

규칙적인 온도변화에서 표준온도 상당시간을 이용한 Sucrose 가수분해속도의 예측

조형용 · 홍석인 · 김영숙* · 변유량

연세대학교 식품 · 생물공학과, *양산전문대학 전통조리과

Prediction of Sucrose Hydrolysis Rate using Equivalent Time at A Reference Temperature under Regular Temperature Fluctuations

Hyung-Yong Cho, Seok-In Hong, Young-Sook Kim* and Yu-Ryang Pyun

Department of Food and Biotechnology, Yonsei University

*Department of Traditional Food Preparation, Yangsan Junior College

Abstract

A simple approximate model using equivalent time at a reference temperature (t_{eq}) was derived to predict quality changes caused by temperature fluctuations. The validity and effectiveness of this model have been assessed with experimental data of sucrose hydrolysis. Kinetic parameters of sucrose hydrolysis were estimated by one step method using equivalent time at a reference temperature with linearly increasing temperature profile. Sucrose hydrolysis was a first order reaction, and the activation energy was 25.84 kcal/mol. The extent of sucrose hydrolysis of liquid model system under accelerated test with sinusoidal temperature fluctuations were determined. The proposed model yielded accurate prediction with the correlation coefficient in the range of 0.92~0.99.

Key word: equivalent time, sucrose hydrolysis, nonisothermal kinetics

서 론

일반적으로 식품의 저장 또는 유통과정 중에 온도는 연속적으로 변동되며 이러한 온도변동은 영양분의 손실, 색, 냄새 및 맛 등의 변화에 큰 영향을 미친다. 온도변동에 의하여 생기는 품질변화를 예측하는 것은 식품을 고품질 상태로 유지하기 위해서 뿐만 아니라 식품의 품질수명을 평가하기 위해서 매우 중요하며, 품질변화의 예측을 통하여 유통 및 저장방법의 개선이 가능할 것이다⁽¹⁾.

온도변동은 규칙적인 경우와 불규칙적인 경우로 나눌 수 있다. 온도가 불규칙적으로 변동되는 경우는 품질변화를 연구하기 어려우며 시간-온도변동 자료 또는 시간-온도 indicator를 이용한다. 한편 규칙적으로 온도가 변동되는 경우에는 적절한 모델을 이용하여 품질변화를 비교적 용이하게 예측할 수 있다. 규칙적으로 온도가 변하는 경우에 식품의 품질변화를 예측하기 위해서는 품질변화속도에 미치는 온도의 영향을 나타내는 Arrhenius model을 적용하여야 한다. 그러나 이 경우에는 적

분에 대한 해석해(analytical solutions)가 없으므로, Labuza⁽²⁾가 제안하였던 반복계산법과 같은 수치적분(numerical integration)을 이용하여야 한다.

Hicks⁽³⁾는 온도가 sine wave 형태로 규칙적으로 변하는 경우에 품질변화를 예측하는 근사식을 최초로 제안하였다. 그 이후로 많은 사람들에 의해 모델이 개선되었고 실제 시스템에 적용시킨 연구가 보고되었다^(4,5). 그러나 Hicks 모델⁽³⁾은 반응차수를 고려하지 않고 0차 반응으로 가정하였으며, Q_{10} 값의 온도의존성 때문에 온도변동 폭이 적은 경우에만 적용할 수 있다. Labuza⁽²⁾는 반응차수를 고려한 kinetic model을 근사적으로 적용할 수 있는 iterative procedure를 제안하였다. Nunes와 Swartzel⁽⁶⁾은 Labuza⁽²⁾가 제안한 반복계산의 복잡한 수치적분을 피하고 간단히 품질변화를 예측할 수 있는 근사식을 제안하였다.

본 연구에서는 온도변화를 시간변화로 전환하는 표준 온도 상당시간을 이용한 kinetic model⁽⁷⁾로부터 sine wave 형태의 온도변화에서 품질변화를 예측하기 위하여 sucrose 가수분해반응을 모델로 선정하였다.

