

고농도 용액에 침지시 감자 절편의 동력학적 탈수 모델링에 관한 연구

최 동 원 · 신 해 헌*

경민대학 식품영양과, *천안외국어대학 식품유통과

Kinetic Modeling of Dewatering of Potato Slice When Soaked in Concentrated Solution

Dong-Won Choi and Hae-Hun Shin*

Dept. of Food and Nutrition, Kyung-Min College,

San 562-1, Kaneung-dong, Euijeongbu-si, Gyeonggi-do, 480-702, Korea

**Dept. of Food Marketing, Chonan College of Foreign Studies,*

Anseo-dong 337, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 330-705, Korea

Abstract

For the purpose of explaining the dewatering phenomena of potato slice soaked in concentrated solution three models were proposed. Earlier model cannot explain the dewatering phenomena of potato slice in concentrated solution because of limiting its condition which is necessary to build a model. Therefore other three models were suggested and a model based on Fick's second law of mass transport at infinite plate conditions and numerical analysis was best model for explaining dewatering phenomena of potato soaked in concentrated solution. Apparent diffusion coefficient of water could be readily estimated from model III, and it could explain adequately the difference of the dewatering phenomena of various soaking conditions.

Key words: dewatering model, osmotic dehydration.

서 론

삼투건조(osmotic dehydration)는 수분함량이 높은 제품을 고농도 용액에 침지하여 부분 탈수하는 방법으로 건조, 냉동, 통조림 식품 등을 위한 전처리 조작 또는 중간수분식품의 가공공정으로 이용되어 왔다. 또한, 삼투건조는 당장이나 염장에 의한 야채, 생선 등의 절임류를 제조하는 형태로 많이 이용되어 왔다¹⁻³⁾. 특히 동남아에서는 건조 과일을 제조하는데 당장법을 이용하여 상품 가치를 높이고 수확 후 손실을 방지하는 것으로 알려져 있다. 최근 건조 탈수 공정에서 물질 이동의 제어를 통한 최적화 기법의 진보로 식품시료를 농축용액에 침지할 때 용질의 침투는

최소화하면서 수분의 탈수량을 늘리는 삼투건조 공정이 에너지 절약, 품질개선 기술로서의 새로운 응용 분야로 기대되고 있다.

삼투건조 공정에서는 고농도 용액에 침지시 제품으로부터 용액으로의 수분이동(water loss), 용액으로부터 제품 내부로의 용질의 이동(solute gain), 그리고 제품으로부터 저분자 수용성 성분의 용출이라는 3개의 물질 이동 흐름이 관찰된다⁴⁾. 오랫동안 두 가지의 주요 물질이동(water loss, solute gain) 현상에 대한 이해가 부족하고 적절한 제어 방법이 개발되지 않아 삼투건조 공정이 산업적인 응용분야로 이용되는데 제약을 받아왔다. 용질의 침투현상은 시료의 품질을 변화시킬 뿐 아니라 탈수 효율을 떨어뜨리는 경우도

* Corresponding author : Dong-Won Choi

있다⁵⁾. 삼투건조 공정에서 탈수를 최대화하고 용질의 함침(impregnation)을 최소화 할 수 있다면 건조제품, 냉동제품, 중간수분식품 등 다양한 응용분야를 발전시킬 수 있을 것이다.

삼투건조시 사용하는 용액의 용질 크기에 따라 시료에서의 용질 함침량이 달라지는 현상이 보고되어 있다⁶⁾. 이 연구에 의하면 저분자 용질일수록 용질의 함침량이 증가하고 고분자 용질일수록 탈수효과는 상승하면서 용질의 함침량은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 용질의 분자량에 따라 침지 시료의 형태가 달라지는 현상도 보고된 바 있다⁷⁾. 고농도 침지 용액에 시료를 침지시 용질 크기가 세포벽의 세공크기보다 크고 원형질막의 세공크기보다 작으면 세포벽은 통과하고 원형질막을 통과하지 못하므로 원형질막을 경계로 세포 내외의 농도 차이에 의한 삼투압 때문에 세포질의 탈수 현상을 일으키고 그에 따라 원형질막이 세포벽으로부터 분리되는 원형질막 분리현상(plasmolysis)이 생기게 된다. 이때 시료의 형태는 유지되면서 탈수에 따른 부피의 감소 현상이 관찰된다. 반면에 용질의 분자가 세포벽의 세공보다 크면 세포벽을 경계로 형성된 세포 내외의 농도 차이에 의한 세포질의 탈수현상 뿐 아니라 원형질이 분리되는 대신 세포벽의 압착 현상이 나타나 세포의 형태를 변화시키고 그에 따라 시료전체의 형태가 변하는 현상(cytorrhysis)이 나타난다⁸⁾.

