

축육소시지 저장성 산출을 위한 속도론적 고찰

김 수 민

경산대학교 식품과학과

A Consideration on-its Kinetics for shelf-life Prediction of Meat Sausage

Soo-Min Kim

Department of Food Science, Kyung-San University

Abstract

This study was conducted to calculate and predict the shelf-life of meat sausage through physico-chemical and biological analysis. Judging from physico-chemical components, it can be found out the most effective indicator in meat sausage. And also, the materials used for packaging is cellulose #23 in inner-packaging and CN/HDPE laminating film in outer-packaging. The changes of the most effective indicator were discussed through the method of kinetic analysis. Judging from physico-chemical components, VBN was the most available component in quality judgement of meat sausage and their upper limiting contents were 20 mg%. It is possible to calculate and predict the shelf-life of meat sausage through the regression equation and Q_{10} value. As a result, the shelf-life prediction was 58~63 days at 10°C, 47~51 days at 20°C and 26 days at 40°C, respectively, but the difference between two methods showed about 4~5 days. Q_{10} value on the changes contents was 1.35 at acceralated temperature 40°C. The reaction rate of VBN contents could be interpreted as a first order reaction that divided into 2 periods with different reaction rate constants. The corresponding Arrhenius activation energies were 2.959 Kcal/mole and 3.632 Kcal/mole, respectively.

Key words: shelf-life, meat sausage, Arrhenius activation

서 론

각종 수분흡습제의 첨가로 수분활성도(Aw)를 0.94 이하로 떨어뜨려 제품의 저장성을 연장시키는 방법이 제조업계의 관심을 끌고 있다. 또한, 각 제품과 신제품에 대한 유통기간 설정은 생산자와 소비자의 입장에서 매우 중요한 문제이다. 이러한 유통기간 산출을 위한 일련의 연구결과로는 Labuza⁽¹⁾가 온도를 상승, 하강시키는 cycle식 저장조건에서 일반적인 방법보다 빠른 예측식을 제시하였다. 또한, 식품의 저장, 유통시에 일어나는 온도의 변화와 품질열화와의 관계에서 제품의 보존기간을 측정하려는 시도가 Hicks⁽²⁾, Sehwinner⁽³⁾, Wu 등⁽⁴⁻⁶⁾에 의하여 연구되었고 저장기간을 예측하기 위해 가온저장 조건하에서 변태반응을 측정 한 가속화실험 결과는 Pohle^(7,8), Labuza^(1,9) 및 Mizrahi 등⁽¹⁰⁾에 의하여 보고되었다. 이러한 연구결과를 기초로 하여 김 등⁽¹¹⁾이 보고한 저장온도별 소시지의 이화학적, 미생물학적 특성변화를 토대로 유통기간 산출을 시도하였고 그중 품질 지표성을 구명하여 이에 대한 품질변화를 속도론적으로 고찰하였기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시료는 시중 유통되는 푸랑크푸르트 소시지를 개봉하지 않은 상태로 각 온도별로 저장하면서 시료로 사용하였고 포장재는 Table 1에 표시한 바와 같이 cellulose (#23)와 무연신나일론, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과의 적층필름을 재질로 사용하였다. 시험분석 항목중 VBN (Volatile Basic Nitrogen) 함량은 Kohsaka법⁽¹²⁾에 의해 측정하였고, TBA(Thiobarbituric acid), 총균수의 측정, 관능검사는 김 등⁽¹¹⁾이 보고한 방법에 따라 수행하였다. VBN 함량의 품질변화 속도는

$$Q_{10} = \frac{\theta_s(T^\circ\text{C})}{\theta_s(T+10^\circ\text{C})}$$

$$\text{또는 } Q_{10} = \frac{\text{Shelf-life at } T^\circ\text{C}}{\text{Shelf-life at } (T+10^\circ\text{C})}$$

회귀방정식은 $Y = aX + b$ (Y : storage time, X : VBN contents)

Arrhenius식은 $K = K_0 \cdot \exp^{-E_a/RT}$

K : rate constant

K_0 : The absolute rate constant

E_a : Activation energy(cal/mole $^\circ\text{K}$)

R : Gas constant(1.986 cal/mole $^\circ\text{K}$)

Table 1. Packaging materials used in test

Packaging materials	Characteristics
Inner-packaging	Cellulose #23
Outer-packaging	Thickness : CN(50)/PE(75)=125 Width : 140 m/m×200 m/m

T ; Absolute temperature (°K)
의 속도론적인 방법을 적용하여 산출하였다.