표준온도 상당시간을 이용한 근사식

Labuza와 Kamman⁽⁸⁾은 연속적으로 온도가 변동되는 조건에서 식품의 품질변화를 Arrhenius식을 이용하여

Corresponding author: Yu-Ryang Pyun, Department of Food and Biotechnology Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

다음과 같이 표현하였다.

$$Q[A(T, t)] = \int_{A_0}^A \frac{dA}{A^n} = \int_0^t k \cdot dt \\ = k_0 \int_0^t \exp\left[-\frac{E_a}{R T(t)}\right] \cdot dt \quad (1)$$

여기서 $Q[A]$ 는 품질함수, A 는 품질지표, n 은 반응차수, k 는 반응속도상수이다. 온도가 sine곡선 형태로 규칙적으로 변하는 경우에 시간의 함수로서 온도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T(t) = T_m + a_0 \cdot \sin(2\pi t/p) \quad (2)$$

여기서 T_m 은 평균온도이고, a_0 는 반진폭(half amplitude), p 는 주기이다. 전보⁽⁷⁾에서 보고한 것과 같이 임의의 변동되는 temperature history를 특정 표준온도에서 상당시간으로 변환시켜주는 표준온도 상당시간을 이용한 품질변화 속도식은 식 (3)과 같이 표현된다.

$$Q[A(T, t)] = k_{ref} \cdot \int_0^t \exp\left[-\frac{E_a}{R} \cdot \left\{\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right\}\right] \cdot dt \\ = k_{ref} \cdot t_{eq} \quad (3)$$

식 (2)에서 1주기를 1일($p=1$ day)로 가정하면 하루 동안의 표준온도 상당시간은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$t_{eq,i} = \int_0^1 \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot dt \quad (4)$$

여기서 $t_{eq,i}$ 는 sine wave 형태로 온도가 변화하는 조건에서 하루 동안 일어난 품질변화는 표준온도 T_{ref} 에서 몇일 동안에 일어난 변화에 상당하는 가를 의미한다.

식 (4)에 1일간의 평균온도(T_m)에서의 품질변화를 표준온도 상당시간으로 바꾸어주는 $t_E(T_m)$ 을 곱하였다가 나누어주면,

$$t_{eq,i} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot \int_0^1 \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T(t)}\right)\right] \cdot dt \quad (5)$$

식 (5)에 식 (2)의 온도변화를 대입하면,

$$t_{eq,i} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot \int_0^1 \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{a_0 \sin(2\pi t)}{T_m(T_m + a_0 \sin(2\pi t))} - 1\right)\right] \cdot dt \quad (6)$$

식 (6)의 적분항의 해석해를 Nunes와 Swartzel⁽⁶⁾이 제안한 방법에 따라 modified Bessel function, $I_n^{(9)}$ 에 의해서 구하면 다음과 같이 근사식으로 나타낼 수 있다.

$$t_{eq,i} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot I_n(J) \quad (7)$$

여기서

$$J = \frac{E_a \cdot a_0}{R \cdot T_m (T_m + \phi a_0)} \quad (8)$$

$$I_n(J) = 1 + \frac{J^2}{2^2(1!)^2} + \frac{J^4}{2^4(2!)^2} + \frac{J^6}{2^6(3!)^2} + \dots \quad (9)$$

따라서 1일간의 품질변화량은 다음의 근사식으로 구할 수 있다.

$$Q[A(i)] = k_{ref} \cdot t_{eq,i} \\ = k_{ref} \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot I_n(J) \quad (10)$$

Nunes와 Swartzel⁽⁶⁾은 식 (2)에서 임의의 기간을 1주기($p=1$)라 생각하고 이 동안 T_m 과 a_0 는 일정하다고 생각하였다. 그러나 1주기 동안에 여러번의 온도변동이 있을 수 있다. 계절에 따라 매일 매일의 평균온도와 온도변동 진폭이 변하기 때문에 계절에 따른 품질수명을 보다 정확히 예측하기 위하여 식 (11)에서 매일의 T_m 과 a_0 를 대입하여 1일간의 품질변화량을 각각 구한 다음 1일간의 각 품질변화량을 합산하면 n 일 동안 저장 후의 품질변화량을 구할 수 있다.

