

바나나의 乾燥方法에 따른 品質變化 因子에 대한 反應速度 모델링

金修延 · 崔容熙

慶北大學校 農科大學 食品工學科

Kinetic Models for the Quality Factors of Banana by
Different Dehydration Methods

Kim, Su Yeon·Choi, Yong Hee

Dept. of Food Science and Technology, Coll. of Agric.,
Kyungpook Natl. Univ.

Summary

Kinetics of ascorbic acid and browning that may use on the optimization of food dehydration were evaluated. Banana was chosen for this as the representative test material.

We have described the destruction of ascorbic acid and browning as first and zero order reactions. The temperature dependence between two reactions were conducted with Arrhenius equation. Finally we have operated SPSS computer programs repeatedly that we found very dose value of the parameter between result of ascorbic acid and browning.

The attained Kinetic models were well prepared for the value of result experiments and the models may use on optimization for dehydration progress. Destruction rate of ascorbic acid and browning rate were low at initiation of progress, increased to show maximum at the low moisture on mid-progress and then decreased gradually. Freeze drying showed the most constant quality of product in this case.

緒 論

전통적으로 식품가공공정의 최적화는 생산비와 수율면에서 추구되어 왔었으나, 오늘날에는 고품질 식품을 위한 공정상의 최적화를 위해 식품성질에 대한 Data-Bank의 창설과 식품의 물리화학적 성질 및 이동성질에 대한 예측모델의 개발등 식품의 품질측면을 고려한 System이 필요한 실정이다.⁵⁾

식품의 가공단위공정중 수분을 효과적으로 제거 하면서 적정수준의 품질을 유지해야하는 건조공정은, 공정중의 품질요소의 Simulation이나 최적화를

위해서 먼저 해당되는 품질변화 인자에 대한 적절한 반응속도 모델식의 확립이 필요하다고 생각된다. 이러한 식품건조공정중 가장 중요한 품질요소의 변화는 수축, 영양성분의 손실, 비효소적 갈변등이며, 건조조건에 의하여 많은 영향을 받는 품질요소는 영양성분의 보존과 비효소적 갈변으로 알려져 있다. 이 두 품질변화 요소를 시간에 따라 다양하게 변화시키면서 그때 변화하는 품질지표를 측정하여 이들관계로 부터 품질변화의 수학적 반응속도 모델식에 대한 여러 문제를 Saguy등⁶⁾과 Lund⁶⁾가

검토하였으며 특히 Saguy 등은 건조과정중 Ascorbic acid 저하의 반응속도 모델식 결정을 위하여 이론적인 Dynamic Test 과정을 제안한바 있다. 그리고 Vilot¹³⁾은 건조과정중 Ascorbic acid의 저하가 평균수분 함량과 온도의 함수로 표현될 수 있음을 나타내었고 Hendel 등¹⁴⁾은 White Potato의 건조중 비효소적 갈변속도를 수분함량과 온도의 함수로 나타내었다.

바나나는 수분함량이 75% 이상인 과실로서 지방과 나트륨이 적은 기호식품이며, 과실중 칼로리가 가장 높은 과실이나 12°C 이하에서는 저온장해를 일으키므로 저장시 gas 저장이나 plastic film 포장을 이용하고 있다.¹³⁾¹⁴⁾

따라서 건조방법과 조건을 달리하여 바나나의 품질저하를 발생시키는 주요 물리화학적 변화를 반응속도론적으로 분석하여 얻은 자료를 토대로 하여 제품의 Self-Life 측정시 또는 예측시 활용할 수 있으며 새로운 상품과 공정을 개발할 수 있으리라 생각되어진다.

이에 본 연구에서는, 바나나의 건조중 품질지표로서 Ascorbic acid 량 변화와 갈변도에 대하여 오븐건조, 동결건조, 진공건조의 세가지 건조방법을 사용하여 이에따른 이들 품질변화특성에 대한 반응속도에측 모델식들을 결정하였다.

材料 및 方法

供試材料

본 실험에 사용한 바나나는 농산물 공판장에서 구입한 제주도산 바나나로 껍질에 갈색반점이 하나둘 나타나기 시작한 것을 택하여 두께가 5mm 정도되게 Slice하여 사용하였다.

