

건조방법을 달리한 두부분말의 저장 중 수분흡습 특성

이상덕¹ · 김진성¹ · 김준한² · 하영선^{1†}

¹대구대학교 식품·생명·화학공학부, ²경북대학교 식품공학과

Adsorption Characteristics of Soybean Curd Powder Prepared with Various Drying Methods during Storage

Sang-Duck Lee¹, Jin-Sung Kim¹, Jun-Han Kim² and Young-Sun Ha^{1†}

¹Division of Food, Biotech, Chemical, Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

²Dept. of Food Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

Physical properties of soybean curd powder prepared with hot air, vacuum and freeze drying methods were investigated. Adsorption characteristics were studied under various water activities (such as 0.11, 0.33, 0.44, 0.55, 0.66, 0.75, 0.85, and 0.93) at 5°C, and prediction models were developed. Equilibrium moisture and monolayer moisture contents were the highest when freeze dried. due to the porous structure. In this result, Oswin model was the best fit for the isotherm of soybean curd. Sorption enthalpy indicated that high moisture content of powder showed lower sorption than that of low moisture content.

Key words : Soybean curd powder, adsorption, prediction model, isotherm.

서 론

두부는 특유의 질감으로 우리 민족의 주요 부식이 되어온 전통식품으로서 국제적으로 잘 알려져 있는 고단백식품이다. 두부의 원료인 대두는 전체 단백질의 80~90%를 차지하는 glycinin과 albumin 등의 단백질 성분과 비단백 질소 화합물이 함유되어 있는데 가격이 저렴하면서 영양과 기능성이 우수하여 식육, 낙농제품, 계란단백질이 disulfide 결합, 수소결합 및 소수결합에 의해 응집되어 gel이 된 후 염농도 증가에 의해 침전되거나 산에 의해 침전되는 성질을 이용한다. 또한 두부는 높은 수분함량 때문에 쉽게 변질되는 소지가 많으며 두부의 저장에 많은 한계성을 보이는 식품이기도 한다(Kim et al 1995, Baik et al 1996, Jung et al 2000). 일반적으로 건조분말식품의 경우 건조가 잘 되었다하더라도 저장 조건에 따라 품질이 달라지며, 대기 중의 수분을 흡습하여 건조식품의 품질에 영향을 주게 된다. 따라서 건조식품의 저장성을 높이기 위한 흡습에 관한 연구가 요구되고 있다. 그러나 흡습은 식품의 종류와 성분구성, 모양, 크기 등에 따라 달라지

며, 또한 같은 식품일지라도 저장 상대습도와 온도, 기공형태에 따라서도 달라지기 때문에 흡습특성에 대한 정확한 연구는 어려운 실정이다(Yoon et al 1986, Ko et al 1999).

건조에 의한 식품의 저장은 식품내의 수분을 감소시킴으로써 용질의 상대적 농도를 높여 식품내의 수분활성도를 저하시켜 미생물 및 효소에 의한 부패나 변패 및 변질을 방지할 수 있다. 식품의 건조는 저장성을 향상시키고 수송을 간편하게 하나 특별한 경우는 건조과정에서 일어나는 성분변화에 의해 풍미, 색깔, 조직, 맛 등이 향상되게 하는 경우도 있다. 건조식품의 저장성은 수분활성도, 제품의 종류, 저장온도 등 다양한 요인들에 영향을 받으며, 특히 수분활성도에 따라 비효소적 갈색화 반응, 지방의 산패, 미생물의 발생 정도가 달라진다. 따라서 건조식품 저장 시 변질을 방지하기 위해서는 식품의 수분함량을 측정할 수 있는 등온흡습곡선을 작성하는 것이 중요하다. 특히 식품분말의 흡습특성은 분말입자의 크기, 형태, 화학성분 등과 밀접한 관련이 있다(Kim et al 1996, Shin et al 2003). 건조분말 식품의 흡습에 관한 연구로서 상대습도 변화에 따른 평형수분함량의 측정 및 예측(McLaughlin et al 1998), 등온흡습곡선(Pascual et al 1999), 저장온도에 따른 수분활성도 예측(Jung et al 1993), 흡착량 예측모델(Youn 1989, Kim et al 1990)등의 연구가 있다. 따라서 본 연구에서는 두부를 열풍건조, 진공건조 및 동결건조에 따라 건조두부분말을 제조하고 수분흡습특성과 기

본 연구는 2003학년도 대구대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었음

†Corresponding author : Young-Sun Ha, Tel: +82-53-850-6532, Fax: +82-53-850-6539, E-mail: ysha6532@hanmail.net

존 모델식과의 적합성 및 평형수분함량의 예측모델을 구하여 건조두부 분말의 이용성을 증가시키고자 하였다.