최근 삼투에 의한 탈수현상을 예측하여 공업화하기 위한 모델의 제시가 요구되고 있으나 아직까지 고분자 물질로 이루어진 용액에서의 탈수현상에 관한 모델은 거의 제시되지 않고 있다. Choi 등⁹⁾은 고분자 물질로 구성된 용액에서의 탈수모델을 제안한 바 있다. 그러나, Choi 등⁹⁾이 제안한 가설에 의하면 탈수현상은 세포조직 내외의 압력차에 기인하며 수분의 탈수경로를 도관의 형태이며, 침지시간에 따라 모든방향에서 균일하게 도관의 직경이 감소된다고 가정하여 모델을 제안하였으나 이는 실제 탈수현상과는 차이가 나타났다. 즉, Choi 등⁹⁾의 모델에 의하면 침지 시료의 탈수방향이 일정해야 하는데 실제 현상에서는 탈수방향이 여러 방향으로 불균일하게 탈수가 일어나 보다 일반적인 모델의 제시가 요구되었다.

따라서, 본 연구에서는 삼투건조시 비정상 상태(unsteady state)에서의 Fick's law에 의해 물질이동이 이루어진다는 가정을 바탕으로 새로운 모델들을 적용하고자 하였다. 이를 위해 감자를 모델식품으로 하여 고농도 용액에 침지시 탈수현상을 침지용액을 구성하는 용질분자 크기에 따른 탈수 및 함침 kinetic

을 측정하여 제안한 각 모델들을 비교하여 보다 일반적인 조건에서의 탈수현상을 설명할 수 있는 모델을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용한 감자는 시판되는 '대지' 품종을 사용하였다. 구입한 감자는 두께 1mm의 평판 형태로 잘라서 실험하였다. 용질로 사용된 NaCl은 순도 99%, polyethylene glycol(이하 PEG라 함)은 평균 분자량 400, 4000, 6000인 것을 사용하였다. 용액은 각각 0.05M에서 1M 사이의 농도로 조제하여 사용하였다. 각 용액에 침지시킨 시료를 시간별로 꺼내어 물로 1~2초간 세척하여 표면의 NaCl과 PEG를 제거하고 여과지로 표면수분을 제거한 후 분석하였다.

2. 실험방법

수분함량과 용질의 함침량(solid gain)은 105°C에서 시료를 건조한 후 건조 전·후의 중량을 측정하여 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$WR = WL - SG$$

여기서, WR 은 중량감소(weight reduction, g), WL 은 탈수량(water loss, g), SG 는 용질함침량(solid gain, g)이다.

3. 탈수 현상의 동력학적 분석

식품을 삼투용액에 침지시의 물질수지 식에 근거하여 평형상태에 도달했을 때 시료의 수분함량을 예측할 수 있다¹⁰⁾.

$$WL = WL_{\infty} - WS \quad (1)$$

여기서, WL : 시간 t 의 탈수량(fraction of water lost at time t)

WL_{∞} : 평형상태에 도달했을 때의 탈수량(fraction of water lost at equilibrium)

WS : 시간 t 에서의 잔존 수분량(fraction of water that can diffuse out)

WL_{∞} 는 침지조건에 따라 결정되는 상수이고 WL 과 WS 는 시간과 탈수속도의 함수이고, 시간이 경과함에 따라 WL 은 증가하는 반면 WS 는 감소하기 때문에

$$WS = WL/K \tag{2}$$

K : 시간과 탈수속도의 함수(function of time and the rate of water loss)

로 나타낼 수 있다.

