

## 상어肉중의 水分維持劑 浸透

李鍾壽\*·具在根·車庸準·李應昊

釜山水産大学 食品工学科 \*統營水産專門大学 水産加工科

## Penetration of Some Humectants into Shark Muscle

Jong-Soo Lee\*, Jae-Keun Koo, Yong-Jun Cha and Eung-Ho Lee

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan

\*Department of Fisheries Processing, Tong-Yeong Fisheries Junior College

### Abstract

Estimation of the penetration rate of humectants has been considered to be important in effective control of food processing when intermediate moisture food is manufactured by the moist-infusion method. In this study, when shark (*Isurus glaucus*) muscle was soaked in four common humectants (sucrose, sorbitol, glycerol, and propylene glycol), the equation of their penetration rate was drawn as a function of time using high performance liquid chromatography analysis. Penetration rates increased with soaking temperatures and decreased inversely with molecular weights of humectants. The penetrated amounts for 10% humectant solution reached about equilibrium after soaking for 10 hours and for 30% humectant after soaking for about 7 hours. In consideration with the penetration rate of the sample soaked in 10% humectant and complex solution of each 10% humectant, little difference was found between them. When the sample was soaked in 10% humectant and 30% humectant, it seemed to be able to apply the following regression equation to estimate the penetrated amounts:  $M = a \log(c.t) + b$  where  $M$  = penetrated amounts;  $c$  = concentration of humectant;  $t$  = soaking time;  $a, b$  = constant and  $c.t$  should be within  $10^3 - 4 \times 10^4$ .

### 서 론

중간수분식품(IMF)은 당류나 다가알코올등의 水分維持劑(humectant)를 식품중에 첨가하여 수분활성을 낮추어 각종 미생물의 발육을 억제하여 저장성을 높인 것이다. 그러나, 水分維持劑의 종류에 따라 제품의 향미나 품질에 미치는 영향이 문제가 되고있다<sup>1-4)</sup>. IMF의 제조방법에는 (1) Moist-infusion법, (2) Dry-infusion법, (3) 혼합법등이 있는데<sup>5)</sup> 이중 혼합법은 水分維持劑를 식품과 일정한 비율로 혼합하여 제조하는 것이므로 각종 水分維持劑의 첨가량을 미리 알 수가 있어 수분활성의 예측이 가능하며<sup>6,7)</sup> 비교적 균일한 제품을 만들 수 있다. 혼합법을 이용한 IMF의 제조에 관하여는 많은 연구가 되어 있으며, Heidelbaugh와 Karel<sup>8)</sup>은 각종 IMF의 배합에

관한 예까지 상세히 보고하고 있다. 한편, 1)과 2)의 방법은 각종 水分維持劑를 적당한 농도로 조제한 용액에 식품을 침지하여 水分維持劑를 침투시켜 수분활성을 조절하는 방법이다. 따라서, 침지시간에 따라 식품중에 침투된 水分維持劑의 량을 알 수 있으면 수분활성의 예측은 물론 가공시간의 단축등 제조공정을 보다 효과적으로 할 수 있다.

그러나 침지에 따른 水分維持劑의 침투에 관한 보고는 많지않다. 식염의 침투에 관한 것으로 염장어육 제조시 식염침투에 관한 吉原등<sup>9)</sup>의 보고, 식염용액중에서 어육과 식염의 평형에 관한 Del Valle과 Nickerson<sup>10)</sup>의 보고, 어육중 식염침투에 미치는 동결법 동결저장의 영향에 관한 Deng<sup>11)</sup>의 보고가 있으며 gum arabic을 모델로 하여 C<sup>14</sup> 동위원소 tracer를 이용한 tripalmitin

및 tripalmitic acid의 확산에 관한 Naesens등<sup>12)</sup>의 보고, 어육중의 smoke flavor 침투에 대한 Chan등<sup>13)</sup>의 보고들이 있다.

