

저장온도에 따른 복합조제분유의 등온흡습곡선 및 흡습엔탈피 산출

민상기 · 최미정 · 이 성*

건국대학교 축산대학 동물자원연구센터 · 한서대학교 식품생물공학과

Adsorptions Isotherm of Water Vapor for Infant Formula Milk Powders and Calculation of Isosteric Heat

Sang-Gi Min, Mi-Jung Choi and Seong Lee*

Animal Resources Research Center, Kon Kuk University

*Department of Foods and Biotechnology, Han Seo University

Abstract

Adsorption isotherms of water vapour for infant formula milk powders manufactured by P. M. and N company in Korea were measured at temperatures between 20, 30 and 40°C using COST-90 modified method. Results showed that the isotherms were sigmoidal in shape. The adsorption isotherms of milk powder were depending on the temperature and products. The BET-model were applied and analyzed to compare the experimental value. It was found that the BET-model is fitted with measuring data. Sample P showed the lowest monolayer value and sample N showed the highest. Isosteric heat obtained upon application of BET-model was calculated in this field of temperature using the Clausius-Clapeyron equation. It is suggested that the usage of the BET-model to estimate the heat of water sorption in infant formula milk powder should be in agreement with the results from COST-90 project.

Key words : infant formula milk powder, sorption isotherm, isosteric heat, BET-model.

서 론

식품속에 함유되어 있는 수분은 외부 환경조건에 따라 이동하게 되는데, 그 이동속도는 수증기압차이에 비례한다. 특히 온도가 일정한 조건하에 물분자는 식품을 중심으로 확산과 물질이동에 따라 일어나는 탈습 및 흡습과정을 통해 평형상태에 도달하게 된다. 이 평형상태 하에서는 식품 내부의 수증기압과 식품이 위치하고 있는 주위의 수증기압이 일치하게 된다. 이러한 평형상태하에서 식품에 존재하는 수분함량을 평형수분함량이라고 부르고 있다. 이 평형수분함량은 외부 상대습도의 변화에 따라 진행되는 탈·흡습과정에 따라 감소 또는 증가되며 이러한 상대습도변화에 따른 식품속의 평

형수분함량의 변화를 하나의 함수관계로 나타내면, $X=f(a_w)_{T=const.}=f(p/p_0)_{T=const.}$ 이고, 이 곡선을 흡습과정에 따라 등온탈습 및 등온흡습곡선이라고 한다^(1,2,3). 식품의 등온흡습곡선은 식품공업분야에서 매우 중요한 척도로 사용되고 있는데, 특히 식품의 건조공정에서는 건조에 필요한 탈습엔탈피의 산출, 건조조건 및 건조의 최적단계 설정 등 건조조건을 확립하는데 필수적이다⁽⁴⁾. 또한 등온흡·탈습곡선은 식품의 저장 및 포장조건을 설계하는 데에도 중요한 요소로 작용하고 있다. 왜냐하면 수분활성도는 식품의 화학적, 물리적, 미생물학적 변화에 커다란 영향을 주고 있으며, 이는 곧 식품의 안정성과 직결되기 때문이다^(5,6,7,8,9,10). 뿐만 아니라 수분활성도와 이에 따른 평형수분함량은 식품의 조직이나 관능적 성질의 결정에도 커다란 변수로 작용하고 있기 때문이다⁽¹¹⁾. 분말유제품의 경우 초기에는 수분활성도가 낮아

Corresponding author : Seong Lee, Department of Foods and Biotechnology, Han Seo University*, Chungcheongnam-do, Seosansi, Haemi-Myun,

이에 따른 품질변화는 매우 낮지만 제품이 밀폐되어 있지 않은 경우 수분의 흡습과정을 통해 평형수분함량의 증가와 수분활성도의 증가가 일어난다. 이는 곧 품질의 변화가 야기되는 요인으로 작용한다. 따라서 저장 및 유통, 보관 중 제품의 안정성을 산출하기 위해서는 제품이 갖는 등온흡습곡선의 산출이 필수적이라 볼 수 있다^(12,13). 등온흡습곡선은 일반적으로 식품의 내·외적 환경요인에 따라 달라지게 된다. 즉, 등온흡습곡선의 모양과 형태는 평형수분함량의 측정방법, 식품의 화학적인 조성, 측정온도, 측정시간 등에 따라 좌우되고^(14,15). 본 연구에서는 1990년에 유럽연합 11개국 32개 연구실이 공동연구를 통해 표준화한 등온흡·탈습곡선 측정시스템인 소위 COST (European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research) 측정시스템⁽¹⁶⁾을 개량한 방법으로 국내 유통되고 있는 유아용 복합조제분유의 제품별 흡습 특성과 제품의 안정성을 산출하기 위하여 등온흡습곡선을 산출하고 수분의 흡습엔탈피를 산출하여 제품간 저장성을 비교 분석하고자 하였다.