재료 및 방법

1. 건조두부 분말의 제조

일반두부의 제조는 대두를 수세하여 12시간 실온에서 침지한 후 콩 무게 10배의 증류수를 조금씩 가하면서 습식 분쇄기로 마쇄하여 두미를 제조하여 98±1℃에서 5분간 가열한 후 여과포로 압착하여 유백색의 두유를 얻은 후 두유온도를 80℃로 조절하고 응고제로 CaSO₄을 0.2% 가하여 응고시켰다. 이 응고물을 여과포를 칸 두부상자(20×27×10cm)에 넣고 180 g/cm²의 압력으로 30분간 압착하여 두부를 제조하였다. 제조된 두부를 세절한 후 열풍건조기(Model JS-1, Jinsung Engr. Co., Korea)를 이용하여 40℃에서 열풍건조하였고, 40℃, 진공도 10 mmHg에서 진공건조기(Model HB-501VL, Hanbaek Sci. Co., Korea)로 진공건조하였으며, -50℃, 진공도 0.5~1.5 mmHg인 동결건조기(Model FD-5508, Ilsin Engr. Co., Korea)에서 동결건조 하였다. 건조한 두부는 분쇄기(Model J·NCM, Jisico Sci. Co., Korea)로 분쇄하여 100 mesh 이하로 분리하여 건조두부분말을 제조하여 실험에 사용하였다.

2. 상대습도 조절

데시케이터 내의 상대습도는 LiCl (11% RH), MgCl₂ (33% RH), K₂CO₃ (44% RH), NaNO₂ (55% RH), NaBr (66% RH), NaCl (75% RH), KCl (85% RH), KNO₃ (93% RH) 등의 과포화염용액을 사용하여 각각의 데시케이터에 넣어 항온기(Model DS-1700, Daesan Engr. Co., Korea)에 5℃로 유지하였다. 온도에 따른 데시케이터 안의 상대습도(% RH)는 Data Logger(Model hygrolog-D, Rotronic Co., Swiss)를 이용하여 측정하였다.

3. 평형수분함량의 측정

건조두부 분말의 평형 수분함량은 데시케이터 안에 과포화염용액을 이용하여 상대습도를 조절한 후 건조두부 분말을 150 mL 플라스틱 용기에 넣고 평형 수분함량에 도달하였을 때의 값을 이용하여 등온흡습곡선으로 나타내었다.

4. 단분자층 수분함량

단분자층 수분함량은 BET equation과 GAB equation에 적용하여 결정하였다(Jung et al 1993, McLaughlin et al 1998).

$$\text{BET equation } \frac{A_w}{X_e(1-A_w)} = \frac{1}{X_M C} + \frac{C-1}{X_M C} a_w \quad (1)$$

$$\text{GAB equation } X_e = \frac{X_M C k A_w}{(1-k A_w)(1-k A_w + C k A_w)} \quad (2)$$

A_w : Water activity

X_e : Equilibrium moisture content (% dry solids)

X_M : Monolayer moisture content (% dry solids)

C, k : Experimental constants

5. 흡습엔탈피, 자유에너지, 엔트로피 결정

평형수분함량에 도달하는데 필요한 엔탈피, 자유에너지, 엔트로피는 Clausius-Clapeyron(Shin et al 2003)과 Gibbs-Helmholtz식(Apostolopoulos & Gilbert 1990)을 사용하여 나타내었다.

$$\text{Enthalpy } -\ln P = \frac{\Delta H_s}{RT} \quad (3)$$

$$\text{Free energy } \Delta G_s = RT \ln P = RT \ln a_w \quad (4)$$

$$\text{Entropy } \Delta S_s = \frac{\Delta H_s - \Delta G_s}{T} \quad (5)$$

ΔH_s : Absorption enthalpy (kcal/mol)

ΔG_s : Free energy (kcal/mol)

ΔS_s : Absorption entropy (cal/mol)

P : Vapor press at temperature T

R : Gas constants (1.987 cal/mol.K)

T : Absolute temperature (K)

6. 등온흡습곡선 예측식의 적합성

지금까지 발표된 건조식품의 대표적인 등온흡습곡선 예측식들 중에 잘 적용되는 6가지 식들을 이용하여 분말 건조두부의 평형수분함량에 대한 적합성을 알아보았다(Youn 1989, Kim et al 1990).