침투에 관계하는 인자들로서는 대상물질의 구조와 성분 및 이들의 존재상태, 침투물질의 종류와 이들의 물성, 농도, 삼투압, 침지온도와 시간등 여러가지가 복합적으로 작용할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 산업적으로 이용가능한 몇가지의 水分維持劑의 용액에 어육을 침지하여 IMF를 만들 경우 水分維持劑의 침투량을 예측하기 위한 기초자료를 얻음으로써 비교적 육질이 단단한 백색육인 상어육을 시료로 水分維持劑의 침투에 관한 실험을 하였다. 즉, 상어육을 일정한 크기로 잘라서 일정농도로 조제한 sucrose sorbitol, glycerol 및 propylene glycol 용액에 침지하고 침지시간에 따른 이들의 침투량을 측정하였다. 또한, 침투에 미치는 水分維持劑 농도 및 침지온도의 영향과 Fick의 확산법칙을 이용한 이론식의 적용가능성을 검토하고 침투속도식을 유도하였다.

## 재료 및 방법

### 시료어육

부산 자갈치시장에서 냉동 청상아리 (*Isurus glaucus*) 背肉을 구입하여  $-35 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 의 동결고에 넣어두고 일부분씩 꺼내어 껍질 및 지방층을 제거한 백색육부분을  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}$ 로 잘라서 사용하였다.

### 수분유지제용액의 조제

Sucrose 및 glycerol(특급품)과 sorbitol 및 propylene glycerol(일급품)을 각각 10%, 30%, 50% 용액으로 조제하고 또한 이들 4 종류의 수분유지제가 각각 10% 되도록 혼합한 혼합용액을 만들어 사용하였다.

### 일반성분, pH, 휘발성염기질소(VBN) 및 염도의 측정

수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 회분은 건식회화법, 당은 Somogyi법으로 정량하였다. 그리고 pH는 pH meter (Fisher Model 630)로, VBN은 Conway unit를 이용한 미량확산법<sup>14)</sup>으로, 염도는 Mohr법으로 측정하였다.

### 수분유지제의 침투 및 분석용 시료의 제조

$1 \times 1 \times 1 \text{ cm}$ 의 정육면체로 자른 냉동 상어육 6개씩을 실온에서 20~30분간 해동하여 100ml 용 beaker

Table 1. Conditions for HPLC analysis of humectants

Instrument	Waters Associates HPLC system
Column	Carbohydrate Analysis (30.0cm $\times$ 3.9mm)
Eluent	CH <sub>3</sub> CN - H <sub>2</sub> O (70 : 30)
Flow rate	1.0ml/min
Detector	RI - 32X
Chart speed	0.5cm/min
Temperature	35°C

에 넣고 미리 만들어둔 일정농도의 水分維持劑 용액을 20ml씩 가하여 상어육이 충분히 침지되도록 한 다음 5°C, 25°C 및 80°C로 유지한 water bath에서 침투시켰다. 그리고, 일정시간마다 끄집어내어 발에 넣어 20분간 불기를 뺀 다음 소량의 모래를 넣고 마쇄하고 증류수를 가하여 3시간 동안 방치하였다.

침투되었던 수분유지제가 완전히 추출된 후 100ml로 정용한 다음 다시 1시간 방치하여 고형물을 침전시키고 상층액을 원심분리 (1700×g, 20분) 하였다. 원심분리한 용액은 0.45μm filter로 여과하여 水分維持劑 분석용 시료로 사용하였다.

### HPLC에 의한 수분유지제의 정량

Naegel등<sup>15)</sup>의 방법에 준하여 sucrose, sorbitol, glycerol 및 propylene glycol을 동시에 정량하였으며 이때 사용한 HPLC의 조건은 Table 1과 같다. 그리고 각 水分維持劑의 함량계산은 절대표준법에 의한 peak 높이로부터 계산하여 시료육에 대한 중량백분율로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 시료어의 일반성분

시료어의 일반성분은 Table 2와 같다. 수분은 75.0%, 조지방은 2.0%, 조단백질은 22.0%이었으며 pH는 6.8. 휘발성염기질소는 32.7mg/100g으로서 판세류에 속하는 상어에 있어서는 비교적 적은 함량으로 본 실험에 사용된 상어육은 선도가 양호한 것이었다.