탈수속도는 시간, 온도, 침지용액의 농도에 대한 함수인데 대부분의 삼투건조 실험은 일정온도, 일정농도의 조건에서 수행되므로 탈수속도는 시간에 대한 함수로 표현될 수 있다. 따라서 K 는 시간(t)과 탈수에 관계된 상수(S_1)으로 표시되어진다.

$$K = S_1 t \tag{3}$$

S_1 : 탈수속도상수

식 (1), (2), (3)으로부터

$$WL = \frac{S_1 t WL_\infty}{1 + S_1 t} \tag{4}$$

식 (4)를 선형화하면

$$\frac{t}{WL} = \frac{1}{S_1 WL_\infty} + \frac{t}{WL_\infty} \tag{5}$$

와 같이 되므로 t/WL 와 t 의 관계로부터 S_1 과 WL_∞ 를 구할 수 있다. 같은 방법으로 용질함침량도 구할 수 있다.

$$\text{즉, } SG = \frac{S_2 t SG_\infty}{1 + S_2 t} \tag{6}$$

$$\frac{t}{SG} = \frac{1}{S_2 SG_\infty} + \frac{t}{SG_\infty} \tag{7}$$

SG : 시간 t 에서의 용질함침량
 SG_∞ : 평형상태에서의 용질함침량
 S_2 : 용질함침 속도상수

본 연구에서는 이상의 과정을 통해 구한 WL_∞ (혹은 SG_∞)를 이용하여 몇 가지 모델에서의 확산계수를 구한 후 어느 모델이 본 연구에서의 탈수현상을 가장 잘 설명하는지 고찰하고자 하였다.

[모델 I]

물질이동에 대한 Fick의 제 2법칙을 무한평판의 조건에서 탈수초기의 짧은 시간에 대해 풀면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{WL}{WL_\infty} = 2 \left(\frac{D t}{\pi l^2} \right)^{1/2} \tag{8}$$

l : 평판두께의 절반, D : 확산계수
 WL 과 $t^{1/2}$ 와의 관계에서 D 값을 구할 수 있다.

[모델 II]

모델 I은 초기 탈수현상에서 구한 확산계수로 전체 탈수공정을 나타내려고 시도한 반면 모델 II는 각 시간별로 D 값을 구한 후 평균을 내어 구한 D 값을 이용하여 탈수공정을 설명하고자 하였다. 즉, 식 (4)와 식 (8)로부터

$$D_t = \frac{\pi t}{4} \left[\left(\frac{S_1 t}{1 + S_1 t} \right) \left(\frac{WL_{\text{mod},\infty}}{WL_{\text{exp},\infty}} \right) \right]^2 \tag{9}$$

$WL_{\text{mod},\infty}$: 식 (4)로부터 구한 값
 $WL_{\text{exp},\infty}$: 실험으로부터 구한 값

만일 $WL_{\text{exp},\infty}$ 을 모르면 $WL_{\text{mod},\infty} = WL_{\text{exp},\infty}$ 로 가정할 수 있는데 이때는 실험을 통해 얻은 WL 과 t 와의 관계가 식 (4)에 잘 맞아야 한다는 전제조건이 필요하다. 이렇게 각 시간별로 D_t 값을 구했으면 전체 공정을 대표하는 D 값은

$$D_{av} = \frac{\sum(D_t)_i}{N} \tag{10}$$

D_{av} : 평균확산계수,
 D_t : 시간 t 에서의 확산계수, N : 측정횟수

와 같이 나타낼 수 있다.