$$Q[A(n)] = \sum_{i=1}^n \Delta Q[A(i)] = k_{ref} \cdot \sum_{i=1}^n \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot I_n(J_i) \quad (11)$$

식 (8)에서 ϕ 는 Nunes와 Swartzel⁽⁶⁾이 계산한 값, $\phi=0.935$ 을 이용하였다.

연중 온도변화의 computer simulation

하루의 온도변화를 sine wave 형태로 가정하고 식 (2)의 T_m 과 a_0 는 하루동안의 최고온도(T_{max})와 최저온도(T_{min})를 이용하여 다음과 같이 구한다.

$$T_m = (T_{max} + T_{min})/2 \quad (12)$$

$$a_0 = (T_{max} - T_{min})/2 \quad (13)$$

년중 온도변화는 연속적인 cycle로서 가정하여 Fourier series expansion에 의하여 Lee 등⁽¹⁰⁾의 방법으로 예측하였다.

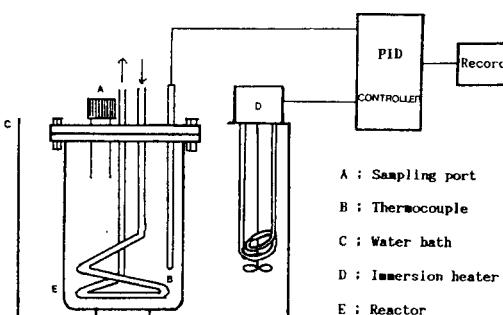
재료 및 방법

액체 모델 시스템의 조제

Sucrose의 가수분해 반응을 측정하기 위한 액체 모델 시스템은 Table 1과 같이 조제하였으며, 이온농도는 isotonic drink의 조성비(International Flavors & Fragrances, Ltd. Japan)에 따라서 mole 농도를 맞추었다⁽¹¹⁾. 대부분의 식품업계에서는 용질농도가 260~300 mM 정도인 것을 isotonic drink라 하고 있으며 최근 시판되고

Table 1. Composition of liquid model system

Composition	% w/v
Sucrose	9.0
Sodium chloride	0.1
Citric acid	0.2
Water	Q.S.
Total volume	100.0 ml

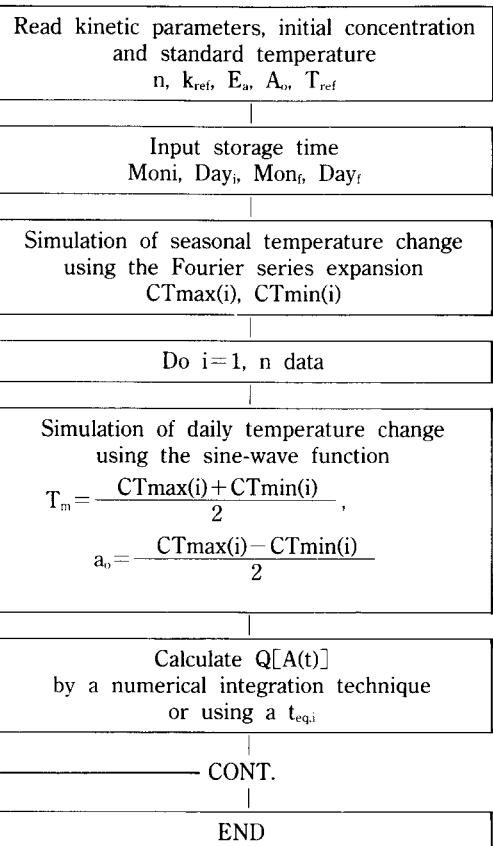
**Fig. 1. The experimental apparatus for generating non-isothermal conditions**