결과 및 고찰

축육소시지 품질 지표성분 구명

축육소시지의 품질변화 지표성분을 구명하기 위하여 각 온도별 관능검사(기호도) 결과(X)와 VBN, TBA, 총균수 변화(Y)에 대한 상관계수 및 회귀방정식을 구하여 Table 2~5에 나타내었다. 즉, 10°C에서 저장한 경우 기호도와 TBA값의 상관계수는 -0.6728로 낮은 값을 보인데 비해 기호도와 VBN 함량 및 총균수와와의 관계는 -0.9656과 -0.9797을 나타내어 고도의 상관관계를 나타내었다. 또한, 20, 40°C, 변온저장의 경우에도 기호도와 VBN 함량의 상관관계는 각각 -0.9766, -0.9534, -0.9674로 높은 상관관계가 있었다. 그러나 저장온도별 TBA 값은 낮은 상관계수와 그 변화 경향이 일정하지 않았고, 그리고 총균수는 단시간에 측정할 수 없는 단점이 있기 때문에 본 실험에서는 VBN 함량의 변화를 객관적인 품질 지표로 설정하였다. 또한, 축육소시지의 관능적 품질 하한선을 2.0(불쾌한 냄새 및 slime 형성)으로 하여 각 회귀방정식에 대입하였을 때 VBN 함량의 상한선은 10°C의 경우 22.8 mg%, 20°C에서는 16 mg%, 40°C에서는 19.54 mg%이었다. 따라서, 온도별로 VBN 함량의 상한선이 16~22.8 mg% 사이에 있어 축육소시지의 평균 품질상한선은 VBN 함량 20 mg%를 기준으로 하였다. 이러한 결과는 Kohsaka⁽¹²⁾가 보고한 30~40 mg% 일때 초기적 부패단계라는 결과보다는 낮은 수치라고 사료된다.

축육소시지 유통기간 예측

각 저장온도별 유통기간 산출을 위해서 저장기간과 VBN 함량과의 일차회귀방정식을 구하였다(Table 6). 앞에서 구한 VBN 함량의 상한선인 20 mg%를 회귀방정식에 대입하면 각 온도별 유통기간을 산출할 수 있었는데 10°C에서는 58일, 20°C에서는 51일, 40°C에서는 26일, 변온저장에서는 39일로 예측되었다(Table 7). 또한, 유통기간 산출을 위해서 10°C 온도상승에 따라 품질변화 속도를 나타내는 Q₁₀치로 유통기간 예측을 시도하였다. 일반적으로 Q₁₀치와 shelf-life의 관계는 식 (1)로

$$Q_{10} = \frac{\theta_s(T^{\circ}C)}{\theta_s(T+10^{\circ}C)} \quad (1)$$

Table 2. Correlationship between sensory evaluation and variables of meat sausage during storage at 10°C

Measurement	Regression equation	Correlation coefficient(R)
VBN (mg%)	Y ¹⁾ = -6.3099X ²⁾ + 35.4909	-0.9656
TBA (mg/kg)	Y = -0.1190X + 0.7299	-0.6728
Log viable cell counts/CFU	Y = -2.0702X + 10.8746	-0.9797

¹⁾Y: Variables, ²⁾X: Sensory evaluation

Table 3. Correlationship between sensory evaluation and variables of meat sausage during storage at 20°C

Measurement	Regression equation	Correlation coefficient(R)
VBN (mg%)	Y = -3.6760X + 23.4979	-0.9766
TBA (mg/kg)	Y = -0.1788X + 1.0366	-0.8700
Log viable cell counts/CFU	Y = -1.3650X + 7.9352	-0.9704

Table 4. Correlationship between sensory evaluation and variables of meat sausage during storage at 40°C

Measurement	Regression equation	Correlation coefficient(R)
VBN (mg%)	Y = -6.2835X + 32.1073	-0.9534
TBA (mg/kg)	Y = -0.1643X + 0.9237	-0.8834
Log viable cell counts/CFU	Y = -1.8105X + 9.4054	-0.9908

