성도 0.42의 조건이 모든 저장온도에서 비교적 안정적인 ascorbic acid 보존을 나타내고 있다. 그리고 저장 94일에 이르러서는 온도가 30°C 이상이거나 수분활성도가 0.58 이상에서는 대부분의 ascorbic acid가 파괴되어 없어

졌다. 그리고 저장 141일에서는 측정된 모든 시료에서 모든 ascorbic acid가 파괴되어 없어졌음을 보여주고 있다. 이[2]에 의하면 건대추의 상온저장 중의 ascorbic acid 함량은 3개월 후 약 64%, 12개월 후 약 93%가 소실되었다. Table 3에서와 같이 높은 수분활성도에서 ascorbic acid의 많은 손실은 건조식품에서 일반적으로 확인되는 바이다[3]. 따라서 ascorbic acid 보존의 측면에서 건대추의 수분함량을 제어한다면 0.42 이하의 낮은 수분활성도를 유지하도록 하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 그리고 이러한 조건에서 가능하면 저장온도를 낮게 유지하는 것이 효과적일 것이다.

Table 4에서는 온도 및 수분활성도에 따른

Table 3. Change in ascorbic acid concentration* of dry jujube during storage

Temperature (°C)	Water activity	Ascorbic acid for each storage time in days (mg/100g)		
		35	94	141
20	0.42	1.78	1.10	0.00
	0.58	2.07	0.20	0.00
	0.73	1.42	0.19	0.00
30	0.42	1.82	0.32	0.00
	0.58	1.44	0.00	0.00
	0.73	1.39	0.30	0.00
40	0.42	1.61	0.04	0.00
	0.58	0.10	0.00	0.00
	0.73	0.28	0.01	0.00

*Initial ascorbic acid concentration : 3.45mg/100g dry solid

Table 4. Change in browning level* of dry jujube during storage

Temperature (°C)	Water activity	**Browning for each storage time in days		
		35	94	141
20	0.42	2.13	2.07	2.22
	0.58	2.26	2.16	2.20
	0.73	2.40	2.29	2.29
30	0.42	2.09	2.36	2.32
	0.58	2.40	2.81	2.50
	0.73	2.74	2.77	2.48
40	0.42	2.77	3.09	3.11
	0.58	2.57	3.26	3.31
	0.73	3.33	3.37	3.45

*Initial browning level (absorbance at 420nm) : 2.074

**Browning levels are based on dry solid 5g in 50ml ethanol.

건대추 저장 중 갈변도의 변화를 보여주고 있다. 저장에 따른 건대추의 갈변도는 20°C의 경우 저장 141일까지 큰 변화를 보이지 않았으나 저장온도가 더 이상 높아지면 갈변이 심했다. 특히, 40°C의 경우 저장 35일부터 갈색도가 크게 나타나면서 내부 육질의 갈변도 현저하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 내부 육질의 갈변도가 심할수록 건대추 외부의 색은 검붉은 색이 짙어짐을 관찰할 수 있었다. 각 온도마다 수분활성도가 0.58~0.73으로 높아지면 건대추의 갈변이 증가하는 경향이였다. 식품저장 중의 갈변도는 일반적으로 수분활성도 0.7 근처에서 가장 빨리 진행되므로[3] 갈변반응이 우려되는 건대추의 경우도 이러한 범위를 피해서 저장하는 것이 바람직한 것으로 나타난다. 따라서 갈변을 고려한다면 건대추의 수분활성도는 0.42 부근으로 조절함이 적절할 것으

로 생각된다.

건대추의 표면색도는 저장온도에 따라 크게 차이가 나타나지 않았으며 수분활성도가 높을수록 L값이 높아지면서 전반적으로 색도가 밝게 유지되는 것으로 나타났다(Table 5). 이에 는 저장의 영향과 함께 수분의 보유 정도에 따라서 나타나는 건대추의 표면색택의 특색에 기인하는 점도 있는 것으로 보인다. 저장온도가 높을수록 초기의 표면색도와와의 차이를 나타내는 ΔE값이 커져서 표면색도 변화가 큼을 나타내고 있으며, 30°C이하에서는 낮은 수분활성도에서 ΔE값이 커서 표면의 퇴색이 상대적으로 큼을 보이고 있다. 건대추의 표면색도의 측면에서는 30°C이하에서 저장한다면 0.7부근의 높은 수분활성도 범위도 그리 나쁘지는 않지만 이 경우 갈변과 ascorbic acid와 같은 영양성분 파괴가 문제가 될 것이다.