재료 및 방법

시 료

본 실험에서는 국내에서 제조되어 시판되는 P, M, N사의 복합조제분유 중 각각 1개의 제품을 선택하였다. 일반적으로 식품의 조성분은 수분의 흡습과정에 영향을 미치므로 각 제조회사 제품이 갖는 조성분이 가능한 유사한 시료를 선택하여 사용하였다. 회사별 주요성분은 표1에 나타내었다.

상대습도

본 실험에 기준이 된 상대습도는 LiCl, Mg-Cl₂, K₂CO₃, NaBr, NaCl, KCl의 포화용액을 이용하여 설정하였고, 이들 포화용액의 조성온도에 따라 변하는 상대습도는 표2에 나타내었다.

측정시스템

본 실험에서는 유럽 11개국의 32개 연구실에서 수년간에 걸친 공동연구의 결과로 표준화한 COST-90 측정시스템에 진공시스템을 장착시

킨 시스템을 사용하였다(Fig. 1). 본 시스템은 thermostat(Jeio Tech, Korea), sorption container, temperature control unit, vacuum pump, vacuum control unit, chemical balance, N₂-gas 등으로 구성되었다. COST-90 시스템에 진공시스템을 장착한 이유는 진공상태하에 물분자의 확산이 빠르게 진행되어 평형상태에 도달하는 시간을 단축시키기 위해서였다.

측정방법

건조시킨 시료 0.5 g 정도를 칭량용기(F)에 정량한 다음(5개) 일정한 온도(20, 30, 40°C ± 0.1°C)로 조절되는 sorption container(E)에 넣은 후 진공펌프(B)를 이용하여 진공시켰다. 진공계기(I)의 진공도가 1 Torr에 도달하였을 때 질소가스를 주입하여 진공도를 이완시킨 후 다시 진공펌프를 이용하여 진공시켰다. 이 과정을 3회 반복 후 진공상태하에서 평형상태에 도달하도록 하였다. 질소가스로 세척하는 이유는 복합조제분유가 측정하는 동안 산패의 방지를 위해 용기내부의 산소분압을 낮추기 위해서였다. 평형수분함량은 매 24시간마다 측정하여 평형상태에 도달할 때까지(±0.5 mg) 반복하는 단계적 측정방법을 이용하였다.

통계처리

Nalimov의 Raw Data Analysis⁽¹⁷⁾를 이용하여 유의성이 인정되는 값($r^* < 95$)을 제거한 후 측정값에 대한 평균값을 재산출하여 유의성이

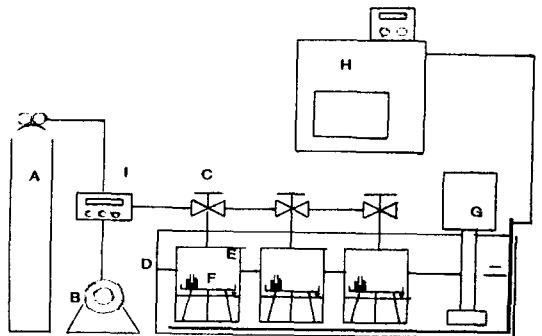


Fig. 1. Schematic diagram of the COST-90 modified system for measuring of water vapor sorption isotherm.

완전히 제거될 때까지 Raw Data Analysis를 반복하였다. 평균값은 일정한 온도와 상대습도에서 평형상태에 도달한 평형수분함량으로 나타내었다.