乾燥

바나나 건조중 품질요인의 변화를 비교 고찰하기 위하여 아래와 같은 건조방법을 사용하였다.

오븐乾燥

Slice한 바나나를 tray에 골고루 분포하게 놓은후 Convection Oven Dryer (Model No. C-DM3 Mechanical Convection Oven)를 사용하여 건조시켰다. 건조온도는 각각 50, 60, 65, 70°C로서 건조시켰으며 온도측정을 정확히 하기위해 건조기 내부에 Thermocouple을 꽂은뒤 Temperature Indicator를 이용하여 측정하였다.

凍結乾燥

Slice한 바나나를 Freeze Dryer용 tray에 골고루 분포하게 놓은후 76°C로 Setting시킨 Defreezer에서 24시간동안 급속동결시킨 후에 Freeze Dryer (Super Modulyo Freeze Dryer, Edwards High Vacuum)에서 건조시켰다.

眞空乾燥

진공건조에서는 동결건조와는 달리 동결시키지 않은 상태의 바나나 Slice를 사용하였다. 이때도 역시 freeze dryer용 tray를 사용하여 Slice한 바나나를 골고루 분포하게 놓은후 Freeze Dryer에서 건조시켰다.

Ascorbic Acid 定量

HPLC (High-Performance Liquid Chromatography)를 사용한 Sood¹⁰⁾의 방법에 준하여 분석하였다. 건조시료를 취하여 6% metaphosphoric acid 100 ml에 녹인후 암소에서 1.5시간 흔들어 추출하였다. 이를 Whatman No. 2 filler paper로 여과한후 0.45μ membrane filter로 재여과시켜 HPLC에 injection시킨다. Ascorbic acid 함량은 peak의 면적으로 계산하였으며 이때의 HPLC의 조작조건은 Table 1과 같다.

褐變度測定

Hendel 등¹⁴⁾의 방법을 약간 변형하여 측정하였다.

Table 1. Operating conditions of HPLC

Instrument	: Water association Model 441
Column	: μ -Bondapack C ₁₈
Mobil Phase	: Water : methanol : tetrabutyl amonium phosphate=96.5 : 2.5 : 1.0
Detector	: Absorbance(254nm)
Flow Rate	: 2.0ml/min.

건조시료를 취하여 40ml의 증류수를 가한다음 10% trichloroacetic acid 10ml를 가한뒤 30°C에서 2시간동안 방치하였다. 방치하는동안 처음·중간·끝에 약간씩 흔들어준다. Toyo 2 filter paper로 여과한다음 자외선 분광광도계(PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS Spectrophotometer Philips) 420mm에서 여액의 흡광도를 측정하였다.

反應速度 모델式的 設立

일반적으로 식품중의 영양성분의 파괴나 갈변은 온도나 수분함량에 의해 결정되며 이러한 상호함수 관계는 여러 연구자들에 의해 제안되어졌다. Hendel¹⁾은 White Potato의 건조공정중 비효소적갈변속도를 0차반응으로 표현하였으며, Resnik²⁾은 Dehydrated Apple에서의 비효소적 갈변 속도를 역시 0차반응으로 표현하였다.

Ascorbic acid의 반응속도론을 살펴보면 Lee³⁾은 Tomato Juice에서의 Ascorbic acid 저하속도를 1차 반응으로 표현하였고 Wanninger⁴⁾는 식품에서의 Ascorbic acid의 안정성에 대한 수학적 모델설립에서 역시 Ascorbic acid의 저하속도식을 1차 반응으로 표현하였다. 또한 식품의 품질변화에 기인하는 온도의 영향에 대해서는 Labuza⁵⁾이 Arrhenius식을 이용하여 설명한바 있으며, Saguy⁶⁾은 식품의 건

조동안 유발되는 품질저하를 예측함에 있어서 비효소적 갈변속도는 0차반응으로 Ascorbic acid의 저하속도는 1차반응으로 표현하였고 온도의 영향에 대해서는 Arrhenius식을 사용하여 표현한바 있다. 따라서 본 논문에서는 비효소적 갈변속도는 0차반응으로 Ascorbic acid 저하 속도는 1차 반응으로, 이들 반응의 온도 의존성은 Arrhenius방정식으로 가정해서 실험데이터를 이용하여 반응속도식을 결정하고 그에따른 반응속도상수를 구하여 반응속도 예측 모델식을 결정하고자 한다.

