

캔 및 병 오렌지쥬스의 저장온도에 따른 Q_{10} 값 및 품질수명의 산정

이남경·윤재영*·이서래

이화여자대학교 식품영양학과, *인산전문대학 식품영양과

Computation of Q_{10} Values and Shelf-life for Canned and Bottled Orange Juices

Nam-Kyung Lee, Jae-Young Yoon* and Su-Rae Lee

Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University, Seoul

*Department of Foods and Nutrition, Insan Junior College, Ansan

Abstract

Canned and bottled orange juices currently sold in Korean market were stored for 24 weeks at 20, 30, 40 and 50°C and analyzed after opening at 4 week intervals. Activation energy, Q_{10} values and shelf-life at respective temperatures were calculated from the data on various quality indexes. Proposed indexes were lead, tin, iron and vitamin C contents in canned juices and vitamin C content and browning index in bottled juices and Q_{10} values for these parameters were in the range of 1.3~2.0. Shelf-life calculated for canned juices at 10, 20 and 30°C were 10, 6 and 3 months and that in bottled juices, 24, 12 and 6 months, respectively. When the distribution temperature of juices in Korea is assumed to be 15°C average, the optimum shelf-life was estimated to be 8 months in canned juices and 18 months in bottled juices. In order to ascertain the safety of canned orange juices, efforts are needed to re-examine the recommended distribution period, legal limit for lead and improvement of container materials.

Key words: orange juice, canned and bottled, Q_{10} value, shelf-life

서 론

포장된 과실음료는 유통, 소비단계에서 그의 품질이 계속 저하되어 영양가의 손실, 관능적 특성의 변화, 위생문제 등을 야기할 수 있다. 현재 우리나라의 식품위생법에서 과채류음료의 중금속 허용기준을 보면 Sn은 150 mg/kg 이하, Pb는 0.3 mg/kg 이하로 규정하고 있고, 권장 유통기한은 캔포장의 경우 24개월, 병포장의 경우 12개월로 규정하고 있다¹⁾.

식품의 품질이 최소한 유통기한 동안 적정수준으로 유지되기 위해서는 합리적인 품질지표와 규격기준이 설정된 다음 지속적인 검사와 법적 조치가 수행되어야 한다. 국내에서는 지금까지 몇가지 가공식품에 대해서만 제한적으로 가속실험을 수행하여 규격기준 및 권장유통기한을 설정하고 있었다. 캔재료인 주석판은 제조회사, 제조공정에 따라 그 재질이 다르므로 캔식품의 저장 중 품질변화는 외국의 결과를 그대로 국내에 적용할 수 없다. 최근 일부 식품업계에서는 통조림의 유통기한을 선진국에 준하여 연장하려는 시도가 있으나 신중하게

대처해야 될 것이다. 이 경우 유통기한 산정과 관련하여 현재 유통되고 있는 캔식품의 중금속 허용기준 초과여부를 검증하고, 올바른 shelf-life 예측을 위한 실험적 데이터를 마련할 필요가 있다.

저자들은 국내에서 생산되고 있는 오렌지쥬스 제품을 선택하여 여러가지 다른 온도에서 저장하면서 중금속 용출량과 함께 주요 영양소인 비타민 C 손실률, 기호적 특성인 갈색도, pH를 측정하고 그 결과를 발표한 바 있다²⁾. 본 연구에서는 이들 결과로부터 저장온도 및 저장기간에 따른 품질저하율을 산정한 다음 캔 및 병 오렌지쥬스에 해당하는 Q_{10} 값(저장온도 10°C 상승에 따른 품질저하율)과 적절한 shelf-life를 예측하였다.

재료 및 방법

쥬스 시료의 저장 실험

시료는 국내 X음료회사의 무가당 오렌지쥬스 제품(100% 천연과즙)으로 1인당 1회 음용을 위한 주석캔에 들어있는 것(내용물 190g)과 유리병에 들어있는 것(내용물 180g)을 선택하였다. 이들 시료는 제조일자(1994년 1월)가 동일한 것으로 20, 30, 40, 50°C의 항온기에 24주 동안 저장하면서 4주 간격으로 중금속인 Sn, Fe, Pb 함량, 비타민 C 함량, 갈색도와 pH를 측정하였다.

