

# 乾魚肉貯藏中の 有効 Lysine 및 Extractable Nitrogen의 變化와 褐變

李 康 鎬 · 宋 東 淑 · 兪 炳 眞 · 金 武 男  
釜山水産大學 食品工學科

## Changes in Available Lysine and Extractable Nitrogen, and Extent of Browning during the Storage of Dried Fish Meat

Kang-Ho LEE, Dong-Suck SONG, Byeong-Jin YOU and Mu-Nam KIM  
Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan  
Nam-Gu, Pusan, 608 Korea

The browning development, mainly through the Maillard reaction, occurring in the dried fish meat products during storage causes reduction of the nutritional value due to the loss of the essential amino acid such as available lysine as well as off-flavor resulting in the deterioration of the food quality thus shortening the shelflife.

In the work, the changes in the amount of available lysine, extractable nitrogenous compounds (nonprotein-N, amino-N, trimethylamine oxide, trimethylamine, and free lysine) and development of browning were measured to assess the relationship between the shelflife and the quality loss in dried filefish under the steady state conditions (35, 45, and 55°C;  $a_w$ 's of 0.44, 0.52, 0.65 and 0.75 at each temperature) and fluctuating temperature condition of 35/55°C with alternating 7 day periods at each water activity.

The results indicated that the amount of available lysine and extractable nitrogenous compounds except TMA decreased rapidly with increasing temperatures and water activities while the rate of available lysine and extractable nitrogenous compounds must be involved in the initial stage of brown pigment formation.

The available lysine loss of the dried filefish products stored under the fluctuating temperature conditions was greater than that stored under its fixed mean temperature, 45°C.

The activation energies for lysine loss obtained from the Arrhenius plot ranged 6.9 to 4.4 Kcal/mol and  $Q_{10}$  values at 40°C were 1.4 to 1.2.

The values for browning were 15.7 to 14.4 Kcal/mol and 2.2 to 2.0 respectively.

Shelf-life, defined as the time to reach 0.15 O.D./g solid or the limit of off-color deterioration by browning reaction, was extended longer than the half-life of lysine loss, actually corresponding 75% loss of available lysine. This suggested that the half-life of lysine loss might not be adequate to assess the shelf-life of the food system with high potential of protein, nonproteinous nitrogen compounds, and lipids.

### 緒 論

低下의 重要な 要因이다.

食品의 加工 貯藏中에 일어나는 褐變反應은 外觀의 損傷은 물론 香味低下 變色 營養價損失等 品質

Lysin의 不活性은 그 食品의 生物價의 減少와 一致하며(Booth, 1971; Carpenter, 1960; 1962) Warmbier(1976 a, b)의 IMF 모델 實驗結果에 의하면 有

本研究는 1981年度 文教部 研究助成費로 이루어 졌음.

効 lysine의 貯藏初期에 급속히 減少하였고 熱風乾燥한 갯장어의 경우 30°C, 50일 貯藏에 80% 減少를 보였다(Byun, 1978).

褐變의 進行에 따른 有効 lysine 減少 反應의 速度는 一次 反應으로 進行되며 (Jokinen 등, 1976; Wolf 등, 1977, 1979; Waletzko와 Labuzu, 1976; Thompson 등, 1976), 褐變程度를 可視的으로 判別할 수 있기 以前에 이미 상당량의 lysine이 破壞되었다고 하였다(Warren 등 1977; Warmbier, 1976 a, b; Eichner와 Karel, 1972; Labuza, 등 1981). Ellis(1968), Reynold(1948, 1963), Lea 등 (1949), Wolfrome (1974), 및 Tannenbaum(1966) 등에 의하면 褐變에 影響을 주는 重要한 因子로는 溫度, 水分, pH를 들고 있으며 Salwin(1959, 1962)은 單分子層의 水分量을 나타내는 水分活性이 品質保存의 最適條件이라고 하였으나 Karel과 Nickerson(1964), Martinez와 Labuza(1968) 및 Labuza(1970) 등은 Salwin이 指摘한 水分活性効果는 인정하나 그것은 品質安定에 必要한 水分量의 最低限界이며 最適條件은 그보다 다소 높은 水分量에 있다고 하였다.

非酵素的褐變에 따른 有効 lysine減少에 對한 研究報告(Lea와 Hannan, 1950; Hannan와 Lea, 1977; Song 등, 1966, 1967)는 大部分 model實驗이거나 農産物의 경우이고, Byun(1978)의 갯장어에 대한 보고 및 Carpenter(1962), Lea 등(1958, 1960), Tarr(1955)의 대구육에 대한 報告를 제외하면 魚肉 製品에 대한 研究는 많지 않다.

乾魚肉의 褐變에 있어서는 肉蛋白質은 물론 Ex成分中の 遊離蛋白質成分과 非蛋白質成分도 褐變反應에 직접 關係하는 것으로 알려져 있다. (Jones, 1956, 1952; Fujimoto 등, 1968)

本 實驗에서는 乾燥말리치육을 여러가지 水分活性和 溫度條件에서 貯藏할 때 일어나는 有効 lysine의 減少, Ex成分中の 아미노질소, TMAO 및 TMA의 變化, 肉의 褐變度등을 測定하여 貯藏條件에 따른 成分變化와 肉의 褐變과의 關係를 考察하는 한편 同一한 貯藏條件에 따라 實驗한 乾燥肉中の 脂肪酸化와 褐變의 反應速度論的 解析으로 얻은 貯藏期間과 有効 lysine減少로 본 貯藏期間을 比較 檢討하였다.

## 材料 및 方法

### 1. 材料

(1) 試料의 調製 1982年 2月 7日 釜山共同魚市場

에서 구입한 말리치(*Navodon modestus*, 體長 20~25cm, 體重 210~230g)를 fillet으로 한 후 흐르는 물에 3回 水洗하여 48時間 天日乾燥시켰다. 乾燥된 魚肉은 roll분쇄기로 30mesh가 되도록 분쇄하여 貯藏試料로 하였다.

(2) 試料의 貯藏 試料는 Table 1에 나타낸 포화 염용액을 使用하여 진공데시게이터에서 水分活性을 調節하였다. 一定한 水分活性에 到達한 試料는 12g씩 polyethylene 피막을 입힌 알루미늄 포장지로 밀봉 포장한 후 35, 45, 55°C의 恒溫器에 貯藏하여 定溫貯藏實驗用으로 使用하였으며 變溫貯藏實驗用으로는 一週日 간격으로 35°C와 55°C로 옮겨 가면서 貯藏하였다.

Table 1. Saturated salt solution to control  $a_w$ 's.

$a_w$	salt solution
0.44	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
0.52	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0.65	NaNO <sub>3</sub>
0.75	NaCl

### 2. 實驗方法

(1) 水分分析 常壓乾燥方法으로 測定하였다.

