

옥수수 전분의 저장중 수분 변화 예측을 위한 시뮬레이션

김병삼 · 박무현 · 박노현 · 조진호
한국식품개발연구원

Simulation for Prediction of Moisture Changes during Storage of Packaged Corn Starch

Byeong-Sam Kim, Moo-Hyun Park, Noh-Hyun Park and Jin-Ho Jo
Korea Food Research Institute, Kyeonggi, Korea

Abstract

A computer-aided simulation technique was selected to predict the gain or loss of moisture in corn starch packaged with gas and moisture permeable materials under various conditions. Water activity and moisture content of corn starch was predicted by computer program at various conditions. A linear relationship was showed between water activity and equilibrium moisture content at the range of A_w 0.332 to 0.90 and simulated values obtained by the proposed model was given to a close approximation with the observed values.

Key words : computer aided simulation, corn starch

서 론

건조 식품의 경우 품질 변화의 가장 큰 요인 중의 하나는 흡수에 의한 변화를 들 수 있다. 즉, 저장 및 유통 환경이 식품 자체의 수분활성보다 높게되면 식품은 가역적으로 주위의 수분을 흡수하는 경향이 있다. 특히 분말형 식품의 경우 흡수에 의한 케이킹 현상, 곰팡이 등의 미생물 성장, 물리적 특성의 변화 등 식품 자체의 품질 특성이 저하하게 된다.

현재 산업체에서 이용되고 있는 전분은 옥수수 전분, 감자 전분, 고구마 전분, 소맥 전분 등으로 직접 가공 식품에 첨가되거나 효소 분해하여 물엿, 포도당, 솔비톨, 이성화당으로 제조되어 식품 가공 분야에 이용되고 있다. 그러나 전분의 경우 1년 이상 장기 저장해도 품질에 있어서는 크게 변화가 문제되지 않으나 유통 중 하절 기같은 고습도 조건하에 방치할 경우 수분 흡수에 의한 곰팡이, 케이킹 현상 등이 문제가 되기 때문에 유통 환경별로 수분 흡수에 대한 시뮬레이션이 이루어져야 한다.

컴퓨터를 이용한 시뮬레이션 기술은 각종 식품의 가공 조건에 대한 최적화 과정 뿐만아니라⁽¹⁻³⁾ 여러 조건하에서 가스 투과성이 있는 재질로 포장된 식품에 있어 수분 및 품질 변화의 증가 및 손실에 대한 예측 등에 이용되어 왔다. 즉 Mizrahi 등⁽⁴⁾은 동결 건조한 배추의

갈변 정도와 수분 증가를 예측하였고, Hirata and Ishitani⁽²⁾는 건조제를 동봉한 플라스틱으로 포장한 건조 김에 있어서 수분과 클로로필 함량의 변화에 대해서, Simon 등⁽⁵⁾은 동결 건조 새우에 대해 그리고 Quast and Karel⁽⁶⁾은 감자칩의 품질 변화를 시뮬레이션할 수 있는 수학적 모델을 개발했다. 그러나 지금까지의 연구가 대부분 건조 식품에 대해 행해져 오긴 하였으나 전분과 같은 분말상의 건조식품에 대한 수분 흡수를 예측한 연구 결과는 찾아보기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 현재 분말 상태로 유통되고 있는 식품 중 옥수수 전분을 시료로 하여 여러 조건하에서 수분 흡수에 대한 시뮬레이션을 행함으로써 향후 분말형 건조 식품의 유통 및 방습 포장 설계에 기여하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

본 연구에 사용된 시료는 국내 P사에서 1989년 7월 10일 제조한 옥수수 전분을 사용하였다. 포장 형태는 현재 주로 유통되고 있는 22 kg 단위로, 3중 저충된 크라프트지를 사용하여 포장하였다.