결과 및 고찰

각 분유회사에 따른 복합조제분유의 등온흡습곡선은 각각의 온도(20, 30, 40°C ± 0.1°C)에서 측정된 평형수분함량을 Nalimov의 Raw Data Analysis를 이용하여 산출한 후 각각의 수분활성도에 따른 평형수분함량을 함수관계로 나타내었다(Fig. 2, 3, 4). 본 실험에서 얻어진 복합조제분유의 등온흡습곡선은 전형적인 sigmoid형의 곡선을 나타내었고 이는 Brunauer가 구분한 5개 유형⁽¹⁾의 등온흡습곡선 중 제 2 유형(Type II)에 속했다. 즉, 수분활성도가 0에서 1로 증가할수록 평형수분함량은 상대적으로 증가하였으며, 수분활성도가 증가할수록 평형수분함량의 변화폭이 크게 증가하였다. 이러한 변화의 폭은 수분활성도가 0에 가까울수록 각각의 제품간 간격은 작아지는 것을 나타내었다. 일정한 수분활성도에서 온도에 따른 평형수분함량을 비교해 보면 모든 시료에서 온도가 증가할수록 평형수분함량이 감소하는 경향을 보였다. 이는 일정한 평형수분함량에서는 온도가 감소할수록 식품속에 존재하는 수분의 수증기압은 상대적으로 감소함을 의미하고 있다. 복합조제분유의 시료별 차이는 N사의 경

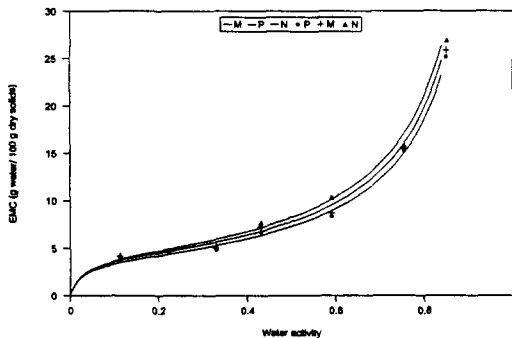


Fig. 2. Adsorption isotherms of water vapor for infant formula milk powder at 20°C. (symbol: experimental data, line: calculated by BET-model)

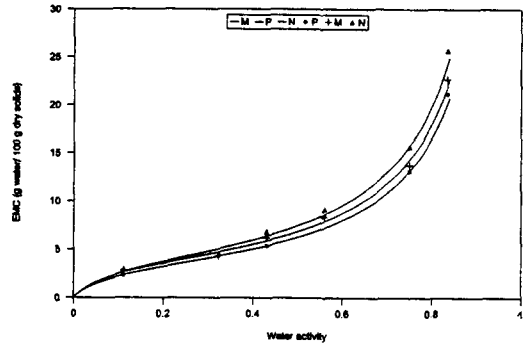


Fig. 3. Adsorption isotherms of water vapor for infant formula milk powder at 30°C. (symbol: experimental data, line: calculated by BET-model)

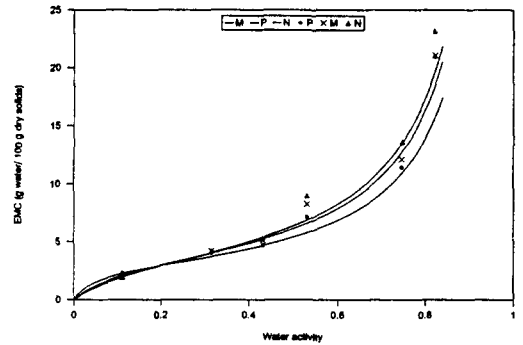


Fig. 4. Adsorption isotherms of water vapor for infant formula milk powder at 40°C. (symbol: experimental data, line: calculated by BET-model)

우 일정한 상대습도에서 평형수분함량이 가장 높았고, P사의 경우 흡습량이 가장 낮게 나타났다. 식품의 건조공정에서 수분의 탈·흡습과정에 필요한 엔탈피와 식품의 저장성, 안정성에 적합한 수분활성도에 따른 수분함량을 산출하기 위해서는 실험을 통해 얻어진 등온흡습곡선을 수학적으로 제시되어야 하는데 이는 곧 수분활성도에 대한 평형수분함량의 변화를 일정한 함수관계로 나타낼 수 있다. 이러한 등온흡습과정을 나타낸 함수관계로 나타내는데 BET-모델(eq. 1)⁽¹⁸⁾을 사용하였다.