### 10% 용액중 침지시 각 수분유지제 침투량의 변화

Sucrose, sorbitol, glycerol 및 propylene glycol을 상기 10%로 조제한 용액에 상어육을 침지하고 5°C의 water bath에 두었을 경우 시간에 따른 이들의 침투량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2. Chemical composition of shark muscle

Moisture	75.0
Crude fat(%)	2.0
Crude protein(%)	22.0
Ash(%)	1.0
Carbohydrate(%)	0.1
Salinity(%)	2.7
VBN(mg/100g)	32.7
pH	6.8

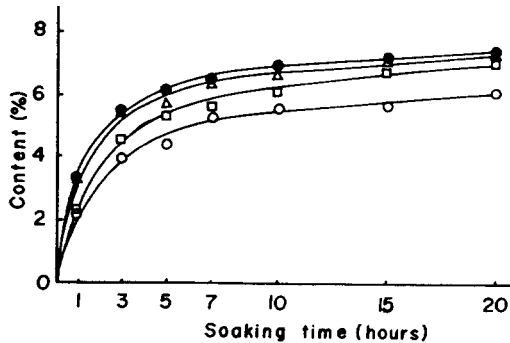


Fig. 1. Penetration curve for 10% humectant into shark muscle at 5°C (●; propylene glycol; △; glycerol; □; sorbitol; ○; sucrose)

침지후 처음 1시간 동안은 sucrose가 2.2%, sorbitol이 2.3%, glycerol과 propylene glycol은 3.3%까지 침투되었으며 10시간이 경과할 때까지는 침투량이 급속히 증가하여 sucrose는 5.6%, sorbitol은 6.2%, glycerol과 propylene glycol은 각각 6.7%, 7.0%의 침투량을 나타내었다. 10시간 이후 부터는 침투속도가 완만하게 증가하여 20시간 후에는 sucrose가 6.2%, sorbitol이 7.1%, glycerol과 propylene glycol은 각각 7.3%, 7.5%에 도달하였다.

각 水分維持劑別 침투속도의 차이는 sucrose의 침투가 가장 느리고 sorbitol, glycerol, propylene glycol의 순으로 침투속도가 빨랐다. 이는 다른 조건이 동일할 경우 용액중에서의 물질확산과 마찬가지로 분자량이 작은 물질의 세포막의 통과나 용액중에서 이동속도가 빠르기 때문으로 보여진다.

10% 水分維持劑 용액에 상어육을 침지하고 25°C에 두었을 경우의 침투량 변화는 Fig. 2에 나타내었다.

각 水分維持劑 침투속도는 5°C의 경우와 마찬가지로 분자량이 적은 propylene glycol이 빠르고 분자량이 큰 sucrose가 느렸다. 水分維持劑別 침투량의 차이는 10시간 후에 sucrose는 5°C때 보다 0.6% 높은 6.2%

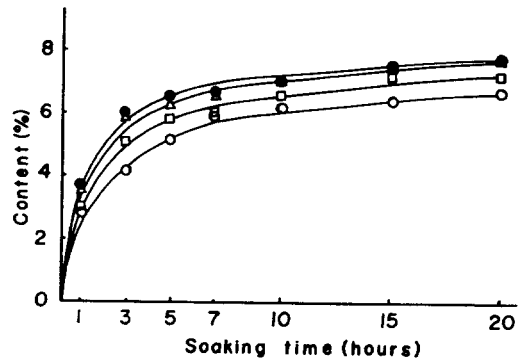


Fig. 2. Penetration curve for 10% humectant solution into shark muscle at 25°C (●; propylene glycol; △; glycerol; □; sorbitol; ○; sucrose)

의 침투량을 나타내었으며 나머지는 비슷하였다. 20시간 후에는 水分維持劑에 따라 0.2~0.5% 정도가 5°C의 경우보다 많이 침투되었다.