Equation Model

$$\text{Bradley } \ln \frac{1}{A_w} = K_2 K_1^M \quad (6)$$

$$\text{Caurie } \ln M = \ln A - r A_w \quad (7)$$

$$\text{Halsey } A_w = \exp(-a/M^n) \quad (8)$$

$$\text{Henderson } 1 - A_w = \exp(-KM^n) \quad (9)$$

$$\text{Kuhn } M = \frac{a}{\ln A_w} + b \quad (10)$$

$$\text{Oswin } M = a \left(\frac{A_w}{1-A_w} \right)^n \quad (11)$$

A_w : Water activity

M : Moisture content (% dry solids)

a, b, n, k : Coefficients

또한 등온흡습곡선 예측식과 실험식과의 편차 $P(\%)$ 는 다음과 같이 계산하였다.

$$P(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_i^*|}{m_i} \quad (12)$$

m_i, m_i^* : Experimentally observed and predicted by the model value of the EMC

N : Number of experimental data

7. 회귀식(regression equation)의 도출

상대습도 즉, 수분활성도에 따른 평형수분함량을 예측하기 위한 회귀식은 SPSS for windows program를 이용하여 구하였다(Yoon et al 1989, Shin et al 2003).

결과 및 고찰

1. 온도 및 수분활성에 따른 평형 수분함량

건조방법에 따라 두부분말의 흡습특성을 알아보고자 Fig. 1과 같이 수분활성도를 0.11, 0.33, 0.44, 0.55, 0.66, 0.75, 0.85, 0.93으로 조절한 용기 내에서 동결건조, 진공건조, 열풍건조에 따라 제조된 두부분말의 평형수분함량을 Fig. 2에 나타내었다. 두부분말의 평형수분함량은 0.66, 0.75, 0.85, 0.93의 높은 수분활성도에서는 평형에 도달하는 시간은 길어지고 상대적으로 수분활성도가 낮은 0.11, 0.33, 0.44, 0.55에서는 비교적 단시간 내에 평형에 도달하였다. 또한 건조방법에 따른 평형수분함량은 동결건조가 열풍건조에 비해 높은 것으로 나타났다. 두부분말의 수분활성도에 따른 평형수분

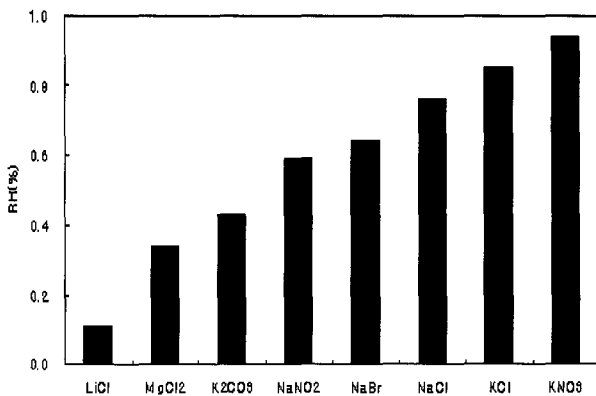


Fig. 1. Relative humidity of the saturated salt solution at 5°C.

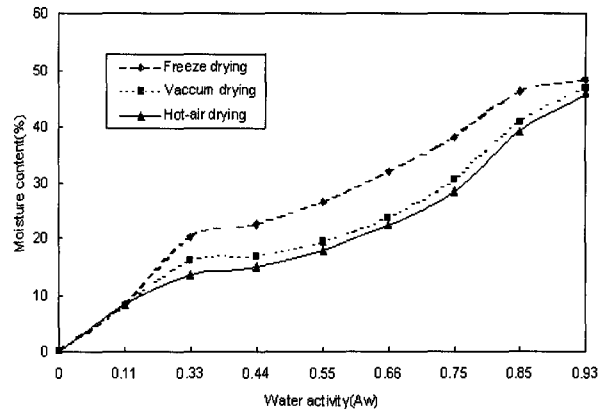


Fig. 2. The isotherm curves of soybean curd powder during storage at 5°C.

