

食品工學計算法

卜 裕 亮

<延世大 工大 食品工學科 教授>

4. 食品의 加熱殺菌

식품의 가열살균은 식품중의 미생물을 사멸시켜 식품을 오래 동안 저장할 수 있게 하고 안심하고 먹을 수 있게 하는 조작이다. 일반적으로 식품을 가열하는 동안에 미생물이 사멸되는 이외에 비타민과 같은 영양성분, 색깔 또는 조직 등이 파괴되어 품질이 저하된다.

그러므로 식품의 가열살균에서는 미생물을 사멸시키는데 필요한 최소한도의 열처리만 하고 품질의 변화를 최소로 하기위해 각 식품에 알맞는 살균공정을 선택하는 것이 중요하다. 그러기 위해서는 대상 미생물의 열에 의한 사멸속도와 동시에 가열처리중 식품내부의 온도 변화를 정확히 파악할 필요가 있다.

여기서는 현재 일반적으로 널리 이용되고 있는 이론적 배경과 계산방법에 대하여 기술한다.

4-1. 미생물의 열에 의한 사멸

4-1-1. 일정한 온도에서 미생물의 死滅速度

미생물이 사멸할 수 있는 일정한 온도에서 가열하면 시간이 지남에 따라 生菌數는 대수

적으로 감소한다. 이를 그림으로 나타내면 그림 4-1과 같은 도표가 얻어지며 이를 生存曲線(survivor curve)이라 한다.

生存曲線의 성질에 의하면 가열시간이 길어지면 生菌數가 무한히 작아지지만 결코 0이 될 수 없다. 즉, 그림 4-1에서 가열시간이 길어짐에 따라 생균수는 0.1, 0.01, 0.001로 점차 무한히 작아지지만 0이 되지 않는다. 菌數가 1 미만, 즉 0.1, 0.01, 0.001...이란 미생물이 살아남을 확률을 의미한다.

만약 통조림 1개를 가열살균 한다고 하면 용기내에 남아있는 균수가 1 미만이 되었을때 가열을 끝마치면 살균의 목적은 달성된 것이다. 그러나 공장에서는 대량으로 처리하므로 가열살균의 대상이 되는 모든 個體를 고려하지 않으면 안된다. 이와 같은 경우 生菌數가 0.1이란 통조림 식품 10개 중에 菌이 1개, 또 0.01은 통조림식품 100개중 菌이 1개 살아남는 확률을 의미한다.

일반적으로 상업적 가열 살균에서는 생균수를 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 수준까지 감소시키는 조건을 설정하므로 살균의 안전율은 99.99~99.999%정도라 할 수 있다.

생존곡선에 의하면 미생물의 사멸속도는 화학반응에서 1次反應과 유사하므로 일정한 온도에서 미생물의 사멸속도식은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (4-1)$$

여기서 N 은 생균수, t 는 가열시간, k 는 사멸속도정수이다.

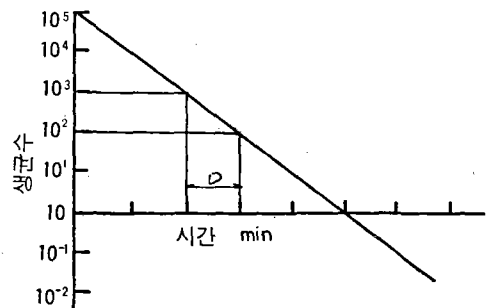


그림 4-1. 생존곡선

미생물을 일정한 온도에서 가열했을 때 $t=0$ 일 때 초기균수를 N_0 라 하고 식 (4-1)을 적분하면,

$$\log \frac{N}{N_0} = -\frac{kt}{2.303} \quad (4-2)$$

일반적으로 식품의 가열살균에서는 k 대신에 D 값을 사용한다. D 값은 생균수가 1/10로 감소하는데 즉, 90% 사멸하는데 걸리는 시간 (decimal reduction time)이다.

D 값을 사용하면 식 (4-2)은 다음과 같아진다.

$$\log \frac{N}{N_0} = -\frac{t}{D} \quad (4-3)$$

D 값은 주어진 미생물의 내열성의 척도로서 미생물의 종류, 가열온도 등의 영향을 받지만 초기 균농도에는 영향을 받지 않는다.