Corresponding author: Su-Rae Lee, Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

Q₁₀값의 계산 및 shelf-life의 예측³⁾

오렌지쥬스에서 중금속 함량, 총비타민 C 함량, 갈색도의 온도의존성을 알아보기 위해 각 저장온도에서 16주까지 4주 간격으로 측정된 값으로부터 온도별 반응속도상수를 계산하였다. 캔쥬스에서의 중금속 용출과 병쥬스에서의 갈변반응은 0차반응을 따르므로⁴⁾ 식 (1)로부터, 그리고 쥬스에서의 비타민 C 손실은 1차반응을 따르므로⁵⁾ 식 (2)로부터 반응속도상수를 계산하였다.

$$Q - Q_0 = -kt \quad (1)$$

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = -kt \quad (2)$$

여기에서 Q₀: 최초의 품질수준

Q: 시간(t) 경과 후의 품질수준

k: 반응속도상수(min⁻¹)

이와같이 얻은 반응속도상수의 ln값과 저장온도의 역수(1/T)를 아레니우스(Arrhenius) 식 (3)에 따라 도시하고 그의 기울기로 부터 활성화에너지를 계산하였다. k₁Q₁₀값은 식 (4)에 따라 반응속도상수의 비(k₁/k₂)로부터 구하였는데 실제 저장온도별로도 계산하고 아레니우스 도식에서 임의의 두 온도별로도 계산하여 그 평균치를 채택하였다.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{Ea}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

여기에서 k: 반응속도상수(min⁻¹)

Ea: 활성화에너지(cal/mole)

R: 기체상수(1.987 cal/mole °K)

T: 절대온도(°K)

$${}_kQ_{10} \text{ value} = \frac{\text{reaction rate constant at } (T+10)^\circ\text{C}}{\text{reaction rate constant at } T^\circ\text{C}} \quad (4)$$

$${}_sQ_{10} \text{ value} = \frac{\text{storage time to reach quality limit at } T^\circ\text{C}}{\text{storage time to reach quality limit at } (T+10)^\circ\text{C}} \quad (5)$$

한편 前報에 나타낸 바에 따라 오렌지쥬스의 저장기간에 따른 각 품질요인의 변화곡선에서 품질이 허용한계까지 도달하는데 요하는 기간을 온도별로 구한 다음 테이타가 나온 두 온도범위별로 식 (5)에 따라 ${}_sQ_{10}$ 을 계산하였다. 저장온도별 shelf-life는 캔 및 병쥬스에서 각각 품질지표로 삼을 수 있는 측정치에 대하여 50°C에서 품질한계 까지에 도달하는데 요하는 저장기간에 Q₁₀ 대 표값을 곱한 다음 가장 짧은 저장기간을 sheli-life로 선정하였다.

결과 및 고찰

쥬스 품질의 Q₁₀값 및 온도의존성

20, 30, 40, 50°C에서 저장한 쥬스의 중금속 함량, 비

Table 1. Activation energy and Q₁₀ values for metals, vitamin C and browning index in canned and bottled orange juices during storage over 16-weeks

Component	Container	Temp. range	Activation energy (kcal)	Average ${}_kQ_{10}$ ¹⁾
Sn	Can	20-50°C	29.7	1.4
Fe	Can	20-50°C	7.8	1.2
Pb	Can	20-50°C	19.9	1.5
TAA	Can	20-50°C	39.4	1.9
	Bottle	20-50°C	26.5	1.5
Browning index	Bottle	20-40°C	16.0	1.4
	Bottle	40-50°C	45.3	2.1

¹⁾Mean of ${}_kQ_{10}$ values as calculated from the slope of the Arrhenius plot and from two different temperatures according to equation (4).

Table 2. Q₁₀ values for metals, vitamin C and browning index in canned and bottled orange juices during storage over 16-weeks

Component	Container	Temp. range(°C) ¹⁾	Average ${}_sQ_{10}$	Quality limit ²⁾
Sn	Can	20-50°C	1.8	150 mg/kg ^a
Fe	Can	20-50°C	1.4	10 mg/kg ^b
Pb	Can	30-50°C	1.9	0.3 mg/kg ^a
TAA	Can	40-50°C	1.9	50% destruction ^c
	Bottle	40-50°C	2.5	∞
Browning index	Bottle	20-40°C	1.4	A ₄₂₀ = 0.6 ^c
	Bottle	40-50°C	2.9	∞

¹⁾Temperature, range in which ${}_sQ_{10}$ values were possible to calculate according to equation (5).

