

乾燥 새우의 變溫貯藏中 갈변 및 Shelf-life

金容珠·金武男·姜文善·趙永濟*·金六龍*·全順實**

釜山女子大學校 食品營養學科 *釜山水產大學校 食品工學科 **順天大學校 食品營養學科

The Non-Enzymatic Browning and Shelf-Life of Dried Shrimp during Storage under Fluctuating Temperature Conditions

Yong-Ju KIM · Mu-Nam KIM · Moon-Sun KANG

Young-Je CHO* · Yuck-Yong KIM* · Soon Sil CHUN**

Department of Food and Nutrition, Pusan Women's University,

Pusan 607-080, Korea

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

Pusan 608-737, Korea

***Department of Food and Nutrition, Sunchon National University,*

Sunchon 540-742, Korea

The kinetics of browning reaction of dried shrimp powder samples were investigated during storage. The temperature conditions of the drying process were 25°C and 45°C, and the samples were stored at water activity (a_w) of 0.33, 0.44, 0.52, 0.65 and temperatures of 35°C, 45°C, 55°C and temperature fluctuations between 33°C and 55°C.

When the shrimp was dried at 25°C the activation energies obtained from the Arrhenius plot ranged from 13.57 to 14.33 kcal/mol. From these energies of activation, the Q_{10} values at 25°C showed 1.93 to 2.00. In the case of drying at 45°C the activation energies were 13.12~13.61 kcal/mol and Q_{10} values were 1.89~1.93, respectively.

In addition, a storage study under square-wave fluctuating temperature conditions was carried out by varying the shrimp sample temperature between 35°C and 55°C within 7 days regular fluctuation cycle.

The data obtained from the fluctuating temperature storage study will be used in the prediction of shelf-lives. The shelf-lives assessed at 25°C from the accelerated shelf-life tests ranged from 4 days at aw 0.65 to 139 days at aw 0.33.

緒 論

수산물은 우리나라의 중요한 단백질 공급원으로서 옛부터 이용되어 왔으며, 그 중에서도 건제품은 가공공정이 간단하고 저장성이 높으며, 성분의 농축으로 인하여 정미효과와 독특한 texture로 그 이용도가 높다. 이를 건제품의 魚種으로는 멸치, 명태, 오징어 등이 많이 이용되어 왔으나, 근래 경제성장과 더불어 식생활이 향상되면서 건조 새우와

같은 비싼 건제품의 소비도 늘고 있는 실정이다 (김현구 등, 1989). 그러나, 이러한 건조 식품은 가공, 저장 및 유통되는 과정에서 지방의 산화로 인한 변색으로 외관이 손상됨은 물론 향미의 저하와 영양가의 손실 등, 제품의 품질을 떨어뜨리는 원인이 되며, 이 중 영향을 미치는 중요한 인자로 온도, 수분 등을 들 수 있다(이용호 등, 1972, 1973, 염애선 등 1987). 특히 수분량이 단분자층 이하일 때도 일어나므로, 이의 적절한 조절은 건조 새우의 품질

항상에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Halton 등, 1937, Labuza 등, 1969a; 1969b; Salwin, 1959).

한편, 비효소적 갈변반응은 온도와 수분량에 영향을 받는 것으로 알려져 왔으며, 이를 상호 관계를 반응속도론적으로 영차 및 일차반응에 다 같이 적용할 수 있는 식이 제안되어 있다(Labuza, 1979).

본 실험에서는 꽃새우를 시료로 하여 25°C, 45°C의 온도에서 건조한 건체품을 수분활성(0.33, 0.44, 0.52 및 0.65) 및 정온조건(35, 45, 55°C)에서 저장하였을 때의 갈변반응을 측정하고, 이로부터 각종 kinetic parameter를 구하여 예측한 값과 변온 조건(35.55°C)에서 저장하였을 때의 실측치를 비교하였다. 또한 accelerated shelf-life test에서 얻어지는 값으로부터 상온(25°C)의 값을 예측하고 그 shelf-life를 산출하였다.

材料 및 方法

1. 재료

본 실험에 사용한 시료는 1990년 4월부터 5월 사이에 부산 공동 어시장에서 구입한 꽃새우(*Trachypenaeus curvirostris*, 체장 7~10 cm, 체중 3~6 g)를 빙장한 채 실험실로 운반한 후, 흑연방지를 위하여 0.2% NaHSO₃ 용액에 1분 침지 후 0.2M citric acid에 10분간 침지하여 사용하였다.