[예제 4-1] 초기농도가 5×10^6 /ml인 포자형 락액을 121.1°C 에서 10분간 열처리 하였더니 생균수가 30/ml로 감소하였다. 이 포자의 121.1°C 에서의 D 값을 구하라.

[풀이] 식 (4-3)을 이용하여

$$D_{121} = \frac{t}{\log(N_0/N)} = \frac{10}{\log(5 \times 10^6/30)} = 1.92 \text{ min}$$

[예제 4-2] 미생물 2.5×10^5 /g을 함유한 식품 2g씩을 소형 시험관에 담아 밀봉하고 110°C 에서 시간을 변화시키면서 가열 처리하였다. 이것을 항온저장한 후에 내용물의 미생물 발육 유무를 조사하였다. 1개 가열시간에 대하여 시료 10개를 사용하였으며 아래 표와 같은 결과를 얻었다. 이 미생물의 D 값을 구하라.

가열시간(min)	10	20	30	50	80	100
발육陽性시료수	10	10	10	8	0	0

[풀이] 초기 총균 농도 $N_0 = 2.5 \times 10^5 \times 2 \times 10 = 5 \times 10^6$, 살균 후 균농도 $N = 8$ (각 시료에서 발육한 미생물은 가열처리 후 남아 있는 1개의 세포로부터 증식한 것으로 추정한다.)

따라서,

$$D_{110} = \frac{50}{\log(5 \times 10^6/8)} = 8.6 \text{ min}$$

보다 論理的으로는 생균수를 最確數法(Most Probable Number)에 의하여 구한다.

$$\bar{N} = \frac{2.303}{a} \log \frac{n}{q} \quad (4-4)$$

여기서 \bar{N} 는 생존균수 [$\text{ml}^{-1}, \text{g}^{-1}$], a 는 각 시험관 내의 시료의 량 [ml, g], n 은 1개 가열 處理區當 시료의 갯수, q 는 미생물이 발육하지 않은 시료수이다.

[예제 4-3] 식 (4-4)을 이용하여 생존균의 最確數를 구하여 [예제 4-2]를 풀어라.

$$[\text{풀이}] \bar{N} = \frac{2.303}{2} \log \frac{10}{2} = 0.804/\text{g}$$

$$D = \frac{50}{\log(2.5 \times 10^5/0.804)} = 9.1 \text{ min}$$

(예제 4-2에 나타낸 풀이와 실용적인 면에서 큰 차이가 나지는 않는다.)

[예제 4-4] *C. botulinum* 포자 현탁액을 121.1°C 에서 0.48분 동안 열처리하였더니 생균수가 처음 농도의 10^{-4} 로 감소하였다. 초기농도가 7×10^{11} 인 경우 같은 온도에서 1.5분간 열처리하면 생균수는 얼마로 감소하는가?

[풀이] 식 (4-3)에 의하여

$$D_{121} = \frac{0.48}{\log(1/10^{-4})} = 0.21 \text{ min}$$

식 (4-3)을 변형하면,

$$\log N = \log N_0 - \frac{t}{D}$$

$$= \log 7 \times 10^{11} - 1.5/0.21 = 0.9$$

따라서 $N = 10^{0.9} = 8$

[예제 4-5] 어떤 통조림 식품의 살균하기 전 포자농도는 1,000/can이었다. 이 포자의 121.1°C 에서의 D 값($D_{121,1}$)은 1.5min이다. 만약 121.1°C 에서 10분간 살균한 것에 상당하는 시간 동안 열처리하였다면 통조림이 변패될 확률은 얼마인가?

[풀이] 식 (4-3)에 의하여

$$N_0 = 1,000, D = 1.5 \text{ min}, t = 10 \text{ min}$$

$$\log N = \log 1000 - 10/1.5$$

$$N = 2 \times 10^{-4}$$

따라서 살균한 통조림 식품 10,000개 중에 2개

가 변패될 확률이다.

4-1-2. 살균값

앞서 설명한 것처럼 열처리 시간이 아무리 길어도 미생물의 농도는 0이 될 수 없으므로 어느 정도까지 균수를 감소시켰을 때 살균이 끝났다고 할 것인가가 중요하다. 즉 실용적인 가열살균 효과의 평가법이 필요하다.