(2) 水分活性的 測定 貯藏中の 試料의 水分活性은 Assyman's psychrometer (日, Isuzu LTD Co)로 測定하였다.

(3) 有効 lysine의 測定 Warmbier (1976)의 FD NB方法을 使用하였다. 試料 0.3g을 取하고 37°C의 水槽에서 1時間 浸漬한 後 FDNB溶液(0.4ml FDNB / 15ml E-OH)을 加하여 어둡게한 水槽에서 2時間 교반하여 DNP (Dinitrophenyl)化 시켜 熱湯槽에서 ethanol을 除去하여 冷却하였다. 여기에 8. IN HCl 30ml를 加하고 105°C로 조절한 hot plate에서 16時間 가수분해시켜 Whatman No. 541 여지로서 여과하여 250ml로 定용하였다.

위와같이 DNP化 한 試料용액을 뚜껑있는 시험관 A, B에 각각 2ml씩 取하여 먼저 A 시험관을 5ml의 에틸에테르로서 3回 추출한 후 남은 에테르를 水槽上에서 加溫除去하고 IN HCl로서 10ml로 定용하였다. 시험관 B는 5ml 에틸에테르로 1회 抽出한 후 phenolphthalein을 指示藥으로 하여 3N NaOH 용액을 加하여 알카리성 용액으로 한 다음 2ml의 pH 8.5 carbonate buffer 용액을 加하고 여기에 methoxy carbonyl chloride를 넣고 격렬하게 浸漬하여 8분간 反應시킨 後 濃鹽酸 0.75ml를 加하고 5ml의 에테르

로서 4회 抽出한 다음 잔여 에테르를 温水槽上에서 除去한 후 증류수로서 10ml로 定容하였다. 定容한 시험관 A, B용액을 435nm에서 吸光度를 測定하고 A와 B의 O.D차를 有効 lysine의 O.D로 하여  $\epsilon$ -DNP-lysine 표준물질로 구한 檢량곡선(standard curve)을 이용하여 有効 lysine을 계산하였다.

수용성 lysine을 測定하기 위해 Tanaka 등(1980)이 使用한 方法으로 水溶性蛋白質을 抽出하고 lysine을 위와같이 測定하였다.

수용성 단백질의 抽出方法은 試料 1g을 取하고 1/60M phosphate buffer soln (pH 7.5) 20ml를 加하여 하루밤 방치한 후 5,000rpm으로 원심분리하여 上層部를 取하여 50ml로 定용하였다.

(4) 褐變度の 測定 Choi 등(1949)의 酵素分解法을 Saltmarch (1979)가 改良한 方法을 利用하였다.

試料 2g을 100ml 삼각플라스크에 넣고 50ml의 증류수를 加한 後 37°C의 水槽에서 120 oscillation/min으로 15分間 진탕한 後 1N NaOH용액으로 pH 8.0으로 調整하였다. 각각의 試料에 trypsin (Type IX, crystallized, sigma T-1034) 1.6mg,  $\alpha$ -chymotrypsin (Type II, sigma C-4129) 3.0mg, peptidase (Grade I, sigma p-7625) 1.3mg을 포함한 酵素에 증류수 1ml를 加해 pH를 8.0으로 調整한 酵素溶液 1ml를 加한 後 37°C 水槽에서 3時間 反應시켰다. 反應混合物를 50%(W/W) trichloroacetic acid 1ml를 加하여 反應을 停止시킨 후 3枚의 Whatman No.5로 여과한 여액을 420nm의 波長에서 吸光度를 測定하였다.

(5) Ex成分 窒素의 測定

試料溶液의 調整 試料 2g을 50ml 三角플라스크에 取하여 4% trichloroacetic acid 20ml를 加해 室溫에서 4時間 방치한 後 여과(Toyo No. 4)하고 여액을 증류수로서 50ml로 定용하여 試料로 하였다.

TMAO와 TMA測定 Dyer (1945) 方法을 改良한 Bystedt (1959)의 方法을 使用하였다.

TMA測定은 試料용액 1ml를 30ml 用 共控試驗管에 넣고 10% formalin 1ml, toluene 10ml, 25% NaOH 30ml를 加하여 격렬하게 80회 진탕하였다. 5分間 방치한 後 분리된 上層部용액 7ml를 取하여 無水유산소오다로서 水分을 除去하였다. 이 탈수 toluene층 5ml을 다른 共控 시험관 A에 取하여 0.02% picric acid-toluene용액 2ml와 混合하고 10分間 방치 後 410nm에서 吸光度를 測定하였다.

TMAO測定은 試料용액 1ml를 試驗管 B에 取

하여 1% TiCl<sub>3</sub>용액 1ml를 加하여 80°C 水槽에서 1分間 방치한 後 잔여 TiCl<sub>3</sub>을 없애기 위해 포화 KNO<sub>3</sub> 滴下하여 분홍색이 消失되면 流水主에서 冷却하였다. 이것을 上記와 같은 方法으로 TMA를 測定하고 시험관 B와 A의 吸光度 差를 TMAO의 O.D로 하였다.

非蛋白質窒素의 測定 試料용액 10ml를 Kjeldahl flask에 取하여 진한 황산 15ml와 분해촉진제 1g을 넣고 1時間 加熱한 後 冷却시켜 100ml를 定容한다. 定容한 용액 中에서 10ml를 取하여 micro Kjeldahl 方法으로 測定하였다.

Amino 질소의 測定 Spies와 Chamber (1951)의 銅鹽法으로 測定하였다.

試料 3g을 250ml 三角플라스크에 取하여 증류수 25ml를 넣고 冷却器를 附著시켜 熱湯槽에서 30分間 加熱하였다.

室溫에서 放冷한 後 동양여지 No. 5A로 여과하여 100ml로 定容하였다. 이 여액 5ml를 取하여 Cu<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 용액 5ml를 넣고 3,000 rpm에서 10分間 원심분리하여 생긴 上層部液을 620nm에서 吸光度를 測定하여 DL- $\alpha$ -alanine 표준물질로 구한 檢량곡선을 利用하여 amino 질소함량을 구하였다.

結果 및 考察

1. 有効 lysine의 減少

魚肉乾製品 貯藏中 단백질의 營養的 品質低下는 구성아미노산이 褐變에 關여하는 데 기인하며 그 中 特히, 有効 lysine은 遊離狀態의  $\epsilon$ -amino group의 活性이 크기 때문에 다른 아미노산보다 그 減少率이 빠르다.

말뚝치육을 48時間 天日乾燥하였을 때 Table 2에서 보는 바와 같이 有効 lysine은 生試料에 대해 約

Table 2. The content of nitrogenous compounds in fresh and dried filefish meat.