2. 방법

(1) 건조 방법

1) 25°C 건조

崔(1990)의 열펌프를 이용한 건조 장치를 사용하여 온도 25°C, 습도 50%, 풍속 2 m/sec에서 건조시켜 최종 수분 함량을 13% 되게 하였으며, 건조시간은 26시간이 소요되었다.

2) 45°C 건조

Cabinet형 열풍 건조 장치를 사용하여 열풍 온도 42~45°C, 습도 50%, 풍속 3 m/sec에서 건조시켜 최종 수분 함량을 12% 되게 하였으며, 건조시간은 14시간 소요되었다.

(2) 시료의 저장

각각 25°C, 45°C에서 건조한 시료를 포화염용액을 사용하여 수분활성을 0.33, 0.44, 0.52 및 0.65로 조절한 뒤, 7g씩 polyethylene피막을 입힌 알루미늄 pouch에 밀봉하여 55°C에 각각 일주일씩 주기적으

로 바꾸어 가면서 저장한 한 것을 square wave 형 변온 저장용 시료로 하였다.

(3) 일반 성분의 분석

수분 함량은 105°C 상압 가열 건조법, 조단백질은 Kjedahl법, 조지방은 Soxhlet법으로 측정하였다.

(4) 갈변도 측정

Choi등(1949)의 효소 분해법을 Saltmarch등(1979)이 개량한 방법을 이용하였다.

結果 및 考察

일반성분

본 실험에 사용한 새우의 수분함량은 79.5%, 조단백질이 17.4%, 조지방은 0.8%였다.

단분자층 수분함량

25°C, 45°C에서 건조한 새우의吸濕特性을 알아보기 위하여 수분활성 0.11~0.75까지의 수분함량을 측정하였고, BET방정식을 이용하여 구한 건조 새우의 단분자층 수분 함량은 25°C에서 건조한 새우가 7.95%, 45°C에서 건조한 새우가 8.27%로 나타났다. 이 결과는 金 등(1973)이 보고한 마른 명태의 단분자층의 수분함량 8.2%와 俞 등(1982)이 보고한 건조 말쥐치의 단분자층의 수분함량 8.03%와 비슷한 값을 보였다.

정온저장 중의 갈변반응

속도상수

Labuza(1979)가 제안한 식에 따라 계산한 속도상수를 Table 1, 2에 나타내었다. 즉, 저장온도가 증가함에 따라 속도상수가 증가하며 갈변색소도 증가하는 것을 알 수 있었다. 갈변 반응 진행에 대한 수분활성의 영향은 수분 활성이 단분자층보다 높은 영역에서는 갈변 반응성이 있는 물질의 이동성이 증가함으로써 갈변 속도가 커지기 시작하여 수분 활성이 계속 증가해 어느 지점에서 반응속도는 최대가 되었다가, 그 이후에는 반응 성분의 희석과 생성물의 방해에 의해 다시 소멸한다(Warmbier 등 1976). 이 실험에 따르면 건조 새우의 갈변 반응 속도는 25°C, 45°C에서 건조한 새우의 경우 모두 수분활성 0.65의 경우에 최대치를 보였으며, 수분 활성이 증가함에 따라 갈변색소도 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 갈변 반응 속도의 최대치는 a_w 0.65~0.75에서 나타난다고 보고하였다(Labuza, 1968).

Table 1. Rate constants for browning reaction of shrimp dried at 25°C stored at various water activities.

a_w	Temp(°C)	K(O. D./g solid. day) $\times 10^2$
0.33	35	0.162
	45	0.299
	55	0.947
	fluc. temp.*	0.457
0.44	35	0.244
	45	0.426
	55	1.189
	fluc. temp.*	0.842
0.52	35	0.389
	45	0.855
	55	1.370
	fluc. temp.*	1.116
0.65	35	0.339
	45	1.202
	55	1.795
	fluc. temp.*	1.515

* 35~55°C, 7 days alternating periods

Table 2. Rate constants for browning reaction of shrimp dried at 45°C stored at various water activities

a_w	Temp(°C)	K(O. D./g solid. day) $\times 10^2$
0.33	35	0.280
	45	0.478
	55	0.772
	fluc. temp.*	0.612
0.44	35	0.313
	45	0.953
	55	1.386
	fluc. temp.*	1.144
0.52	35	0.379
	45	1.013
	55	1.630
	fluc. temp.*	1.424
0.65	35	0.889
	45	1.352
	55	2.043
	fluc. temp.*	1.800