있는 스포츠 음료가 이에 속한다. 스포츠 음료에서 단맛을 내기 위하여 sucrose를 넣은 경우 sucrose가 성분 중에 있는 citric acid에 의해서 가수분해되므로 물농도가 변하게 된다. 즉 sucrose가 20% 정도 전환되면 등장액이 파괴된다. 이러한 관점에서 보면 스포츠 음료의 경우 산촉매에 의한 sucrose의 가수분해를 품질지표로 생각할 수 있다. Sucrose의 가수분해반응에 미치는 pH 영향을 조사하기 위하여 0.1 M sodium citrate buffer를 사용하여 pH 2.6, 3.0, 3.3, 4.7, 5.6으로 조절하였다. 여기서 사용된 시약은 모두 Sigma사 제품이다.

비등온조건 및 상온저장실험

전보⁽⁷⁾에서 보고한 장치를 본 연구에 적합하게 Fig. 1과 같이 변형하여 제작하였다. 액체 모델 시스템을 반응조 (E) 내에 200 ml 넣은 후 PID controller로 온도를 3~6 °C/h로 증가시키거나, $T_m = 40^\circ\text{C}$, $a_0 = 15^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ day}$ 인 sine wave 형태로 변화시키면서 반응시켰다. 이때 온도는 기록계(ES series, Chino Co.)에 기록하였다. 주사기를 사용하여 반응시간 1시간 간격으로 반응액 1 ml를 취하여 1.5 ml microcentrifuge tube에 넣은 후 수도물로 급냉하고, 냉동보관하여 분석용 시료로 사용하였다.

상온에서의 저장실험은 액체 모델 시스템을 60 ml serum bottle에 50 ml 씩 취하고 silicon rubber 뚜껑을 한 후 알미늄으로 밀봉하여 상온에 방치하면서 10일 간격으로 주사기로 1 ml를 취하고, 1.5 ml microcentrifuge tube에 넣은 후 냉동보관하여 분석용 시료로 사용하였다.

**Fig. 2. Procedure for the computer simulation of quality change with seasonal temperature fluctuation**

Sucrose의 정량

Sucrose 가수분해 중의 당 정량은 2365 glucose membrane kit가 내장된 YSI(Yellow Spring Instrument, model 27)를 사용하여 glucose 농도(g/l)를 측정한 다음 sucrose 농도(g/l)로 환산하였다.

반응속도식의 parameter 추정과 품질변화의 예측

전보⁽⁷⁾에서와 같이 표준온도 상당시간을 이용하여 1 단계 절차법으로 비등온조건에서 kinetic parameters를 구하였다.

년중 온도변화에 따른 품질변화를 예측하기 위하여 Fig. 2와 같은 절차에 의해서 $t_{eq,i}$ 를 이용한 식 (11)의 근사식 및 반복계산법을 이용하여 품질변화를 예측할 수 있도록 프로그램을 작성하였다.

결과 및 고찰

定速加熱조건에서 sucrose의 가속 가수분해반응

액체 모델 시스템을 반응조에 넣고, 가열속도를 3°C/h,

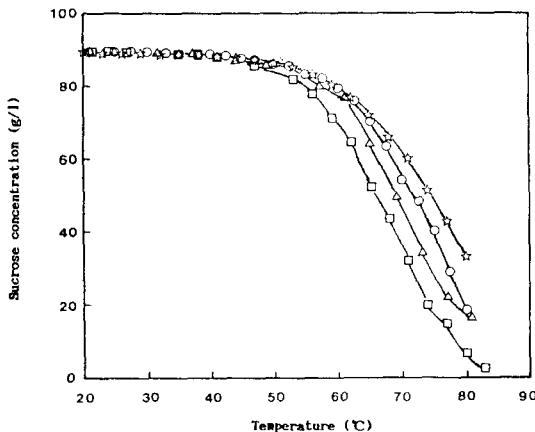


Fig. 3. Sucrose hydrolysis in liquid model system heated linearly from 20 to 81°C with different heating rates