Nitrogenous compounds	Fresh	Dried
Available lysine (mg/100g solids)		
Total	16,289.14	16,054.58
Watersoluble	4,185.41	2,449.28
Nitrogen in extractives		
Total (mg/100g solids)	2,037.15	1,660.30
TMAO (mg/100g solids)	312.15	245.32
TMA (mg/100g solids)	3.82	21.09
Amino-N (mg/100g solids)	802.35	762.23

2% 減少하였다. 이때 水分含量은 生試料의 경우 79.59%이고 乾燥試料의 경우 10.15%였다. Fig. 1~4는 各 저장條件에 따른 貯藏期間中에 일어나는 有效 lysine의 變化를 나타낸 것이다.

貯藏溫度 35°C의 경우, 60日 貯藏 後의 有效 lysine의 잔존율은  $a_w$  0.44, 0.52, 0.65 및 0.75일 때 各各 63%, 47%, 41%, 및 38%로서, 水分活性이 높을수록 그 減少率이 현저히 增加하였으며 水分活性 0.75에서 最大値를 보였다. 또한 貯藏溫度가 높아질수록 減少率이 增加하는데  $a_w$  0.44일 경우 35°C에서 63%, 45°C에서 48%, 55°C에서 37%로서 溫度의 影響은 水分活性이 높아질수록 온도간의 差異는 줄어들어  $a_w$  0.44의 10%이상의 차이에 비해  $a_w$  0.75의 경우, 저장온도간의 차이는 5% 内外로서 水分活性이 낮을수록 溫度의 影響이 큰을 나타내고 있다. 이러한 影響은 Tanaka등(1981)이 고등어肉의 수용성 단백질을 加熱處理하였을 때, Labuza 등(1981)이 Whey powder를 저장하였을 때 일어나는 lysine의 減少實驗에서도 지적된 바 있다.

이러한 結果는 褐變反應이 monolayer value 以上の 水分量에서 反應物質의 확산과 이동이 용이하여

反應을 촉진한다는 일반적인 경향을 잘 나타내고 있다. 즉  $a_w$  0.44와 같은 낮은 水分含量의 경우 溫度 上昇에 따라 褐變反應物質의 擴散速度가 빨라져서 殘存率이 낮아지지만,  $a_w$  0.75의 경우 낮은 溫度에서도 褐變物質의 擴散, 移動을 매개할 수 있는 수분 함량이 많으므로 殘存率이 낮은 것으로 추정된다. 한편 變溫貯藏과 定溫貯藏時의 結果로 比較하면 變溫貯藏일 때는 55°C, 定溫貯藏때와 거의 같은 lysine의 減少를 보였고 35°C와 55°C의 中間溫度인 45°C의 경우보다 오히려 높은 減少率을 나타내었다.

## 2. 褐變反應

乾燥말쥐치 貯藏中の 褐變度를 測定한 結果는 Fig. 5~8와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 水分活性과 貯藏溫度가 높을수록 褐變程度가 增加하였으며 溫度의 影響이 水分活性의 影響보다 다소 크게 나타났다.

貯藏溫度 35°C 때는 褐變의 進行이 매우 완만하고 水分活性間의 差異도 뚜렷하게 나타났다.

貯藏期間에 따른 褐變의 進行은 35°C의 경우 初

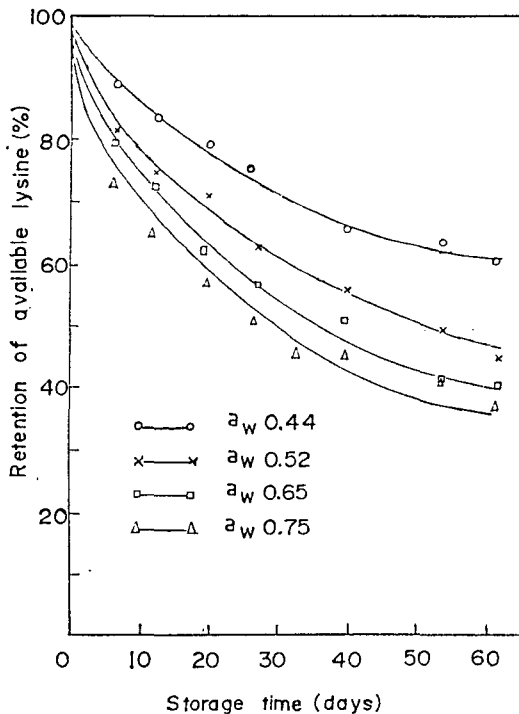


Fig. 1. Retention of available lysine in dried filefish as a function of water activity at 35°C.

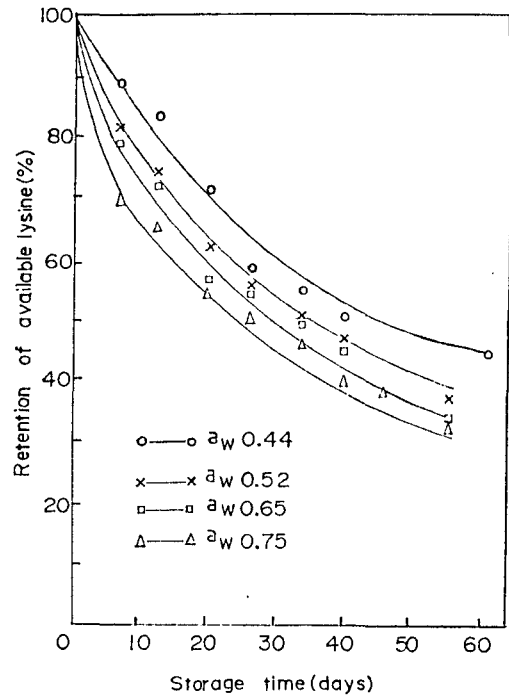


Fig. 2. Retention of available lysine in dried filefish as a function of water activity at 45°C.

乾魚肉貯藏中の有効 Lysine 및 Ex分窒素의 變化와 褐變

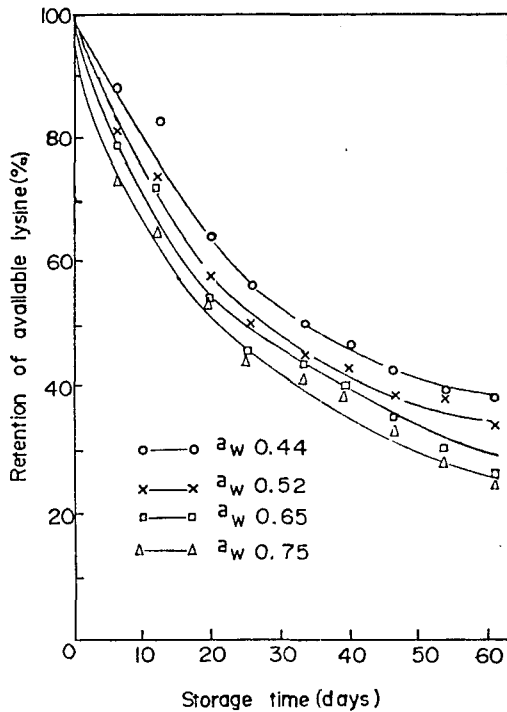


Fig. 3. Retention of available lysine in dried filefish as a function of water activity at 55°C.