* 35~55°C, 7 days alternating periods

활성화 에너지와 Q_{10} 값

Arrhenius plot으로부터 구한 속도상수를 Fig. 1, 2에 나타내었다. 본 실험의 경우 Table 3에 나타난 바와 같이 25°C에서 건조한 새우의 활성화 에너지는 13.57~14.33 kcal/mol이고, 45°C의 경우 13.12~13.61 kcal/mol의 범위로 수분 활성이 증가함에 따라 활성화 에너지도 다소 증가하는 경향을 보이고 있으며, 다수의 건조 식품의 활성화 에너지가 20~40 kcal/mol이라고 보고한 바 있다(Labuza와 Saltmarsh, 1980).

한편 Q_{10} 값의 경우 변온 저장 온도의 중간 온도인 45°C에서의 값으로 나타내었으며, 25°C에 건조한 새우의 경우 1.93~2.00의 범위였고, 45°C의 경우 1.89~1.93의 범위로 수분 활성에 따른 Q_{10} 값의 변화는 거의 없었다.

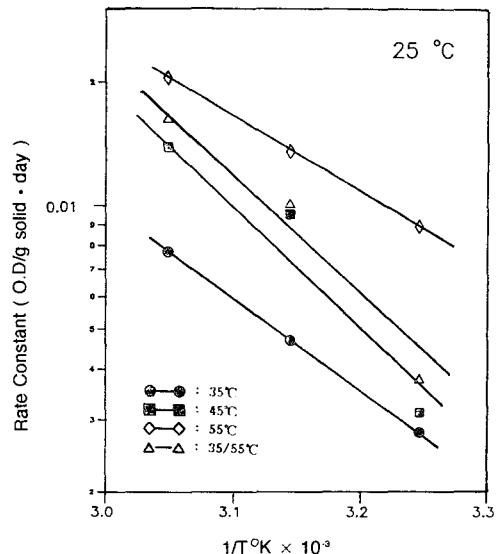


Fig. 1. Arrhenius plot of rate constants for browning development in dried shrimp vs. reciprocal absolute temperature.

Shelf-life

상품의 가치가 완전히 떨어질 때까지 걸리는 시간으로 정의할 수 있으며, 본 실험에서는 건조새우가 외관상 갈변이 심하여 식품으로서 부적당하다고 판단될 때의 갈변도가 0.31 O.D./g solid였으므로 건조 새우의 shelf-life는 갈변도가 이에 도달할 때 까지의 시간으로 표시하였다. Table 4, 5에 의하면 25°C에서 건조한 새우의 경우 수분 활성 0.65에서 55°C에서 저장하였을 때 4일에서부터 35°C의

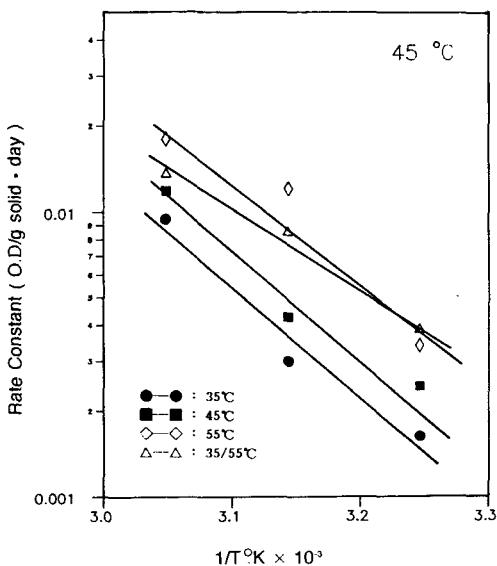


Fig. 2. Arrhenius plot of rate constants for browning development in dried shrimp vs. reciprocal absolute temperature.