어떤 식품중에 존재하는 특정한 기준 미생물의 균수가 상업상 허용하는 아주 낮은 N_f 까지 감소되었을 때 그 제품은 상업적으로 살균되었다고한다. 일반적으로 상업적인 살균처리에서는 변패될 확률이 1/100,000 즉 $N_f=10^{-5}$ 이 바람직하다.

이와 같이 어떤 기준온도에서 원하는 정도

까지 살균하는 데 필요한 시간을 살균값(sterilization value) 또는 F 값이라 한다.

식 (4-3)을 변형하면 온도 T_{ref} 에서의 F 값, F_{ref} 은 다음 식으로 표현된다.

$$F_{ref} = D_{ref} \cdot \log \frac{N_0}{N_f} = m \cdot D_{ref} \quad (4-5)$$

$$\text{여기서 } m = \log \frac{N_0}{N_f} \quad (4-6)$$

여기서 m 을 가열살균지수(order of the process factor)라 한다. m 값은 변패미생물이나 식품의 종류에 따라 다르며 Table 4-1에 몇가지 보기를 나타내었다.

일반적으로 저산성식품(low acid food)의 경우 *Clostridium botulinum*을 살균하고자 할 때 $m=12$ 를 살균공정의 목표로 삼고 있다.

표 4-1. 중요 부패성 세균에 대한 개략적인 가열살균 자료

세균의 종류	$F(^{\circ}C)$	$D_T(\text{min})$	$z(^{\circ}C)$	m	기준식품
<i>C. botulinum</i>	121.1	0.1~0.3	8.3~10.0	12	약산성식품 (pH 4.5)
<i>C. sporogenes</i>	121.1	0.8~1.5	8.9~11.1	5	육류 식품
<i>B. stearothermophilus</i>	121.1	4~5	9.4~10.0	5	채소 우유
<i>C. thermosaccharolyticum</i>	121.1	3~4	7.2~10.6	5	채소
<i>B. subtilis</i>	121.1	~0.4	6.7	6	우유가공품
<i>C. coagulans</i>	121.1	0.01~0.07	10.0	5	pH4.2~4.5의 식품
<i>C. pasteurianum</i>	100	0.1~0.5	8.3	5	pH4.2~4.5의 식품

[예제 4-6] *Clostridium botulinum* 포자의 살균을 위해서는 기준온도 121.1°C에서 최소 가열살균지수 $m=12$ 이다. *Clostridium botulinum*의 살균을 기준으로 한 $F_{121.1}$ 값의 구하라. *Clostridium botulinum*의 $D_{121.1}=0.24$ min이다.

[풀이] 식 (4-5)에서

$$F_{121.1} = m \cdot D_{121.1} = (12)(0.24) = 2.88 \text{ min}$$

[예제 4-7] 어떤 통조림식품 1개 중에 $D_{121.1}=1.5$ min인 세균의 포자 10개가 들어 있다. 이 통조림을 $F_{121.1}=2.88$ min에 상당하는 살균처리를 하였다면 변패될 확률은 얼마인가?

[풀이] 식 (4-5)에서 $\log \frac{N_0}{N_f} = \frac{F_{ref}}{D_{ref}}$

$$\log N_f = \log N_0 - F_{ref}/D_{ref}$$

$$\log N_f = \log 10 - 2.88/1.5 = -0.92$$

$$N_f = 0.12$$

즉 통조림 100개당 12개가 변패될 확률이다

[예제 4-8] 어떤 통조림 식품의 포자負荷가 100 spores/can이며, 이 포자의 $D_{121.1}=1.5$ min이다. 이 미생물에 의한 변패확률이 통조림 100,000개 중에 1개가 되도록 살균하는데 필요한 121.1°C에서의 가열시간을 계산하라.