Legends: Experimental value heating rate (°C/h) □; 3; △; 4; ○; 5; ☆; 6, Simulated value (—)

Table 2. Estimated kinetic parameters for acid-catalyzed sucrose hydrolysis heated linearly from 20 to 81°C at different rates

Temperature interval (°C)	Heating rate (°C/h)	$k_{ref}(25°C)$ (h ⁻¹)	E_a (kcal/mol)
21~81	3	8.56×10^{-4}	26.0
21~81	4	9.25×10^{-4}	25.7
20~80	5	7.31×10^{-4}	27.0
20~80	6	9.53×10^{-4}	24.5
Average value		9.03×10^{-4}	25.8

4°C/h, 5°C/h 및 6°C/h로 가열하면서 1시간 간격으로 시료를 채취하여 sucrose의 농도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 한편 반응 전과 반응 후의 pH는 2.6으로 변화가 없었다.

표준온도 상당시간을 이용한 kinetic model로부터 정속가열조건에서 1단계 절차⁽⁷⁾로 구한 Fig. 3의 kinetic parameters를 Table 2에 나타내었다. 반응은 1차반응이었으며, 가열속도에 따라서 parameters값이 아주 근소한 차이가 있으나 통계적 유의성이 있으므로 4가지 가열속도에 대한 실험자료를 모두 취합하여 표준온도 상당시간을 이용하여 kinetic parameters를 구한 결과 활성화 에너지(E_a)는 25.84 kcal/mol이고, 표준온도(25°C)에서의 반응속도상수는 9.03×10^{-4} /h이었다. 이러한 결과는 Rhim 등⁽¹²⁾과 Lou⁽¹³⁾가 sucrose 가수분해반응은 1차이며 활성화에너지지는 22~30 kcal/mol이라고 발표한 결과와 유사하다. 또한 이렇게 구한 $k_{ref}(T_{ref}=25°C)$, E_a 값과 표준온도 상당시간을 이용한 kinetic model로 simulation한 결과, Fig. 3에 실선으로 나타낸 것과 같이 상관계수가 0.98로 실험값과 잘 일치하였다.

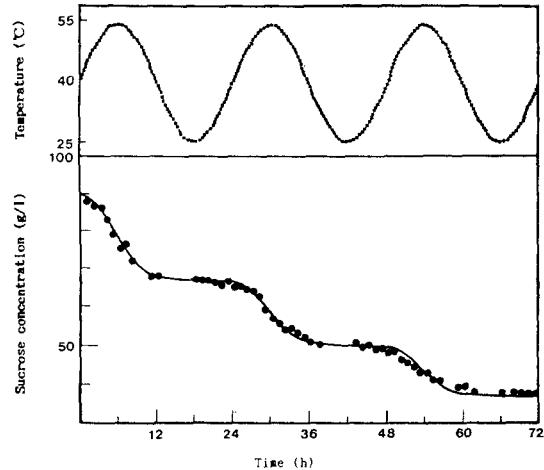
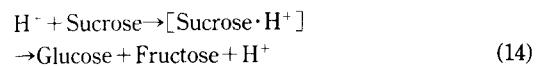


Fig. 4. Sucrose hydrolysis in liquid model system with sinusoidal temperature fluctuation

Table 3. Estimated kinetic parameters for acid-catalyzed sucrose hydrolysis at different pH

pH (H ⁺ ion conc.)	$k_{obs}(25°C)$ (h ⁻¹)	E_a (kcal/mol)
2.6(2.51×10^{-3})	3.85×10^{-4}	25.2
3.0(1.00×10^{-3})	3.89×10^{-4}	25.6
3.3(5.01×10^{-4})	1.68×10^{-4}	26.8
3.7(2.00×10^{-4})	3.26×10^{-5}	25.6
4.7(2.00×10^{-5})	1.79×10^{-6}	26.7
5.6(2.51×10^{-6})	2.28×10^{-7}	26.8

Sucrose의 가수분해에서 H⁺ ion은 촉매역할을 하므로 반응 mechanism에 따라 반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



식 (14)에서 H⁺ ion 농도는 변하지 않는다는 사실은 반응 전후의 pH가 변하지 않으므로 실험적으로도 알 수 있다. 따라서 sucrose의 산촉매 가수분해반응은 1차 반응이라 가정할 수 있으며 k_{obs} 는 pseudo first order 반응속도상수가 된다.