BET-모델을 이용하여 산출한 결과는 다음

Table 1. Formula of infant formula milk powder

Company	Formula		
	Protein(%)	Fat(%)	Carbohydrate(%)
P	15.0	24.0	56.0
M	12.6	27.0	55.5
N	12.6	27.3	55.4

Table 2. Relative humidity of binary saturated aqueous solution⁽¹⁶⁾

Salts	Relative humidity (%)			Amount	
	20℃	30℃	40℃	Salt (g)	Water (ml)
LiCl	11.31	11.28	11.21	150	85
MgCl ₂	33.07	32.44	31.6	200	25
K ₂ CO ₃	43.18	43.17	43.13	200	90
NaBr	59.14	56.03	52.83	200	80
NaCl	75.47	75.09	74.68	200	50
KCl	85.11	83.62	82.32	200	80

Table 3. X_m values of infant formula milk powder calculated by BET-model at different temperature(P, M, N mean dairy companies in Korea)

T (℃)	X _m (g H ₂ O/100 g dry solids)		
	P	M	N
20	3.73	4.31	4.25
30	3.36	3.66	4.05
40	2.82	3.35	3.59

$$\frac{a_w}{X \cdot (1-a_w)} = \frac{1}{X_m \cdot C^*} + \frac{C^*-1}{X_m \cdot C^*} \cdot a_w \quad (\text{eq. 1})$$

Table 3에 각각 나타내었다. BET-모델에서 얻어진 단분자막 평형수분함량은 온도에 영향을 받고 있음을 알게 되었다. 즉, 온도가 증가함에 따라 단분자막 평형수분함량은 감소하였는데 P사 시료의 경우 20℃에서 3.73 g/100 dry solids, 30℃에서는 3.36 g을 그리고 40℃에서는 2.82 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이러한 경향은 M 및 N사 시료의 경우에서도 모두가 동일한 경향을 나타내었다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 단분자막 평형수분함량이 낮아지는 이유는 물분자들의 운동에너지가 증가하면서 이들은 복합조제분유의 주요 구성성분인 단백질과 유당내에서 물 분자와 hydroxyl-, amino-, carbonyl-그룹간에 수소결합을

통해 흡착하는 결합에너지를 부분적으로 능가할 수 있기 때문이라 사료된다. 그러나 시료간 미세하지만 서로 다른 단분자막 평형수분함량을 나타내는데 측정 온도 20℃에서 N, M, P사의 시료는 각각 4.25 g, 3.98 g 그리고 3.73 g의 단분자막 평형수분함량을 나타내었다. 측정 온도 30℃와 40℃에서도 유사한 경향을 나타내었는데 이러한 미세한 차이는 제품에 함유되어 있는 서로 다른 유당함량에 기인한다고 사료된다. BET 모델을 이용하여 수분활성도 변화에 따른 평형수분함량의 변화를 나타내는 등온흡습곡선을 Fig. 2, 3, 4에 각각 나타내었다. 곡선의 특징은 이미 언급한 바와 같이 sigmoid 형태를 나타내고 있었다. 그러나 실험치를 함수관계로 나타낼 수 있는 재현성에서는 주어진 수분활성도 범위에서 BET-모델은 매우 높은 것으로 나타났다. 특히 중간수분함량을 함유하고 있고 상온에서 저장성이 뛰어난 Intermediate Moisture Food의 제조공정이나 안정성 또는 공정의 최적화를 산출하는 과정에서 $a_w \leq 0.9$ 까지는 재현성이 높아야 한다. 일반적으로 BET-모델은 단분자막이 형성되는 $0.3 \leq a_w \leq 0.4$ 영역을 제외하고는 평형수분함량 이상의 수분활성도 영역에서 실험치와 BET-모델에 의한 산출치간에 차이가 높아 재현성이 적다고 하는 BET-모델의 단점⁽¹⁹⁾이 지적되었지만 본 실험에서는 이러한 경향은 나타내지 않았다.