Table 5. Change in surface color* of dry jujube during storage

Temperature (°C)	Water activity	Surface color for each storage time in days											
		35				94				141			
		L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
20	0.42	75.8	-3.5	10.2	2.3	75.5	-4.4	9.9	3.0	75.0	-4.7	8.7	4.0
	0.58	75.9	-3.8	10.1	2.3	76.0	-5.1	10.2	3.1	76.7	-3.8	10.6	1.6
	0.73	78.7	-2.0	12.6	2.2	78.1	-3.8	11.6	1.5	77.9	-3.2	11.7	1.2
30	0.42	74.8	-4.3	9.2	3.8	73.9	-4.9	8.6	5.0	74.6	-5.3	8.0	4.9
	0.58	76.7	-3.9	10.5	1.6	75.6	-4.7	10.1	3.1	76.0	-4.7	9.5	3.0
	0.73	78.1	-3.6	11.4	1.2	76.9	-4.6	10.7	2.1	78.1	-5.4	10.4	2.7
40	0.42	75.3	-4.8	9.1	3.7	74.7	-5.5	8.7	4.7	75.0	-6.2	8.3	4.8
	0.58	76.1	-5.0	9.7	3.1	74.9	-5.6	8.2	4.8	75.0	-7.1	6.9	6.9
	0.73	78.6	-5.7	11.6	3.3	75.0	-5.7	9.1	4.4	72.8	-7.8	4.9	9.2

*Initial value of surface color : L, 77.9; a, -2.7; b, 10.6

전체적으로 건대추의 저장성의 측면에서 본다면 30°C이하에서 수분활성도 0.42의 범위를 유지하도록 저장조건을 설정하는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 다만 이 경우 표면색택이 어둡게 나타나는 문제가 제기되며, 이는 저장 후 판매나 소비의 시점에서 흡습에 의해 수분함량이 일부 증가된다면 어느 정도 완화될 것으로 생각된다. 너무 낮은 수분함량에서 저장하는

것은 갈변과 ascorbic acid의 파괴를 억제하는 긍정적인 면이 있는 반면, 표면색택이 어두워지고 너무 딱딱해져서 소비자 기호도가 저하되는 문제를 갖게 된다.

감사의 글

본 논문은 농림수산기술관리센터에 의해 지

원된 1995년도 농림수산특정연구과제 ‘산지대추 가공공장의 가동정상화를 위한 기술지원’ 과제의 일부로 이루어진 연구결과의 일부이며, 지원에 감사드린다.

요 약

건대추의 저장 및 포장 조건의 설계에 필요한 자료로서 등온흡습곡선을 결정하고, 온도 및 수분활성도에 따른 품질열화특성을 평가하였다. 20°C, 30°C, 40°C의 온도에서 수분활성도 0.1~0.9의 범위에서 평형수분함량을 측정하여 등온흡습곡선을 얻었다. 건대추의 품질열화특성을 보기 위하여 수분활성도의 범위인 0.4~0.9 사이로 조절된 건대추에 대해서 20°C, 30°C, 40°C에서 저장하면서 ascorbic acid 함량, 갈변도, 표면색도 등의 변화를 측정하였다. 일정 수분활성도에서 온도가 낮을수록 건대추의 평형수분함량이 높았다. 등온흡습곡선의 GAB model식의 parameter인 C, k, m_0 를 구한 결과, 단분자층 흡착과 관련되는 상수 C는 온도가 높을수록 낮은 값을 보이고, 다분자층 흡착 관련 상수 k는 온도에 관계없이 비교적 일정한 것으로 나타났다. 그리고 단분자층 수분함량 m_0 는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. ascorbic acid 함량은 높은 수분활성도에서 크게 손실되었으며, 갈변도는 30°C이상의 온도에서 수분활성도가 0.73에 이르기까지 높은 수분활성도에서 높은 증가를 보였다. 표면색도에서는 수분활성도가 높을수록 L값이 높아지면서 전반적으로 색도가 밝게 유지되는 것으로 나타났다. 전체적으로 건대추의 저장성의 측면에서 본다면 30°C이하에서 수분활성도 0.42의 범위를 유지하도록 저장조건을 설정하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김용석, 김월수(1993) 대추재배신기술, 오성출판사, 서울.
2. 이희봉(1990) 대추(*Zizyphus jujuba* MILL-

ER)의 건조 저장 중 Maillard 반응에 관한 연구. 충북대학교 농업과학연구, 8, 104-121.

3. Eichner, K. (1986) The influence of water content and activity on chemical changes in foods of low moisture content under packaging aspects. In Mathlouthi, M. (Editor), "Food Packaging and Preservation", Elsevier Applied Science, London, England
4. Labuza, T. P., Kaanane, A. and Chen, J. Y. (1985) Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. J. Food Sci., 50, 385-391.
5. Lang, K. W. and Steinberg, M. T. (1981) Linearization of the water sorption isotherm for homogeneous ingredients over a_w 0.30-0.90. J. Food Sci., 46, 1450-1452.
6. Bizot, H. (1983) Using the 'G. A. B.' model to construct sorption isotherms. In Jowitt, R., Escher, F., Hallostrom, B, Meffert, H. F. Th., Spiess, W. E. L. and Vos, G. (Editors), "Physical Properties of Foods", Applied Science Publishers, London, England.
7. Greenspan, L. (1977) J. Res. National Bureau of Standards-A. Physics & Chemistry, 81A, 89-96.
8. Diosady, L. L., Rizvi, S. S. H., Cai, W. and Jagdeo, D. J. (1996) Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packaging. J. Food Sci., 61, 204-208.
9. Kim, S. S., Kim, K. S. and Chang, K. S. (1995) Evaluation and prediction of moisture sorption characteristics of pie-style composite foods. Foods & Biotechnology, 4, 231-237.
10. Rizvi, S. S. H. (1986) Thermodynamic properties of foods in dehydration. In Rao, M. A. and Rizvi, S. S. H. (Editors), "Engineering Properties of Foods", Marcel Dekker, New York, USA.