

돼지고기 등심의 염지공정에서 소금농도의 영향: 물질전달 동역학을 중심으로

박민 · 이낙훈 · 인예원 · 오상엽¹ · 조형용*

차의과학대학교 식품생명공학과, ¹서울대학교 전기정보공학부

Effect of Hypotonic and Hypertonic Solution on Brining Process for Pork Loin Cube: Mass Transfer Kinetics

Min Park, Nak Hun Lee, Ye-Won In, Sang-Yup Oh¹, and Hyung-Yong Cho*

Department of Food Science and Biotechnology, CHA University

¹School of Electrical and Computer Engineering, Seoul National University

Abstracts

The impregnation of solid foods into the surrounding hypotonic or hypertonic solution was explored as a method to infuse NaCl in pork loin cube without altering its matrix. Mass transfer kinetics using a diffusive model as the mathematical model for moisture gain/loss and salt gain and the resulting textural properties were studied for the surrounding solutions of NaCl 2.5, 5.0, 10.0 and 15% (w/w). It was possible to access the effects of brine concentration on the direction of the resulting water flow, quantify water and salt transfer, and confirm tenderization effect by salt infusion. For brine concentrations up to 10% it was verified that meat samples gained water, while for processes with 15% concentration, pork loin cubes lost water. The effective diffusion coefficients of salt ranged from 2.43×10^{-9} to 3.53×10^{-9} m²/s, while for the values of water ranged from 1.22×10^{-9} to 1.88×10^{-9} m²/s. The diffusive model was able to represent well salt gain rates using a single parameter, i.e. an effective diffusion coefficient of salt through the meat. However, it was not possible to find a characteristic effective diffusion coefficient for water transfer. Within the range of experimental conditions studied, salt-impregnated samples by 5% (w/w) brine were shown with minimum hardness, chewiness and shear force.

Key words: pork meat, impregnation, mass transfer, tenderizing, hydration-dehydration

서 론

건식염장(dry salting)은 오래전부터 육가공 분야에서 사용되었던 저장기술이다. Barat et al. (2006)의 보고에 의하면 물질전달 공정을 가속화 할 수 있기 때문에 습식염장(brining processes, 염지)이 건식염장의 대체가공기술로 대두되었다고 하였다. 이 공정은 육류에서 소금 및 수분 함량의 변화를 유발하여 저장 기간을 증가시키거나 향미, 색, 조직감 그리고 영양적 가치와 같은 관능적 특성에 영향을 미친다(Lambert et al., 2001; Wang et al., 2017). 이러한 특성으로 육가공 산업에서 저장 기간 및 보수력이 증진되고 특유의 관능 특성을 갖는 제품을 만드는데 널리 사용되

고 있다(Schmidt et al., 2009). 뿐만 아니라 최근에는 영양 성분이나 기능적 성분을 강화시키는 함침기술로 발전되고 있다(Betoret et al., 2015).

Akse et al. (1993)에 의하면 50 g/L 이하 저농도의 소금 용액으로 소금을 함침시키는 경우에는 단백질 가용화 작용과 관련이 있는 보수력이 증가된다. 이러한 현상을 “salting in”이라하고, 반대로 90-100 g/L 이상인 고농도의 소금용액을 사용하는 경우에는 보수력이 감소하는 “salting out” 현상이 관찰되며, 이는 아마도 단백질의 불용화 작용 때문이라고 하였다. “salting in” 현상은 물 흡수력을 증대시키고 근원섬유 내의 물리적인 구조 약화와 myosin-actin의 상호작용 등이 일어나 단백질의 용해성이 증가됨으로써 보수력이 증진된다(Offer & Trinick, 1983; Hongsprabhas & Barbut, 1999; Lawrence et al., 2003). 이에 따른 근질질이 증대, 결합조직의 약화 및 근원섬유의 분열은 식품을 부드럽게 하는 주요 원인으로 보고되었다(Olson et al., 1976; Nishimura et al., 1995). “salting out”은 고농도의 소금용액으로 수분의 이동과 식품 내 용해성 물질의 이동이 동반되는, 즉 탈

*Corresponding author: Hyung-Yong Cho, Department of Food Science and Biotechnology, College of Life Science, CHA University, Seongnam 463-400, Republic of Korea
Tel: +82-31-881-7125, Fax: +82-31-881-7219
E-mail: hycho5710@hanmail.net

Received November 5, 2018; revised November 27, 2018; accepted November 29, 2018

수가 일어나고 이와 동시에 반대 방향으로 용질의 이동이 일어난다. 이러한 물질전달 현상에는 삼투, 확산 및 유체 역학 등의 기작이 동시에 작용하게 된다(Rastogi et al., 2000a; Rastogi et al., 2002). 따라서 물질전달에 대한 동역학적 연구는 함침액의 영향을 예측하는데 유용하다.

전달현상에서 염지액의 용질 농도와 같은 공정 변수의 영향을 정량화하기 위하여 수학적 모델링 기법을 사용하였다(Crank, 1975; Rastogi et al., 1998; Rastogi & Raghavarao, 2004). 뿐만 아니라 공정 중에 수분 및 소금의 물질전달 현상에 대한 지식은 특정 수분 및 소금 함량을 갖는 제품을 만드는데 필요한 염지 용액에서 육류의 염지 시간을 예측할 수 있기 때문에 기술적으로도 매우 중요하다(Schmidt et al., 2008). 고체-액체 시스템에서 용질과 수분의 이동에 관한 전달현상은 Peleg 또는 Weibull 모델(Corzo & Bracho, 2008; VegaGálvez et al., 2011; Uribe et al., 2011)과 같은 경험식이나 Fick's 제 2 법칙에 근거를 둔 분자 확산에 관한 이론적 모델(Fickian 모델, Villacís et al., 2008)을 이용하여 수식화하였다. 분자 확산 모델을 이용하여 수식화한 모델이 여러 조건 변화에 따른 수분 및 용질 변화량을 예측하는데 좀 더 유용한 방법이지만 모델식을 구하는 절차가 매우 복잡하다. 염지액의 농도 변화가 없다고 가정(quasi-saturated brines, Ozuna et al., 2015)하거나 포화용액을 이용하여, 육류의 염지 공정에 대한 물질전달 동력학 연구는 매우 많지만 수분과 소금의 전달현상에 미치는 염지액 농도의 영향에 대한 연구는 매우 제한적이다(Fox, 1980; Graiver et al., 2006, 2009; Cárcel et al., 2007; Ozuna et al., 2015).