Sucrose의 가수분해 반응속도에 미치는 H⁺ 이온의 영향을 검토하기 위하여 0.1 M citrate 완충용액을 이용하여 pH를 달리하여 시료를 제조한 후 각 시료를 가열 속도 6°C/h로 가열하면서 sucrose의 농도변화를 측정하고, 표준온도 상당시간을 이용한 kinetic 모델을 이용하여 각 pH에서 kinetic parameter를 구하여 Table 3에 나타내었다.

pH가 감소함에 따라 즉 H⁺ 이온농도가 증가할수록 반응속도상수(k_{obs})는 거의 직선적으로 증가하였으나 pH

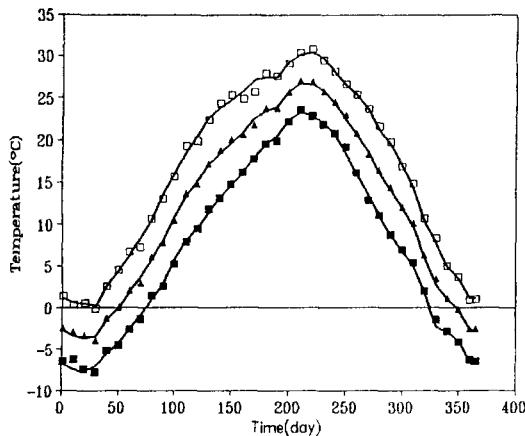


Fig. 5. Simulation of seasonal temperature changes by using the Fourier series expansion

Legends: Reported daily normals temperature in Seoul area Maximum Temp. ○; Minimum Temp., ●; Mean Temp., □; Simulated value (—)

3.0 이하에서는 변하지 않았다. 이와 같은 결과는 $k_{obs} = k \cdot [H^+]$ 이므로 H^+ 이온이 증가함에 따라 반응속도 상수 k 는 직선적으로 증가할 것이란 것을 예상할 수 있다. 한편 활성화에너지에는 sucrose용액의 pH 변화에 관계없이 거의 일정하였다. 그리고 pH 3.0 이하에서 반응속도 상수의 변화가 없었다는 사실은 촉매 역할을 하는 H^+ 이온이 과량 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

근사 모델을 이용한 sucrose농도 변화의 예측

실험장치에서 PID controller로 $T_m = 40^\circ\text{C}$, $a_0 = 15^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ day}$ 인 sine wave 형태로 온도변화를 발생시키면서 액체 모델 시스템의 sucrose 농도변화를 측정하여 Fig. 4에 달혀진 원(●)으로 나타내었다.

온도의 주기적인 변동에 따라 온도가 상승곡선을 그릴 때는 sucrose 농도는 비교적 급격히 감소하고 하강곡선을 그릴 때는 거의 변동이 없는 주기적인 양상을 나타내었다.

주기적인 온도변동에 따른 sucrose의 농도변화를 예측하기 위한 kinetic parameters는 전술한 定速加熱조건에서 구한 값으로 $n = 1$, $k_{ref} = 9.03 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, $E_a = 25.84 \text{ kcal/mol}$, $A_0 = 90 \text{ g/l}$, $T_{ref} = 298.15 \text{ K}$ 를 사용하였다. 주기적인 온도변동에 따른 품질변화는 Fig. 2의 절차에 의해 식 (11)의 근사식을 이용하여 예측하였다. 예측값을 Fig. 4에 실선으로 나타내었으며, 측정값과 예측값 사이의 상관계수가 0.99로서 예측값의 정확성이 입증되었다. 한편 Labuzza⁽²⁾의 iterative procedure로 sucrose의 농도변화를 예측하여 비교한 결과 Fig. 4의 실선과 거의 일치하는 결과를 얻었다.