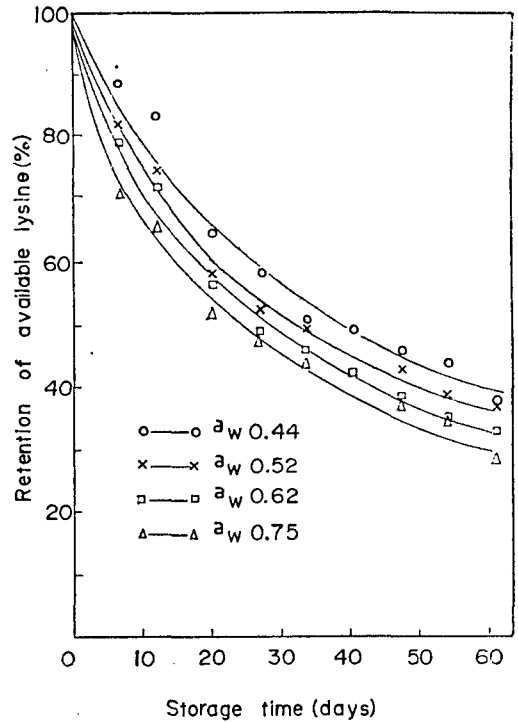


Fig. 4. Retention of available lysine in dried filefish as a function of water activity at 35/55°C.

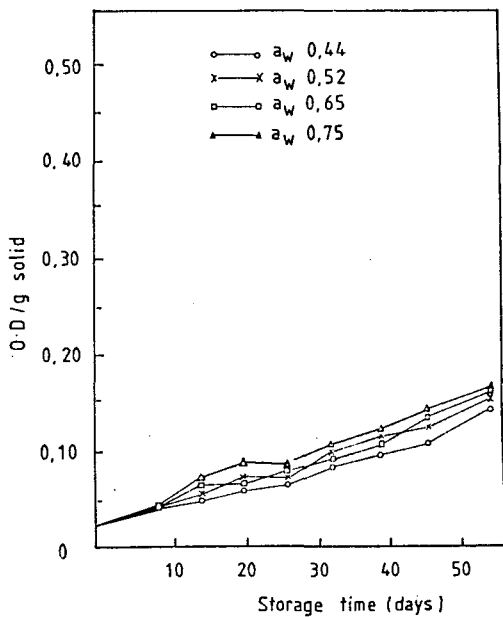


Fig. 5. Nonenzymatic browning development in dried filefish stored at 35°C

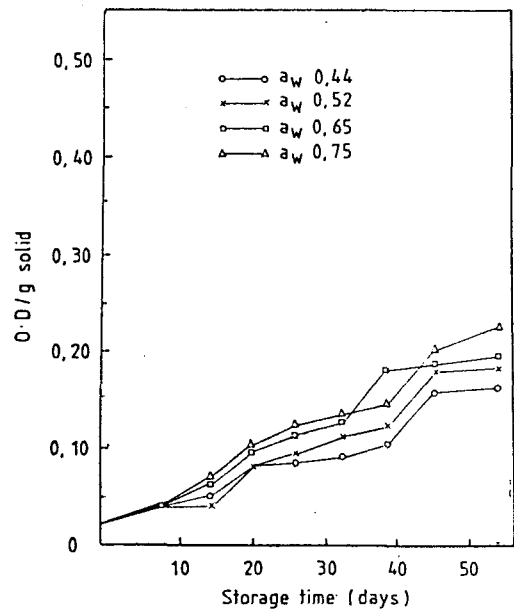


Fig. 6. Nonenzymatic browning development in dried filefish stored at 45°C.

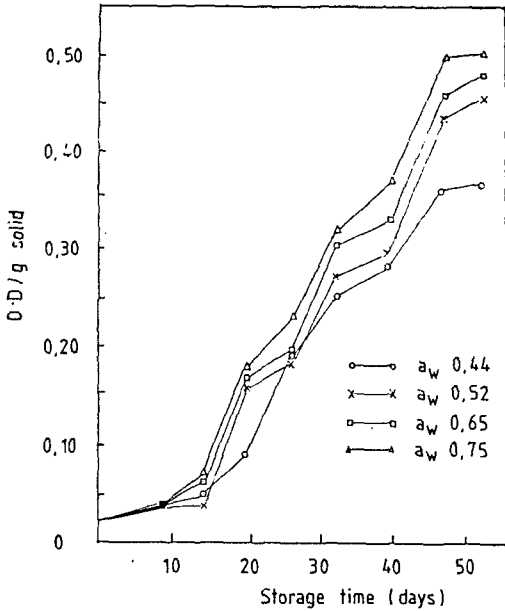


Fig. 7. Nonenzymatic browning development in dried filefish stored at 55°C

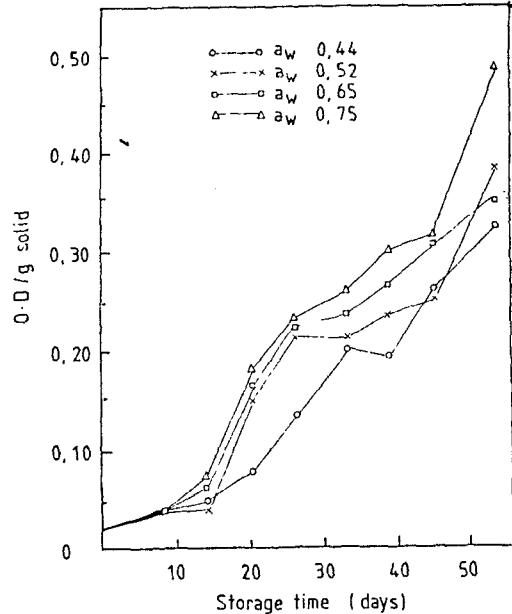


Fig. 8. Nonenzymatic browning development in dried filefish stored at 35/55°C.

期減少가 빠른 lysine과는 달리 褐變度의 增加는 다소 완만하였고 온도가 높을수록 그 增加速度가 빨라짐을 보이고 있다. 이러한 現象은 Schnickel 등 (1976)이 FPC(Fish Protein Concentrate)의 褐變을 測定한 7일까지는 色의 變化가 거의 나타나지 않았다고 지적한 바와 같이 Maillard 反應初期에 있어서 褐變이 可視的으로 判別할 수 있기 전에 이미 상당량의 lysine이 反應에 關여하였기 때문(Warmbier 등 1976)인 것으로 풀이된다.