²⁾a: Korean legal limit, b: ferrous off-flavor limit, c: arbitrary limit

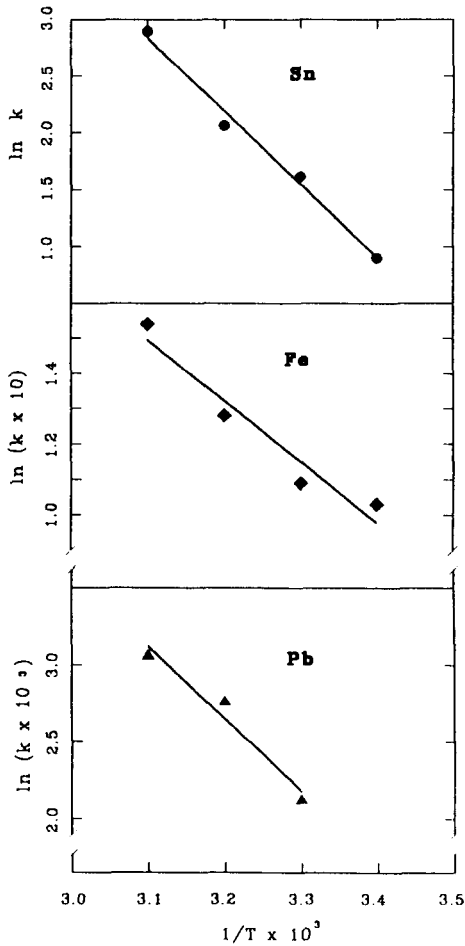


Fig. 1. Arrhenius plot for the metal release in canned orange juices
 [ln (k×10ⁿ) (mg metal/kg juice/week) vs. reciprocal of absolute storage temperature]

타민 C 함량, 갈색도를 16주까지 4주 간격으로 측정하여 계산한 온도별 반응속도상수로부터 구한 활성화에너지와 평균 $k_{Q_{10}}$ 값은 Table 1과 같다. 또한 품질요인이 허용 한계에 도달하는데 요하는 저장기간으로부터 구한 평균 $s_{Q_{10}}$ 값은 Table 2와 같다. 이때 품질요인이 한계에 도달하지 않은 경우에는 $s_{Q_{10}}$ 값을 구하지 못하였다. 온도범위와 계산방법에 따라 $k_{Q_{10}}$ 값과 $s_{Q_{10}}$ 값이 달리 나타났으므로 이들 값을 평균하여 Q_{10} 대표값으로 표현하였다.

중금속 용출: 캔주스에서 중금속 용출의 온도의존도 (temperature dependency)를 아레니우스도식(Arrhenius plot)으로 나타내면 Fig. 1과 같다. Sn, Fe는 20~50°C 범위에서 온도의존성을 나타내었고, Pb는 30~50°C에서만 온도의존성을 나타내었다. 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지와 $k_{Q_{10}}$ 값으로 세 중금속의 온도의존도를 비교해 보면 Sn>Pb>Fe의 순서로 나타났으나 3개 원

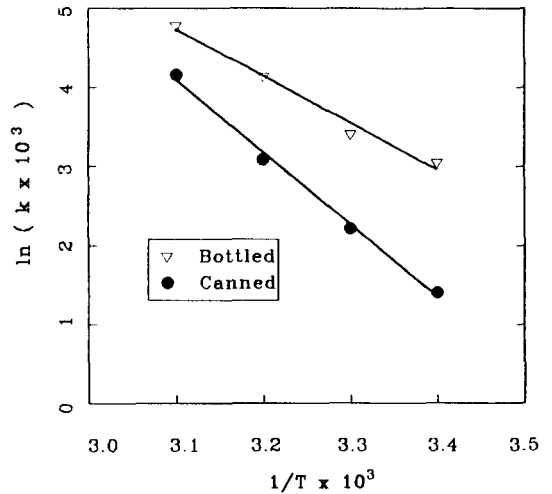


Fig. 2. Arrhenius plot for the destruction of total ascorbic acid in canned and bottled orange juices
 [ln (k×10³) (% decrease/week) vs. reciprocal of absolute storage temperature]