따라서, 본 연구에서는 첫째, 소금 함침 과정에서 함침액 농도의 영향을 조사하기 위하여 한국산 돼지고기 등심을 2.5, 5.0, 10.0 및 15.0% (w/w)의 소금용액에 함침하면서 수분 및 NaCl의 이동을 측정하고, 이들의 전달현상을 Fickian 모델을 이용하여 수식화하였다. 둘째, 전달현상이 평형에 이른 시료를 이용하여 물성 및 전단력 평가를 실시하여 소금 함침에 의한 육류 연화 가능성을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료 및 함침조건

본 연구에서 사용한 돈육은 경기도 삼평동 소재 정육점에서 사후 24시간이 경과한 도체의 등심부위(*M. longissimus dorsi*)를 구입한 후 과도한 지방과 결체조직을 제거하였고, 근섬유 방향과 평행하게 25 mm 두께로 성형하여 개별 진공포장하였다. 실험실까지 약 -1°C 전후의 온도를 유지한 채로 약 20분 동안 이동하였고, -20°C에서 보관하였다. 함침액의 식염농도는 2.5, 5, 10 및 15% (w/w)가 되도록 조제하였다. 냉동 돈육은 사용 전에 4°C 냉장고에서 24시간

해동하였고 해동된 돈육은 정육면체형태(20×20×20 mm, 6.5-8.5 g)로 정형하였다. 정형된 돈육은 온도 평형을 위하여 함침 전에 15분간 상온에서 유지 시킨 후, 뒤 표면의 과도한 수분을 제거하였다. 함침은 돈육을 함침 용액에 1:6 (w:w)의 비율로 함침시켜 진행하였고 1, 5, 10, 5, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 및 360분 동안 함침 시킨 후 표면의 과도한 수분을 제거하기 위해 종이타월에서 시료를 조심스럽게 굴려 표면에 수분이 더 이상 나오지 않을 때까지 수분을 제거하였다. 함침 전·후의 수분함량 및 소금함량을 측정하였고, 360분 함침 후의 시료를 이용하여 물성 변화 및 전단력을 측정하였다.

수분함량 및 소금함량

시료의 수분함량은 105°C 상압 가열 건조법에(AOAC, 2000)에 의해 측정하였다. 소금함량(salt content)은 Volhard 법(AOAC, 2000)에 의해 0.1 N NH₄SCN으로 적정하여 시료 중의 NaCl량을 측정하였다. 수분 및 소금함량은 습부량 기준(g/100 g of solution)으로 나타내어 물질이동에 대하여 표현하였고, 물질전달속도를 나타내는 수식에서는 kg of water/kg of initial dry solids (ids) 및 kg of NaCl/kg of initial dry solids (ids)로 각각 표현하였다. 실험은 각 처리구 당 3번 반복 측정을 실시하여 평균 및 표준편차를 기록하였다.

수분과 NaCl 흡수(MG or SG) 및 총중량 변화율(TWC)

시료에서의 수분 변화량은 Moisture gain/loss (MG/ML, g/100 g of non-treated sample), 용질의 변화량은 Salt gain (SG, g/100 g of non-treated sample)으로 총 중량 변화율은 Total weight change (TWC, g/100 g of non-treated sample)로 각각 식 (1), (2) 및 (3)에 대입하여 산출하였다. 각 조건에 따른 시료는 3회 반복 측정하였다.

$$MG \text{ or } ML \text{ (g/100 g)} = \frac{w_w - w_{wo}}{w_o} \times 100 \quad (1)$$

$$SG \text{ (g/100 g)} = \frac{w_s - w_{so}}{w_o} \times 100 \quad (2)$$

$$TWC \text{ (g/100 g)} = \frac{w - w_o}{w_o} \times 100 \quad (3)$$

w: 함침 후 시료의 무게(g)

w_o: 함침 전 시료의 무게(g)

w_w: 함침 후 시료의 수분 무게(g)

w_{wo}: 함침 전 시료의 수분 무게(g)

w_s: 함침 후 시료의 소금 무게(g)

w_{so}: 함침 전 시료의 소금 무게(g)

전단력

시료의 전단력 측정을 위하여 함침 후 시료의 표면에 있는 과도한 수분을 제거한 뒤 3개의 시료를 무작위로 선별하였다. 전단력은 texture analyzer (CT3-4500, Brookfield Engineering Laboratories, Inc. Middleboro, MA, USA)에 전단력 측정용 knife (TA-SBA, Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)를 장착하여 상온에서 측정하였다. 이 때 trigger load는 10 g, test speed는 3.3 mm/s의 조건으로 측정하였다. 전단력은 TexturePro CT (V1.5 Build20; Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)로 전단력(g)을 기록 하였다.

물성 측정(texture profile analysis, TPA)

시료의 전단력 측정을 위하여 함침 후 시료의 표면에 있는 과도한 수분을 제거한 뒤 3개의 시료를 무작위로 선별하였다. 시료의 물성은 texture analyzer (CT3-4500, Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)를 이용하여 상온에서 측정하였다. 분석조건은 TA-25/1000 50.8 mm D probe를 장착하여 pre-test 1.0 mm/s post-test speed 2.0 mm/s, test speed 2.0 mm/s, deformation 40% 그리고 trigger load 10.0 g으로 설정하였다. 물성 분석은 TexturePro CT (V1.5 Build20; Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)로 경도(hardness, g), 탄력성(springiness, mm), 접착성(adhesiveness, mJ), 응집성(cohesiveness) 및 씹힘성(chewiness, mJ)을 기록하였다.

Mass transfer kinetics

직육면체(rectangular parallelepiped, a×b×c)에서 확산에 대한 Fick의 제 2 법칙에 따른 해석은 수분 및 용질에 대하여 각각 식 (4)와 식 (5)로 나타낸다(Crank, 1975; Rastogi et al., 1998; Rastogi & Raghavarao, 2004).

$$M_r = \frac{(m_t - m_\infty)}{(m_o - m_\infty)} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^3 \exp\left(-D_{ew} t q_n^2 \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)\right) \quad (4)$$

그리고

$$S_r = \frac{(s_t - s_\infty)}{(s_o - s_\infty)} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^3 \exp\left(-D_{es} t q_n^2 \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)\right) \quad (5)$$

여기서, M_r 은 미달성 수분이동 비율, S_r 은 미달성 NaCl이동 비율, m (kg of water/kg of initial dry solids)은 수분함량, s (kg of NaCl/kg of initial dry solids)는 용질 함량이고 m_o 및 s_o 는 초기 수분 및 용질 함량, m_∞ 및 s_∞ 는 평형에서 수분 및 용질 함량, m_t 및 s_t 는 염지 시간에 따른 수분 및 용질 함량, D_{ew} 및 D_{es} 는 수분 및 NaCl의 유효 확산계수이며, a 와 b 그리고 c 는 시료의 기하학적 형태를 나타내며 단위는 m이다.

식 (4)와 (5)에서 C_n 은 식 (6)이며

$$C_n = 2\alpha(1 + \alpha)/(1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2) \quad (6)$$

여기서 q_n 은 식 (7)의 0이 아닌 양의 근이다.

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (7)$$

여기서, α 는 각 시료에 대한 용액의 부피 비이다.