각각의 시료가 단분자막을 형성하는 평형수분함량은 수분활성도 0.33에서 0.37 범위에 놓여 있었다. 여기서 단분자막 수분함량은 복합조제분유의 안정성과 깊은 상관관계를 나타내고 있는데, 특히 지방의 산패, 갈색화 반응, 효소, 미생물의 작용 등에 의한 식품의 품질변화와 깊은 상관관계를 갖고 있다^(20,21,22,23). Labuza 등은⁽²⁴⁾ 수분활성도 0.3에서 지방의 산패가 최소화를 나타내고 있고 0.3과 0.4에서 식품의 갈변화 반응과 효소의 작용도 시작된다고 발표하였다. 따라서 여러 연구팀의 연구결과를 본 실험의 결과와 결부시킨다면 복합조제분유 역시 수분활성도 0.33~0.37범위에서 가장 높은 안정성을 갖는다고 볼 수 있고 복합조제분유의 건조시 건조공정의 최적지점은 수분함량이 3~5 g/100 dry solids 되는 지점이라 볼 수 있다. 수분의 탈습과 흡습과정에서 필요로 하는 에너지(isosteric heat)는 Clausius-Clapyeron 항등식(eq. 2)을 이용하여 산출하였다.

$$\frac{d \ln a_w}{d(1/T)} = \frac{-H_{st}}{R} \quad (\text{eq. 2})$$

Eq. 2를 이용하여 산출한 수분함량에 따른 흡습엔탈피의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 각각의 시료에서 수분함량이 높을수록 흡습엔탈피는 감소하였다. P제품의 경우 2 g/100 g dry solids일 때 42.4 kJ/mol의 높은 에너지를 나타내었지만 수분함량이 20 g일 경우 2 kJ/mol로서 상대적으로 감소하였다. H_{st} 는 평형수분함량이 증가할수록 감소하였으며 순수

한 물이 갖는 증발잠열에 근접하고 있었다. 이와 반대로 식품속에 수분량이 감소하면 감소할수록 단위질량당 수분을 제거하는데 점점 더 많은 에너지가 요구되는 것이라 사료된다. 결국 식품을 건조하는데 있어서 단분자막 평형수분함량 미만으로 식품을 건조한다는 것은 에너지 측면에서나 식품의 안정성 면에서 불필요함을 다시 한번 관찰할 수 있었다. 또한 일정한 평형수분함량을 갖으며 수분활성도가 서로 다른 식품을 건조시킬 때 수분활성도가 높은 식품보다는 수분활성도가 낮은 식품의 수분을 제거하는데 보다 많은 에너지가 필요로 하였다.

기호설명

a_w : 수분활성도

BET: Brunauer-Emmett-Teller

C^* : BET 상수

EMC: 평형수분함량(equilibrium moisture content)

T : 절대온도 (K)

R : 이상기체상수 (8.3 J/mol)

p : 식품속의 수증기압

p_0 : 순수한 물의 수증기압

H_{st} : net isosteric heat (J/mol)

X : 평형수분함량 (g H₂O/100 g dry solids)

X_m : 단분자막 수분함량 (g H₂O/100 g dry solids)

요 약

본 실험에서는 국내에서 제조되어 시판되는 P, M, N사 복합조제분유의 제품별 흡습 특성과 제품의 안정성을 산출하기 위하여 등온흡습곡선을 산출하고 수분의 흡습엔탈피를 산출하여 제품간 저장성을 비교 분석하였다. 본 실험에서는 COST-90 측정시스템에 진공시스템을 장착시킨 시스템을 사용하였고 측정은 각각 20, 30, 40℃에서 수행하였다. 본 실험에서 얻어진 복합조제분유의 등온흡습곡선은 전형적인 sigmoid형의 곡선을 나타내었다. 모든 시료에서 온도가 증가할수록 평형수분함량이 감소하는 경향을 보였다. 또한 등온흡습과정은 BET-모델을 이용하여 함수관계로 나타내었다. 평형

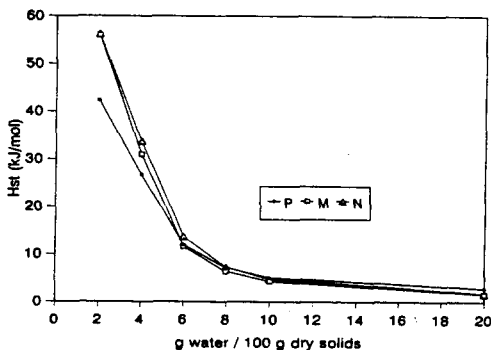


Fig. 5. Isosteric heat of adsorption at various moisture contents.