[풀이] $N_0=100, N_f=10^{-5}$

따라서 식 (4-5)에 의하여

$$\begin{aligned} F_{121.1} &= D_{121.1} \cdot \log \frac{N_0}{N_f} = (1.5) \cdot \log(100/10^{-5}) \\ &= (1.5)(7) = 10.5 \text{ min} \end{aligned}$$

[예제 4-9] 변패된 통조림에서 분리한 미생

물은 포자형성균이었으며 이 포자의 $D_{121.1}=1.35$ min이었다. 이 포자를 살균하는데 적절한 가열처리공정을 결정하기 위하여 접종시험을 하였으며, 이 때 시험균으로는 FS1518을 사용하였다. 시험균을 접종한 통조림을 가열처리한 후 통조림 100개중 1개가 변패되도록 하자면 초기접종농도를 얼마로 하여야 하는지 계산하라. 이때 가열살균처리는 분리적인 변패미생물의 초기 포자농도가 100/can인 것을 통조림 100,000개 중 1개가 변패되는 확률로 살균할 수 있는 조건으로 하였다. 이 식품의 조건에서 FS1518의 $D_{121.1}=2.7$ min이다.

[풀이] 변패미생물을 원하는 정도까지 살균할 수 있도록 가열처리조건을 설계하여야 하며 이때 필요한 $F_{121.1}$ 값은 다음과 같이 계산한다.

$$\text{식 (4-5)에 의하여 } N_0=100, N_f=10^{-5}$$

$$F_{121.1}=1.35 \log(10^2/10^{-5})=9.45 \text{ min}$$

시험균을 접종한 통조림을 121.1°C에서 9.45分 살균한 것에 상당하는 가열처리를 했을 때 $N_f=0.01$ 이 될 것이므로 N_0 은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\log \frac{N_0}{N_f} = \frac{F_{ref}}{D_{ref}} = 9.45/2.7 = 3.5$$

$$\log N_0 = 3.5 + \log 0.01 = 1.5$$

$$N_0 = 32/\text{can}$$

즉 통조림 1개당 FS1518 포자 32개를 접종하면 된다.

4-1-3. 미생물의 내열성에 미치는 온도의 영향

미생물은 높은 온도에서 빨리 사멸되고 낮은 온도에서는 천천히 사멸되므로 D 값은 고온일수록 작아진다. 따라서 D 값 또는 F 값과 가열온도와의 관계를 나타내면 그림 4-2와 같으며, 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\log \frac{D_T}{D_{ref}} = \frac{T_{ref} - T}{z} \quad (4-7)$$

$$\log \frac{F_T}{F_{ref}} = \frac{T_{ref} - T}{z} \quad (4-8)$$

여기서 D_{ref} , F_{ref} 는 특정한 기준온도 T_{ref}

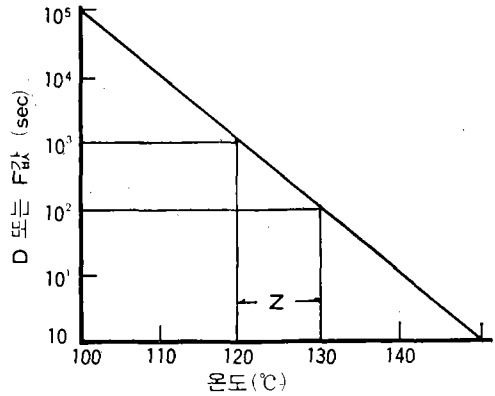


그림 4-2. D 또는 F 값과 온도의 관계

에서의 값이고 D_T , F_T 는 임의의 온도 T 에서의 값이다. z 는 그림 4-2의 기울기의 逆數로서 미생물 사멸시간을 1/10 감소시키는데 필요한 온도상승에 해당된다. 그러므로 z 값은 온도변화에 따른 미생물의 상대적 내열성의 척도로서 z 값이 클수록 온도상승에 대한 상대적 내열성이 크다는 의미이다.

식품의 가열살균에 문제가 될 수 있는 미생물의 z 값을 표4-1에 나타내었다. 보통 저산성 식품의 가열살균공정에서 z 값은 10°C(18°F)로 본다.

식 (4-7) 및 (4-8)에 의하면 특정기준온도 T_{ref} 에서의 D 값(D_{ref}) 또는 F 값(F_{ref})를 알고 있으면 다른 임의의 온도에서의 D 값(D_T) 또는 F 값(F_T)를 각각 계산할 수 있다.