酒井등<sup>16</sup>은 고등어육 중에서 식염의 이동이 단백질 변성이 일어나지 않는 온도 범위에서는 온도가 높을수록 빠르다고 보고하였으며 Del Valle등<sup>10</sup>도 어육중의 식염침투에는 brine의 온도와 농도가 큰 요인이라고 보고하였다.

10% 혼합용액에 침지시 각 수분유지제 침투량의 변화

4 종류의 水分維持劑를 각각 10%가 되도록 혼합한 용액(전체농도 40%)에 상어육을 침지하고 5°C에서 침투시켰을 경우와 25°C에서 침투시켰을 경우 침투량의 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.

일반적인 침투경향은 水分維持劑의 종류에 따라 다소

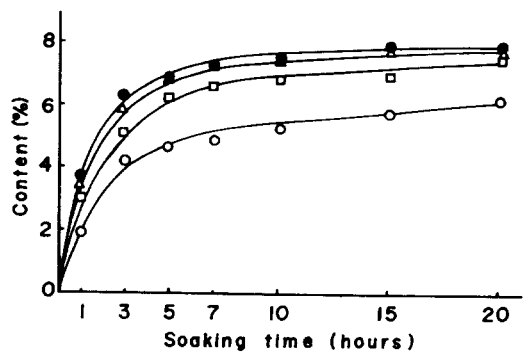


Fig. 3. Penetration curve for complex of each 10% humectant into shark muscle at 5°C (●; propylene glycol; △; glycerol; □; sorbitol; ○; sucrose)

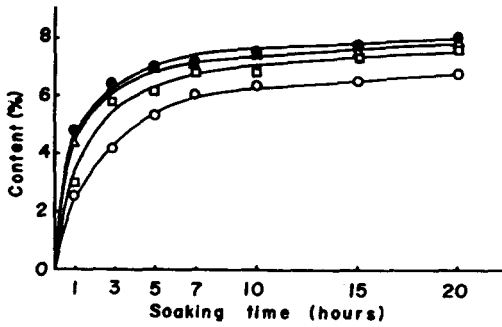


Fig. 4. Penetration curve for complex solution of each 10% humectant into shark muscle at 25°C (●; propylene glycol; △; glycerol; □; sorbitol; ○; sucrose)

차이는 있으나 10시간까지는 침투량이 급속히 증가하다가 그이후 20시간까지는 완만한 증가를 나타내었다. 한 종류의 水分維持劑만을 10%로 하여 침투시켰을 때와 비교하면 침투량에 큰 차이는 없었다. 이러한 결과로 보아 水分維持劑의 침투속도는 여러가지 물질을 혼합한 경우라도 전체농도에는 관계없이 각 水分維持劑의 농도에 의존하는 것으로 보여진다.

조등<sup>17)</sup>은 중간수분식품 제조 과정에서 일단 침투된 식염분이 다음 단계인 수세나 다른 水分維持劑 용액에 침지하게 되면 상당량이 다시 유출된다고 보고하였으며 Sloan<sup>18)</sup>은 水分維持劑의 혼합순서가 최종제품의 수분활성에 큰 영향을 주지 않는다고 보고하였다. 본 실험 결과에서도 여러종류의 水分維持劑를 혼합한 용액에서 침투시키는 것이 단독용액의 경우보다 효과적임을 알 수 있다.

침지시간은 시간이 길수록 육체에 水分維持劑가 균일하게 침투는 하지만 원료의 선도저하나 품질저하등을

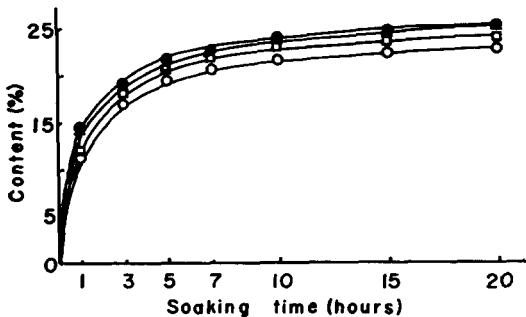


Fig. 5. Penetration curve for 30% humectant into shark muscol at 5°C (●; propylene glycol; △; glycerol; □; sorbitol; ○; sucrose)