직육면체에서 모든 면($2a=2b=2c$)이 같다고 가정하면, 시료의 기하학적 형태는 정육면체가 되며, 식 (4)와 (5)는 식 (8)과 (9)로 변형된다.

$$M_r = \frac{(m_t - m_\infty)}{(m_o - m_\infty)} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^3 \exp\left(-D_{ew} t q_n^2 \left(\frac{3}{a^2}\right)\right) \quad (8)$$

그리고

$$S_r = \frac{(s_t - s_\infty)}{(s_o - s_\infty)} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^3 \exp\left(-D_{es} t q_n^2 \left(\frac{3}{a^2}\right)\right) \quad (9)$$

따라서, 수분 및 NaCl 확산에 대한 Fourier numbers는 각각 $F_{ow} = D_{ew} t (3/a^2)$ 및 $F_{os} = D_{es} t (3/a^2)$ 으로 정의 된다(Rastogi et al., 2004).

식 (8)과 (9)에 따라 각각의 Fourier numbers에 대한 M_r 또는 S_r 을 시물레이션하여 $\log(M_r$ 또는 $S_r)$ vs. F_{ow} 또는 F_{os} 을 Fig. 1에 도시하였다. 선형관계를 나타내며, 직선의 기울기는 $d(\log M_r)/d(F_{ow})$ 또는 $d(\log S_r)/d(F_{os})$ 를 나타낸다.

수분과 NaCl의 물질전달계수는 사전평형근사법을 이용하여 식 (10)과 (11)와 같이 나타낸다(Rastogi et al., 2000b).

$$-\frac{dm}{dt} = k_m(m - m_\infty) \quad (10)$$

$$-\frac{ds}{dt} = k_s(s - s_\infty) \quad (11)$$

여기서, k_m 및 k_s 는 수분 및 NaCl의 물질전달계수이고 단위는 min^{-1} 이다.

이들 식으로부터 실험값을 이용하여 물질전달계수를 예측하기 위하여, 식 (10)과 (11)을 각각 식 (12)와 (13)으로 변형하면,

$$\log \frac{(m_t - m_\infty)}{(m_o - m_\infty)} = \log M_r = -\frac{k_t}{2.3025} t \quad (12)$$

$$\log \frac{(s_t - s_\infty)}{(s_o - s_\infty)} = \log S_r = -\frac{k_s}{2.3025} t \quad (13)$$

따라서 식 (12)와 (13)의 관계를 이용하여 $\log M_r$ 또는 $\log S_r$ vs. t 를 도시한 후 선형회귀분석을 실시하여 각각의 물질전달계수를 예측할 수 있으며(Rastogi et al., 2000b), 기울기는 $d(\log M_r)/dt$ 및 $d(\log S_r)/dt$ 가 된다.

D_{ew} 및 D_{es} 값은 시료가 정육면체 형태임을 고려하여

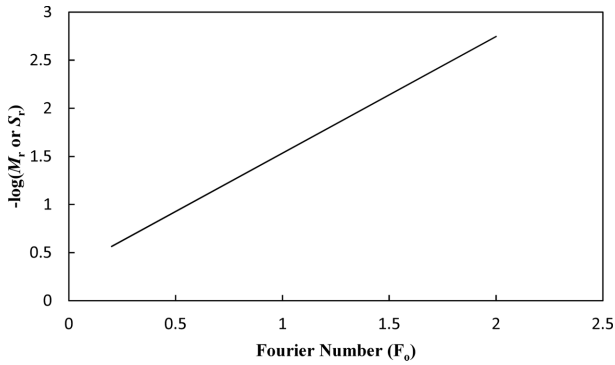


Fig. 1. Theoretical diffusion curve for cubical configuration as per Eqs. (8) and (9).

각각 식 (14) 및 (15)을 이용하여 예측할 수 있다(Perry et al., 1984).

$$D_{ew} = \left(\frac{d(\log M_r)/dt}{d(\log M_r)/dF_{ow}} \right) (a^2/3) \quad (14)$$

$$D_{es} = \left(\frac{d(\log S_r)/dt}{d(\log S_r)/dF_{os}} \right) (a^2/3) \quad (15)$$

통계처리

통계분석은 SPSS 통계프로그램(Statistical Package for the Social Science, Ver. 21.0 SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 각 측정군의 평균과 표준편차를 산출하고 처리간의 차이 유무를 one-way Analysis of variation (ANOVA)로 분석한 뒤 Duncan's multiple range test를 이용하여 $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

물질(수분 및 NaCl) 이동에 미치는 함침액 농도의 영향

2.5, 5, 10 및 15% (w/w)의 농도로 제조한 소금 용액에 정육면체(20×20×20 mm)로 자른 돈육 등심을 함침시킨 후, 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 NaCl 함량, 수분함량 및 총 중량 변화율을 측정하여 MG, SG 및 TWC로 전환하여 각각 Fig. 2, Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

함침액의 용질 농도에 따라서 수분이 탈수되고 수화되는 현상을 Fig. 2(a)에서 명백하게 확인할 수 있었다. 함침액의 농도가 2.5, 5 및 10%인 경우에는 MG가 양의 값으로 수화되었고, 15%에서는 음의 값으로 탈수(ML)됨을 관찰하였다. 단, 함침 초기에는 모든 농도에서 MG와 ML의 변화가 매우 심하였지만 함침 시간 60분 이후부터는 명백하게 MG와 ML을 확인할 수 있었다. 특히 5% 용액에서 함침될 때 가장 MG가 높게 나타났으며, 함침 후 360 분이 지난 후에는 약 12.68 g/100 g에 이르렀다. 이 값은 2.5% 및 10%의 함침용액보다 각각 17.4 및 98.4% 높다. 이러한 결

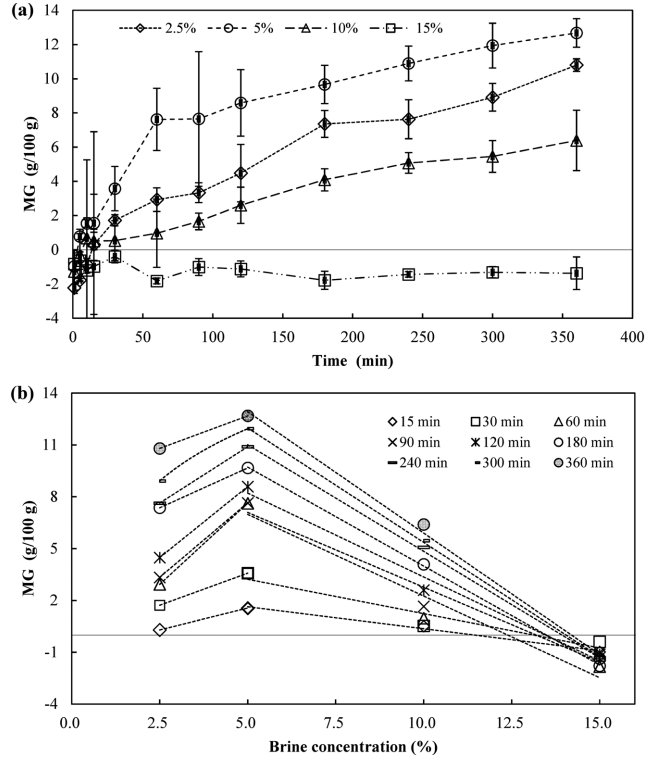


Fig. 2. Effect of brine concentration in the moisture gain (MG) of pork loin cubes during salting at 25°C. (a) Kinetics of MG, (b) MG versus brine concentration.