Table 3. Activation energies and Q_{10} values for browning development in the dried shrimp

drying temp. (°C)	a_w	Ea (kcal/mole)	Q_{10}^*	γ^2
25	0.33	13.57	1.93	0.8640
	0.44	14.13	1.98	0.8764
	0.52	13.84	1.95	0.9978
	0.65	14.33	2.00	0.9922
45	0.33	13.29	1.90	0.9780
	0.44	13.49	1.91	0.9914
	0.52	13.61	1.93	0.9999
	0.65	13.12	1.89	0.9827

* Q_{10} : calculated for $T_1=45^\circ\text{C}$, $T_2=55^\circ\text{C}$

경우 139일, 45 °C에서 건조한 새우는 55 °C에서 저장 시 1일에서부터 수분 활성 0.33의 경우 35 °C의 저장 시 76일로 shelf-life가 수분 활성 및 온도가 증가 할수록 감소하였다. 이것으로 저장 시 25 °C에서 건조한 새우가 45 °C에서 건조한 새우보다 품질 안정에 효과적임을 알 수 있었다.

Shelf-life의 예측

저장 온도 25 °C 때의 shelf-life를 예측한 값은

Table 4. Shelf-lives for the shrimp dried at 25 °C with different water activities and temperatures

a_w	Storage temp. (°C)	θ_s^* (days)
0.33	35	139
	45	69
	55	21
	fluc. temp.	48
0.44	35	84
	45	40
	55	14
	fluc. temp.	24
0.52	35	47
	45	20
	55	7
	fluc. temp.	16
0.65	35	45
	45	13
	55	4
	fluc. temp.	12

* θ_s : time to reach 0.31 O. D./g solid in days

Table 6과 같다. 수분활성 0.33, 0.44, 0.52 및 0.65에서 각각의 shelf-life는 25 °C에서 건조한 새우가 각각 194, 116, 84 및 61일이었고, 45 °C에서 건조한 경우는 100, 75, 54 및 20일이었다.

정온 저장의 자료를 위의 수식들을 이용하여 예측값과 실측값을 비교하였다. Table 7에 변온 조건에서 shelf-life와 속도 상수를 비교한 것으로 예측값이 실측값보다 1주일 정도 높았다. Table 8에서 예측되는 유효 온도차는 25 °C에서 건조한 새우의 경우 2.27~4.94, 실측치는 2.59~6.93의 범위였으며, 45 °C의 경우 예측값이 2.14~7.89, 실측치가 2.45~6.87의 범위로서 실측값이 다소 높게 나타났다.

이상의 결과로 변온 저장에서의 새우의 품질 열화 정도를 Labuza(1979)가 제안한 식을 적용하므로써 변온 저장 실험을 행하지 않고서도 예측할 수 있으리라 생각된다.

要 約

건조온도(25, 45 °C)를 달리한 건조새우를 수분활성을 달리하여 저장하였을 때의 갈변반응 및 shelf-life는 다음과 같다.

Table 5. Shelf-lives for the shrimp dried at 45°C with different water activities and temperatures

a_w	Storage temp.(°C)	θ_s^* (days)
0.33	35	76
	45	38
	55	21
	fluc. temp.	33
0.44	35	57
	45	20
	55	11
	fluc. temp.	16
0.52	35	40
	45	12
	55	4
	fluc. temp.	11
0.65	35	15
	45	9
	55	1
	fluc. temp.	8

* θ_s : time to reach 0.31 O. D./g solid in days.

Table 6. Shelf-lives of the dried shrimp stored at 25°C predicted from accelerated shelf-life tests

drying temp.(°C)	a_w	θ_s (days)
25	0.33	194
	0.44	116
	0.52	84
	0.65	61
45	0.33	100
	0.44	75
	0.52	54
	0.65	20

1. 저장중 갈변반응은 온도, 수분활성이 높을수록 촉진되었다.

2. Arrhenius식으로부터 구한 활성화 에너지는 25°C에서 건조한 새우의 경우 13.57~14.33kcal/mol의 범위였으며, 45°C의 경우 13.12~13.61kcal/mol로서 45°C의 경우가 25°C보다 다소 낮은 값을 보였다.