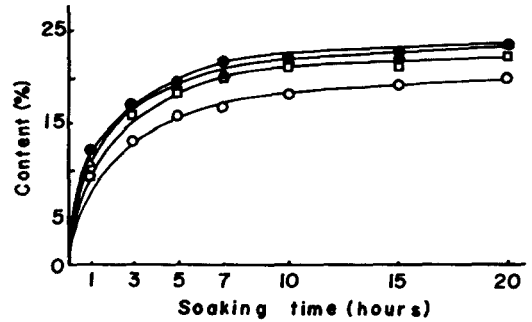


Fig. 6. Penetration curve for 30% humectant solution into shark muscle muscle at 25°C (●; propylene glycol; △; glycerol; □; sorbitol; ○; sucrose)

고려한다면 5°C에서 水分維持劑의 침투가 거의 평형에 도달하는 10시간 정도가 적당하다고 보여진다.

#### 30% 용액에 침지시 각 수분유지제 침투량의 변화

4종류 水分維持劑를 30%로 조제한 용액에 각각 상어육을 침지하고 5°C에서 침투시켰을때 침투량의 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 水分維持劑의 침투경향은 10% 용액에 침지하였을 때와 같았다. 침투량은 침지후 처음 1시간 동안 水分維持劑에 따라 9~12%가 침투되었으며 7시간까지는 빠르게 증가하여 17~20%까지 침투되었고 그 이후는 완만하게 증가하여 20시간 후에는 20~23%가 침투되었다.

Fig. 6은 같은 조건에서 25°C에 두었을 경우의 침투량 변화를 보인 것이다. 25°C에서 침투량은 7시간 후에는 水分維持劑에 따라 17~22%까지 침투되었으며 20시간 후에는 18~23%의 침투량을 나타내었다.

#### 수분유지제 침투량의 예측

어육의 구조는 매우 복잡하지만 물리적 구조가 일정한 것으로 가정하며 외부액의 농도 변화가 없고 외부저항을 무시할 경우 물질의 침투는 Fick의 확산법칙을 적용할 수 있다. 즉 어육을 물질침투 방향에 대하여 거리  $x$ 를 취하고 그 끝( $x=0$ )을 침투용액과 접촉하면 1차원의 확산이 일어나 어육내 침투물질의 농도 분포는 오차함수를 이용한 다음 식으로 나타내어진다<sup>16)</sup>

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

여기에서  $C_1$ 는 초기농도,  $C_0$ 는 액과 접촉하고 있는 어육표면농도,  $D$ 는 확산계수,  $t$ 는 시간이다.

이 경우 침투물질의 양을  $Mt$ 라 하고 윗식의 해를 구하면,

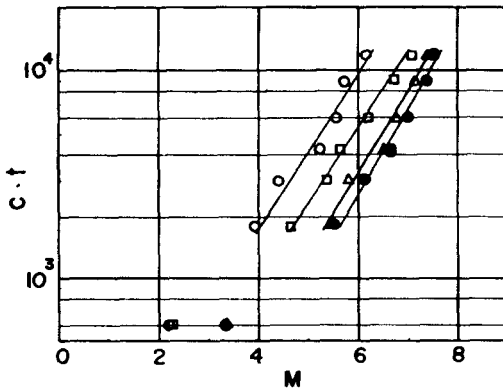


Fig. 7. Correlation between penetrated content (M %) of 10% humectant solution and concentration (C, %) as well as soaking time (t, min.) at 5°C

- Sucrose,  $M = 2.7179 \log(c \cdot t) - 4.8743$   
( $r = 0.9707$ )
- Sorbitol,  $M = 3.0028 \log(c \cdot t) - 5.1573$   
( $r = 0.9980$ )
- △ Glycerol,  $M = 2.4481 \log(c \cdot t) - 2.5612$   
( $r = 0.9766$ )
- Propylene glycol,  $M = 2.5540 \log(c \cdot t) - 2.7391$  ( $r = 0.9842$ )