과들은 Barat et al. (2002)이 염지 초기에는 염지액과 시료간의 수분활성도 차이에 의해 수분이 탈수되는 현상을 설명한 보고와 Akse et al. (1993)이 염지액 농도가 50 g/L 이하의 염지액을 사용하여 근육을 염지 할 경우 salting-in 현상으로 인하여 수분이 흡수되고 90-100 g/L 보다 높은 농도의 염지액을 사용할 경우 salting-out 현상으로 수분과 NaCl 간의 강력한 결합을 하게 만들어 염용성단백질이 시료에서 이탈되어 수분함량이 감소하였다고 보고한 결과와 일치하였다. 그러나 이러한 문헌에서도 5%에서 MG가 최고값을 나타냄을 해석하기가 어려워 MG에 미치는 함침액 농도의 영향을 조사하기 위하여 Fig 2b와 같이 실험결과를 전환하여 x 축은 함침액 농도를 y 축을 MG로 하여 나타낸 결과, 2.5%와 5%에서는 MG가 시간에 따라 증가하지만 10% 이상에서는 MG가 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 MG = 0이 되어 MG와 ML의 전이가 함침액 농도 11-14% 사이에서 일어나는 것으로 예측할 수 있었다. 이러한 결과는 Schmidt et al. (2008)이 닭가슴살의 염지에서 수화-탈수의 전이는 염지액 농도 11-14% 사이에서 일어난다고 보고한 사실과 일치한다. 이들은 5%까지 MG가 증가하는 현상은 Offer & Trinick (1983)와 Le Meste et al. (2002)이 Cl⁻ ion에 의해서 세포 간의 공간이 넓어진다고 보고한 결과 즉, 팽윤 사실을 인용하여 증가 이유를 설명하고 있으며, 고농도에서 MG가 감소하다가 ML로 전이되

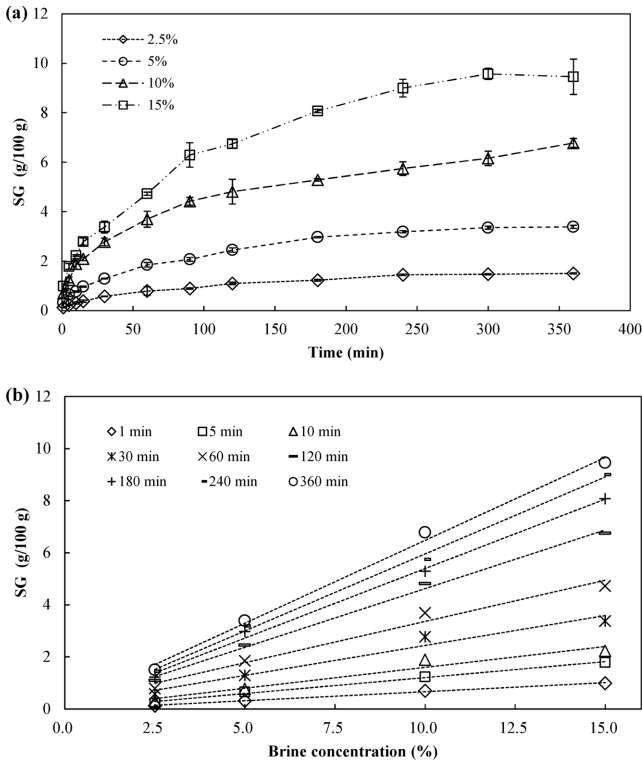


Fig. 3. Effect of brine concentration in the salt gain (SG) of pork loin cubes during salting at 25°C. (a) Kinetics of SG, (b) SG versus brine concentration.

는 현상은 Lawrie & Ledward (2006)가 6% 이상의 염용액에서부터는 thick myosin 근섬유의 비폴리머화가 시작되면서 세포 간의 공간이 수축된다고 보고한 사실을 인용하여 물질이동 기작에 확산 이외에 세포간 사이에서의 모세관 현상에 의한 bulk flow가 존재함을 보고하였다. 본 실험에서와 같이 10% 용액에서 MG가 2.5% 및 5% 보다는 적지만 상당히 큰 값으로 시간에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있는 이유를 삼투압과 bulk flow의 구동력인 모세관 압력과 합력(net force)으로 수분 이동의 구동력으로 설명하였다. 그리고 11% 이상의 염용액에서는 수축에 의한 bulk flow가 주가 되어 ML가 일어난다고 보고한 사실은 본 실험에서 15%의 경우 함침 초기 이후에 모두 ML가 일어난 사실과 일치한다. 이러한 사실은 액상과 생물학적인 고상 즉 고체 식품에서 일어나는 물질전달은 확산 및 삼투 이외에도 유체역학적인 측면을 고려해야 함을 확인할 수 있었다.

함침 과정에서 용질의 물질이동에 관련된 현상은 첫째로 시료 내에서의 확산과 세포막에서 수분의 삼투 현상에 대한 구동력이 되는 수용성 단백질, 물 및 염농도의 구배, 둘째는 bulk flow (hydrodynamic mechanism)에 의한 용액(용질+물)의 이동을 초래하는 구동력에 대한 자세한 이해가 매우 중요하다. 수분의 이동현상에 대하여 설명하였던 것과 같이 함침액 5% 이하에서는 Cl⁻ 이온과 actin-myosin

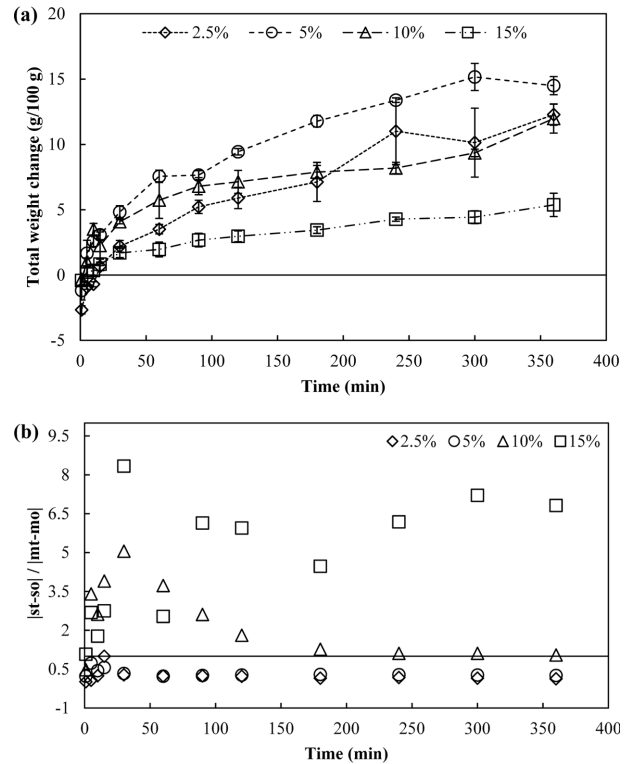


Fig. 4. Effect of brine concentration in the total weight change (TWC) of pork loin cubes during salting at 25°C. (a) Kinetics of TWC (b) $|s_t - s_0| / |m_t - m_0|$.