Table 5. Correlationship between sensory evaluation and variables of meat sausage during storage at fluctuating temperature

Measurement	Regression equation	Correlation coefficient(R)
VBN (mg%)	Y = -4.6375X + 27.3575	-0.9674
TBA (mg/kg)	Y = -0.1904X + 1.0745	-0.8786
Log viable cell counts/CFU	Y = -1.6620X + 8.9477	-0.9916

$\theta_s(T^{\circ}C)$; shelf-life at T°K

$\theta_s(T+10^{\circ}C)$; shelf-life at T+10°K

나타내어지는데 Q₁₀치는 shelf-life에서도 구할 수 있다. 또한, VBN 함량변화의 Q₁₀치와 활성화에너지 사이의 관계는 참고적으로 식 (2)로 나타내어진다.

$$\log Q_{10} = \frac{10 \cdot E_a}{2.303 \cdot R \cdot T(T+10)} \quad (2)$$

그러나, Q₁₀치는 shelf-life로부터 구하는 값보다 활성화 에너지로부터 구하는 것이 바람직하다는 보고⁽¹³⁾도 있으나, Q₁₀치는 온도의 함수이므로 식 (1)로부터 VBN 함량변화 속도의 기울기값으로 나타내었다. 즉, 품질변화 속도를 가속화하기 위하여 가속저장 온도인 40°C에서

Table 6. Regression equation for shelf-life prediction of meat sausage stored at different temperatures

Temp(°C)	Regression equation	Correlation coefficient(R)
10	$Y^2=4.1897X^3-25.5449$	0.9894
20	$Y=3.7923X-24.1728$	0.9938
40	$Y=1.7364X-8.3983$	0.9970
Fluc. temp ¹⁾	$Y=2.8145X-16.9344$	0.9969

¹⁾10~40°C, 7 days altering periods

²⁾Y: Storage time (days), ³⁾X: VBN contents

Table 7. Time to reach just limit VBN value in meat sausage stored at various temperature in Aw 0.947

Temp.(°C)	θ_s (days) ²⁾
10	58
20	51
40	26
Fluc. temp ¹⁾	39

¹⁾10~40°C, 7 days altering periods

²⁾ θ_s : time to reach VBN value 20 mg% in meat sausage

Table 8. Shelf-life of meat sausage predicted from Q₁₀ value during stored at accerlated temperature 40°C

Aw	Temp.(°C)	θ_s ¹⁾	Practical
0.947	10	63	66
	20	47	37
	30	35	31
	40	26	25

¹⁾Shelf-life (days) predicted from Q₁₀ value=1.35

품질변화 속도를 측정하였는데 다른 온도에서 실험을 하지 않아도 shelf-life를 예측할 수 있는 편리한 점이 있기 때문에 가속저장 온도인 40°C의 Q₁₀치=1.35를 식 (1)로 구하여 30, 20°C 및 10°C에 Q₁₀치를 곱하여 유통기간을 산출하였다. 이러한 Q₁₀치는 $Q_{10} = \frac{35}{26}$ 인 shelf-life로 구할 수도 있고, 관능검사와 고도의 상관관계를 나타내는 VBN 함량변화 속도의 기울기값 $Q_{10} = \frac{2.3441}{1.7364}$ 으로도 구할 수 있겠다.

산출한 유통기간은 10°C에서 63일, 20°C에서 47일, 30°C에서 35일, 40°C에서는 26일을 나타내었다(Table 8). 이러한 결과는 회귀방정식에서 구한 각 온도별 유통기간 예측과 4~5일 정도 차이를 나타내고 있다. 이상의 예측결과를 실측치와 비교하여 보면 실측치는 10°C에서 66일, 20°C에서는 37일, 40°C에서는 25일을 나타내어 회귀방정식과의 차이는 평균 7일이었으나 Q₁₀치와의 차이는 평균 4일이어서 전반적으로 Q₁₀치 예측이 다소 정확하였음을 알 수 있었다. 또한, 산출된 유통기간은 전반적으로 현행 식품위생법 권장 기준보다 연장되었는데 제품의 안전성 측면과 세균학적인 측면을 고려할 때 이보다 낮은 범위에서 결정되어야 할 것이다.