저장 시험

옥수수 전분은 포장된 상태로 저장온도 15, 25 및 40±1°C, 상대습도 65, 75 및 90±1%의 항온 항습실에서 저장하면서 일정한 간격으로 수분함량, 수분활성 및 중량

Corresponding author : Byeong-Sam Kim, 148-1 Dangsoo, Panwol, Hwaseong, Kyeonggi, Korea Food Research Institute, Korea, 445-820

변화를 측정하였다.

투습도의 측정

포장재의 투습도는 KS A 1013 방법⁽⁷⁾에 의해 측정하였다.

평형수분함량의 측정

옥수수 전분의 평형수분함량은 Rockland 등⁽⁸⁾의 방법에 따라 측정하였다. 즉 petri dish에 약 25g의 옥수수 전분을 담고 이를 $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2$ 및 KNO_3 의 포화염용액이 들어 있는 데시케이터(ϕ 29 cm)에 넣고 15,25 및 40°C의 항온기에서 더 이상 흡습하지 않는 상태까지 개봉 상태로 방치 저장한 다음 일정한 간격으로 무게를 측정해서 구하였다.

컴퓨터 시뮬레이션을 위한 수학적 모델⁽⁹⁾

어느 순간에 있어서 어떤 포장 재료를 투과하는 수증기량은 포장재 내부의 수증기압이 0이 아닌 경우, 즉 내부의 식품이 흡습하여 수증기압이 변화하고 있는 경우에 있어서도, 그 순간에 있어서 수증기압 차에 비례한다고 볼 수 있다. 따라서

$$dM/dt = P \cdot \Delta p \quad (1)$$

여기서,

dM/dt : 포장 재료를 투과하는 수증기의 투과 속도 (g/day)

P : 포장 재료의 수증기 투과율($g/m^2 \cdot day \cdot mmHg$)

Δp : 포장 용기 내외의 수증기압의 차(mmHg)

지금 어느 수분활성(A_w)의 시료를 수증기 투과율 P 의 포장재로 포장하여 상대습도 R_2 (RH)의 환경에 보존한다고 하자. 어느 보존 온도($x^\circ C$)에서 순수의 포화수증기압을 p_x (mmHg)라고 하면 포장재 내의 수증기압은 $A_w \cdot p_x$ 가 된다. 따라서 (1)식에 있어서의 포장재에 대한 수증기 투과 속도(dM/dt)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$dM/dt = A \cdot P \cdot p_x(A_{w2} - A_w) \quad (2)$$

여기서,

A : 포장재의 표면적(m^2)

A_{w2} : R_2 를 100으로 나눈 값

포장재내로 투과한 수증기가 내용 식품에 흡수되어 바로 평형 상태가 얻어진다고 하면 내용 식품의 수분증가 속도 dm/dt (g/day)는 다음과 같이 된다.

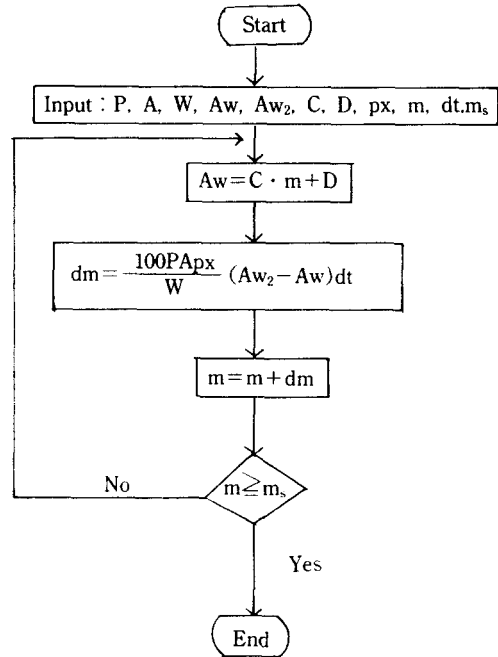


Fig. 1. Flow sheet for simulation of changes of water activity and moisture content in the packaged corn starch

$$dm/dt = 100 \cdot A \cdot P \cdot p_x(A_{w2} - A_w)/W \quad (3)$$

여기서,

m : 내용 식품의 수분함량(g/100g dry material)

W : 내용 식품의 건물중량(g)

한편, A_w 는 등온흡습곡선을 그려 수분함량(m)의 함수로 나타낼 수 있다.