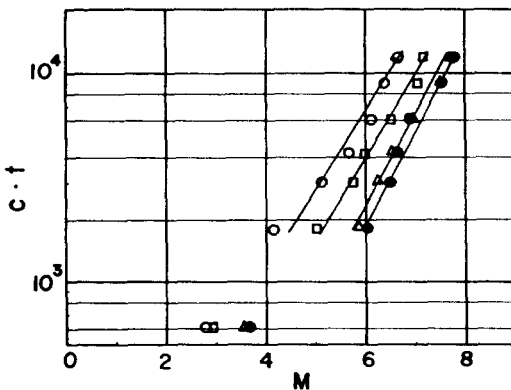


Fig. 8. Correlation between penetrated content (M, %) of humectant solution and concentration (C, %) as well as soaking time (t, min) at 25°C

- Sucrose,  $M = 2.5355 \log(c \cdot t) - 3.5664$   
( $r = 0.9811$ )
- Sorbitol,  $M = 2.7556 \log(c \cdot t) - 3.8938$   
( $r = 0.9893$ )
- △ Glycerol,  $M = 2.4437 \log(c \cdot t) - 2.1658$   
( $r = 0.9893$ )
- Propylene glycol,  $M = 2.1728 \log(c \cdot t) - 1.0259$  ( $r = 0.9997$ )

$$Mt = 2(C_0 - C)$$

가 된다.

그러나, 어육표면 및 용액의 농도가 시간에 따라 변하고 3차원의 확산등으로 침투가 일어나는 경우 이등식은 그대로 적용할 수 없다. 또, 확산의 방향성에 따른 확산계수의 변화, 온도, 육의 변성, 육중수분의 동시확산, 水分維持劑의 종류, 농도, 점도 및 삼투압등을 고려하지 않으면 안된다. 따라서, 복잡한 이론식의 전개보다는 실험값을 이용한 실험식을 유도하였다. 즉 水分維持劑 용액에 어육을 침투하였을 경우 침투시간 (t, 분)과 水分維持劑의 농도(C, %)를 곱한 값을 반대수 그래프의 대수축에 두고 침투된 양(M, %)을 등간격 눈금축에 두어 이들을 plot하면 기울기가 a, 절편 b인 다음의 회귀직선식을 얻을 수 있다.

$$M = a \log(t \cdot c) + b$$

Fig. 7과 Fig. 8은 水分維持劑 농도를 10%로 하여 5°C 및 25°C에서 침투시켰을 경우 이들의 상관관계를 나타낸 것이며, 10% 혼합용액의 경우는 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다 또 水分維持劑 농도를 30%로 하여 5°C 및 25°C에서 침투시켰을 경우의 상관관계는 Fig. 11 및 Fig. 12와 같다. 이등식에 실험값을 대입하여 보면 초기 1시간의 경우는 다소 차이가 있으나 3시간 이후부터는 근사하게 일치하며 상관계수를 보아도