Ascorbic acid저하정도에 대한 반응속도식은 식 1로 비효소적 갈변속도식은 식 2로 이들의 온도 의존성에 대한 Arrhenius식은 식 3으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_B \dots \dots \dots (2)$$

$$K = k_0 \exp(-E_a/RT) \dots \dots \dots (3)$$

where = Ca : Concentration of Ascorbic Acid

B : Browning

K : Reaction Rate Constant

E_a : Activation Energy

R : Ideal Gas constant

T : Temperature

K₀ : Frequency Factor

따라서 상기와 같은 식들을 이용하여 본 연구에서 사용한 3가지의 건조방법에 따른 품질변화 인자에 대한 반응 속도모델 식을 SPSS Program을 이용하여 가장 오차가 적은 범위에서의 예측식을 수립하고자 한다.

結果 및 考察

水分含量變化

건조중 수분함량의 변화에 대해서는 Fig.1, Fig.2에 나타내었다. 평균 초기 수분 함량이 5.1203g/g dry solid인 시료 6g을 각 건조방법에 따라 더 이상의 수분감소가 없을때까지 오븐 건조의 경우 1시간 간격으로, 동결건조 및 진공건조의 경우 2시간 간격으로 수분함량을 측정하였다. 오븐건조의 경우 각 온도에서 10시간이내에, 동결건조 및 진공건조의 경우 25시간 이내에 최종 수분함량에 도달함을 알 수 있었다. 이때 측정된 최종 수분함량은 Table 2에 나타낸 바와 같다.

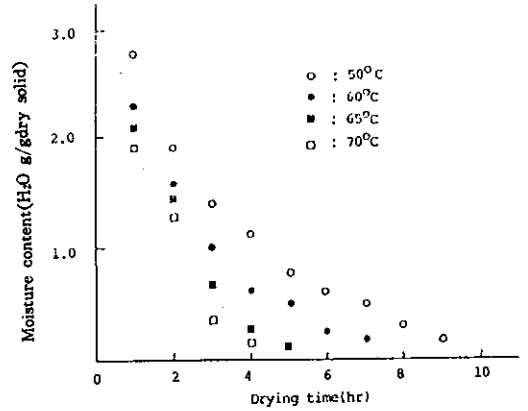


Fig.1. Drying curve of moisture content as a function of drying time during convective oven drying.

Table 2. Final moisture content by different drying methods.

Drying method	Temp. (°C)	Initial moisture content(g/g dry solid)	Final moisture content(g/g dry solid)
Convective oven drying	50	5.1142	0.1996
	60	5.1192	0.1982
	65	5.1204	0.1967
	70	5.1179	0.1926
Freeze drying		5.1291	0.1841
vacuum drying		5.1206	0.1809

Fig.1에 나타난 오븐건조의 경우 온도가 높을수록 건조중의 수분 함량변화가 현저하게 감소하는 추세이며, 특히 항률건조 기간이 짧게 나타남을 알 수 있다.

진공건조와 동결건조의 경우 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 시간에 따라 수분 함량곡선이 완만하게 나타남을 알 수 있는데, 특히 동결건조의 경우는 어느점과 액상상태를 거치지 않으므로 수분함량의 감소변화가 진공건조 보다 빨리 일어남을 알 수

있었고 상대적으로 진공건조에서는 건조 속도가 느림을 알 수 있었다. 그러나 20시간이 지남에 따라서는 진공건조에서 더 많이 건조되어 조금더 낮은 최종수분함량에 도달함을 알 수 있었는데 이는 Holdsworth²⁾의 보고와도 유사함을 보여주었다.

反應速度 모델式的 樹立

앞서 표현되어진 식(1)~(3)에서 식(1)과 식(2)를 적분하면 다음과 같다.