수분변화의 예측을 위한 컴퓨터 프로그램

저장 중 옥수수 전분의 수분 흡습 및 탈습에 의한 수분함량 및 수분활성의 변화를 계산하기 위한 프로그램은 BASIC language로 제작하였으며 그 흐름도는 Fig. 1과 같다. 프로그램은 임의로 설정한 한계수분함량(m_s)에 도달할 때까지 반복 수행되도록 하였으며 일정한 간격으로 중량, 수분함량 및 수분활성의 변화를 display하도록 하였다.

결과 및 고찰

일반 성분 및 포장재의 투습도

본 연구에 사용된 옥수수 전분의 성분 조성은 Table 1과 같다. 즉 초기 수분함량이 12.69%로 곰팡이 등의

Table 1. Proximate composition of corn starch

Composition	Content
Moisture(%)	12.69
Crude protein(%)	0.32
Crude ash(%)	0.05
Starch(%)	86.94
pH	4.15
SO ₂ (ppm)	16.40

Table 2. Water vapor permeability of packaging material

Temperature (°C)	Permeability (g/m ² /day/atm)
15	1,012
25	1,701
40	2,755

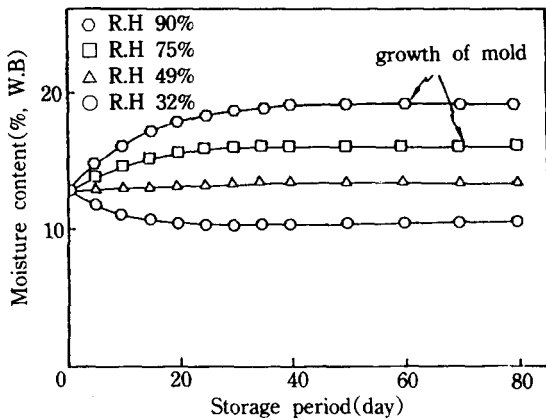


Fig. 2. Changes of moisture content of corn starch during storage at 15°C

성장은 문제가 없을 것으로 여겨졌다.

한편, 포장재의 총 표면적은 0.6861 m²였으며 각 온도에서 측정된 투습도는 Table 2와 같다. 표에서 보면 온도가 높을수록 투습도는 계속 증가하였는데 이는 온도가 상승함에 따라 포화 수증기압이 상대적으로 증가하여 포장재 내외의 수증기압차가 커지기 때문인 것으로 생각되었다.

저장 상대습도별 평형수분함량

건조 식품의 경우 주위 저장 환경이나 유통 환경이 식품 자체의 수분활성보다 높거나 낮은 경우 수증기압차에 의해 수분의 이동이 일어나게 되며 주위 환경과 평형에 이르게 될 때까지 흡습과 탈습이 계속되게 된다. 초기 수분함량 12.69%(WB)의 옥수수 전분을 상대습도 32%, 49%, 75% 및 90%에서 저장 온도별(15, 25, 40°C)로 저