[예제 4-10] *B. stearothermophilus* 포자를 열처리하여 생존균수를 초기농도의 10^{-5} 로 감소시키는데 121.1°C에서는 20분, 125°C에서는 5.54분이 소요되었다. 이 균의 z 값을 구하다.

[풀이] 먼저 식 (4-3)에 의하여 $D_{121.1}(D_{ref})$ 과 $D_{125}(D_T)$ 값을 계산한다.

$$D_{121.1} = \frac{20}{\log(1/10^{-5})} = 4 \text{ min}$$

$$D_{125} = \frac{5.54}{\log(1/10^{-5})} = 1.11 \text{ min}$$

식 (4-7)에 의하여

$$z = \frac{T - T_{ref}}{\log(D_{ref}/D_T)} = \frac{125 - 121.1}{\log(4/1.11)} = 7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

[예제 4-11] *Clostridium botulinum* 포자의 121.1°C에서의 $D(D_{121.1})$ 값은 0.26min, z 는 10°C이다. 이 포자 10^5 을 115°C에서 가열하여 10^{-7} 수준까지 감소시키는데 필요한 가열처리 시간을 구하라.

[풀이] 먼저 식 (4-7)에 의하여 D_{115} 를 구한다. 식 (4-7)을 변형하면.

$$D_{115} = D_{ref} \cdot 10^{(T_{ref}-T)/z} \\ = 0.26 \times 10^{(121.1-115)/10} = 1.04 \text{ min}$$

다음 식 (4-5)에 의하여

$$F_{115} = D_{115} \cdot \log \frac{N_0}{N_f} \\ = 1.04 \times \log(10^5/10^{-7}) = 12.48 \text{ min}$$

[예제 4-12] 토마토 주스중에 *Bacillus coagulans*의 포자 2,000/l가 존재한다. 이 주스를 열교환기에서 120°C까지 순간적으로 가열하여 이 온도에서 30초 동안 유지한 후에 순간적으로 냉각하였다. 주스중에 남아 있는 포자수를 구하라. 단 포자의 $D_{99} = 3.1 \text{ min}$, $z = 8.9 \text{ } ^\circ\text{C}$ 이며, 또한 가열 및 냉각할 때의 온도상승 및 하강지연시간은 무시한다.

[풀이] 먼저 D_{120} 을 [예제 4-11]에서와 같이 구한다.

$$D_{120} = 3.1 \times 10^{(99-120)/8.9} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}$$

120°C에서 30초간 살균후 생존균수는 식 (4-5)에 의하여,

$$\log N_f = \log N_0 - F_T/D_T \\ = \log 2,000 - 0.5/1.4 \times 10^{-2} \\ = -32.4$$

$$N_f = 4 \times 10^{-33}$$

즉 살균후 생존균수는 $4 \times 10^{-33}/l$ 이다.

[예제 4-13] *Clostridium botulinum* Type B를 99.999% 사멸시키는데 필요한 F_0 는 1.1 min이다 12D 사멸시키는데 필요한 F_0 은 얼마인가? 또한 135°C(275°F)에서의 F 는 얼마인가?

[풀이] 식 (4-5)에 의하여 12D 사멸시키는데 필요한 F_0 는,

$$F_0 = (1.1)(12/5) = 2.64 \text{ min}$$

식 (4-8)을 변형하면

$$F_T = F_{ref} \cdot 10^{\frac{T_{ref}-T}{z}}$$

$$F_{135} = 2.64 \times 10^{\frac{121.1-135}{10}} = 0.1078 \text{ min}$$

일반적으로 화학반응에서 반응속도상수의 온도의존성은 Arrhenius식으로 나타낼 수 있다. 미생물의 사멸속도는 식 (4-1)에 나타낸 것처럼 1차반응으로 표현될 수 있으므로 사멸속도 정수 k 의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4-9)$$

여기서 A 는 상수로서 빈도인자 (frequency factor, min^{-1}), E_a 는 활성화에너지 (activation energy, J/kmol), R 은 기체상수 (8,314J/K·kmol), T 는 절대온도(K)이다.