함량의 변화를 나타내는 등온흡습곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 식품의 등온흡습곡선 모양인 Sigmoid 형태를 나타내었다. 건조방법에 따라서는 동결건조, 진공건조, 열풍건조 순으로 흡습이 잘 되는 것으로 나타났는데, 흡습에 미치는 물리적인 특성 중 조직구조의 다공성에 따른 차이가 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이는 분체의 특성상 공극의 입자가 큰 동결건조가 많은 흡습량을 보였고, 공극입자가 상대적으로 적은 열풍건조가 낮은 흡습량을 보였다(Park MR 2000).

2. 단분자층 수분함량

Fig. 3은 BET식과 GAB식을 plot하여 그 계수의 값을 나타내었다. BET식은 GAB식에 비해 상대적으로 낮은 R^2 값을 보였으며, 그 값을 계산하여 보면 0.0897~0.2284 g H₂O/g solid의 값을 나타낸다. GAB식은 R^2 값이 0.9783이상의 높은 유의성을 보이며 단분자층 수분함량은 0.1050~0.2711 g H₂O/g solid의 값으로 나타났다. 건조방법에 따른 단분자층의 수분함량은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 단분자층은 물분자가 다당류의 수산화기, 단백질의 카르보닐기 및 아미노기 등과 같은 고체의 일정한 자리에 강하게 결합되어 있다. 수분이 용매로 작용하지 못하기 때문에 미생물, 효소 및 화학반응을 일으키지 못하므로, 건조분말제품의 저장 안정범위이며, 등온흡습곡선에서는 수분활성도가 낮은 처음부분에 해당된다.

3. 흡습엔탈피, 자유에너지, 엔트로피 변화

상대습도 및 건조방법에 따른 두부분말의 흡습엔탈피, 자유에너지, 엔트로피는 Table 1에 나타내었다. 두부분말의 흡습엔탈피는 Clausius-Clapeyron 변형식(Shin et al 2003)을 이용하였고 자유에너지는 Gibbs-Helmholtz식(Apostolopoulos & Gilbert 1990)을 엔트로피는 엔탈피와 자유에너지의 상관관계식을 (5)를 통해서 계산하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 건조방법에 따른 큰 차이는 없었으나 수분함량이 높을수