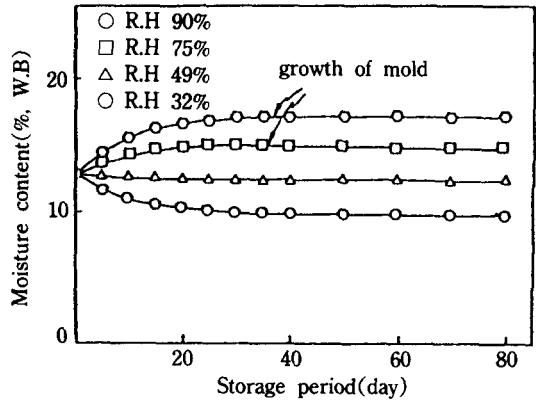


Fig. 3. Changes of moisture content of corn starch during storage at 25°C

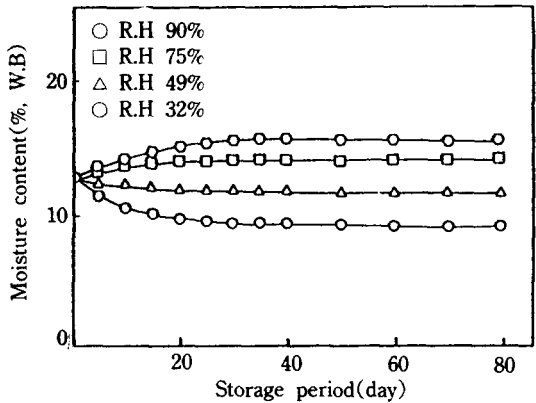


Fig. 4. Changes of moisture content of corn starch during storage at 40°C

장하면서 수분함량의 변화를 측정한 결과 Fig. 2, 3 및 4에서 보는 바와 같이 저장온도에 따라 약간의 차이는 있으나 대개 저장 40일 경에 각각 평형수분함량에도 달하였다. 각 저장구별로 평형수분함량을 보면 Table 3과 같다. 표에서 보면 상대습도 32%와 49% 저장구의 경우는 저장 온도에 상관없이 탈습이 일어났으며 75%와 90%에서는 흡습 현상이 일어났다. 이러한 현상은 우리나라의 연중 상대습도를 고려할 때 특히 6월부터 9월 중에는 주로 흡습에 주의를 기울여야 할 것으로 보였다.

한편, 저장 중의 품질 변화를 보면 40°C 저장구의 경우는 저장 80일까지 외관에서 볼 때 저장 초기와 비교해 전혀 유의차를 인지할 수 없었으나 25°C와 15°C 저장구의 경우는 75%와 90% 저장구의 경우 어느 일정 기간이 지남에 따라 표면에 곰팡이가 발생하기 시작하였다. 25°C의 경우 곰팡이 발생시기는 90% 상대습도의 경우는 37일경, 75% 상대습도의 경우는 40일경이었다. 그리고 저장 70일째에는 검은 곰팡이에 이어 황색 곰팡이가 함께

Table 3. Equilibrium moisture content of corn starch at different conditions

Relative humidity (%)	Temperature(°C)					
	15		25		40	
	WB (%)	DB (%)	WB (%)	DB (%)	WB (%)	DB (%)
32	10.33	11.52	9.84	10.92	9.26	10.21
49	13.34	15.39	12.53	14.32	11.69	13.24
75	15.85	18.84	14.92	17.53	13.89	16.13
90	19.04	23.52	17.37	21.02	15.47	18.30

발생하기 시작했다. 15°C 저장구의 경우는 90% 상대습도의 경우는 60일경, 75% 상대습도의 경우는 70일 경에 곰팡이가 발생하였다. 그리고 실제 곰팡이가 발생한 시점은 KS 규격 기준⁽¹⁰⁾의 수분함량 한계치인 14%(WB) 보다 훨씬 높은 값으로 실제 저장시 75% 이상의 상대습도에는 가급적 노출시키지 않는 것이 좋을 것으로 여겨졌다.

등온흡습곡선

Fig. 5는 옥수수 전분의 등온흡습곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 옥수수 전분의 등온흡습곡선은 직선에 가까운 sigmoid 형태를 나타내고 있으며 저장 온도가 높을수록 동일 상대습도에서 평형수분함량이 낮게 나타남을 알 수 있었다. 수분활성 0.32~0.90 범위에서 수분활성과 평형수분함량과의 관계는 linear regression에 의해 다음과 같이 간단한 직선식으로 타나낼 수가 있었다. 즉