[모델 III]

물질이동에 대한 Fick의 제2법칙을 무한 평판의 조건에서 전체 시간에 대해 풀면 다음과 같이 나타낼 수 있다¹¹⁾.

$$\frac{M - M_e}{M_o - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2}$$

$$\cdot \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 F_o \right] \quad (11)$$

M_o : 초기 수분량

M : 시간 t 에서의 수분량

M_e : 평형상태에서의 수분량

F_o : D_t / l^2

이 식을 변형하여

$$1 - \frac{WL}{WL_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 F_o \right] \quad (12)$$

로 나타낼 수 있다. 식 (12)에서 각 시간별로 좌변의 값과 일치되게 하는 F_o 를 최적화 방법으로 구한 후 F_o 와 t 와의 관계에서 확산계수 D 값을 구할 수 있다.

결과 및 고찰

1. 용질 분자량 및 온도에 따른 탈수량

감자를 분자량이 다른 PEG 용액에 침지하여 용질 분자량의 크기가 탈수에 미치는 영향을 살펴보았다 (Fig. 1). 전체적으로 탈수 패턴은 비슷하였으나, 분자

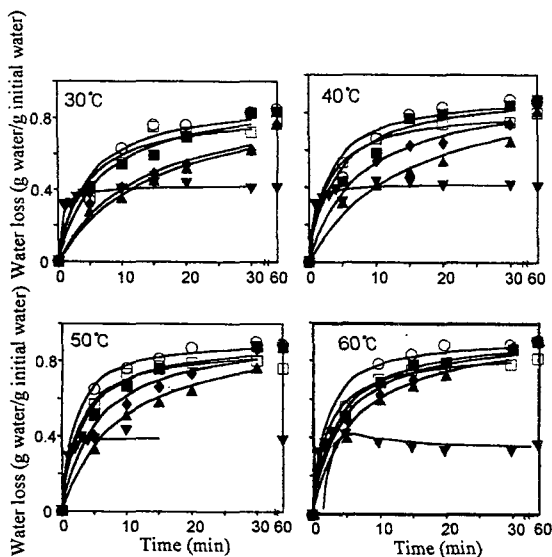


Fig. 1. Effect of temperature on water loss in potato immersed in 60% PEG solution. Line was simulated data. Average molecular weight of PEG- ▲: 6000, ◆: 4000, ■: 1500, ○: 600, □: 200, ▼: 3M NaCl.

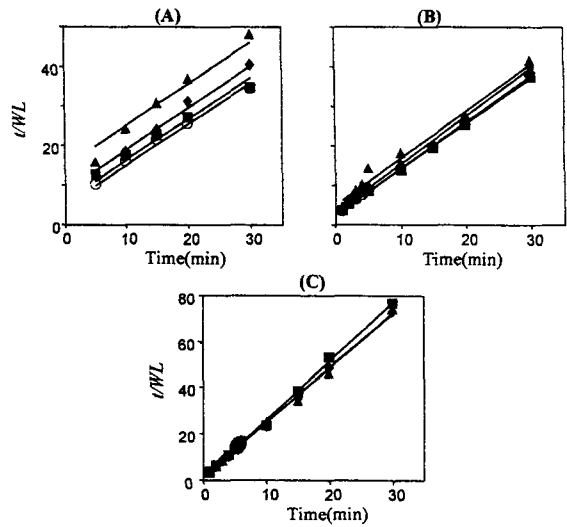


Fig. 2. Linearization of t/WL vs time for calculating WL_∞ . ▲: 30°C, ◆: 40°C, ■: 50°C, ○: 60°C (A) 60% PEG 4000, (B) 60% PEG 200, (C) 3M NaCl.

량이 작을수록 초기 탈수속도는 빠르게 나타나며, 최종 탈수량은 분자량이 클수록 컸다. 온도의 영향을 보면 PEG 200의 경우 탈수속도는 침지온도에 거의 영향을 받지 않았으나 분자량이 클수록 침지온도의 영향이 커 탈수속도가 현저히 증가하였으며 탈수가 완료되는 시점 즉 평형상태에 도달하는 시간도 단축되었다. 60°C에 침지했을 때의 최종 탈수량은 30°C에 침지한 경우에 비해 약 10% 증가하였다. 또한 3M NaCl의 경우에는 초기 탈수속도는 빠르지만 5분 이내에 평형값에 도달하여 약 40%의 탈수량을 보였다.