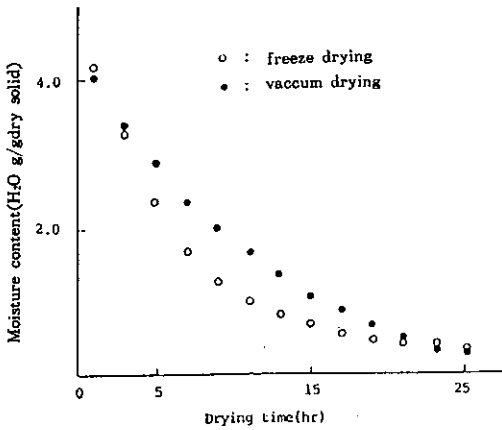


Fig2. Drying curve of moisture content as a function of drying time during vacuum and freeze drying.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \dots \dots \dots (4)$$

$$B - B_0 = k_{at} \dots \dots \dots (5)$$

이때 식(4)와 식(5)에 나타난 초기품질 특성 조건치인 C_0 , B_0 의 실험측정값을 구하고 각 건조시간에 따른 갈변 및 Ascorbic acid 함량의 실험값을 측정하였다. 측정된 각각의 실험값과 위의식 (4), (5)를 SPSS Computer program의 REGRESSION을 이용하여 k 값을 구하였으며 식(3)에 나타난 온도의 조성에 대한 k_0 값을 구하기 위해 각각의 온도에서 구한 k 값과 온도와의 관계를 SPSS Computer program을 이용하여 오차가 가장 적은 범위에서 k_0 값을 구하였다.

오븐 乾燥

시료의 건조조건을 50, 60, 65, 70 °C로 취하여 각각의 온도에서 측정된 품질변화를 Fig.3, Fig.4에 나타내었다. Fig.3, Fig.4에서 보는바와 같이 Ascorbic acid 저하속도와 비효소적 갈변속도는 온도가 높을수록 진행속도가 급속히 빨라짐을 알 수

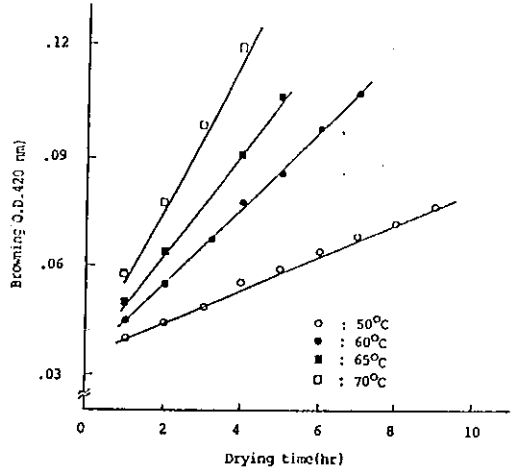


Fig3. Model and experimental browning during convective oven drying of banana.

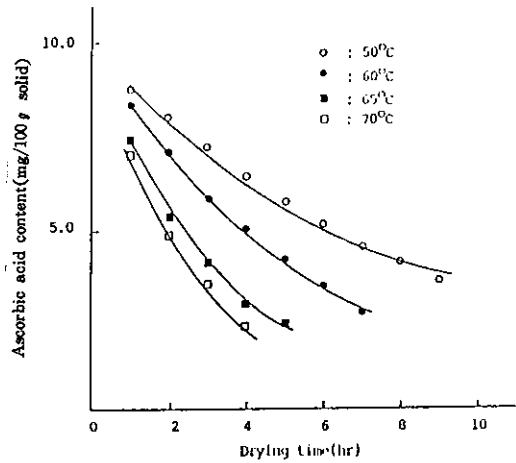


Fig4. Model and experimental ascorbic acid content during convective oven drying of banana

있었다. 이때 각 온도 구간에서 SPSS Program을 사용하여 구한 속도모델식의 Parameter 값들은 Table 3, 4에 나타내었다. Table 3, Table 4에서 나타난바와 같이 R. Square 값이 0.99 이상이므로 오븐 건조 시 건조시간의 변화에 따른 갈변 및 Ascorbic Acid

Table 3. Kinetic parameters of browning obtained by convective oven drying.