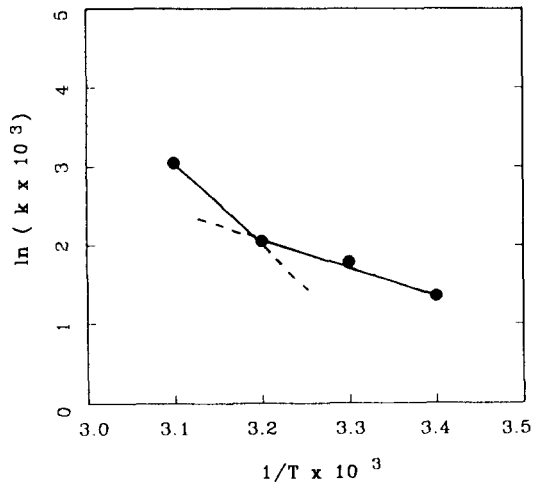


Fig. 3. Arrhenius plot for the browning index in bottled orange juices
 [ln (k×10³) (browning index/week) vs. reciprocal of absolute storage temperature]

소간에 큰 차이는 없었다(Table 1).

비타민 C 손실: 주스에서 비타민 C 손실의 온도의존도를 아레니우스도식으로 나타내면 Fig. 2와 같다. TAA (total ascorbic acid) 잔존율은 캔주스와 병주스의 20~50°C 범위에서 모두 온도의존성을 나타내었고, 활성화에너지와 $k_{Q_{10}}$ 값으로 온도의존도를 비교해 보면 캔주스와 병주스 모두 이들 온도범위에서 큰 차이가 없었다(Table 1). Nagy 등⁽⁵⁾에 의하면 캔 포도주스의 경우 10~50C

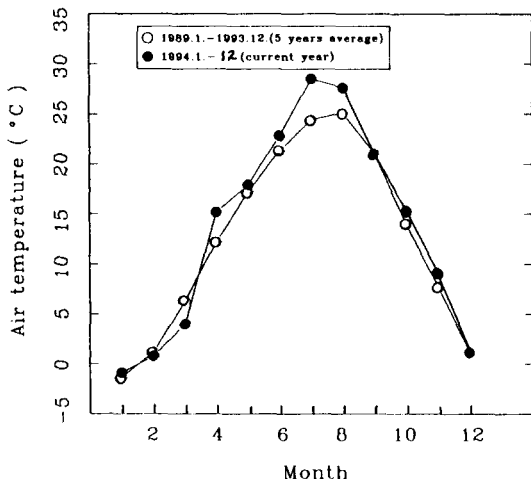


Fig. 4. Changes of monthly average temperature in Seoul area

(Report of Korean Meteorological Administration)

범위에서 저장기간과 비타민 C 잔존율(ln값) 간에 직선관계가 성립되었으나 캔 오렌지쥬스의 경우에는 28°C 이하에서 직선관계가 성립되나 28°C 이상에서는 직선관계가 성립되지 않았다고 하여 본 실험과 다른 결과를 보였다.

갈변반응: 캔쥬스의 경우 50°C에서만 갈변반응이 온도의 영향을 받았는데 이것은 50°C라는 극한 조건이 아닐 경우에는 캔 내부로부터 용출된 Sn이 갈변반응을 억제하는 역할을 하나 높은 온도에서는 그렇지 못하여 비효소적 갈변반응이 크게 증가하기 때문으로 보인다⁶⁾. 병쥬스에서 갈변반응의 온도 의존도를 아레니우스도식으로 나타내면 Fig. 3과 같다. 갈색도는 20~50°C 범위에서 모두 온도의존성을 나타내었는데 20~40°C와 40~50°C 간에 활성화에너지에 있어서 큰 차이가 있었다(Table 1). 즉, 갈색도를 아레니우스도식에서 보면 2개의 뚜렷하게

구별되는 온도범위가 있어 40°C보다 높은 온도에서는 갈변반응이 가속화되는 것으로 나타났다.