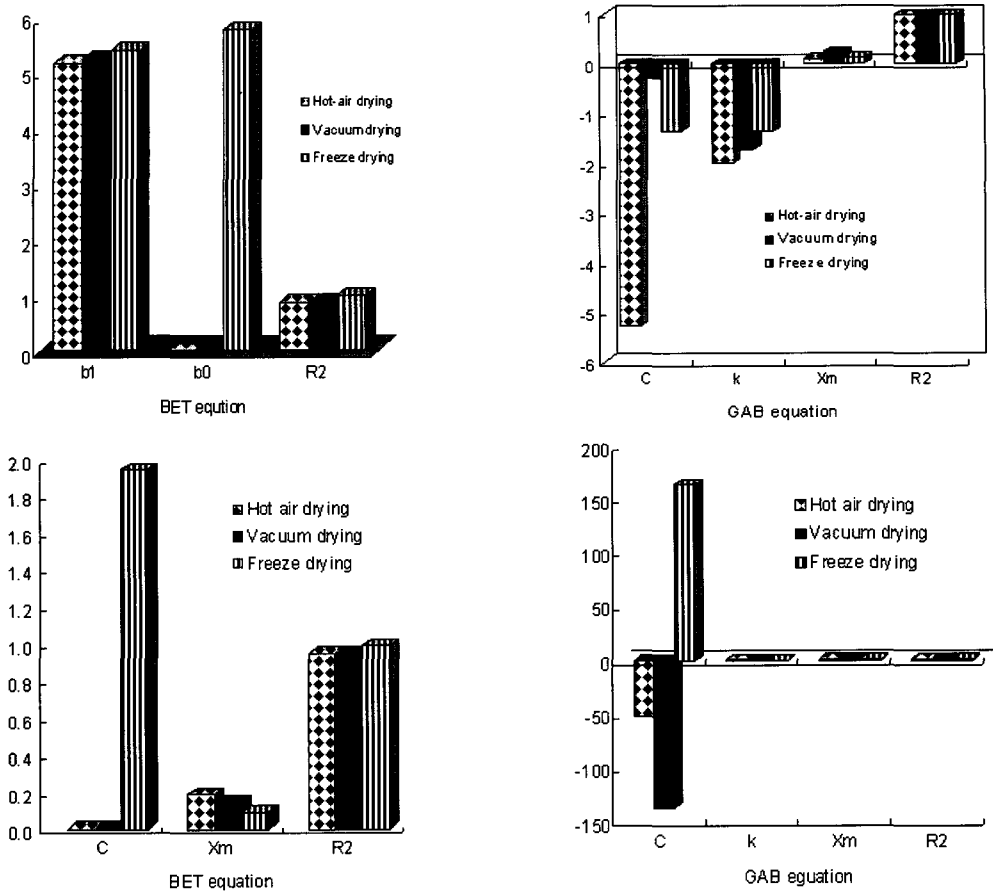


Fig. 3. The regression coefficient determined by BET and GAB equation of soybean curd powder prepared with different drying method during storage at 5°C.

The b0 and b1 represent the intercept and slope of BET equation.

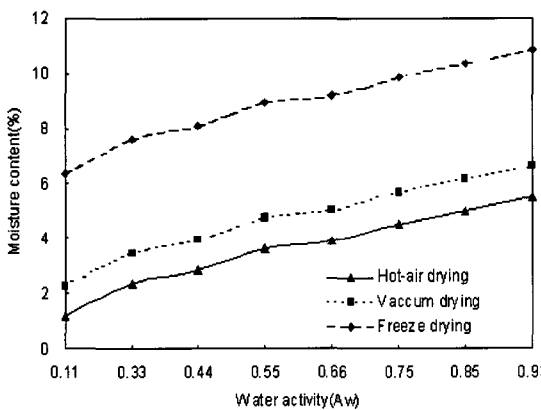


Fig. 4. The monolayer moisture content of soybean curd powder prepared with different drying method during storage at 5°C.

록 낮은 엔탈피, 엔트로피의 값을 보였다. 따라서 수분함량이 높을수록 낮은 에너지를 필요로 해 흡습이 쉽게 이루어짐을 알 수 있다. 한편 Kim (Kim et al 1980) 등은 건조두부 분

말에 대한 수분의 친화력은 수분함량에 따라 달라지며, 수증기 상태의 물이 두부 분말 표면에 흡습되는데 필요한 자유에너지와 관련이 있다고 하였다.

4. 등온흡습곡선의 적합도

등온흡습곡선 모델의 적합도를 알아보기 위해 6개의 기존 모델식을 SPSS for windows program 비선형용을 이용하여 적합성 여부를 판정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 적합도가 가장 높은 모델은 Caurie, Oswin, Henderson 순이었고, 건조방법에 관계없이 결정계수(R-square)값이 0.96~0.99, 0.94~0.99, 0.95~0.98이상을 보였으며, 그 외 모델식도 상대적으로 높은 결정계수를 보였는데, Bradley모델 0.94~0.98, Halsey 모델 0.91~0.98 값을 보였고 Kuhn 모델이 가장 낮은 0.68~0.90값을 보였다. 건조방법에 따라서 그 식에 적용하는 인자들이 값이 달라지므로 얻어진 계수값을 사용하여 예측 모델을 계산하면 각 조건에서 예측 값을 얻을 수 있다(Shin et al 2003). Fig. 5에서는 건조방법에 따라 실험값과 예측값

Table 1. Thermodynamic parameters for water sorption of soybean curd powder prepared with different drying method during storage at 5°C