Temp.(°C)	Rate Constant k(min ⁻¹)	R. SQUARE
50	7.75×10 ⁻⁵	.99779
60	1.69×10 ⁻⁴	.99713
65	2.35×10 ⁻⁴	.99864
70	3.50×10 ⁻⁴	.99955

Table 4. Kinetic parameters of ascorbic acid destruction obtained by convective oven drying

Temp.(°C)	Rate Constant k(min ⁻¹)	R. SQUARE
50	1.83×10 ⁻³	.99984
60	2.89×10 ⁻³	.99993
65	5.75×10 ⁻³	.99949
70	4.87×10 ⁻³	.99980

저하속도를 상기의 식을 이용하여 건조 중의 품질 변화 인자에 대한 변화 속도를 쉽게 예측하는 데 활용할 수 있으리라 생각되어진다. 또한, 이들의 온도의존성에 대한 Arrhenius식의 parameter 값은 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Parameters of Arrhenius equation obtained by convective oven drying

Factor	Frequency factor ko (min ⁻¹)	R. SQUARE
Browning	7.75×10 ⁻²	.99179
Ascorbic acid	8.84×10 ⁻²	.85991

眞空乾燥

진공건조에서 측정된 품질변화 인자를 시간에 따른 Ascorbic acid 저하속도와 비효소적 갈변속도

변화로서 Fig 5, 6에 나타내었다. Fig 5, 6에 나타난 바와 같이 초기에는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. Fig 5에 나타난 갈변의 경우

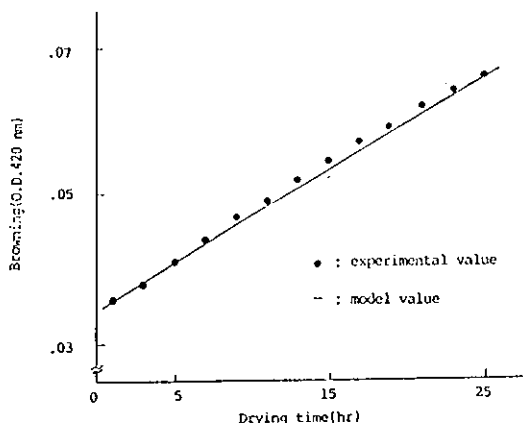


Fig.5. Model and experimental browning during vacuum drying of banana.

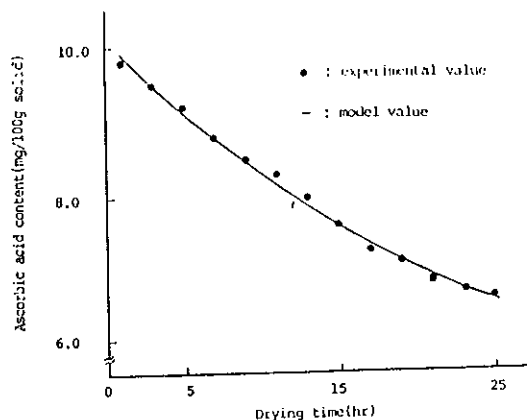


Fig. 6. Model and experimental ascorbic acid content during vacuum drying of banana.

건조가 진행되어 수분함량이 감소함에 따라 갈변 속도도 급격히 증가함을 알 수 있었다. 이때 SPSS Program을 사용하여 구한 Ascorbic acid 저하속도와 비효소적 갈변속도 모델식의 Parameter값들을 Table

6에 나타내었다. Table 6에 나타난바와 같이 R. Square 값이 0.99이상이었다. 따라서 진공 건조 시 각각의 건조시간 변화에 따른 품질변화특성인자인 갈변과 Ascorbic acid저하속도를 상기의 식과 Table 6에 나타난 속도상수를 이용하여 쉽게 예측할 수 있으리라 생각되어진다.

Table 6. Kinetic parameter quality change obtained by vacuum drying.

Factor	Rate Constant k (min ⁻¹)	R. SQUARE
Browning	1.94×10^{-5}	.99490
Ascorbic acid	2.86×10^{-4}	.99945

凍結乾燥

바나나의 동결건조시 나타난 품질변화를 Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다.

갈변의 경우 25시간 동안 동결건조 했을때 초기에 비해 14%정도 변화 했으며, 동일시간 건조한 진공건조하에서는 초기에 비해 32%정도 변화 하였다. 그러므로 진공건조에 비해 동결건조에서 갈변의 변화정도가 낮음을 알 수 있었다. 또한 오븐건조의 경우 위의 2가지 건조방법에 비해 평균 64% 정도의 높은 변화를 나타냈으므로 비교하였을때 상당한 차이를 보였다.