수분함량은 N사의 시료가 가장 높았고 P사의 시료가 낮은 경향을 나타내었다. 각각의 시료가 단분자막을 형성하는 평형수분함량은 수분활성도 0.25에서 0.35 범위에 놓여 있었다. 또한 각각의 시료에서 수분함량이 높을수록 흡습엔탈피는 감소하였다.

참고문헌

- Gal, S. : Die praktische Bedeuzung von Wasserdampf Sorptions- messugen in der Lebensmittel industrie. *Alimenta*. 6, 213 (1972).
- Iglesias, H. A. and Chirife, J. : *Handbook of Food Isotherms*: Water sorption parameters for food and food components. Academic Press, New York (1982).
- Choudhury, G. S. : Water activity and food systems. *Agriculture and Forestry Bulletin*. 7, No. 2, 62 (1984).
- Wolf, W. and Jung, G. : Water-vapour sorption data for food drying. *ZFL*, 2, 68, (1985).
- Erickson, L. E. : Recent developments in intermediate moisture foods. *J. of Food Protection*. 45, No 5. 484 (1982).
- Brockmann, M. C. : Development of intermediate moisture foods for military use. *Food Technology*. 24, 896 (1970).
- Chordash, R. A. and Potter, N.V. : Effects of dehydration through the intermediate moisture range on Water activity, microbial growth, and texture of selected foods. *J. Milk and Food Technology*. 35, 7, 395 (1972).
- Davis, E. G. : Evaluation and selection of flexible films for food packaging. *Food Technology in Australia*, 2. 62 (1970).
- Iglesias, H. A. and Chirife, J. : Equilibrium moisture contents of air dried beef. Dependence on drying temperature. *J. Food. Technol.*, 11, 565 (1976).
- Troller, J. A. : Water relations of food-borne bacterial pathogens-An updated review. *J. Food Protection*, Vol. 49, 8, 656 (1986).
- Corey, H. : Texture in food stuffs. *CRC Critical Reviews in Food Technology*. 5, 161 (1970).
- 김현구, 조길석, 허우덕, 신동화 : 상대습도와 저장온도에 따른 마늘가루의 갈변 및 흡습특성, *한국식품과학회지*, 20(3), 399 (1988).
- 민상기, 이치호, 김천제 : COST-90 시스템을 이용한 우육의 등온흡습곡선측정 *한국축산식품학회지*, 16(2), 200 (1996).
- Iglesias, H. A., Chirife, J. and Fontan, C. F. : Temperature dependence of water sorption isotherms of some foods. *J. Food Science*, 551, vol. 51. No. 3. (1986).
- Wolf, W., Spiess, W. E. L. and Jung, G. : Sorption isotherms and water activity of food materials. Science and Technology Publ., Hornchurch, England (1985).
- Wolf, W., Spiess, W. F. L. and Jung, G. : Standardization of isotherm measurements: In *Properties of Water in Food*. Ed. D. Simatos. and J. L. Milton, NATO ASI Series, p. 661 (1985).
- Iglesias, H. A., Boquet, R. and Chirife, J. : The evaluation of BET constants from the BET isotherm equation. *J. Food Science*, 1387. vol. 42. No.5 (1977).
- Kaiser, R. and Gottschalk, G. : Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten. Bibliographisches Institut (1972).
- Van den Berg, C. : Development of B. E. T.-like models for sorption of water on foods, theory and relevance. In *Properties of water in foods*. Ed. D. Simatos. and J. L. Multon, ASI (1985).
- Brockmann, R. and Acker, L. : Verhalten der Lipoxygenase in wasserarmem Milieu. I Einfluss der Wasseraktivitaet auf die enzymatische Lipidoxidation. *ZFL*, 4, 90, (1987).
- Labuza, T. P. : The effect of water activity on reaction kinetics of food de-

- terioration. *Food Technology*. 4, 36 (1980).
22. Mittal, G. S. and Usborne, W. R. : Moisture isotherms for uncooked meat emulsions of different composition. *J. Food Science*, Vol. 50, 1576 (1985).
23. Sperber, W. H. : Influence of water activity on food borne bacteria-A Review. *J. Food Protection*, Vol. 46, 2 (1983).
24. Labuza, T. P., McNally, L., Gallagher, D., Hawkes, J. and Hurtado, F. : Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *J. Food Science*, vol. 37, 154 (1972).
-
- (1998년 8월 11일 접수)