또한 貯藏初期에 褐變程度가 다소 急增하는 것은 魚肉에서는 水溶性蛋白質成分 뿐만 아니라 可溶性非蛋白質窒素化合物이 關여하는 것으로 해석된다.

貯藏기간 28日 以後 lysine의 減少는 다소 완만하여지는 반면에 褐變은 계속하여 增加하였고 이것은 貯藏중 지방산화가 계속되며(You와 Lee, 1981) 아울러 이미 lysine이 反應에 直接 關여한 후이므로 褐變은 계속 進行되는 結果로 보여진다(Labuza와 Saltmarch, 1981; Waletzko와 Labuza, 1976; Warmbier, 1976 a).

變溫條件의 경우를 보면 이것은 有效 lysine 감소 때와 같은 경향으로 55°C 定溫貯藏때와 유사한 褐變程度를 나타냈으며 45°C 경우보다는 높게 나타났다.

### 3. Ex成分질소의 變化和 褐變

魚肉乾製品의 褐變에 있어서 Ex成分中 遊離蛋白質窒素成分 및 非蛋白質窒素成分이 褐變反應에 關여하는 것으로 보고 되고 있다(Jones, 1956, 1962; Fujimoto 등, 1968).

水分活性 0.44와 0.75로 調節한 試料를 여러가지 溫度에서 貯藏하였을 때 TMAO와 TMA의 變化를 測定한 結果는 Fig. 9와 10에서와 같다. 35°C에 貯藏하였을 때 貯藏期間에 따라 TMAO는 급격히 減少하여 貯藏 20日 以後 50% 以上이 減少되었으며 水分活性 0.44에 비해 0.75의 경우 크게 減少하였다. 그러나 TMA의 경우 다소 增加하는 경향을 나타냈으나 水分活性에 따른 差異는 거의 나타나지 않았다. 전체적으로 보면 貯藏期間에 따라 TMAO는 급격히 減少하는 反面 TMA는 貯藏 온도 55°C의 경우를 除外하고 거의 變化하지 않았다. 한편 非蛋白質窒素, 유리아미노질소, TMAO 및 遊離 lysine의 變化와 褐變과의 關係를 보면 Fig. 11과 12와 같다.

非蛋白質窒素(NPN)은 물론 유리아미노질소 및 遊離 lysine은 褐變의 進行에 따라 급격히 減少하였으므로 貯藏溫度와 水分活性이 높을수록 더 크게 減少하였다. 貯藏溫度 35°C, a<sub>w</sub> 0.75의 경우 貯藏 14일만에 TMAO는 55%, 유리 lysine은 90% 이상 이 자

乾魚肉貯藏中の有効 Lysine 및 Ex分窒素의 變化와 褐變

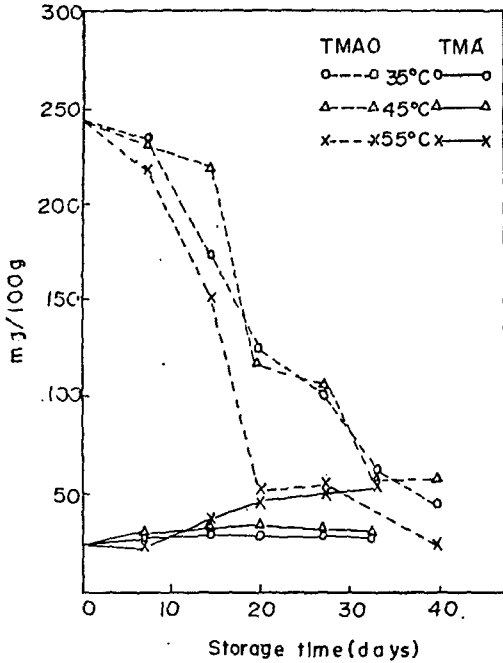


Fig. 9. Changes in amount of TMAO and TMA in dried filefish as a function of temperature at  $a_w$  0.44

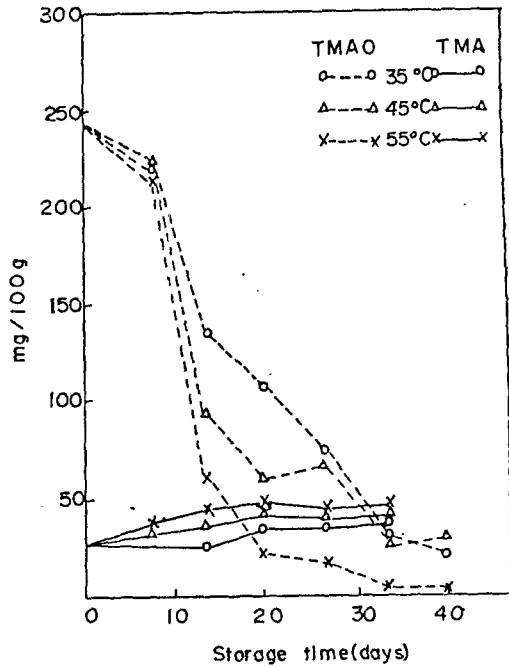


Fig. 10. Changes in amount of TMAO and TMA in dried filefish as a function of temperature at  $a_w$  0.75

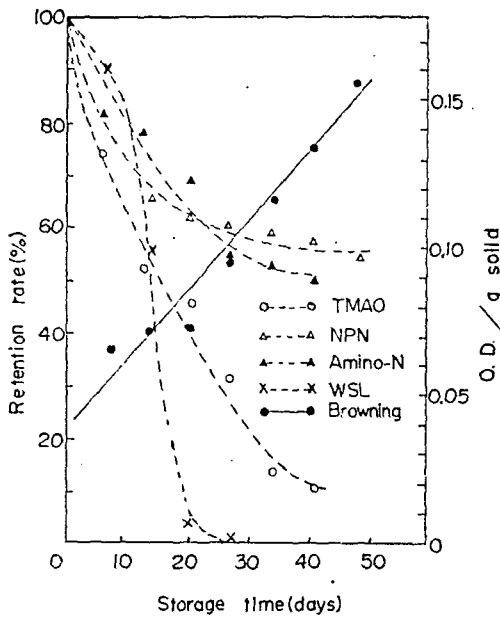


Fig. 11. Relation between the loss of TMAO, NPN, Amino-N and extent of browning in dried filefish stored at  $a_w$  0.75 and 35°C

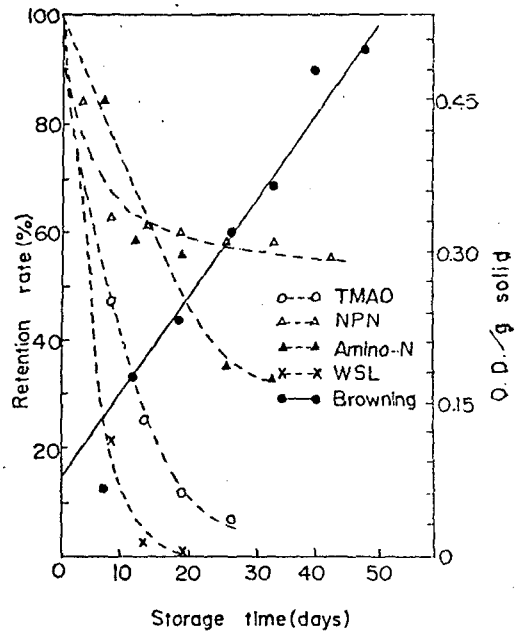


Fig. 12. Relation between the loss of TMAO, NPN, Amino-N and extent of browning in dried filefish stored at  $a_w$  0.75 and 55°C.