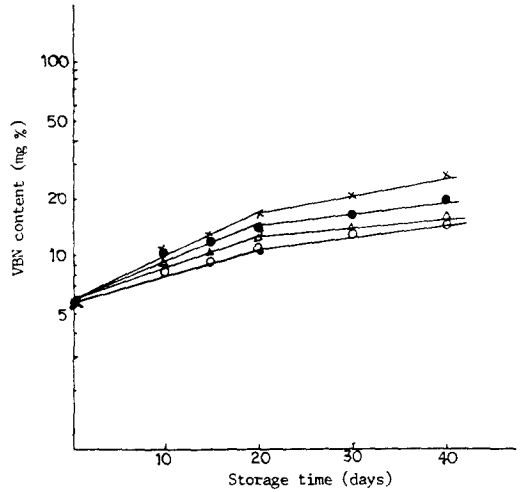


Fig. 1. Semilog plot of VBN contents as function of time and temperature.

○—○; 10°C, △—△; 20°C, ×—×; 40°C, ●—●; 10/40°C

VBN 함량변화의 반응속도론적 고찰

식품 품질의 변화를 예측하기 위해서는 kinetics 방법이나 수학적인 모델에 의한 분석적인 방법으로 유통기간 산출에 접근할 수 있다. 축육소시지 저장중 VBN 함량의 변화는 품질저하의 가장 큰 요인임을 알 수 있었다. 따라서, 생산자의 입장에서 이러한 제품의 shelf-life를 산출할 필요가 있다고 하겠다. 본 실험에서는 축육소시지의 저장기간중 shelf-life 산출을 위해서 VBN 함량변화를 반응속도론적으로 구명하고자 일차반응식으로 해석을 시도하였다.

$$\text{즉, } \frac{dx}{dt} = -kx \tag{3}$$

t ; storage time(day)

k ; reaction rate constant(day⁻¹)

x ; VBN contents(mg%)

식 (3)을 변수분리하고 [x]₀, t=0와 [X]_t, t=t의 경계조건을 이용, 적분하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log x = -\frac{k}{2.303} t + \log x_0 \tag{4}$$

윗 식 (4)를 반대수그래프지의 종축에 VBN 함량을 횡축에 저장기간(day)을 도시하면 Fig. 1과 같은 서로 다른 두 개의 반응속도상수를 가지는 1차 반응으로 해석할 수 있었다. Hansen⁽¹⁴⁾, Villota⁽¹⁵⁾, Gossett 등⁽¹⁶⁾은 식품의 가공 및 저장중에 있어서 단계적회귀분석법(stepwise regression)을 이용하여 반응메카니즘을 구명하고자 하였다. Table 9는 VBN 함량의 변화에 대한 반응속도상수를 나타낸 것으로 각 온도별 저장기간 20일을 전후하여 두 개의 상이한 속도상수를 나타내었다. 두 구간의 속

Table 9. First order reaction rate constants for changes of VBN contents during storage

Temp.(°C)	K ₁ (day ⁻¹)	r ²⁽¹⁾	K ₂ (day ⁻¹)	r ²
10	0.0311	0.9575	0.0148	0.9454
20	0.0350	0.9454	0.0185	0.9998
40	0.0511	0.9994	0.0276	0.9950
Fluc. temp.	0.0415	0.9777	0.0193	0.9972

¹⁾Coefficient of determination

도상수의 비(K₂/K₁)는 10°C의 경우 0.476, 20°C의 경우 0.529, 40°C의 경우 0.540, 변온저장의 경우 0.465로 VBN 함량변화에 대한 반응이 첫번째 구간에서 빨리 일어났고, 두번째 구간에서는 반응기질의 감소와 함께 분해산물 또는 효소의 작용을 억제시키는 물질이 생성되어 반응이 둔화되었을 것으로 사료된다. 또한, 반응속도에 대한 온도의 영향은 식 (5)의 Arrhenius식으로 해석할 수 있었다.

$$K = K_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

여기서, K; rate constant

k₀; The absolute rate constant

E_a; Activation energy (cal/mole°k)