쥬스의 저장온도별 shelf-life

서울지역에 있어서 1989년부터 1993년까지 5년간의 월별 평년온도와 1994년의 월별 평균온도를 조사한 결과는 Fig. 4와 같다⁷⁾. 최근 5년간 연 평균온도는 12.5°C 이었고, 계절별 평균온도는 봄 11.9°C, 여름 23.6°C, 가을 14.2°C, 겨울 0.9°C이었다. 특히 1994년 여름의 경우 예년보다 2.7°C가 높은 26.3°C이었고 연간 평균온도는 14.4°C이었다. 국내에서 쥬스를 포함한 식품의 현실적인 유통온도는 옥내의 경우 10~25°C 범위, 연간평균 15°C로 볼 수 있으므로 본 연구에서 채택한 저장실험 온도인 20~50°C는 실제 유통조건을 충분히 감안한 것으로 판단된다.

쥬스의 shelf-life를 예측하기 위해 중금속 함량, 비타민 C 함량, 갈색도의 저장 중 변화를 조사하였는데 Pb의 경우 20~30°C, TAA 잔존율의 경우 20~40°C에서는 저장기간에 따른 변화곡선에서 허용한계에 도달하지 않았다. 캔쥬스의 경우 품질지표로 삼을 수 있는 것은 중금속 함량과 비타민 C 함량이었고, 병쥬스의 경우는 비타민 C 함량과 갈색도이었다.

각 품질지표마다 가속실험 온도인 50°C에서 허용한계에 도달하는데 요하는 기간을 찾은 다음 여기에 Q_{10} 대 표값을 적용하여 유통 예상온도인 10, 20, 30°C에서의 shelf-life를 계산한 결과는 Table 3과 같다. 캔쥬스의 shelf-life는 Pb 함량이 제한인자가 되어 10, 20, 30°C에서 각각 10, 6, 3개월이었고, 병쥬스의 경우는 TAA 함량이 제한인자가 되어 각각 24, 12, 6개월이었다. 우리나라에서 포장된 쥬스의 연간 유통온도를 평균 15°C 내외로 간주할 때 최근 국내에서 유통되고 있는 캔쥬스의 적정 유통기한은 8개월, 병쥬스는 17개월로 보아야 할 것이다.

현재 식품공전에서 캔쥬스의 Pb 허용기준은 0.3 mg/kg으로 되어 있다¹⁾. 만일 오렌지 쥬스의 Pb 천연함유량 (0.2 mg/kg)을 여기에 추가되는 것으로 간주하여 캔쥬스

Table 3. Calculation of shelf-life (weeks) of canned and bottled orange juices from Q_{10} values for different quality indexes at various storage temperatures

Container	Can				Bottle	
	Sn	Fe	Pb	TAA	TAA	Browning index
Quality index						
Storage temp.(C)	$Q_{10}=1.6$	1.3	1.7	1.9	2.0	1.8
50	7	21	5 (19) ¹⁾	10	6	11
30	18	35	14 (55)	36	24	44
20	29	46	25 (93)	68	48	88
10	46	60	42(159)	129	96	176
Optimal shelf-life ²⁾	38(9)	53(12)	34(8)	-	72(17)	-

¹⁾Shelf-life in parentheses(week) was calculated on the hypothetical basis of 0.5 mg Pb/kg in canned juice.

²⁾Optimal shelf-life at the average distribution temperature of 15°C as calculated for detrimental quality index in weeks (months).

의 Pb 기준을 0.5 mg/kg으로 가정한다면 15°C에서 캔 오렌지쥬스의 저장수명은 30개월이라는 계산이 나온다. 그러나 Sn이나 Fe의 품질지표가 다시 문제되어 캔 오렌지쥬스의 저장수명은 Sn의 허용기준 적용시 9개월, Fe의 이취(異臭)기준 적용시 12개월 밖에 되지 않으므로 캔쥬스의 권장유통기한인 24개월은 도저히 충족시킬 수 없다.

현행의 식품공전에 의하면 과실채소류 음료에서 권장 유통기한은 가열된 캔 포장제품의 경우 2년, 병 포장제품의 경우 12개월로 되어있다. 본 연구에서는 오렌지쥬스의 경우 15°C에서 저장시 캔 제품은 8개월만에 Pb기준인 0.3 mg/kg을 초과하여 적정 유통기한은 8개월에 불과하였으며 병 제품의 경우는 권장 유통기한보다 긴 18개월이었다. 따라서 캔 제품의 경우 캔 재질(材質)로부터 금속류의 용출 및 권장유통기한에 대한 문제와 아울러 Pb의 허용기준에 천연함유량을 포함시킬 것인지 아니면 포함시키지 않을 것인지를 신중하게 재검토해야 될 것이다.