$$A_w(15^\circ\text{C}) = 0.0502 \cdot M - 0.2550 (r^2 = 0.9916)$$

$$A_w(25^\circ\text{C}) = 0.0596 \cdot M - 0.3351 (r^2 = 0.9863)$$

$$A_w(40^\circ\text{C}) = 0.0735 \cdot M - 0.4487 (r^2 = 0.9916)$$

Table 4. Change of weight of packaged starch after 80 days of storage

Temp. (°C)	R. H. (%)	W _{observed} (kg)	dW _{observed} (kg)	W _{predicted} (kg)	dW _{predicted} (kg)	E(%) ^{a)}
15	65	22.3001	0.3001	22.2920	0.2920	2.70
	75	22.3008	0.3008	22.2993	0.2993	0.50
	90	22.5009	0.5009	22.3104	0.3104	8.94
25	65	22.3001	0.3001	22.2997	0.2997	0.13
	75	22.3490	0.3490	22.3380	0.3380	3.15
	90	22.7525	0.7525	22.6525	0.6525	3.07
40	65	22.2800	0.2800	22.2869	0.2869	2.46
	75	22.3321	0.3321	22.3124	0.3124	5.93
	90	22.3901	0.3901	22.3507	0.3507	7.73

a) $E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\epsilon_i|}{dW_{i(\text{observed})}}$
 n : the number of value
 ϵ : $dW_{\text{predicted}} - dW_{\text{observed}}$

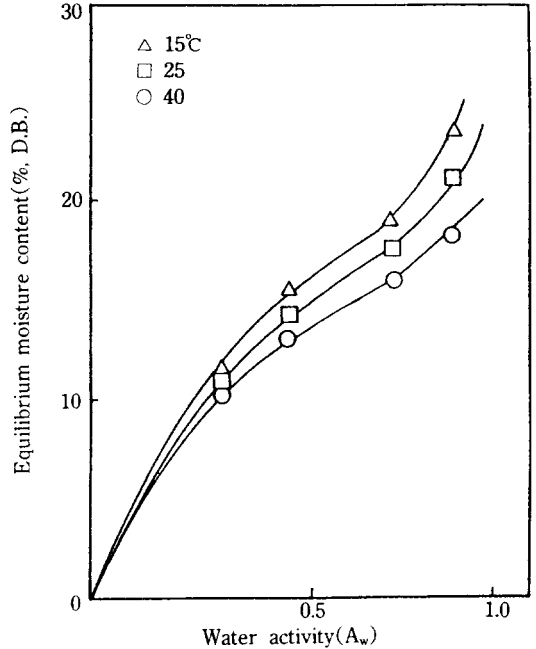


Fig. 5. Isotherm of corn starch

여기서,

A_w : 수분활성

M : 평형수분함량(% , 건물 기준)

와 같았으며 옥수수 전분의 경우 평형수분함량과 수분활성도와 사이에는 높은 선형관계가 존재함을 알 수 있었다.

시뮬레이션에 의한 수분변화의 예측

옥수수 전분과 같은 분말상 건조식품의 경우 품질

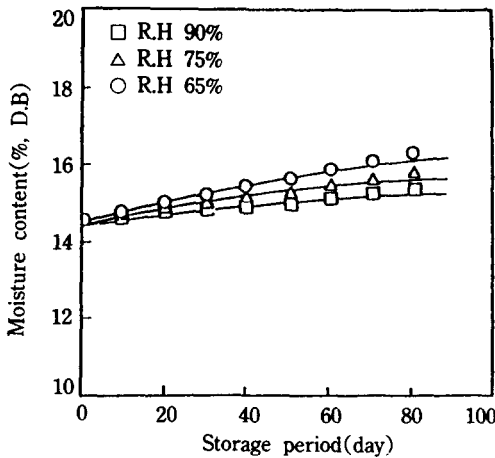


Fig. 6. Simulated and actual changes in moisture content of packaged corn starch at 15°C