Ascorbic acid 함량 변화의 경우 동결건조시 초기함량에 대해 20% 정도 감소하였고, 동일시간 건조한 진공건조의 경우 초기 함량에 대해 35%정도 감소하였다. 따라서 Ascorbic acid의 파괴정도도 역시 진공건조에 비해 동결건조의 경우가 낮았음을 알 수 있었다. 오븐건조의 경우 갈변과 마찬가지로 위의 2가지 건조방법과 비교했을때 평균 75% 정도의 높은 감소를 보여주었다. 그리고 Fig 8에서 나타난바와

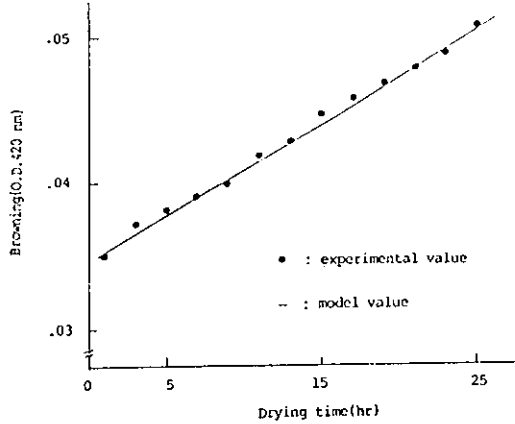


Fig. 7. Model and experimental browning during freeze drying of banana.

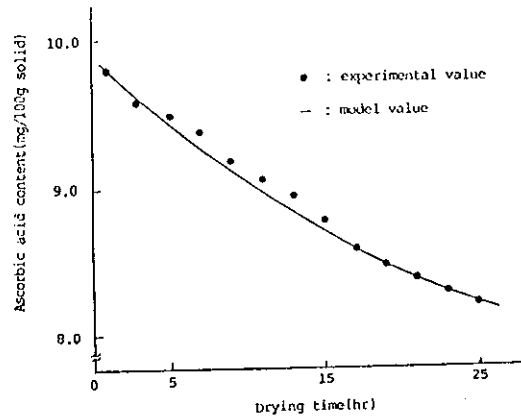


Fig. 8. Model and experimental ascorbic acid during freeze drying of banana.

같이 초기의 Ascorbic acid 파괴속도는 거의 변화가 없었음을 알 수 있었는데 이는 바나나와 같은 고수분함량식품의 경우 건조초기에 촉매등의 농도가 낮음으로 인한 반응속도 상수의 감소로 생각되어진다¹⁵⁾.

SPSS Computer program의 REGRESSION을 이

용하여 반응속도 모델식의 parameter값들을 구하여 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 나타난 바와 같이 R. Square 값이 0.98이상이므로 동결건조시에도 역시 시간변화에 따른 갈변 및 Ascorbic acid 저하속도에 대하여 상기의 식을 예측모델식으로 잘 적용할 수 있으리라 생각되어진다.

Table 7. Kinetic parameter of quality change obtained by freeze drying

Factor	Rate Constant k (min ⁻¹)	R. SQUARE
Browning	1.02 × 10 ⁻⁵	.98012
Ascorbic acid	1.35 × 10 ⁻⁴	.99920

實驗값과 모델값의 比較

Computer program에 의해 수립된 예측 모델식의 Parameter 값들에 의해 예측된 모델값과 실험값 사이의 관계수를 Standard error와 Standard percent error로 하여 Table 8, 9에 나타내었다 여기서 Standard error는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Standard error} = \frac{[\sum(Y_{\text{mod}} - Y_{\text{exp}})^2]^{1/2}}{N}$$

여기서 Y_{mod}, Y_{exp}, N은 각각 모델값, 실험값, 측정데이터의 수이며 Standard percent error는 Standard error를 평균실험 값으로 나눈값이다. Table 8, Table 9에서 보는 바와 같이 두 품질 변화인자의 Standard percent error는 갈변의 경우 평균 1.18%였고 Ascorbic acid의 경우 1.96%였다.