Water content (g water/g solid)	Enthalpy of sorption (kcal/mol)			Free energy of sorption (kcal/mol)			Entropy of sorption (cal/mol.K)		
	Hot-air	Vacuum	Freeze	Hot-air	Vacuum	Freeze	Hot-air	Vacuum	Freeze
0.11	1.1738	1.1092	1.0780	1.1691	1.1583	1.1048	0.2481	-0.1765	-0.3274
0.33	0.9189	0.8482	0.7564	1.6614	1.5342	1.4459	-1.8948	-2.4665	-3.2535
0.44	0.8621	0.8197	0.7041	1.7207	1.5621	1.4491	-2.2900	-2.6691	-3.6549
0.55	0.7822	0.7814	0.6416	1.8110	1.6393	1.5952	-2.9227	-3.0843	-4.2042
0.66	0.7047	0.6812	0.5439	1.9144	1.7478	1.7170	-3.6395	-3.8347	-4.9273
0.75	0.5992	0.5582	0.4575	2.0125	1.8888	1.8485	-4.4915	-4.7836	-5.5906
0.85	0.4843	0.4348	0.3915	2.0949	2.0506	2.0253	-5.5401	-5.8091	-6.1241
0.93	0.3738	0.3355	0.3314	2.1432	2.1271	2.1136	-6.2549	-6.4410	-6.5138

Table 2. The regression coefficient and significance values for the absorption model of soybean curd powder prepared with different drying method during storage at 5°C

Regression coefficient	Significance value	Drying Method		
		Hot-air	Vacuum	Freeze
Bradley	lnK ₁	-0.1836	-0.1389	-0.1418
	lnK ₂	1.5782	2.0604	2.3147
	R ²	0.9578	0.9533	0.9634
Caurie	ln a	2.1663	2.2208	2.5046
	r	-1.6397	-1.5497	-1.6009
	R ²	0.9781	0.9698	0.9892
Halsey	ln a	5.9126	6.3175	6.9112
	n	2.2142	2.2753	2.2258
	R ²	0.9439	0.9413	0.9117
Henderson	lnK	-7.4841	-8.5602	-11.4140
	n	2.4453	2.7090	3.3373
	R ²	0.9626	0.9509	0.9655
Oswin	a	14.9774	17.4409	26.5678
	n	0.2910	0.3015	0.3325
	R ²	0.9598	0.9549	0.9447
Kuhn	a	-4.5184	-4.1489	-5.6914
	b	15.7767	22.9133	21.7617
	R ²	0.8016	0.7905	0.6805

을 P(%)로 나타내어 적합도를 표시하였는데, 값이 낮을수록 높은 적합성을 나타내었다. 가장 높은 적합도를 나타낸 모델은 대체적으로 Oswin식이 가장 낮은 편차를 보였으며, 동결 건조의 경우에는 Caurie식이 가장 낮은 편차를 나타내었다. 또한 위의 모델식은 식품의 종류에 따라 적용식이 달라진다고 하였다(Ko et al 1999).

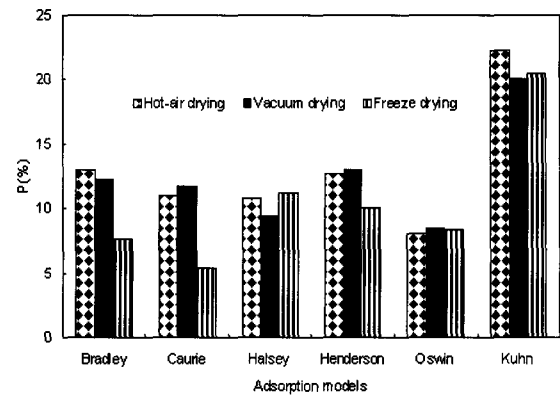


Fig. 5. The mean relative percent deviation for the various adsorption models of soybean curd powder with different drying method at 5°C.

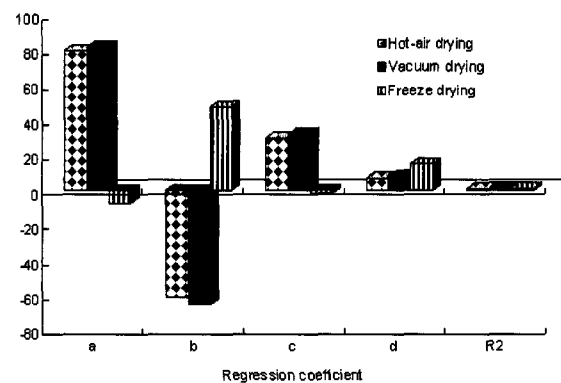


Fig. 6. Regression coefficients for the prediction of equilibrium moisture content with water activity.

a, b, c and d constants for the equation $y=ax^3+bx^2+cx+d$ where x=water activity, y=equilibrium moisture content.