복합체 사이에서 일어나는 상호관계에 의한 팽윤 현상에 의해 결국 bulk flow와 보수력을 증진시킨다. 반면에 SG에 미치는 삼투 현상의 영향은 세포막을 통해서 일어나는 수분의 이동(cell osmotic dehydration)에 의해서 근원섬유 외부 공간에 존재하는 함침액을 희석하는 과정에서 발생된다. 즉, 함침액의 농도가 클수록 구동력 전체에 대한 net force가 커짐을 예측할 수 있다. 기대하였던 것과 같이 Fig. 3(a)에서는 함침액 농도 및 함침시간에 따라 SG가 증가하였다. 이러한 경향은 pork tissue에서 소금의 확산 시험에 관한 Graiver et al. (2006)이 보고한 결과와 5, 10, 15 및 20% 소금 용액에 닭가슴살을 염지하여 salt gain을 관찰한 Schmidt et al. (2008)의 보고와 일치하였다. Fig. 3(b)에는 Fig. 3(a)의 실험 결과를 이용하여 함침 시간 별로 함침액의 농도와 SG와의 관계를 나타내었다. 모두 R²이 0.95 이상의 선형관계를 나타냈고 이는 특정 염지액의 농도에서 시간에 따른 SG를 예측하는 도구로 사용될 수 있을 것이다(Deumier et al., 2003; Schmidt et al., 2008).

Fig. 4(a)는 물과 소금의 이동량을 물질의 순(net) 이동량 값으로 표현한 TWC의 시간에 따른 변화를 나타낸 것으로 모든 농도에서 시간에 따라 증가하였다. 단, 2.5%에서는 10분까지 음의 값을 나타냈고 5-15% 농도에서는 1분에서 음의 값을 나타내었다. TWC에 미치는 MG 또는 ML과 SG의 영향을 조사하기 위하여 Fig. 4(a)의 시간에 대한

TWC 결과를 $|s_i - s_o|/|m_i - m_o|$ 로 전환하여 Fig. 4(b)에 나타내었다. $|s_i - s_o|/|m_i - m_o| > 1$ 이면, TWC에 SG가 MG 또는 ML보다 더 크게 기여한다는 것을 의미한다. 2.5 및 5% 함침액으로 함침하는 경우에는 수분의 이동량이 더 영향이 큰 것을 확인 할 수 있었고, 10%에서는 150-200분 사이에 영향이 전환되면서 두 가지 현상이 유사하게 작용하고 15%의 함침액에서는 용질의 이동이 TWC에 영향을 더 미침을 알 수 있었다. 이러한 결과는 물의 이동과 용질의 이동에 대하여 설명한 결과와 일치하며, 함침액의 농도와 함침 시간이 물질전달 기작에 지대한 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있었다.

Mass transfer kinetics

식 (8)과 (9)와 같이 정육면체에서의 Fick's 제 2 법칙의 해석해를 이용하기 위해서 먼저 다음과 같은 가정을 하였다. ① 일정한 초기 농도 분포, ② 외부 물질전달 저항을 무시 그리고 ③ 함침 중에 수축 현상을 무시하였다. 그리

고 함침액 농도에 따라 평형에서의 수분함량(m_{∞})과 NaCl 함량(s_{∞})은 실험 결과를 이용, 외삽하여 예측(Telis et al., 2003)한 결과를 Table 1에 제시하였다. 물질전달계수(k_m 과 k_s)를 구하기 위하여 함침액 농도 및 함침 시간에 따른 실험 결과를 활용하여 $\log(M_r)$ 및 $\log(S_r)$ 을 구하고 식 (12)와 (13)에 따라 도시한 결과를 Fig. 5에 제시하였고, 선형회귀분석을 실시하여 함침액 농도별 각각의 물질전달계수를 예측(Rastogi et al., 2000)한 결과를 Table 1에 제시하였다. 유효확산계수(D_{ew} 또는 D_{es})는 식 (14)와 (15)에 따라 Fig. 1의 기울기 즉 $d(\log M_r)/dF_{ow}$ 또는 $d(\log S_r)/dF_{os}$ 와 Fig. 5의 기울기(물질전달계수)인 $d(\log M_r)/dt$ 또는 $d(\log S_r)/dt$ 을 이용하여 구한 후 Table 1에 제시하였다.

수분의 물질전달계수는 5%에서 가장 높았고 15%에서 가장 낮은 값을 나타냈으며 15%에서 물질전달계수의 부호를 음으로 표현한 이유는 수분의 이동 방향이 이전과는 정반대가 되어 탈수 현상을 관찰하였기 때문이다. 이는 물의 이동에 대하여 고찰한 결과와 일치한다. NaCl의 물질전달

Table 1. Moisture and NaCl effective diffusion coefficients (D_{ew} , D_{es}), mass transfer coefficients (k_m , k_s) and equilibrium contents (m_{∞} , s_{∞}) at different brine concentration

Brine concentration % (w/w)	$D_{ew} \times 10^9$ (m^2/s)	$D_{es} \times 10^9$ (m^2/s)	$k_m \times 10^3$ (sec^{-1})	$k_s \times 10^3$ (sec^{-1})	m_{∞} (kg/kg of ids)	s_{∞} (kg/kg of ids)
2.5	1.22 ¹⁾	2.43	0.10	0.20	3.18	0.06
5	1.72	2.65	0.14	0.22	3.25	0.13
10	1.42	2.73	0.12	0.23	3.03	0.24
15	1.88	3.53	-0.16	0.30	2.72	0.36

¹⁾Each data was expressed as the mean of three independent experiments.