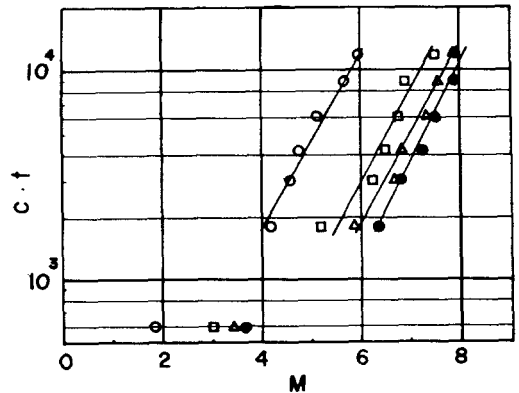
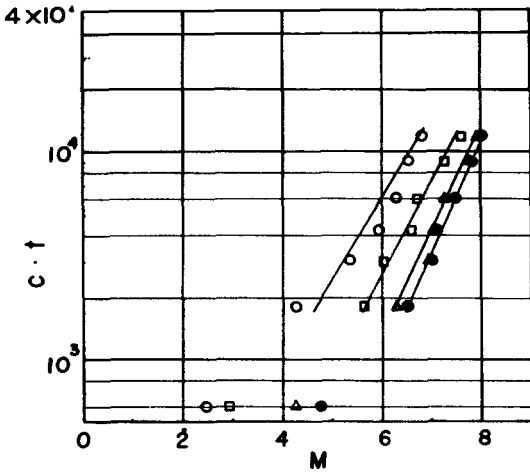
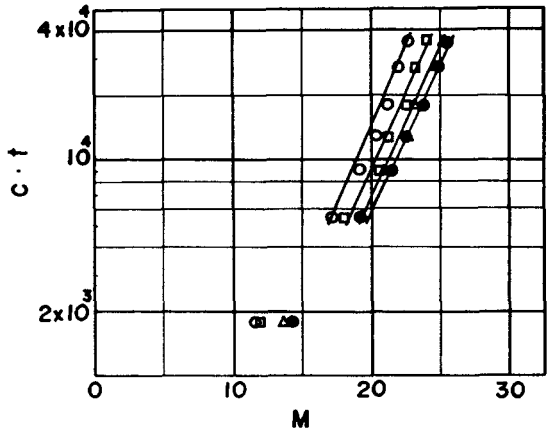


Fig. 9. Correlation between penetrated content (M, %) of complex solution of each 10% humectant and concentration (C, %) as well as soaking time (t, min) at 5°C

- Sucrose,  $M = 2.2687 \log(c \cdot t) - 3.3067$   
( $r = 0.9890$ )
- Sorbitol,  $M = 2.5656 \log(c \cdot t) - 2.7113$   
( $r = 0.9703$ )
- △ Glycerol,  $M = 2.3780 \log(c \cdot t) - 1.6824$   
( $r = 0.9653$ )
- Propylene glycol,  $M = 2.0555 \log(c \cdot t) - 0.3091$  ( $r = 0.9859$ )



**Fig. 10.** Correlation between penetrated content (M, %) of complex solution each 10% humectant and concentration (C, %) as well as soaking time (t, min) at 25°C  
 ○ Sucrose,  $M=3.0594\log(c.t) - 5.4765$  ( $r=0.9530$ )  
 □ Sorbitol,  $M=2.3086\log(c.t) - 1.8310$  ( $r=0.9789$ )  
 △ Glycerol,  $M=1.8865\log(c.t) + 0.2768$  ( $r=0.9789$ )  
 ● Propylene glycol,  $M=1.7728\log(c.t) + 0.7767$  ( $r=0.9944$ )



**Fig. 12.** Correlation between penetrated content (M, %) of 30% humectant solution and concentration (C, %) as well as soaking time (t, min) at 25°C  
 ○ Sucrose,  $M=6.8636\log(c.t) - 8.1865$  ( $r=0.9638$ )  
 □ Sorbitol,  $M=6.8355\log(c.t) - 6.7626$  ( $r=0.9493$ )  
 △ Glycerol,  $M=7.6977\log(c.t) - 9.5834$  ( $r=0.9915$ )  
 ● Propylene glycol,  $M=7.6044\log(c.t) - 9.0043$  ( $r=0.9801$ )

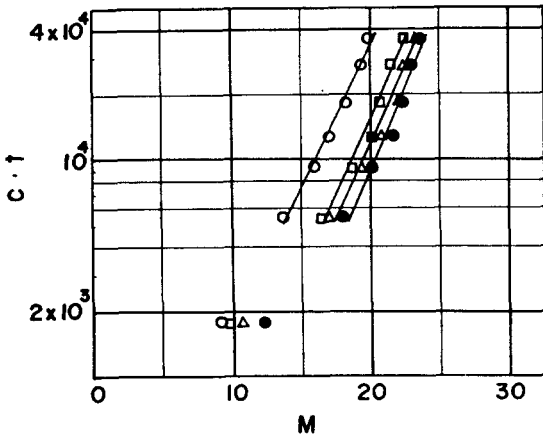
대부분 0.97 이상의 양호한 값을 나타낸다. 따라서, 산업체에서 水分維持劑의 침투량 예측에는 본 실험식이 적용 가능할 것으로 생각된다.