한편 년중 온도변동에 따른 품질변화를 예측하기 위하여 먼저 1951년에서부터 1980년까지의 서울지역 이후

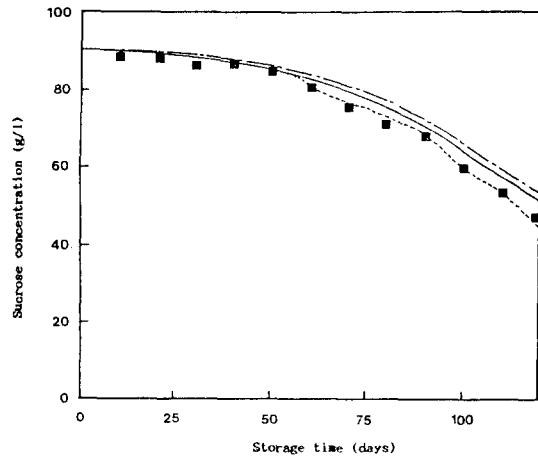


Fig. 6. Changes of sucrose hydrolysis in liquid model system stored under the condition of seasonal temperature fluctuation

Legends: ■; Experimental value, —; Fourier Series Expansion, ---; Real temperature, -·-; Conventional method

예년값에 대한 자료를 중앙기상대에서 제공받아 10일 간격으로 최고온도(□), 최저온도(■) 및 평균온도(▲)를 Fig. 5에 나타내고 Fourier series expansion에 의하여 예측한 값을 실선으로 나타내었다. 예측값과 자료값 사이의 상관계수는 0.99 이상으로 잘 일치하였다.

액체 모델 시스템을 상온에 120일간 방치하면서 10일 간격으로 시료를 채취하여 sucrose 농도변화를 측정하였다. Fig. 6에 나타낸 것처럼 측정값은 달혀진 사각형(■)으로 나타내었다. 120일간의 저장기간 동안에 실제 측정한 온도변화를 이용하여 식 (11)의 근사식을 이용하여 예측한 값을 점선으로 나타내었다. 측정값과 예측값 사이의 상관계수는 0.98로 거의 일치하였다.

한편 전술한 Fourier series expansion에 의해서 computer simulation한 온도변화를 이용하여 식 (11)로부터 예측한 값을 실선으로 나타내었다. 이때 측정값과 예측값 사이의 상관계수는 0.92로서 비교적 잘 일치하였다. 실제 온도와 computer simulation한 온도를 이용하여 구한 두 예측값 사이에 차이가 있는 이유는 저장실험을 시작한 후 50일이 경과한 이후에 이상 고온현상이 일어났기 때문이다.

뿐만 아니라 온도변화를 simulation한 후에 Labuzza⁽²⁾의 반복계산법에 의해서 품질변화를 예측한 값을 1점 쇄선으로 나타내었으며, 이때의 측정값과 예측값 사이의 상관계수는 0.89였다. Labuzza⁽²⁾의 반복계산법을 이용하여 이 정도의 정확도를 가진 예측값을 얻는데 소요되는 시간은 IBM 286 PC를 사용한 경우 약 30분이 소요된다. 반복계산법의 정확도를 더욱 높이기 위해서는 반복횟수를 더욱 증가시켜야 할 것이다. 따라서 계산시간도 늘어나게 된다. 그러나 식 (14)의 근사식을 이용하는 경우

에는 프로그램을 할 수 있는 탁상용 계산기나 PC를 이용하여 간단히 보다 정확한 예측값을 구할 수 있다. 따라서 표준온도 상당시간을 이용한 근사식으로 품질변화를 예측하는 것이 보다 효과적이고 편리함을 알 수 있다.

요 약

표준온도 상당시간을 이용하여 규칙적인 온도변화 조건에서 식품의 품질변화를 간편하게 예측하는 근사식의 유효성을 밝히기 위하여, 비동온 가속조건 및 상온저장 조건에서 sucrose 가수분해속도를 측정한 실험자료로 비교, 분석을 분석하였다.