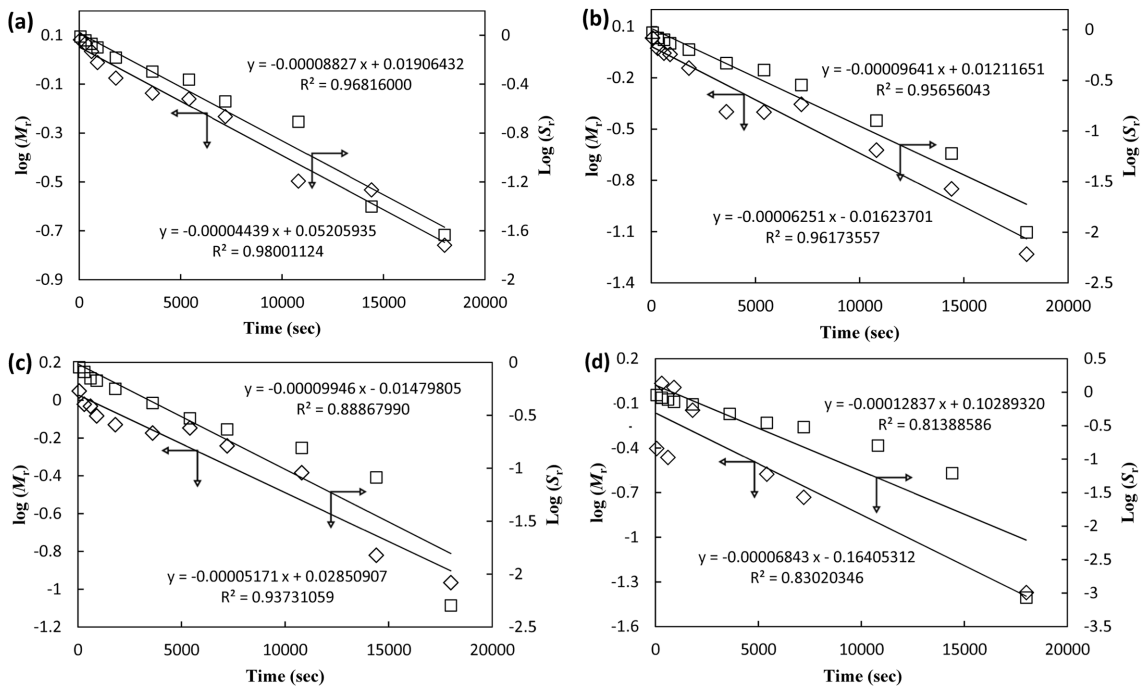


Fig. 5. Linear regression plot ($\log(M_r)$ and $\log(S_r)$ versus time) as per Eqs. (12) and (13). (a) 2.5% brine (b) 5% brine (c) 10% brine (d) 15% brine.

계수는 함침액의 농도가 증가함에 따라 높아지는 것이 관찰되었다. 물질전달 계수는 평형점에 도달하는 시간과 관계가 있으며, 값이 작을수록 평형에 도달하는 시간이 길어진다는 것을 의미한다(Berhimpon et al., 1990). 따라서 NaCl의 경우 함침액의 농도가 높을수록 평형에 빠르게 도달하는 것으로 예측할 수 있으나, 수분의 경우는 예측하기 어려웠다.

수분의 유효확산계수는 농도에 따른 특별한 경향을 관찰할 수 없었지만, 현 실험 조건에서 $1.22\text{-}1.88 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었으며, 이러한 결과는 다음과 같이 보고된 결과들과 매우 유사하였다. Boudhrioua et al. (2009)의 연구에 따르면 정어리 필렛을 NaCl 수용액에 함침 시켰을 때, 수분의 유효확산계수는 5°C 에서 2.4×10^{-10} 그리고 20°C 에서 $1.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 으로 보고하였고, Ruiz-Cabrera et al. (2004)의 연구에 의하면 $12\text{-}20^\circ\text{C}$ 온도 조건에서 돈육의 *semi-membranosus* 조직을 염지하여 수분의 유효확산계수를 산출한 결과 $3.45\text{-}24.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 범위 값을 관찰했다고 보고하였다. 그리고 Villacs et al. (2008)는 칠면조 가슴살을 정육면체 ($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$)로 정형하여 5% 소금 용액에 함침시킨 뒤 Fickian model을 통해 유효확산계수를 산출한 결과 수분의 유효확산계수는 $2.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었고 NaCl의 유효확산계수는 $5.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다고 보고하였다. 본 실험에서 Fickian model에 따라 산출한 소금의 유효확산계수는 $2.43\text{-}3.53 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 범위로 함침액의 농도가 높아질수록 값이 증가하였다. 이러한 경향은 Graiver et al. (2006)이 pork tissue를 30, 70, 100, 140 및 200 g/L의 함침액에 함침시켜 산출한 유효확산계수가 농도에 따라 증가하는 경향과 일치한다. 확산계수의 값은 Graiver et al. (2006)이 보고한 값과 Villacs et al. (2008)이 칠면조 가슴살을 정육면체($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$)로 정형하여 5% 소금 용액에 함침시킨 뒤 Fickian model을 통해 산출한 유효확산계수와 매우 유사하였다.

Fick's 제 2 법칙의 해석해를 이용하여 본 실험의 함침과정에서 물과 소금 물질전달에 관한 수학적 모델링의 유효성을 확인하기 위하여 실험값과 수학적 모델로 예측한 값의 상관관계를 Fig. 6에 도시하였다. 소금의 이동 현상에 대하여 설명하였던 결과와 유사하게 R^2 이 0.91에서 0.94로서 확산모델이 잘 적용되었으나 물의 이동은 R^2 이 0.33에서 0.94로서 확산모델이 적합하지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 수분의 이동 현상을 설명하면서 물질전달 구동력의 우선순위가 함침액의 농도 및 함침시간에 따라 달라진다고 해석한 사실과 일치한다. 따라서 bulk flow를 포함하는 이론식이나 경험식에 대한 연구가 좀 더 진행되어야 할 것으로 사료된다.

Salt 함침에 따른 물성 및 전단력 변화

Offer & Trinick (1983)가 육제품 제조 시 소금 첨가는 육류의 팽창(swelling)을 일으키며 이는 소금이 삼투압의

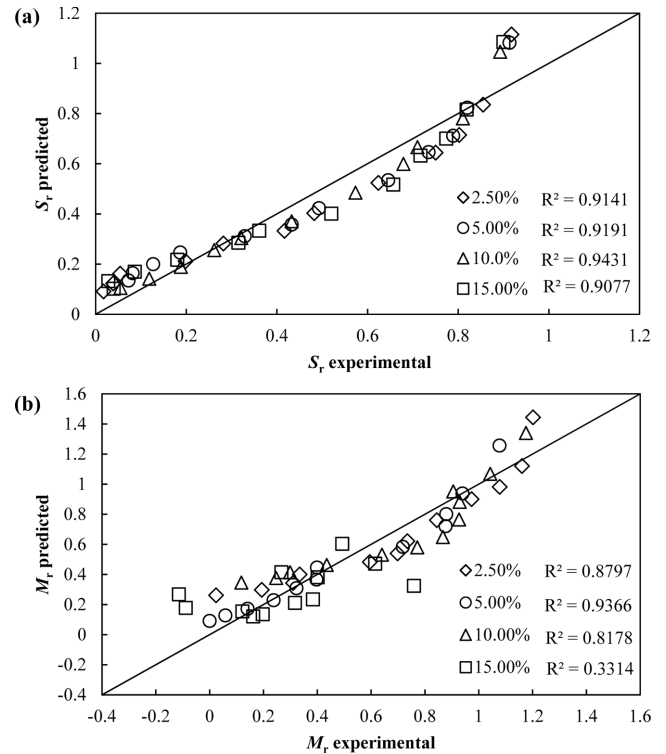


Fig. 6. Comparison between experimental and predicted values of pork loin cubes during salting at 25°C. (a) Salt content (b) Moisture content.