소되고 貯藏溫度 55°C 의 경우는 TMAO 90%, 遊離 lysine 은 20日前에 모두 소실하였다. 特히 遊離 lysine 및 TMAO 는 貯藏 초기에 격감하였고 저장 기간에 따른 TMAO 의 減少에 비해 TMA 의 生成이 크지 않은 것을 미루어 보아 TMAO 가 初期褐變에 기여하는 것으로 생각된다.

Koizmi 와 Hashimoto (1965)는 가다랑어에 있어서 TMAO 가, Fujimoto 등(1968)은 煮熟한 乾燥멸치와 송어열장품에서 유리아미노산과 휘발성염기와 같은 Ex 成分이 褐變에 관여 한다고 지적하였다. 또한 Jones 등 (1956, 1962)은 대구육의 Ex 成分中 1-methyl histidine, taurine, anserine 등이 重要한 反應物이라고 보고하였으며, 고래肉의 Ex 成分中에서는 Balenine, carnosine 및 lysine, proline 과 같은 유리아미노산이 Maillard 反應에 의한 褐變을 일으키는 경향이 높다고 하였다.

4. 貯藏期間(Shelf-life)

本 實驗에서는 有効 lysine 減少를 品質低下要因으로한 常溫 (25°C)에서의 저장기간을 豫測하기 위하여 各 貯藏溫度에의 結果를 反應速度論적으로 考察하였다.

有効 lysine 의 減少 資料에 대한 反應速度論的 해석은 Labuza(1979)에 의해 처음 제안되어 Kamman 등(1981) Labuza 와 Saltmarch(1981) 및 Labuza 등(1981)이 提示한 方法에 따랐다.

一般的으로 有効 lysine 의 減少는 一次反應을 따른다(Thompson 등, 1976; Lea 와 Hamnan, 1949; Labuza, 1979, 1980; Warren 와 Labuza, 1977; Taso 등, 1978; Wolf 1979. a b).

Fig 1~4에 사용한 資料를 一次反應으로 해석하여 水分活性和 貯藏溫度에 따른 有効 lysine 減少에 대한 速度상수를 Table 3에 表示하였으며, 水分活性和 溫度가 높을수록 速度상수는 增加하였고 本 實驗의 有効 lysine 의 減少가 一次反應에 잘 相關함을 알 수 있다.

Table 3의 速度상수로 부터 구한 lysine 減少 및 褐變反應(Fig5~8)에 대한 活性化에너지와 Q<sub>10</sub> 値는 Table 4와 같다.

이에 따르면 活性化에너지는 水分活性이 높아짐에 따라 약간 낮아지는 경향을 보였다. 이것은 同一反應系에 있어서 水分活性增加에 따라 反應의 溫度감수성이 低下되는 것을 意味한다.

水分活性 0.44~0.75 범위의 평균온도, 40°C 때의

Table 3. Linear regression analysis for available lysine loss

a <sub>w</sub>	Temp. (°C)	K(min <sup>-1</sup> )×10 <sup>-2</sup>	r <sup>2</sup>
0.44	35	0.7526	0.9739
	45	1.2140	0.8429
	55	1.4903	0.9114
	fluc. temp.*	1.4783	0.8746
0.52	35	0.9877	0.9414
	45	1.3200	0.9436
	55	1.6911	0.9385
	fluc. temp.*	1.4792	0.9303
0.65	35	1.0924	0.9502
	45	1.3909	0.9414
	55	1.7693	0.8994
	fluc. temp.*	1.4829	9.9006
0.75	35	1.1555	0.8449
	45	1.4448	0.9703
	55	1.7778	0.9811
	fluc. temp.*	1.4926	0.9377

\* 35-55°C. 7 days alternating periods

活性化 에너지 값은 6.9~4.3 KCal/mol 이었고 褐變 반응의 경우는 15.7~14.0 KCal/mol 로서 Labuza 등 (1981 b)의 egg noodle 의 실험에서 얻은 活性化에너지 값에 비하면 lysine 減少의 경우 매우 낮은 편이고 褐變의 경우는 그다지 큰 差異는 보이지 않았다. 이러한 結果는 egg noodle 과 魚肉間의 反應系의 差異에 基因하는 것이라 생각된다.

말린치肉의 경우 lysine 減少의 活性化에너지가 낮은 것은 糖含量의 제한요인에 기인하고 褐變의 活性化에너지가 높은 것은 非蛋白質素化合物, 脂肪酸化生成物등의 褐變促進 原因에 기인하는 것이라 해석된다. 이와같은 영향은 Q<sub>10</sub> 値에서도 잘 나타내었다.

有効 lysine 減少의 半減期는 (Table 5) a<sub>w</sub>0.44, 35°C에 貯藏한 것은 63일, a<sub>w</sub>0.75, 55°C의 경우는 11일이었다. 水分活性 및 貯藏溫度가 增加할수록 半減期는 減少하였는데 Q<sub>10</sub> 値와 Table 5의 資料로 부터 25°C 저장 하였을때의 半減期를 豫測하면 a<sub>w</sub> 0.44,

Table 4. Activation energy for available lysine loss and browning reaction in dried filefish.

a <sub>w</sub>	Lysine loss		Browning	
	Ea(Kcal/mol)	Q <sub>10</sub> *	Ea(Kcal/mol)	Q <sub>10</sub> *
0.44	6.88	1.35	15.73	2.19
0.52	5.40	1.26	14.58	2.07
0.65	4.84	1.23	14.38	2.05
0.75	4.32	1.20	14.40	2.05

Q<sub>10</sub>\* Calculated for T=40°C



乾魚肉貯藏中の 有効 Lysine 및 Ex분窒素의 變化와 褐變

Table 5. Half-life for available lysine at the various conditions of temperature.

$a_w$	Temp. (°C)	$Q_s^*$ (days)
0.44	35	63
	45	39
	55	24
	fluc. temp.	26
0.52	35	40
	45	26
	55	20
	fluc. temp.	20
0.65	35	27
	45	19
	55	14
	fluc. temp.	17
0.75	35	18
	45	14
	55	11
	fluc. temp.	12

$Q_s^*$ : Time to reach 50% retention of available lysine in days

0.52, 0.65, 그리고 0.75에서 各 102일, 55일, 37일 및 23일이었다(Table 6).