식품의 shelf-life를 예측할 때 중요한 사항은 식품의 품질지표라 할 수 있다. 과실채소류 음료의 경우 식품공전상의 성분규격으로는 물리적 성상, 아미노산성 질소, 납, 카드뮴, 주석, 세균수, 대장균군, 보존료에 대한 기준이 규정되어 있다. 이 중 미생물 규격은 가열포장제품의 경우에도 적용되지만 shelf-life 예측에는 중용하지 않은 것으로 생각되어 실험대상으로는 고려하지 않았다. 한편 이러한 법정항목 뿐만 아니라 주요 영양소인 비타민 C의 손실도 shelf-life 예측시 품질지표로 반영하는 것이 바람직하다.

캔쥬스의 경우 Pb는 쥬스원료인 과일로부터의 천연 함유량 뿐만 아니라 캔제품 제조시 불순물로도 섞여 들어갈 수 있으므로 주석판에 포함될 수 있는 불순물을 최소화하는 노력을 경주해야 될 것이다. 또한 쥬스원료 중 Pb의 천연함유량을 측정된 후 캔 재질(材質)로부터의 Pb 용출량을 감안한 합리적인 허용기준을 재설정할 필요성이 있다고 생각된다. 식품공전 중 기구 및 용기, 포장의 기준규격에서 도금용 주석은 납을 5% 이상 함유하여서는 아니된다고 규정하고 있는데⁽¹⁾ 유해중금속에 의한 식품오염을 막기 위하여 이 기준의 준수 여부에 대한 검사 및 규제를 강화해야 될 것이다.

요 약

현재 국내에서 유통되고 있는 캔 및 병 오렌지쥬스를

20, 30, 40, 50°C에서 24주 동안 저장하면서 4주 간격으로 개봉하여 중금속(Sn, Fe, Pb) 함량, 비타민 C 함량, 갈색도와 pH의 변화에 대한 측정치로부터 온도별 활성화 에너지와 Q₁₀값을 계산한 다음 shelf-life를 예측하였다.

캔쥬스의 품질지표로 삼을 수 있는 것은 Pb, Sn, Fe 함량, 비타민 C 함량이었으며, 병쥬스에서는 비타민 C 함량, 갈색도이었으며 이들 품질지표에 대한 Q₁₀값은 1.3~2.0이었다. 쥬스를 50°C에 저장시 품질 허용한계에 도달하는데 요하는 시간과 Q₁₀ 대표값으로부터 shelf-life를 계산하면 캔쥬스의 경우 10, 20, 30°C에서 각각 10, 6, 3개월이었고, 병쥬스의 경우 각각 24, 12, 6개월이었다. 국내에서의 쥬스 유통온도를 평균 15°C로 가정할 때 적정 품질수명은 캔쥬스 8개월, 병쥬스 18개월로 평가되었다. 캔 오렌지쥬스의 안전성을 확보하기 위해서는 식품공전상의 권장 유통기한(캔쥬스 24개월, 병쥬스 12개월) 및 Pb 허용기준(0.3 mg/kg)의 재검토와 아울러 캔 재질의 개선을 위한 연구노력이 요구된다.

감사의 글

본 연구의 일부는 1994년도 한국학술진흥재단의 연구비 지원(윤재영)으로 이루어진 연구결과와 일부이며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 보건사회부: 식품공전(12-1. 과실채소류 음료). p.337 (1994)
2. 이남경, 윤재영, 이서래: 캔 및 병 오렌지쥬스의 저장중 중금속과 비타민 C 함량의 변화. 한국식품과학회지, 27, 742 (1995)
3. 장희진: 식품공업의 품질관리와 신제품개발. 세진사, p. 199-206 (1990)
4. Nagy, S., Rouseff, R. and Ting, S.V.: Effect of temperature and storage on the iron and tin contents of commercially canned single-strength orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 28, 1166 (1980)
5. Nagy, S. and Smoot, J.M.: Temperature and storage effects on percent retention U.S. recommended dietary allowance of vitamin C in canned single-strength orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 135 (1977)
6. Farrow, R.P.: Research program on can detinning in canned food storage. *Food Technol.*, 24, 552 (1970)
7. 중앙기상대: 기상월보 (1989-94)

(1995년 4월 12일 접수)