Fig. 1의 실험값을 모델식으로 이용하기 위해 우선 simulation을 하였다. 탈수곡선을 직선화하여 평형상태에서의 탈수량(WL_∞)을 구하기 위해 식 (5)로부터 각 침지용액에 대해 t/WL 과 t 의 관계를 표시하여 Fig. 2에 나타내었다. PEG 200과 4000에 침지한 경우 온도에 관계없이 기울기가 거의 동일하였는데 이는 각 온도에서 최대 탈수량이 비슷함을 나타낸다(Fig. 2A,B). NaCl에 침지한 경우에는 온도에 따라 약간의 기울기의 차이를 보였으며(Fig. 2C), 각 직선의 기울기로부터 WL_∞ 를 구할 수 있다. 여기에서 구한 값들을 이용하여 simulation 하여 각 시간에서의 탈수량을 계산하여 Fig. 1에 선으로 나타내었다. 그 결과 예측값이 실험값과 유사한 결과를 보이고 있다.

2. 물질이동에 대한 동력학적 해석

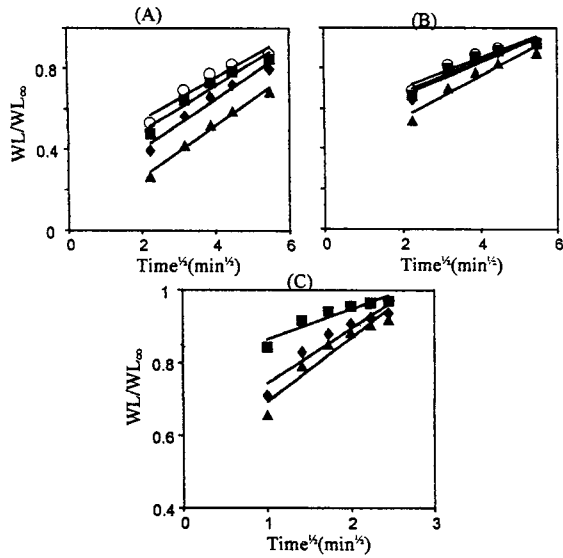


Fig. 3. Linearization of $t^{1/2}$ vs WL/WL_{∞} for calculating water diffusivity by Model I. ▲: 30 °C, ◆: 40°C, ■: 50°C, ○: 60°C (A) 60% PEG 4000, (B) 60% PEG 200, (C) 3M NaCl.

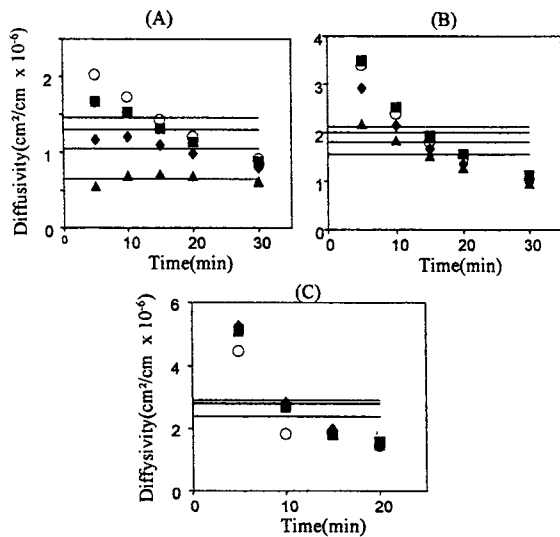


Fig. 4. Change of diffusivity by time in Model II. Line is average diffusivity and points is D_i . ▲: 30 °C, ◆: 40°C, ■: 50°C, ○: 60°C (A) 60% PEG 4000, (B) 60% PEG 200, (C) 3M NaCl.

비정상 상태에서의 확산식을 단순화시킨 모델 I을 이용하여 확산계수를 추정하기 위하여 식 (8)의 WL/WL_{∞} 에 대하여 \sqrt{t} 를 plot하였으며(Fig. 3) 직선의 기울기로부터 확산계수 D 를 구할 수 있다.