本實驗(Fig. 2~8)에서 얻은 lysine의 半減期와 褐變反應의 해석에서 구한 저장기간 및 You와 Lee (1982)가 報告한 乾燥말린치貯藏中 脂肪酸化反應의 速度論의 해석에서 구한 25°C 때의 저장기간과를 比較檢討한 結果는 Table 7과 같다.

貯藏期間은 商品價値가 完全히 떨어질 때까지의 時間으로 定義하고, 實驗으로 褐變이 심하게 일어나 製品으로서 價値가 없다고 認定될 때의 吸光度인 O.D 0.15/g solid에 到達하는 時間으로 하였고 脂肪酸化의 경우는 官能檢査에 의해 酸敗臭가 感知될 때의 카보닐값을 測定하여 이 값(30meq/kg.lipid)에 해당되는 時間을 貯藏期間으로 간주하였다.

Table 7에 의하면  $a_w$  0.44의 경우 有効 lysine의 半減期는 102일인데 비하여 褐變을 基準으로 한 저장기간은 203일 이었다. 褐變으로 구한 貯藏期間에 대한 lysine의 減少는 半減期를 훨씬 지나 75%의 減少에 해당하였다.

脂肪酸化反應을 基準으로 한 저장기간의 豫測값은 125일로서 이들 상호간에 상당한 差異를 나타내었다. 이것은 영양학적 品質評價의 基準과 化學反應에 의한 저장기간 測定기준에는 意味가 大를 나타내고, 化學反應의 해석에 의한 저장기간의 測定에도 그 기준 선정이 매우 어려움을 시사하고 있다.

商品價値의 最低限界를 기준한 褐變으로 豫測한

저장기간 203일에 해당하는 脂肪酸化에 의한 카보닐 값은 45meq/kg. lipid이다. 그러므로 여러가지 複合反應에 의한 品質低下의 限界를 定함에 있어서 主 品質低下의 要因이 되는 化學反應과 全體의인 品質 低下要因의 영향을 감안한 貯藏기간을 判定하는 基準의 設定에 대한 앞으로의 보다 깊은 檢討가 要請 된다.

Table 6. The half-lives of lysine loss at 25°C predicted from the accelerated shelf life test.

$a_w$	$Q_s$ (days)
0.44	102
0.52	63
0.65	39
0.75	24

Table 7. Comparison to the shelf-life of each measurement.

Measurements	$a_w$	Half-life and shelf-life at 25°C
Available lysine loss	0.44	102
	0.52	63
	0.65	39
	0.75	24
Nonenzymatic browning development*	0.44	203
	0.52	181
	0.65	151
Lipid oxidation**	0.44	125
	0.52	123
	0.65	120
	0.75	106

\*Nonenzymatic browning development: Time to reach just detectable color change(O.D.0.15/g solid at 420nm)

\*\*Lipid oxidation: time to reach just limit carbonyl value (30meq/kg lipid): in dried filefish from You and Lee (1982)

結論 및 要約

乾燥말린치 저장중의 溫度와 水分活性에 따른 有効 lysine 및 Ex成分의 成分變化와 褐變을 測定하고 反應速度論의 해석에서 얻어진 lysine半減期와 褐變 및 脂肪酸化反應速度에서 얻어진 저장기간을 比較檢討한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) 有効 lysine의 減少 및 褐變色索의 增加는 같은 경향으로 溫度와 水分活性이 增加할수록 促進되

었다.

2) Ex成分中の遊離 lysine, 아미노질소, 非蛋白質素 및 TMAO 는 貯藏初期의 褐變에 關係하며 特히 遊離 lysine과 TMAO은 貯藏 20일 경에 거의 모두 상실되었다.

3) 一次反應으로 해석한 有効 lysine의 半減期는 35°C,  $a_w$  0.44에서 63일, 55°C  $a_w$  0.44에서 24일이었으며, 25°C,  $a_w$  0.44의 경우 102일로 豫測되었다.

4) 非酵素的 褐變 및 脂肪酸化의 shelf-life와 有効 lysien의 半減期 등을 品質變化 要因으로 한 저장기간을 比較하면 褐變의 경우가 가장 길고 有効 lysine 減少를 指標로 한 경우가 가장 짧았다.

## 문 헌

- Booth, V.H. 1971. Problems in the determination of FDNB-available lysine. *J. Sci. Food Agric.* 7(12), 658.
- Bystedt, J., L. Swenne and H. W. Ass 1959. Determination of trimethylamine oxide in fish muscle. *J. Sci. Food Agric.* 10, 301.
- Byun, D. S. 1978. Changes in available lysine and lipid oxidation during the storage of dried sea eel, *Muraesox cinereus*. *Korean J. Food Sci. and Techno.* 10(4), 387.
- Carpenter, K. J., Morgan, C. H. Lea and L. J. Parr. 1962. Chemical and nutritional changes in stored herring meal. 3. Effect of heating at controlled moisture contents on the binding of amino acids in freezing dried herring press cake. *Brit. J. Nutrition* 1, 451.
- Carpenter, K. T. 1973. Damage to lysine in food processing. Its measurement and significance. *Nutr. Abs. and Review.* 43, 269.
- Dyer, W. J. 1945. Colormetric determination of trimethylamine as the picrate salts. *J. Fish. Res.* 23, 269.
- Ellis, G.P. 1969. The Maillard reaction. *Adv. in carbohydrated Chem.* 14, 63.
- Fujimoto, K., M. Maruyama and T. Kaneda. 1968. Studies on the brown discoloration of fish products. I. Factors affecting the discoloration. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 34(6), 519.
- Goldblith, S. A. and Tannenbaum. 1966. The nutritional aspects of the freezedrying of foods. *Proc. of the 7th Int. Congress of Nutr.* Vol.1-5.
- Hannan, R. S. and C. H. Lea. 1952. Studies of the reaction between protein and reducing sugars in the dry state. 6. The reactivity of the terminal amino acid groups of lysine in model system. *Biochim. Biophys. Acta.* 9, 293.
- Jeon. S.S. 1981. Nonenzymatic browning reaction of the filefish. Thesis for M. S., National Fisheries Univ. of Busan.
- Jockinen, J. E. and G. A. Renuccius. 1976. Losses in available lysine during thermal processing of soy protein model systems. *J. Food Sci.* 41, 816.
- Jones, N. R. 1956. Discoloration of muscle preparation from codling (*Gadus calarius*) by degradation products of 1-methyl-histidine *Nature.* 177, 748.
- Jones, N. R. 1962. Browning reaction in dried fish products, Ch. in Vol. II. "Recent Advance in Food Science." Eds. J. Hawthorne M. Heikch. Butterworth. London. 74.
- Kamman. J.F., T.P. Labuza, and J. J. Warthesen 1981. Kinetics of thiamin and riboflavin loss in pasta as a function of constant and visible storage conditions *J. Food Sci.* 46, 1457.
- Karel, M. and T. P. Labuza. 1968. Nonenzymatic browning in model systems containing sucrose. *J. Agric. Food Chem.* 16, 717.
- Koizmi, C. and Y. Hashimoto. 1965. Studies on "Green" tuna II. Discoloration of cooked tuna meat due to TMAO. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 31 6, 439.
- Labuza, T. P. 1979. A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temper-