R; Gas constant (1.986 cal/mole°k)

T; Absolute temperature (°k)

$$(5) \text{식을 변형하면 } \log K = -\frac{E_a}{2.303 R T} + \log K_0 \quad (6)$$

(6)식을 얻을 수 있었다. 식 (6)에서 log K를 Y축으로 하고 1/T를 X축으로 하여 도시화하였을 때 얻어지는 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다(Fig. 2). 본 실험의 경우, 두개의 속도상수(K₁, K₂)에 대한 활성화에너지는 각각 2.959~3.632 Kcal/mole 이었다 (Table 10). 활성화에너지는 온도 1/T에 대한 log K로 표시되며 수분활성도, 수분, 고형물의 농도, pH 등에 의해 영향⁽¹⁷⁻²⁰⁾을 받는다고 알려져 있다. 그러나, Labuza⁽²¹⁾와 Lund⁽²²⁾가 조사한 여러 식품구성물의 활성화에너지는 10~100 Kcal/mole의 범위의 값을 나타낸다고 보고하였다. 또한, 지방산화, 색택 및 향미의 손실, 비타민 파괴와 비효소적 갈변의 활성화에너지는 10~50 kcal/mole 범위라고 알려져 있다. 국내의 연구로서 유 등⁽²³⁾의 보고에 의하면 말취치육의 지방산화의 활성화에너지는 9.0~10.8 kcal/mole의 범위의 값을 나타내며 Aw가 증가함에 따라 활성화에너지는 큰 차이는 없으나 다소 증가하는 경향이라고 하였다. 이상의 연구결과를 토대로 검토해 본 결과 본 실험의 활성화에너지는 다소 낮은 값을 나타내었다.

요 약

저장온도별 축육소시지의 이화학적, 미생물학적 특성

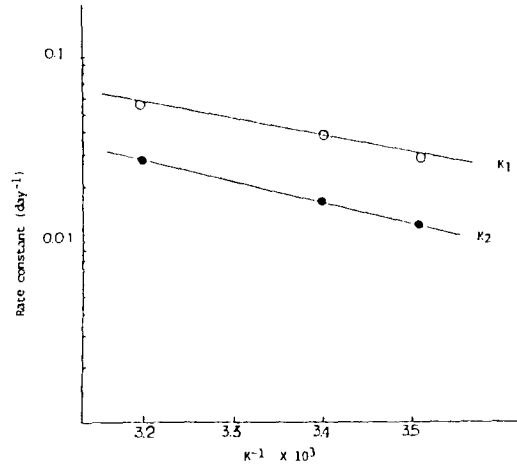


Fig. 2. Arrhenius plot of rate constant for change of VBN contents in meat sausage vs. reciprocal absolute temperature

Table 10. Activation energy for changes of VBN contents during storage

Aw	Rate constant(day ⁻¹)	Activation energy Ea(kcal/mole)	r ²
0.947	k ₁	2.959	0.9843
	k ₂	3.632	0.9998

변화를 토대로 유통기간 산출을 시도하였고, 그중 품질 지표 성분을 구명하여 이에대한 품질변화를 반응속도론적으로 고찰한 결과는 다음과 같다.

사용된 포장재료중 외포장은 cellulose #23이었고, 내포장은 CN/PE 고밀도 적층 필름을 사용하여 저장기간에 따라 품질변화를 측정하였다. 축육소시지의 품질 지표성분을 VBN이었으며, 그 함량의 상한선은 20 mg% 이었다. 회귀방정식과 Q₁₀치에 의한 축육소시지의 유통기간 예측은 10°C에서는 58~63일, 20°C에서는 47~51일, 40°C에서는 26일로 산출할 수 있었는데 이 두 방법의 오차는 약 4~5일 정도 차이를 나타내었다. 각 온도별 축육소시지의 VBN 함량변화에 대한 Q₁₀치는 가속저장 온도인 40°C의 Q₁₀치=1.35를 구하여 30, 20, 10°C에 적용하여 유통기간을 산출하였다. 축육소시지의 VBN 함량 변화속도는 1차 반응에 따라 진행되었으며, 서로 다른 반응속도의 두 구간으로 구분되었다. 반응시간 20일을 전후한 활성화에너지는 각각 2.959 Kcal/mole, 3.632 Kcal/mole 이었다.