□, △, ○ Actual value
 — Predicted value

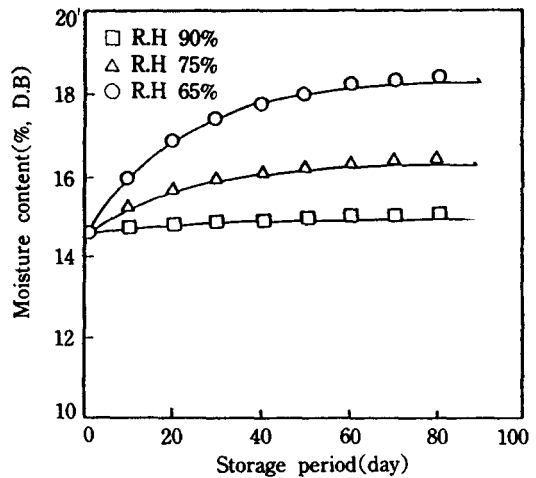


Fig. 8. Simulated and actual changes in moisture content of packaged corn starch at 40°C

□, △, ○ Actual value
 — Predicted value

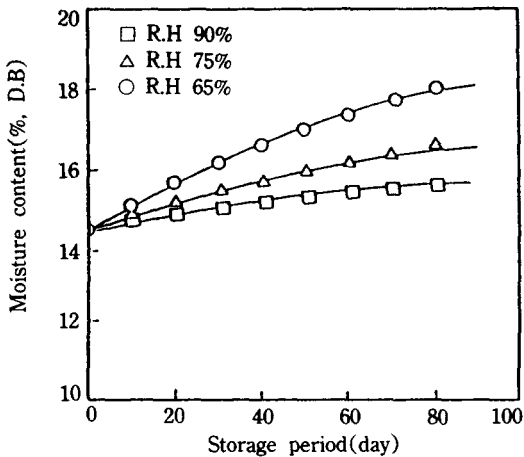


Fig. 7. Simulated and actual changes in moisture content of packaged corn starch at 25°C

□, △, ○ Actual value
 — Predicted value

저하의 가장 큰 원인은 흡습에 의한 물성 변화와 케이킹 발생 등을 들 수 있다. 따라서 포장된 건조식품의 경우 포장재의 투습도, 식품의 수분활성 및 주위 환경의 상대습도 등을 고려한 흡습 및 탈습에 대한 연구가 필요하다. 특히 포장식품의 경우 포장재 내의 식품이 흡습 및 탈습을 함에 따라 식품의 수분활성은 계속 변하게 되기 때문에 이를 고려한 수분변화에 대한 시뮬레이션이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 현재 유통 중인 크라프트지에 포장된 전분의 흡습 및 탈습에 의한 중량 변화를 컴퓨터 프로그램에 의해 예측해 보고자 전분의

Table 5. Comparison of time that reached to critical moisture content of starch that stored at various conditions

Storage temp. (°C)	Relative humidity (%)	Required time (day)
15	55	>1,000
	60	465
	65	266
	70	189
	75	147
	80	120
	85	102
25	90	88
	55	>1,000
	60	>1,000
	65	239
	70	102
	75	68
	80	51
40	85	41
	90	34
	75	119
	90	14

등은흡습곡선, 포장재의 흡습 특성 및 저장 온·습도 등을 고려하여 매일 매일의 중량 변화와 수분활성의 변화를 예측할 수 있는 프로그램을 제작하였다. Table 4는 22 kg 단위로 포장된 옥수수 전분을 상대습도 65, 75, 90% 및 저장온도 15, 25, 40°C에 저장했을 때 중량 변화에 대한 실측치와 예측치를 비교한 것이다. 표에서