摘 要

대표적인 재료로서 바나나를 선정하여 건조방법과 조건에 따른 최적화에 사용할 수 있는 Ascorbic acid 저하속도와 비효소적 갈변속도에 대한 반응속도 예측 모델을 결정하였다. Ascorbic acid 저하속도와 비 효소적 갈변속도를 각각 1차반응, 0차반응으로, 두반응의 온도 의존성은 Arrhenius식으로 나타내어 SPSS Computer Program을 이용하여 실제 측정된 Ascorbic acid와 비효소적 갈변의 data에 가장 접근하도록 Parameter를 반복계산하여 찾았다. 얻어진 반응속도식에서의 Parameter값들은 R. SQUARE값이 평균 0.99이상이므로 실험치를 잘 예측하였으며 건조공정의 최적화에 이용될 수 있을 것으로 생각되어진다.

Ascorbic acid 저하속도와 비효소적 갈변속도는

Table 8. The comparison of model and experimental values of browning

Drying method	Temp(°C)	Standard error	Standard % error (%)
Convective oven drying	50	.0008	1.38
	60	.0013	1.75
	65	.0012	1.56
	70	.0012	1.36
Vacuum drying		.0660	.79
Freeze drying		.0249	.27

Table 9. The comparison of model and experimental values of ascorbic acid

Drying method	Temp(°C)	Standard error	Standard % error (%)
Convective oven drying	50	.0371	.65
	60	.0414	.78
	65	.0392	.98
	70	.0604	1.02
Vaccum drying		.0021	4.22
Freeze drying		.0017	3.95

건조초기에 낮고 건조가 진행되어 수분함량의 감소와 함께 최대속도를 보이다가 서서히 감소하였다. 이때 동결건조의 경우가 가장 안정된 품질변화를 나타냈음을 알 수 있었다.

引用文獻

- Hendel, C. E., Silveira, V. G. and Harington, W. O. 1955 Rates of nonenzymatic browning of white potato during dehydration. *Food Technol.* 9(9) : 433~438
- Holdsworth, S. D. 1971. Dehydration food products. *J. of Food Technol.* 6 : 331~370.
- Labuza, T. P. and Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient loss in the foods. *Food Technol.* 36(10) : 66~74.
- Lee, Y. C., Kirk, J. R., Bedford, C. L. and Heldman D. R. 1977. Kinetic and computer simulation of ascorbic acid stability of tomato juice as function of temperature, PH and metal catalyst. *J. of Food Sci.* 42(3) : 640~644
- Liska, B. J. and Marion, W. W. 1985. America's food research : An agenda for action. *Food Technol.* 39 : 3~44.
- Lund, D. B. 1983. Consideration in modeling food process. *Food Technol.* 37(1) : 92~94.
- Resnik, S. and Chirife, J. 1979. Effect of moisture content and temperature on some aspects of nonenzymatic browning in dehydration apple. *J. of Food Sci.* 44 : 601~605.
- Saguy, I., Mizrahi, S., Villota, R. and Karel, M. 1978. Accelerated method for determining the kinetic model of ascorbic acid loss during dehydration. *J. of Food Sci.* 43 : 1861~1864.
- Saguy, I. and Karel, M. 1980. Modelling of quality deterioration during food processing and storage. *Food Technol.* 34(2) : 78-85.
- Sood, S. P., Sartori, L. E., Whittmer, D. P. and Haney, W. C. 1976. High pressure liquid chromatographic determination of ascorbic acid in selected foods and multivitamin products. *Anal. Chem.* 48(6) : 796~798.
- Villota, P. 1978. Ascorbic acid degradation upon air-drying in model system. D. Sci. Thesis. Massachusetts Institute of Technology.
- Wanniger JR, L. A. 1972. Mathematical model predicts stability of ascorbic acid in food produ-

cts. Food Technol. 26(6) : 42~45

13. 고정삼. 1987. 식품가공학 · 아카데미 서적, 201~203
14. 유태중. 1987. 식품카르테. 광원 출판사. 156~

158

15. 이동선. 1988. 식품건조공정 최적화에의 적용을 위한 품질변화 Kinetic 결정. 한국식품과학회지. 29(2) : 272~279.