어떤 기준온도 T_{ref} 에서 k_{ref} 값을 알고 있다면 이 값으로부터 A 를 구할 수 있다.

$$\ln A = \ln k_{ref} + E_a/RT_{ref} \quad (4-10)$$

이 식을 식 (4-9)에 대입하여 정리하면

$$\log \frac{k}{k_{ref}} = \frac{-E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (4-11)$$

한편 식 (4-2)와 (4-3)을 비교하면

$$D = 2.303/k \quad (4-12)$$

의 관계가 있으며 식 (4-7)에 이를 대입하면,

$$\log \frac{k_{ref}}{k} = \frac{T_{ref}-T}{z} \quad (4-13)$$

식 (4-11)과 (4-13)은 다같이 반응속도 상수의 온도 의존성을 나타내나 z 와 E_a 를 사용한 것이 다르다. 따라서 z 와 E_a 사이에는 상관관계가 성립한다는 것을 알 수 있으며 다음식이 성립된다.

$$E_a = \frac{2.303RT_{ref}T}{z} \quad (4-14)$$

E_a 와 z 사이에는 반비례관계가 성립되는 것을 알 수 있으며 여러가지 식품 성분 및 미생물의 z 값과 E_a 값은 표 4-2에 나타내었다.

표 4-2. 여러가지 식품성분의

내열성 및 활성화에너지

성분	z(°C)	E _a (10 ⁶ J/kmole)	D(min)
비타민	25-31	83.7-125.5	100-1,000
색소, 조적, 향기	25-44	41.8-125.5	5-500
효소	7-56	50.2-418.4	1-10
영양세포	4-7	418.4-502.1	0.002-0.02
포자	7-12	221.8-347.3	0.1-5.0

[예제 4-14] 어떤 미생물포자의 온도에 따른 사멸속도상수를 실험에 의하여 구한 결과 다음과 같았다. 이 포자의 z값과 활성화에너지를 구하라.

온도(°C)	104.4	107.2	110	112.8	115.6
사멸속도정수 (min ⁻¹)	0.0363	0.0685	0.133	0.247	0.455

[풀이] 식 (4-13)에 의하면

$$z = \frac{T_{ref} - T}{\log(k_{ref}/k)}$$

T_{ref}=115.6, T=104.4로 생각하면

$$z = \frac{115.6 - 104.4}{\log(0.455/0.0363)} = 10.2^{\circ}\text{C}$$

활성화에너지는 식 (4-14)에 의하여

$$E_a = \frac{(2.303)(8,314)(377.55)(388.75)}{10.2}$$

$$= 275 \times 10^6 \text{ J/kmol}$$

또한 활성화에너지는 식 (4-11)을 이용하여 구할 수 있다.

T_{ref}=388.75K (115.6°C), T=377.55K (104.4°C)라 생각하면,

$$\log \frac{0.0363}{0.455} = \frac{-E_a}{(2.303)(8,314)} \left(\frac{1}{377.55} - \frac{1}{388.75} \right)$$

$$E_a = 275 \times 10^6 \text{ J/kmol}$$

[예제 4-14] 어떤 효소의 반응속도는 온도가 20°C에서 30°C으로 증가함에 따라 3배 빨라졌다. 이 효소의 활성화 에너지와 z값을 구하라.

[풀이] T_{ref}=293.15K(20°C), T=303.15K(70°C)라 생각하면 식 (4-11)에 의하여

$$\log 3 = \frac{-E_a}{(2.303)(8,314)} \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{293.15} \right)$$

$$E_a = 81.2 \times 10^6 \text{ J/kmol}$$

z는 식 (4-14)에 의하여

$$z = \frac{(2.303)(8,314)(293.15)(303.15)}{81.2 \times 10^6}$$

$$= 21^{\circ}\text{C}$$

<다음호에 계속>

장애자의 올림픽도 '88년 서울에서 개최됩니다

장애자의 체육에 대한 국제적 조정, 통합 기구인 국제조정위원회(I. C. C)는 '88년 올림픽 개최지인 서울에서 제 8회 장애자 올림픽을 개최하기로 결정하였습니다. 이 대회와 우리나라 개최는 전국 100만 장애자의 스포츠 대제전이 될 뿐 아니라 국제사회에서

선진복지국가로서의 국위를 선양하는데 크게 기여할 것입니다.

이 대회를 성공적으로 개최함으로써 장애자 복지의 획기적인 증진이 이룩될 수 있도록 국민의 이해와 협조를 촉진합니다.