- ature sequences. *J. Food Sci.* 44, 162.
- Labuza, T. P. 1980. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Techno.* 34(4), 36.
- Labuza, T. P. and M. Saltmarch. 1981. The nonenzymatic browning reaction as affected by water in foods. "In water activity influence on food quality". Ed L. Rockland. Academic Press. New York.
- Labuza, T. P., K. Bohnsack and M. N. Kim. 1981. Kinetics of protein quality change in egg noodles stored under constant and fluctuating Temperatures. *Cereal Chem.* 59, 142.
- Lea, C. H. and R. S. Hannan. 1949. Studies of the reaction between protein and reducing sugars in the "dry" State. The effect of activity of water, pH, and temperature on the primary reaction between casein and glucose, *Biochem. Biophys Acta*, 3, 313.
- Lea, C. H. and R. S. Hannan. 1950. Biochemical and nutritional significance of the reaction between protein and reducing sugars *Natr.* 165, 348.
- Lea, C. H. 1958. Chemical changes in the preparation and storage of dehydrated foods. In "Fundamental Aspects of Dehydration storage of dehydrated foods". Papers Conf. Aberdeen. 1980.
- Lea, C. H., L. J. Parr and K. L. Carpenter. 1958. Chemical and nutritional changes in stored herring meal. *Brit. J. Nutr.* 12, 297.
- Lea, C. H., L. J. Parr and K. J. Carpenter. 1960. Chemical and nutrition changes in stored herring meal. *ibid.* 14, 19.
- Potthast, K., R. Hamm and L. Acker. 1976. Influence of water activity on the enzymatic changes in freeze dehydrated muscle. II. Reaction of carbohydrates. *Z. Lebensm. Unters. Forsh.* 163, 139.
- Reynolds, T.M. 1963. Chemistry of nonenzymatic browning. I. Reaction between aldoses and amines. *Adv. Food Res.* 12.
- Reynolds, T.M. 1965. Chemistry of nonenzymatic browning. II. *Adv. Food Res.* 14, 168.
- Saltmarch, M. 1979. The influences of temperature, water activity and physico-chemical state of lactose on the kinetics Maillard reaction in spray dried sweet milk whey powder stored under steady and nonsteady storage conditions. Ph. D. Thesis Univ. Minnesota.
- Salwin, H. 1959. Defining minimum moisture content on the rate of deterioration for dehydrated foods. *Food Tech.* 17, 34.
- Salwin, H. 1963. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. *Food Tech.* 17, 34.
- Schnickel, R. A., Warmbier, H. C and T.P. Labuza. 1976. Effects of protein substitution on nonenzymatic browning in an intermediate moisture food system. *J. Agric. Food Chem.* 24(5), 901.
- Shimidu, W. 1961. Nonprotein nitrogenous compounds. *Fish as Food I.* 353.
- Silvia, R. and C. Jorge. 1979. Effects of moisture content and temperature on some aspects of nonenzymatic browning in dehydrated apple. *J. Food Sci.* 44(2), 601.
- Spies, J. P. and D. C. Chamber. 1951. Spectrometric analysis of amino acids and peptides with their copper salts. *J. Biol. Chem.* 191, 78.
- Song, P. S., C. O. Chichester and F. H. Stadtman. 1966. Kinetics behavior and mechanism of inhibition in the Maillard reaction. I. Kinetics behavior of the reaction between D-glucose and glycine. *J. Food Sci.* 31, 906.
- Song, P. S., C. O. Chichester and F. H. Stadtman. 1967. Kinetics behavior and mechanism of inhibition in the Maillard reaction. *J. Food Sci.* 32(98), 109.
- Suyama, M., M. Maruyama and S. Takeuch. 1970. Chemical composition of the extracts of whale meat and its change during condensation. *Bull. Japan. Soc. Fish.* 36(12), 1250.

- Tanaka, M., S. Okubo, K. Suzuki and T. Taguchi. 1980. Available lysine losses in water soluble protein of mackel meat by heating. *Bull. Japan. Soc. Fish.* 46, 1539.
- Tanaka, M., S. Okubo, K. Suzuki and T. Taguchi. 1981. Available lysine losses in salt soluble protein of mackel by heating. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 46, 1075.
- Tannebaum, S.R. 1966. Protein carbonyl browning systems a study of the reaction between glucose and insuline. *J. Food Sci* 31, 33.
- Tarr, H. L. A. and R. E. A. Gadd. 1965. Browning of freeze dried fish. *Fish. Res. Board Canada.* 22, 755.
- Taso, T., L. F. Anthony and J. M. Harper. 1978. Avaiable lysine in heated fortified rice meal. *J. Food Sci.* 43, 1106.
- Thompson, D. R., J.C. Wolf and G.A. Reineccius. 1976. Lysine retention in food during extrusion-like processing. *Transactn. of the ASAE* 19, 989.
- Waletzko, P. and T. P. labuza. 1976. Accelerated shelf life testing of an intermediate moisture food in air and in an oxygen free atmosphere. *J. Food Sci.* 41, 1338.
- Warmbier, H. C., R. A. Schnickel and T.P. Labuza. 1976 b. Effect of glycerol on nonenzymatic browning in a solid intermediate moisture model system. *J. Food Sci.* 3, 528.
- Warren, R. and T. P. Labuza. 1977. Comparison of chemically measured available lysine with relative value measured by a tetrahymena bioassay during early states of nonenzymatic browning. *J. Food Sci.* 42, 429.
- Wolfrome, M. L., N. Kahimura and D. Horton. 1974. Factors affecting the Maillard reaction between surgars and amino acids. *Studies on the nonenzymatic browning of dehydrated orange juice. J. Agric. Food Chem.* 22(5), 796.
- Wolf, J. C., D. R. Thompson and G. A. Reineccius. 1977a. Initial losses of available lysine in model systems. *J. Food Sci.* 42, 1540.
- Wof, J. C., D. R. Thompson and G. A. Reineccius. 1977 b. Kinetics of available lysine loss during thermal processing of soy protein isolates. *J. Food Sci.* 44(1), 294.
- You, B. J. and K. H. Lee. 1982. Kintics of lipid oxidation in dried fish meat stored under different condition of water activity and temperature. *Bull. Korean Fish. Soc.* 15(1), 83.