定速加熱 加速실험을 통해 구한 sucrose의 가수분해 반응은 1차 반응이고, 활성화에너지는 25.84 kcal/mol이었으며, 반응속도 상수는 pH가 감소함에 따라 직선적으로 증가하였다.

하루동안의 온도변화를 sine wave 형태 온도변화로 가정하고 하루동안에 일어난 품질변화를 표준온도 T_{ref} 에서 몇일 동안에 일어난 변화에 상당하는가를 의미하는 표준온도 상당시간 T_{eq} 를 이용하여 품질변화를 근사적으로 간단히 예측하는 방법을 제안하였다.

Sucrose 액체 모델 시스템을 sine wave 형태의 규칙적인 온도변화 조건에서의 가속 가수분해실험 결과와 T_{eq} 를 이용하여 품질변화를 computer simulation한 결과, 실험값과 예측값과의 상관계수는 0.99로서 잘 일치하였으므로 표준온도상당시간을 이용한 예측 모델의 유효함을 확인하였다. 뿐만 아니라 sucrose 모델 시스템을 실제 상온 저장한 실험결과와 계절적 온도변화를 computer simulation하여 예측한 값과는 상관계수가 0.92로서 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 1991년 연세대학교 학술연구비 지원에 이루어진 것으로 이에 감사드린다.

문 현

1. Labuza, T.P.: Shelf life dating of foods. Food & Nutri-

tion Press, Inc., Westport, Connecticut 06880 USA. (1982)

2. Labuza, T.P.: A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.*, 44, 1162(1979)
3. Hicks, E.W.: Note on the estimation of the effect of diurnal temperature fluctuation on reaction rates in stored foodstuffs and other materials. *J. Counc. Sci. Ind. Research (Australia)*, 17, 111(1944)
4. Powers, J.J., Lukaszewicz, W., Wheeler, R. and Dornseitter, T.P.: Chemical and microbial activity ratio under square-wave and sinusoidal temperature fluctuation. *J. Food Sci.*, 30, 520(1965)
5. Wu, A.C.M., Eitenmiller, R.R. and Powers, J.J.: Effect of fluctuating temperature treatment on milk coagulation and inactivation of soybean trypsin inhibitors. *J. Food Sci.*, 40, 1171(1975)
6. Nunes, R.V. and Swartzel, K.R.: Modeling chemical and biochemical changes under sinusoidal temperature fluctuations. *J. Food Eng.*, 11, 119(1990)
7. 조형용, 권윤중, 김인규, 변유랑: 정속가열조건에서 표준온도 상당시간을 이용한 비효소적갈색화 반응의 동력학 파라미터 측정. 한국식품과학회지, 25, 178(1993)
8. Labuza, T.P. and Kamman, J.F.: Reaction kinetics and accelerated tests simulation as a function of temperature. IN: Computer Aided Techniques in Food Technology, ed. I. Saugy. Marcel Dekker, New York. (1983)
9. Abramowitz, M. and Stegun, I.A.: Handbook of Mathematical Functions. Dover, New York(1972)
10. Lee, Y.C., Kirk, J.R., Bedford, C.L. and Heldman, D.R.: Kinetics and computer simulation of ascorbic acid stability of tomato juice as function of temperature, pH and metal catalysts. *J. Food Sci.*, 42, 640(1977)
11. IFF Product Data: International Flavors & Fragrances (JAPAN) LTD., 1990
12. Rhim, J.W., Nunes, R.V., Jones, V.A. and Swartzel, K.R.: Determination of kinetic parameters using linearly increasing temperature. *J. Food Sci.*, 54, 446(1989)
13. Lou, W.C.: Disaccharide hydrolysis as a predictive measurement for the efficiency of heat sterilization in canned food, Ph.D. dissertation, Univ. of Massachusetts, Amherst, MA (1977)

(1993년 8월 11일 접수)