영향으로 외부로부터 물의 흡수력을 증대시키고 또한 근섬유에 음이온이 양전하군에 강하게 결합하고 myosin-actin의 상호작용이 M-line 및 Z-line과 같은 근원섬유내의 물리적인 구조 약화를 초래한다고 보고한 사실을 활용하여 본 연구에서는 소금 용액에 돈육 등심을 함침하여 연화 가능성을 확인하고자 하였다. 이를 위하여 2.5, 5, 10 및 15% (w/w)의 농도로 제조한 소금 용액에서 6시간 동안 돈육 등심을 함침한 후 물성 및 전단력 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 물성 측정 결과 경도는 $852.67\text{-}4021.83 \text{ g}$ 의 범위로 5% 함침액에서 염지한 돈육이 유의적으로 가장 낮았고 대조구에서 유의적으로 가장 높게 나타났다($p < 0.05$). 대조구, 2.5% 및 5% 함침액에서 비교해보면 함침액 농도가 높아질수록 경도가 낮아지는 것으로 관찰되었으나 10% 및 15%로 함침액 농도가 증가하면서 경도가 다시 증가하는 것으로 관찰되었다. 접착성의 경우 대조구에서 유의적으로 가장 낮았으며 10%에서 염지한 돈육이 가장 높은 것으로 관찰되었고($p < 0.05$) 응집성은 대조구에서 가장 낮았으며 15%에서 가장 높은 것으로 관찰되었다($p < 0.05$). 탄력성의 경우 대조구에서 가장 낮았으며 5%에서 가장 높은 것으로 관찰되었고($p < 0.05$) 씹힘성의 경우 5%에서 가장 낮았으며 2.5%에서 가장 높은 것으로 관찰되었다($p < 0.05$). 전단력 측정 결과값은 5%에서 가장 낮았고 대조구에서 가장 높았다($p < 0.05$). 소금 용액에서 함침하는 경우 대조구에 비해

Table 2. Texture profile analysis and shear force parameters of meat samples treated by brine solution during 6 h

Parameter ³⁾	Control ¹⁾	2.5%	5%	10%	15%
Hardness (g)	4,021.83±604.29 ^{d2)}	2,593.83±341.37 ^c	852.67±316.78 ^a	1,347.17±833.50 ^{ab}	2,075.33±1250.72 ^{bc}
Adhesiveness (mJ)	0.68±0.02 ^a	1.22±0.05 ^b	1.62±0.29 ^b	4.97±0.26 ^d	4.07±0.43 ^c
Cohesiveness	0.34±0.015 ^a	0.44±0.01 ^b	0.52±0.06 ^c	0.34±0.03 ^a	0.63±0.02 ^d
Springiness (mm)	3.16±0.02 ^a	3.94±0.05 ^b	5.49±0.17 ^d	4.88±0.68 ^c	6.36±0.18 ^c
Chewiness (mJ)	46.07±7.25 ^b	47.43±14.14 ^b	14.74±2.21 ^a	21.55±13.52 ^a	46.22±4.43 ^b
Shear force (g)	3,172.17±230.17 ^d	1,816.50±259.18 ^{bc}	1,423.83±206.12 ^a	1,587.50±52.57 ^{ab}	1,991.17±83.51 ^c

¹⁾Control represents for raw samples.

²⁾Each data was expressed as the mean±SD of three independent experiments.

³⁾Hardness (g) - Chewiness (mJ); Texture profile analysis, Shear force; Shear force measurement.

^{a-c}Different letters in the same row indicate significant differences ($p < 0.05$).

낮은 경도, 씹힘성 및 전단력 값을 나타내었고 함침액 농도가 5%일 때, 가장 낮은 값이 관찰되었다. Belew et al. (2002)은 전단력 값이 작을수록 육질이 부드러워진다고 보고하였으며, Goli et al. (2013)에 의하면 칠면조 가슴살 시료를 NaCl과 acetic acid에 360분 동안 함침 시킨 후 물성 분석한 결과 경도와 씹힘성이 감소하여 연화되었다고 보고하였다. 따라서 염지공정이 육류의 연화에 영향을 주며, 5% 소금농도의 함침액에 함침 시켰을 때, 가장 높은 연화효과를 얻을 수 있는 가능성을 확인하였다.

요 약

연화 및 기능성 강화를 위한 함침기술 개발의 일환으로 돈육을 소금 용액에 함침시키는 공정에서 물과 용질의 이동에 미치는 함침 용액 농도의 영향과 Fickian model을 이용하여 이동 현상을 수식화하였고, 함침 후 시료의 전단력과 물성을 측정하였다. 소금 농도 6%를 기점으로 2.5%와 5%에서는 팽윤에 따른 수분의 이동으로 수화가 일어났으며, 10%에서는 수축이 동반되어 수화가 줄어들다가 결국 15%에서는 수분 이동 방향이 전환된 탈수가 확인되었다. 이러한 사실을 분석한 결과, 물질이동 방향은 11-14% 사이에서 전환되는 것으로 예측되었다. 즉, 5%에서 6시간 함침 후 수분함량은 12.68 g/100 g으로 가장 높았다. 용질의 이동은 함침액 농도와 함침 시간에 따라 증가하였다. 확산에 관한 Fick's의 제 2 법칙의 해석해를 이용하여 물과 용질에 대한 유효확산계수를 산출한 결과, 소금의 유효확산계수는 함침액 농도에 따라 증가하며 그 값은 2.43×10^{-9} 에서 3.53×10^{-9} m²/s 이었다. 반면 수분의 유효확산계수는 1.22×10^{-9} 에서 1.88×10^{-9} m²/s이었으나 농도에 따른 정확한 상관관계를 예측할 수 없었다. 즉, 확산모델은 용질의 이동에 대하여는 R²이 0.91 이상으로 잘 일치하지만 수분 이동에 관하여는 적합하지 못함을 알 수 있었다. 따라서 농도 구배에 의한 구동력에 bulk flow의 원인이 되는 구동력을 포함하는 이론식이나 경험식의 연구가 필요하다고 사료된다. 함침 공정에 의해 대조군에 비하여 모든 농도에서 낮

은 경도, 씹힘성 및 전단력 값을 나타내었고, 수분 보유가 가장 큰 5% 용액으로 함침 하였을 경우에 가장 낮은 값을 나타내어 함침 공정에 의한 연화 효과를 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 고부가가치 식품 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었음(317031-4).

References

- Akse L, Gundersen B, Lauritzen K, Ofstad R, Solberg T. 1993. Saltfisk: saltmodning, utproving av analysemetoder, misfarget saltfisk. Fiskeriforskning, Tromsø, Norway, pp. 1-61.
- AOAC. 2000. Official Method of Analysis. Association of Official Analytical Chemists (No. 950.46 and 935.47), Arlington, VA, USA.
- Barat JM, Grau R, Ibáñez JB, Pagán MJ, Flores M, Toldrá F, Fito P. 2006. Accelerated processing of dry-cured ham. Part I. Viability of the use of brine thawing/salting operation. Meat Sci. 72: 757-765.
- Barat JM, Rodríguez-Barona S, Andrés AA, Fito P. 2002. Influence of increasing brine concentration in the cod-salting process. J. Food Sci. 67: 1922-1925.
- Belew JB, Brooks JC, McKenna DR, Savell JW. 2003. Warner-Bratzler shear evaluations of 40 bovine muscles. Meat Sci. 64: 507-512.
- Berhimpon S, Souness RA, Buckle KA, Edwards RA. 1990. Salting and drying of yellowtail (*Trachurus maccullochi* Nichols). Int. J. Food Sci. Technol. 25: 409-419.
- Betoret E, Betoret N, Rocculi P, Rosa MD. 2015. Strategies to improve food functionality: Structure-property relationships on high pressures homogenization, vacuum impregnation and drying technologies. Trends Food Sci. Technol. 46: 1-12.
- Boudhrioua N, Djendoubi N, Bellagha S, Kechaou N. 2009. Study of moisture and salt transfers during salting of sardine fillets. J. Food Eng. 94: 83-89.
- Cárcel JA., Benedito J, Bon J, Mulet A. 2007. High intensity ultrasound effects on meat brining. Meat Sci. 76: 611-619.