모델 II의 평균확산계수(D_{av})와 시간별 확산계수

Table 1. Comparisons of water diffusivity of potato immersed in 60% PEG and 3M NaCl solution at 30°C

Solution	Diffusivity		
	Model I	Model II	Model III
PEG 6000	5×10^{-7}	5×10^{-7}	4×10^{-7}
PEG 4000	5×10^{-7}	6×10^{-7}	5×10^{-7}
PEG 1500	7×10^{-7}	1.1×10^{-6}	6×10^{-7}
PEG 600	3×10^{-7}	1.3×10^{-6}	7×10^{-7}
PEG 200	3×10^{-7}	1.5×10^{-6}	8×10^{-7}
3 M NaCl	1×10^{-6}	2.8×10^{-6}	3.9×10^{-6}

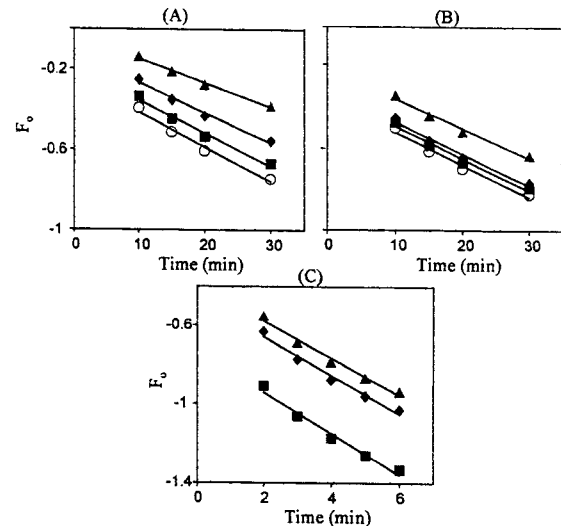


Fig. 5. Linearization of F_0 vs time for calculating water diffusivity by Model III. ▲: 30 °C, ◆: 40°C, ■: 50°C, ○: 60°C (A) 60% PEG 4000, (B) 60% PEG 200, (C) 3M NaCl.

(D_i)를 Fig. 4에 나타내었다. PEG 4000의 경우 (Fig. 4A) 낮은 온도에서는 평균 확산계수와 시간별 확산계수의 값이 비슷하였으나 온도가 증가할수록 D_{av} 와 D_i 의 차이가 커졌으며, PEG 200이나 NaCl용액인 경우에는 그 편차가 매우 커서 D_{av} 값의 정확성이 떨어져 전체 탈수공정을 설명하기에는 부적당한 것으로 생각된다.

모델 III에 의하여 수분확산계수 값을 구하기 위해 식 (11)의 F_0 와 t 의 관계를 Fig. 5에 나타낸 후 기울기로부터 수분 확산계수 값을 구하였다. PEG 4000의 경우 온도에 따른 기울기에 약간의 차이를 보이는 반면 NaCl의 경우 기울기가 거의 비슷하여 실험결과와 일

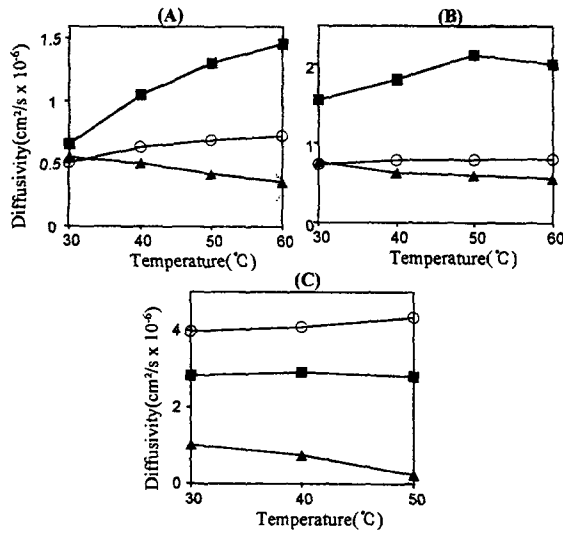


Fig. 6. Comparison of water diffusivity of potato immersed in PEG and NaCl solution at various temperature. ▲: Model I, ■: Model II, ○: Model III (A) 60% PEG 4000, (B) 60% PEG 200, (C) 3M NaCl.