보편 저장 80일까지 흡수에 의한 중량 변화는 시물레이션에 의한 구한 값과 실제로 측정된 값간에 큰 차이가 없었으며 최대 편차 8.94% 이내에서 잘 적용됨을 알 수 있었다. Fig. 6~8은 여러 온·습도 조건에서 옥수수 전분을 저장하는 경우 수분함량의 변화를 나타내는 것으로 실제 측정된 값과 시물레이션에 의해 예측한 값의 변화 과정을 보면 저장 후 70일경까지 좋은 일치성을 보임을 알 수 있다. Mizrahi 등⁽⁴⁾은 저장기간 중 수분변화 폭이 크지 않은 경우 등온흡습곡선을 linear regression하여 시물레이션한 경우 잘 적용되는 것으로 보고하였으며 Hirata and Ishitani⁽²⁾는 건조 김의 수분변화 예측에 있어 linear regression과 non-linear regression에 의해 등온흡습곡선을 시물레이션하여 수분변화를 예측하였는데 두 경우 모두 잘 적용되는 것으로 보고하였다.

Table 5는 각 저장온도에서 상대습도별로 컴퓨터 시물레이션에 의해 KS 규격상의 한계수분함량인 수분함량 14%에 도달하는 시점을 계산하여 나타낸 것이다. 표에서 보면 상온 저장의 경우 연중 상대습도를 고려한다면 상대습도 60% 이하에서는 2~3년이 지나도 흡수에 의한 문제는 거의 영향이 없으며 그 이상의 상대 습도에서도 하절기의 과도한 노출만 피하고 그 외의 계절에 있어서의 탈습 현상을 동시에 고려한다면 옥수수 전분 같은 경우 1년 이상 장기 저장해도 수분 흡수에 의한 문제는 없을 것으로 여겨졌다.

요 약

컴퓨터를 이용해 건조식품의 수분 증가 및 감소를 여러 유통 환경에서 예측할 수 있는 시물레이션이 크라프트지로 포장된 옥수수 전분을 시료로 하여 행해졌다. 즉 기체 및 수증기 투과성이 있는 포장지로 포장된 옥수수 전분의 흡수에 의한 수분함량 및 수분활성의 변화를 예측할 수 있는 시물레이션 프로그램을 제작하여 적용하여 보았다. 전분의 등온흡습곡선은 수분활성 0.32~0.90 범위에서 선형 회귀에 의해 직선식으로 나타낼 수

있었고 시물레이션에 의해 저장 80일 동안 수분함량, 수분활성 및 중량 변화를 예측하여 본 바 실측치와의 최대 편차 8.94% 이내에서 잘 적용되었다.

문 헌

1. Augilera, J. M., Chirife, J., Flink, J. M. and Karel, M. : Computer simulation of non-enzymatic browning during potato dehydration. *Lebensm. -Wiss. U.-Technol.*, **8**, 128(1975)
2. Hirata, T. and Ishitani, T. : Simulation of moisture and chlorophyll changes in dried laver, *Porphyra Yezoensis*, in desiccant-enclosing packaging system. *Nippon hokuhin Kogyo Gakkaishi*, **32**(4), 266(1985)
3. 相島鐵郎, 八田一, 中井秀子 : フロクラムとその使用法. *日本水産學會誌*, **33**(7), 546(1986)
4. Mizrahi, S., Labuza, T.P. and Karel, M. : Computer-aided prediction of extent of browning in dehydrated cabbage. *J. Food Sci.*, **35**, 799(1970)
5. Simon, I. B., Labuza, T.P. and Karel, M. : Computer-aided prediction of food storage stability : Oxidative deterioration of a shrimp product. *J. Food Sci.*, **36**, 280(1971)
6. Quast, D.C., Karel, M. and Rand, W.M. : Effects of environmental factors on the oxidation of potato chips. *J. Food Sci.*, **37**, 584(1972)
7. 김영호 : 공업포장. 아카데미서적, 서울, p.91(1972)
8. Rockland, L. B. and Nishi, S.K. : Influence of water activity on food product quality and stability. *J. Food Technol.*, Apr., 42(1980)
9. 楠田 洋 : 食品包裝便覧. 日本包裝技術協會, 東京, 日本, p.404(1988)
10. 한국공업규격 : KSH 2009(1989)

(1990년 5월 21일 접수)