- Corzo O, Bracho N. 2008. Application of Weibull distribution model to describe the vacuum pulse osmotic dehydration of sardine sheets. *LWT-Food Sci. Technol.* 41: 1108-1115.
- Crank J. 1975. *The mathematics of diffusion*. Ely House: Oxford University Press, London, UK, pp. 24-25.
- Deumier F, Trystram G, Collignan A, Guédider L, Bohuon P. 2003. Pulsed vacuum brining of poultry meat: interpretation of mass transfer mechanisms. *J. Food Eng.* 58: 85-93.
- Fox JB. 1980. Diffusion of chloride, nitrite and nitrate in beef and pork. *J. Food Sci.* 45: 1740-1744.
- Goli T, Ricci J, Bohuon P, Marchesseau S, Collignan A. 2014. Influence of sodium chloride and pH during acidic marination on water retention and mechanical properties of turkey breast meat. *Meat Sci.* 96: 1133-1140.
- Graiver N, Pinotti A, Califano A, Zaritzky N. 2006. Diffusion of sodium chloride in pork tissue. *J. Food Eng.* 77: 910-918.
- Gravier N, Pinotti A, Califano A, Zaritzky N. 2009. Mathematical modeling of the uptake of curing salts in pork meat. *J. Food Eng.* 95: 533-540.
- Hongsprabhas P, Barbut S. 1999. Effect of pre-heated whey protein level and salt on texture development of poultry meat batters. *Food Res. Int.* 32: 145-149.
- Kolle BK, McKenna DR, Savell JW. 2004. Methods to increase tenderness of individual muscles from beef rounds when cooked with dry or moist heat. *Meat Sci.* 68: 145-154.
- Lambert IH, Nielsen JH, Andersen HJ, Ørtenblad N. 2001. Cellular model for induction of drip loss in meat. *J. Agr. Food. Chem.* 49: 4876-4883.
- Lawrence TE, Dikeman ME, Hunt MC, Kastner CL, Johnson DE. 2003. Staged injection marination with calcium lactate, phosphate and salt may improve beef water binding ability and palatability traits. *Meat Sci.* 65: 967-972.
- Lawrie RA, Ledward DA. 2006. *Lawrie's meat science*, seventh ed. Woodhead publishing Limited, Cambridgeshire, UK, pp. 290-303.
- Le Meste M, Lorient D, Simatos D. 2002. *L'eau dans Aliments*. Editions Tec and Doc, Paris, France. p. 704.
- Nishimura T, Hattori A, Takahashi K. 1995. Structural weakening of intramuscular connective tissue during conditioning of beef. *Meat Sci.* 39: 127-133.
- Offer G, Trinick J. 1983. On the mechanism of water holding in meat: the swelling and shrinking of myofibrils. *Meat Sci.* 8, 245-281.
- Olson DG, Parrish FC, Stromer MH. 1976. Myofibril fragmentation and shear resistances of three bovine muscles during post-mortem storage. *J. Food Sci.* 41: 1036-1043.
- Ozuna C, Cárcel JA, García-Pérez JV, Peña R, Mulet A. 2015. Influence of brine concentration on moisture and NaCl transport during meat salting. In: *Water Stress in Biological, Chemical, Pharmaceutical and Food Systems*. Gutiérrez-López, GF, Alamillo-Beltrán L, Buera MP, Welti-Chanes J, Parada-Arias E, Barbosa-Cánovas GV. (eds). Springer, New York, USA, pp. 519-525.
- Perry RH, Green DW, Maloney JO. 1984. *Perry's chemical engineer's handbook* (6th ed.). McGraw-Hill, New York, USA, pp. 20.11-20.14.
- Rastogi NK, Angersbach A, Knorr D. 2000a. Evaluation of mass transfer mechanisms during osmotic treatment of plant materials. *J. Food Sci.* 65: 1016-1019.
- Rastogi NK, Angersbach A, Niranjana K, Knorr D. 2000b. Rehydration kinetics of high-pressure pretreated and osmotically dehydrated pineapple. *J. Food Sci.* 65: 838-841.
- Rastogi NK, Niranjana K. 1998. Enhanced mass transfer during osmotic dehydration of high pressure treated pineapple. *J. Food Sci.* 63: 508-511.
- Rastogi NK, Raghavaro KSMS. 2004. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: Considering Fickian diffusion in cubical configuration. *LWT-Food Sci. Technol.* 37: 43-47.
- Rastogi NK, Raghavarao KSMS, Niranjana K, Knorr D. 2002. Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. *Trends Food Sci. Technol.* 13: 48-59.
- Ruiz-Cabrera MA, Gou P, Foucat L, Renou JP, Daudin JD. 2004. Water transfer analysis in pork meat supported by NMR imaging. *Meat Sci.* 67: 169-178.
- Schmidt FC, Carciofi BAM, Laurindo JB. 2008. Salting operational diagrams for chicken breast cuts: hydration-dehydration. *J. Food Eng.* 88: 36-44.
- Schmidt FC, Carciofi BAM, Laurindo JB. 2009. Application of diffusive and empirical models to hydration, dehydration and salt gain during osmotic treatment of chicken breast cuts. *J. Food Eng.* 91: 553-559.
- Telis VRN, Romanelli PF, Gabas AL, Telis-Romero J. 2003. Salting kinetics and salt diffusivities in farmed Pantanal caiman muscle. *Pesq. Agropec. Bras.* 38: 529-535.
- Uribe E, Miranda M, Vega-Gálvez A, Quispe I, Clavería R, Scala KD. 2011. Mass transfer modelling during osmotic dehydration of jumbo squid (*Dosidicus gigas*): Influence of temperature on diffusion coefficients and kinetic parameters. *Food Bioprocess Technol.* 4: 320-326.
- Vega-Gálvez A, Miranda M, Clavería R, Quispe I, Vergara J, Uribe E, Paez H, Scala KD. 2011. Effect of air temperature on drying kinetics and quality characteristics of osmo-treated jumbo squid (*Dosidicus gigas*). *LWT-Food Sci. Technol.* 44: 16-23.
- Villacís MF, Rastogi NK, Balasubramaniam VM. 2008. Effect of high pressure on moisture and NaCl diffusion into turkey breast. *LWT-Food Sci. Technol.* 41: 836-844.
- Wang Z, He Z, Li H. 2017. Mass transfer dynamics during brining of rabbit meat. *World Rabbit Sci.* 25: 377-385.