치하는 경향을 나타내었다.

각 모델에 근거하여 추정된 30°C에서의 수분 확산 계수(D)값을 Table 1에 나타내었다. 모델 I로부터 구한 수분 확산계수는 PEG 200과 600의 확산계수가 오히려 4000과 6000보다 작게 나와 탈수실험 결과와 일치하지 않았다. 반면에 모델 II와 모델 III에서 구한 확산계수는 탈수 실험결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 그러나 온도에 따른 수분 확산 계수 값을 각 모델 별로 구해서 나타낸 결과(Fig. 6) 모델 III만이 온도의 증가에 따른 확산계수의 증가를 보여서 실험결과와 일치하였다. 따라서 고농도의 고분자 용액에 감자를 침지시 탈수현상을 설명하는데는 모델 III이 적당할 것으로 생각된다. 모델 III을 이용하여 구한 수분확산 계수는 60% PEG 용액에서는 $8 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 범위였다.

요 약

고분자 물질 용액에 감자 절편을 침지시의 탈수현상을 설명하기 위해 (1) 비정상 상태(unsteady state)에서의 확산 식을 초기시간에 대해 단순화시킨 모델, (2) 침지시간별로 수분확산계수와 평균확산계수를 비교하여 탈수현상을 설명하고자 한 모델, (3) 물질이동에 대한 Fick의 제2법칙을 무한평판의 조건에서 전체

시간에 대해 전개한 모델 등 3가지 모델을 가정하여 검토한 결과 PEG용액에 감자절편을 침지했을 때 물질이동의 동력학적인 해석은 Fick의 제2법칙에 근거한 모델이 잘 적용되었으며 수분의 확산계수를 추정한 결과 $8 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 범위였다.

참고문헌

1. Valle, del F. R. and Nickerson, J. T. R. : Studies on salting and drying fish II, Dynamic aspects of the salting of fish, *J. Food Sci.*, 32, 218~224 (1967).
2. Geurts, T. J., Walstra, P. and Mulder, H. : Transport of salt and water during salting of cheese I, *Neth. Milk Dairy J.*, 28, 102~129 (1974).
3. Favetto, G., Chirifie, J. and Bartholomai G. B. : A study of water activity lowering in meat during immersion-cooking in sodium chloride-glycerol solution II, Kinetics of Aw lowering and effect of some process variables, *J. Food Technol.*, 16, 621~628 (1981).
4. Raoult-Wack, A. L., Guilbert, S., Le Maguer, M. and Rios, G. : Simultaneous water and solute transport in shrinking media. part I, Application to dewatering and impregnation soaking process analysis, *Drying Tech.*, 9, 589~612 (1991).
5. Shibata, S., Toyoshima, H., Imai, T. and Inoue, Y. : Effect of osmosis agents and concentration on fruit quality, *Nippon Shokuhun Kogyo Gakkaishi*, 23, 397~402 (1976).
6. Contreras, J. E. and Smyrel, T. G. : An evaluation of osmotic concentration of apple rings using corn syrup solid solutions, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 14, 301~314 (1981).
7. 유명식, 가공중 배추조직의 텍스처 변화와 리올로지 모델, 연세대학교 박사학위논문 (1990).
8. Raoult-Wack, A. L. : Recent advances in the osmotic dehydration of foods, *Trends in Food Sci. Technol.*, 5, 255~260 (1994).
9. Choi, D. W. and Shin, H. H. : A study of dewatering model of Potato slice When soaked in concentrated solution, *Korean J. Food Nutr.*, 12(6), 582~587 (1999).
10. Azuara, E., Raul, C., Hugo, S. G., and Beristain, C. I. : Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 27, 409~418 (1992).
11. Crank, J. : *The mathematics of diffusion*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford (1979).

(2000년 10월 17일 접수)