5. 평형수분함량 예측

수분활성도만을 측정하여 식품분말의 평형수분함량을 추

정할 수 있는 방법을 제시하기 위하여 Fig. 1의 데이터에 대해 수분활성도를 독립변수로 하고 평형수분함량을 종속변수로 하여 SPSS for windows program를 활용하여 3차식을 회귀분석을 실시한 결과 Fig. 6에 나타내었다. 시료의 건조방법에 관계없이 5℃ 온도조건에서 모두 결정계수가 0.98이상의 높은 값을 보였다.

요약 및 결론

건조방법에 따른 두부분말의 흡습특성을 조사하였고 저장 중 평형수분함량 예측의 회귀식을 도출하였다. 단분자층 수분함량은 GAB식이 더 높은 유의성을 보였으며 수분흡습을 위한 엔탈피, 자유에너지, 엔트로피의 변화는 큰 차이는 없었으나 수분함량이 높을수록 낮은 흡습에너지를 보였다. 등온흡습곡선의 적합도가 가장 높은 모델은 Caurie, Oswin, Henderson 순이었고, 결정계수(R-square)값이 0.94~0.99이상이므로 높은 적합도를 나타내었으며 편차도는 Oswin식이 낮은 편차를 나타내었으며, 동결건조의 경우에는 Caurie식이 가장 낮은 편차를 나타내었다. 평형수분함량 예측은 수분활성도를 독립변수로 평형수분함량을 종속변수로 하여 3차 회귀분석을 하였고, 건조방법에 관계없이 모두 결정계수가 0.98이상의 높은 값을 보였다.

문헌

Apostolopoulos D, Gilbert SG (1990) Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. *J Food Sci* 55(3): 475.

Baik SH, Kim MK, Yun SE, Joo HK (1996) Improvement on textural properties of soybean curd by freeze denaturation of soybean. *Korean J Food Sci Technol* 28(2): 267.

Jung GT, Ju IO, Choi JS, Hong JS (2000) Preparation and shelf-life of soybean curd coagulated by fruit juice of *Schizandra chinensis ruprecht*(Omija) and *Prunus mume* (maesil). *Korean J Food Sci Technol* 32(5): 1087.

Jung SH, Chang KS, Park YD (1993) Prediction of water activity for gelatinized model foods. *Korean J Food Sci Technol* 25(2): 94.

Kim DM, Chang KS, Yoon HK (1980) Moisture sorption characteristics of powdered soybean curd. *Korean J Food Sci Technol* 12(4): 292.

Kim DW, Chang, KS, Lee, UH, Kim, SS (2003) Moisture sorption characteristics of model food powders. *Korean J Food Sci Technol* 28(6): 1146.

Kim HJ, Kim BY, Kim MH (1995) Rheological studies of the Tofu upon the processing conditions. *Korean J Food Sci Technol* 27(3): 324.

Kim HK, Jo KS, Park MH, Chang YS, Shin ZI (1990) Comparison of sorption characteristics of red pepper powders with their seeds mixing ratio. *Korean J Food Sci Technol* 22(7): 817.

Ko JW, Lee WY, Lee JH, Ha YS, Lee YH (1999) Absorption characteristics of dried shiitake mushroom powder using different drying methods. *Korean J Food Sci Technol* 31(5): 128.

McLaughlin CP, Magee TRA (1998) The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J Food Eng* 35(3): 267.

Park JW (2000) Physical and absorption characteristics of mushroom as influenced by different drying methods. *MS thesis*, Daegu Univ., Daegu, Korea.

Pascual EV, Clara OR (1999) Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *J Food Eng* 40(4): 287.

Shin HK, Hwang SH, Youn KS (2003) Absorption characteristics and prediction model of ginger powder by different drying methods. *Korean J Food Sci Technol* 35(2): 211.

Yoon HH, Kim NH, Shin YD, Yoo MY (1986) Prediction of sorption characteristics by mass balance concept. *Korean J Food Sci Technol* 18(2): 77.

Youn KS (1989) Sorption characteristics and moisture content prediction model of coffee with relative humidity and temperature. *MS thesis*, Kyungpook National Univ., Daegu, Korea.

(2004년 8월 20일 접수, 2004년 10월 13일 채택)