3. Shelf-life는 온도와 수분 활성이 증가함에 따라 급격히 단축되었는데 25°C에서 건조한 새우의

Table 7. Comparison of the predicted and actual rate constants for browning development in dried shrimp subjected to square wave temperature fluctuations

drying temp.(°C)	a_w	Kpredicted	Kactual	Predicted θ_s	Actual θ_s
25	0.33	0.0043	0.0045	64	48
	0.44	0.0062	0.0084	37	25
	0.52	0.0104	0.0116	25	16
	0.65	0.0148	0.0151	13	9
45	0.33	0.0057	0.0061	35	34
	0.44	0.0113	0.0115	19	16
	0.52	0.0123	0.0142	15	11
	0.65	0.0162	0.0180	6	3

Table 8. Comparison of the predicted and actual effective temperatures for browning development in the dried shrimp subjected to square wave temperature fluctuations

drying temp.(°C)	a_w	Predicted ΔT_{effec}	Actual ΔT_{effec}	Predicted T_{effec}	Actual T_{effec}
25	0.33	3.84	2.59	48.84	47.59
	0.44	4.72	6.58	49.72	51.58
	0.52	4.94	5.79	49.94	50.79
	0.65	2.27	6.93	47.27	51.93
45	0.33	2.14	5.11	47.14	50.11
	0.44	2.73	2.45	47.74	50.63
	0.52	4.73	6.91	49.73	51.91
	0.65	7.89	6.87	50.90	51.87

경우 수분 활성 0.65 저장 온도 55°C에서 4일, 수분 활성 0.33 저장 온도 35°C에서 139일이었고, 45°C의 경우 수분 활성 0.65 저장 온도 55°C에서 1일, 수분 활성 0.33 저장 온도 35°C에서 76일로서 25°C에서 건조한 것의 shelf-life가 더 길게 나타났다.

4. 변온 조건에서의 저장 실험결과와 이론적으로 예측한 값사이의 유효 온도 차이는 예측치보다 실측치가 높게 나타났다.

参考文献

Choi, R.P., A. F. Koncus., C.M.O'Malley and B. W. Fairbank. 1949. A proposed method for the

- determination of color of dried products of milk. *J. Diary Sci.*, 32, 580.
- Halton, P. and E. A. Fisher. 1937. Water relations of foods. R. B. Duckworth, ed. *Academic Press*, 462~463.
- Labuza, T. P. 1968. Sorption phenomenon of foods. *Food Tech.*, 22, 263~272.
- Labuza, T. P. 1979. A theoretical comparison of loss in food under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.*, 44, 1162~1168.
- Labuza, T. P. and M. Saltmarch, 1980. The nonenzymatic reaction as affected by water in foods in water relation in foods. II L. Rockland, ed. *Academic Press*, New York.
- Labuza, T. P., m H. Tsuiki and M. Karl. 1969b. Kinetics of oxidation of methyl linoleate. *JAOCS* 46, 409.
- Saltmarch, M. 1979. The influence of temperature, water activity, and physico-chemical state of lactose on the kinetic of the maillard reaction in spray dried sweet whey powders stored under steady state and nonstady state storage conditions. Ph. D. Thesis, university of Minnesota
- Salwin, H. 1959. Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. *Food Tech.*, 13, 594.
- Warmbier, H. C., Schnickles, R. A. and T. P. Labuza. 1976b. Nonenzymatic browning kinetics in an intermediate moisture model system. Effect of glucose to lysine ratio. *J Food Sci.*, 41, 981~983.
- Kim, M. N., H. Y. Choi and K. H. Lee 1973. Nonenzymatic browning reactions in dried Alaska Pollack stored at different water activities. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 2(1), 41.
- 김현구·장영상·신효선. 1989. 새우의 맛성분과 미세 구조에 미치는 가열 및 건조 방법의 영향. *한국농화학회지*. 32(3), 287~285.
- 엄애선·고영수. 1987. 자숙새우의 건조방법 및 저장중 지질의 산화와 유효성 Lysine의 변화. *한국식품과학회지*. 1(19), 5~10.
- 유병진. 1982. 건어육저장중의 수분활성과 온도에 따른 지방산화 속도. *부산수산대학교 대학원 공학박사학위청구논문*.
- 이용호·양승택. 1972. 어류 및 새우 저온저장중의 선도변화. *부산수산대학연구보문집*, 12(2), 703~712.
- 이용호·강훈이·김정근·양승택·변재형. 1973. 선도유지제(Ever-Fresh) 처리가 봉장어 학꽁치 및 새우의 선도유지에 미치는 효과. *한국영양식량학회지*. 2(1), 49~54.
- 최준. 1990. 열펌프를 이용한 건조장치의 성능에 관한 연구. *부산수산대학교 대학원 석사학위논문*.

1993년 8월 2일 접수

1994년 1월 5일 수리