요 약

상어육을 시료로하여 sucrose, sorbitol, glycerol, propylene glycol 등 4 종류의 水分維持劑 용액 중에서 침투량을 측정하였다. 또한 침투에 미치는 水分維持劑 농도 및 온도의 영향을 검토하고 침투속도식을 유도하였다. 상어육을 10% 水分維持劑 용액에 침지할 때는 10 시간 전후, 30% 용액에서는 7 시간 정도에서 거의 평형에 도달하였다. 水分維持劑 종류에 따른 침투 속도는 분자량이 작을수록, 온도가 높을수록 빨랐다. 그리고한 종류의 水分維持劑를 10%로 하여 침지할 경우와 여러 종류의 水分維持劑를 각각 10% 되도록 혼합한 용액에 침지할 경우 침투속도에는 차이가 없었다. 상어육을 10% 및 30% 용액에 침지할 경우 水分維持劑 침투량은 다음의 회귀직선식으로 예측가능 하다는 결론을 얻었다

$$M = a \log(c \cdot t) + b$$

(M : 침투량, t : 침지시간, c : 水分維持劑농도, a, b : 상수)



**Fig. 11.** Correlation between penetrated content (M, %) of 30% humectant solution and concentration (C, %) as well as soaking time (t, min) at 5°C  
 ○ Sucrose,  $M=7.7281\log(c.t) - 15.0252$  ( $r=0.9861$ )  
 □ Sorbitol,  $M=6.7197\log(c.t) - 8.0112$  ( $r=0.9596$ )  
 △ Glycerol,  $M=7.0860\log(c.t) - 8.8270$  ( $r=0.9871$ )  
 ● Propylene glycol,  $M=7.6421\log(c.t) - 10.7779$  ( $r=0.9465$ )

## 문헌

1. Davies, R., Birch G. G. and Parker., K. J.: *Intermediate Moisture Food*, Appl. Sci. Pub., p. 4-42, p. 1000 - 116, p. 260 - 280 (1976)
2. Dymysza, H. A. and Silverman, G.: *Food Technol.*, **33**(10), 52 (1979)
3. Bone, D.: *Food Technol.*, **27**(4), 71 (1973)
4. Kaplow, M.: *Food Technol.*, **24**, 889 (1970)
5. 李応昊: 水産加工学, 先進文化社, p. 141 (1983)
6. Sloan, A. E. and Labuza, T. P.: *Food Technol.*, **41**, 532 (1976)
7. 김동수, 박영호: 韓水誌, **14**, 139 (1981)
8. Heidelbaugh, N. D. and Karel, M.: *Freeze Drying and Aadvanced Food Technology*. Goldbith, S. A. Rey, L. and Rothmayar, W. W. (ed.) Academic Press, p.619 (1975)
9. 吉原支吉, 野村義雄: 日水誌, **22**(7), 429 (1956)
10. Del Valle, F. R. and Nickerson, J. T. R.: *J. Food Sci.*, **32**, 173 (1967)
11. Deng, J. C.: *J. Food Sci.*, **42**, 348 (1977)
12. Naesens, W., Breseleers, G. and Tobback, P.: *J. Food Sci.*, **46**, 1446 (1981)
13. Chan, W. S., Toledo, R. T. and Deng, J.: *J. Food Sci.*, **40**, 240 (1975)
14. 일본후생성 (편): 식품위생검사지침 (I), p30-32 (1973)
15. Naegel, C. W., Brekke, C. J. and Leung, H. K.: *J. Food Sci.*, **47**, 342 (1981)
16. 酒井信, 三木正之: 日食工誌, **29**(8), 490 (1982)
17. 조재선, 권태완: 한국식품과학회지, **4**, 265 (1972)
18. Sloan, A. E., Waletzko, P. T. and Labuza, T. P.: *J. Food Sci.*, **41**, 536 (1976)

---

(1984년 11 월 3 일 접수)