문 헌

1. Labuza, T.P.: A theoretical comparison of losses of in food under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.*, **44**, 1162(1979)
2. Hicks, E.W.: Note on the estimation of the effect of

- diurnal temperature fluctuation on reaction rates in stored foodstuff and other materials. *J. Conc. Sci. Ind. Research* (Australia), 17, 111(1944)
3. Schwimmer, S., Ingraham, L.L. and Hughues, H.W.: Temperature tolerance for frozen food processing, effective temperature in thermally fluctuating systems. *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1149(1955)
 4. Wu, A.C.M., Eienmiller, R.R. and Powers, J.J.: Effect of fluctuating temperature on the stability and activity of invertase. *J. Food Sci.*, 39, 1179(1974)
 5. Wu, A.C.M., Eitenmiller, R.R. and Powers, J.J.: Responses of chymotrypsin and lysozyme under fluctuating temperature treatments. *J. Food Sci.*, 40, 840(1975)
 6. Wu, A.C.M., Eitenmiller, R.P. and Powers, J.S.: Effect of fluctuating temperature treatment on milk coagulation and in activation of soybean trypsin inhibitor. *J. Food Sci.*, 40, 1171(1975)
 7. Pohle, W.D., Gergory, R.L., Taylor, J.R.: Comparison of several analytical technics for prediction of relative stability of fats and oil to oxidation. *JAOCS*, 39, 226(1962)
 8. Pohle, S.D., Gregory, R.L., Weiss, T.J., Van Giessen, B., Taylor, J.R. and Abern, J.J.: A study of methods for evaluation of the stability of fats and shortening. *JAOCS*, 41, 795(1963)
 9. Labuza, T.P. and Schmidl, M.K.: Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technol.*, 9, 57(1985)
 10. Mizrahi, S., Labuza, T.P. and Karel, M.: Computer aided predictions on extent of browning in dehydrated cabbage. *J. Food Sci.*, 35, 799(1970)
 11. 김수민, 성삼경 : 온도별 저장중 축육소시지의 이화학적 변화. *한국식품과학회지*, 21, 283(1989)
 12. Kohsaka, K.: Freshness preservation of food and measurement. *The Food Industry*, 18(4), 105(1975)
 13. Labuza, T.P.: A theoretical comparison of losses in food under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.*, 44, 1162(1979)
 14. Hansen, J.P.: Degradation and hydration kinetics of soybean protein. *J. Agric. Food Chem.*, 26, 297(1978)
 15. Villota, R., Saguy, I. and Karel, M.: An equation correlating shelf-life of dehydrated vegetable products with storage condition. *J. Food Sci.*, 45, 398(1980)
 16. Gosstt, P.W., Rizvi, S.S.H. and Baker, R.C.: Quantitative analysis of gelation in egg protein systems. *Food Technol.*, 5, 67(1984)
 17. Karel, M. and Nickerson, J.T.R.: Effects of relative humidity, air and vacuum on browning of dehydrated orange juice. *Food Technol.*, 18, 104(1964)
 18. Mizrahi, S., Labuza, T.P. and Karel, M.: Feasibility of accelerated tests for browning in dehydrated cabbage. *J. Food Sci.*, 35, 804(1970)
 19. Nagy, S. and Smoot, J.M.: Temperature and storage effects on percent retention and percent vs. recommended allowance of vitamin C in canned single-strength orange juice. *J. Agri. Food Chem.*, 25, 135(1977)
 20. Quast, D.G., Karel, M. and Rand, W.H.: Effects of environmental factors on the oxidation of potato chips. *J. Food Sci.*, 37, 584(1972)
 21. Labuza, T.P.: Nutrition losses during drying and storage of dehydrated foods. *Crit. Rev. Food Technol.*, 3, 355(1971a)
 22. Lund, D.B.: Design of thermal processes for maximizing nutrient retention. *Food Technol.*, 31(2), 71(1977)
 23. 유병진, 이강호 : 건어육 저장중의 온도와 수분활성에 따른 지방의 산화속도. *Bull. Korean Fish Soc.*, 15, 83(1982)

(1992년 3월 9일 접수)