

魚肉(정어리) 發泡乾燥製品加工에 관한 研究

2. 製品貯藏中の 品質變化와 貯藏期間

李康鎬 · 李炳昊 · 兪炳眞 · 宋東淑 · 徐載壽 · 諸外權 · 柳洪秀
釜山水產大學 食品工學科

Dehydration of Foamed Fish(Sardine)-Starch Paste by Microwave Heating

2. Quality Stability and Shelf-life of the Product

Kang-Ho LEE, Byeong-Ho LEE, Byeong-Jin YOU, Dong-Suck SONG
Jae-Soo SUH, Yoi-Guan JEA and Hong-Soo RYU
Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries
University of Pusan, Nam-Gu, Pusan, 608 Korea

In this part of the studies on dielectric dehydration of foamed fish-starch paste, quality stability and shelf-life of the product of which the preparation formula and processing conditions were described in previous report (Lee et al., 1982) were determined by means of accelerated reaction test.

The product was stored for 50 days under the conditions of temperatures at 35, 45, and 55°C in steady state and various water activities of 0.44, 0.52, 0.65, and 0.75, respectively. The loss of available lysine, extent of TBA value, and development of browning during the storage were measured and reaction kinetically analysed to assess quality stability and shelf-life of the product for the storage at room temperature of 25°C.

Extent of browning was accelerated with the increase of water activity and temperature marking the time to reach a limit of color and flavor deterioration, or to reach brown color density of 0.17 O.D./g at 420 nm, 106 days at $aw=0.44$, 35°C, and 41 days at $aw=0.65$, 55°C. These reaction rates resulted in a prediction of shelf-life, 130 to 110 days in the storage at $aw=0.44$ to 0.75, 25°C.

The quality limit assessed by TBA values and sensory evaluation of rancidity was 87 days at $aw=0.44$, 35°C, and 30 days at $aw=0.75$, 55°C which gave a predicted shelf-life, 128 to 113 days at $aw=0.44$ to 0.75, 25°C storage.

서 론

前報(Lee. et al., 1982a)에서 기술한 원료육 및 첨가물의 배합량과 가공조건에 준하여 제조한 정어

리육 발포건조제품의 저장성 및 품질의 안정성을 알기 위하여 여러가지 저장조건 즉, 저장온도 35, 45 및 55°C와 수분활성 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75의 조건하에 50일간 저장하여 저장기간 중에 일어나는 유효 lysine의 감소, 비효소적 갈변 및 지방의 산패도

本 研究는 1982年 度産學協同財團의 研究費로 수행되었음.

를 측정하여 이들 반응을 속도론적으로 해석하였다. 여기서 얻은 결과로서 시제품의 25°C 저장시의 shelf-life를 예측하였다. 저장식품의 shelf-life를 예측하기 위한 accelerated reaction test 방법의 적용은 Waletzko와 Labuza (1976), Mizrahi 등 (1970); Kim 등(1981) You와 Lee (1982), Chun 등 (1982) 및 Lee 등(1982b)에 의하여 보고되었고 본 연구에서도 동일한 방법을 적용하였다.

재료 및 방법

1. 시 료

(1) 제품의 가공

前報(Lee, et al., 1982a)에서 얻은 원료와 첨가물의 배합조건에 준하여 연육을 조제하여 finger 형으로 성형해서 2450 MHz의 마이크로파 가열기(금성사 제품 ER-5000)로서 3~4분간 가열하여 발포·팽화 건조시켜 제품으로 하였다. 어취제거와 항산화효과 실험을 위한 생장증 0.05% 첨가시료 및 진분대치를 위한 보릿가루첨가 시료를 따로 만들었다. 건조 제품은 roll mill로써 40mesh되게 마쇄하여 Humidity Chamber (U.S.A. Hotpack Co.)에서 수분활성 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75가 되게 각각 조절하여 저장시료로 하였다.

(2) 제품의 저장

수분활성이 조절된 시료는 10g씩 polyethylene 피막을 입힌 알미늄 포장지로서 밀봉포장한 후 35, 45 및 55°C의 항온기에 저장하여 저장기간 별로 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

(1) 수분활성의 측정 저장중의 시료의 수분활성은 Assyman's Psychrometer (日, Isuzu LTD Co.) 로써 측정하였다.

(2) 유효 lysine의 측정

Booth (1971)의 FDNB 방법을 사용하여 유효 lysine을 측정하였다. 시료는 0.5g을 취하였고 실험 과정은 Lee, et al. (1982b)에 기술한 방법에 따랐다.

(3) 갈변도의 측정

Choi 등(1949)의 효소분해법을 Saltmarch(1979)가 개량한 방법을 이용하여 갈변을 측정하였다. 시료 1g을 100ml 삼각플라스크에 넣고 50ml의 증류수

를 가한 후 37°C의 수조에서 120 oscillations/min으로 15분간 진탕한 후 1N Na OH 용액으로 pH 8.0으로 조정하였다. 각각의 시료에 효소용액(trypsin 1.6mg, α -chymotrypsin 3mg, peptidase 1.3mg)을 1ml의 증류수를 가하여 만든 용액을 1ml씩 가한 후 37°C 수조에서 3시간 동안 진탕하면서 반응시켰다. 반응혼합물은 50% trichloroacetic acid 용액 1ml를 가하여 반응을 정지시킨 후 3枚의 Whatmann No.5 여지로 여과하여 여액운 420 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 건조물 g당 흡광도로 표시하였다.

(4) 유지의 산패도 측정

지방의 산화를 측정하기 위하여 Tarladgis (1940)의 수증기 증류법에 따라 TBA가를 측정하는 한편 20명의 panel member를 구성하여 산패취에 대한 관능검사를 실시하였다. 기재방법은 산패취의 정도를 전혀 나지 않는다(none), 약간 난다(slight), 심하다(moderate), 아주 심하다(strong)의 4가지로 구분하여 심하다와 아주 심하다라고 판정한 사람의 수로써 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 갈변반응

여러가지 저장조건에 따른 저장중의 갈변도를 측정 한 결과는 Table 1과 Fig. 1~4에서와 같고 그것을 O차 반응으로 해석했을 때의 반응속도 상수를 Table 2에 나타내었다. 35°C에 저장했을 경우 저장 3일 까지는 거의 변화가 없다가 그 후 증가하는 추세를 보이며 수분활성이 같은 조건에서는 저장온도가 높아짐에 따라 갈변반응의 속도도 증가하였다. 35°C에 있어서 갈변반응이 저장초기에 유도기를 보여주는 것은 최종 반응생성물인 갈변색소의 생성에는 다소 시간이 요하기 때문 (Lea and Hannan, 1949; Wambier, 1976)인 것으로 추측된다. Table 6에서 나타낸 바와 같이 갈변반응 속도는 수분활성이 높아짐에 따라 증가하다가 a_w 0.65에서 가장 빠르며 오히려 a_w 0.75에서는 다소 늦어지는 현상을 보인다. 이것은 수분활성이 높은 영역에서는 반응물의 희석으로 인한 반응의 저하 현상으로 간주되어진다. 또한 갈변반응의 Q_{10} 치는 1.06~1.25였고 이것은 Labuza와 Saltmarch(1981)가 whey powder에서 얻은 결과인 4.90~6.52와 비교하여 아주 낮았고

Table 1. Development of browning (O.D./g solid) in foamed and dried fish-starch paste under different storage conditions

Storage time (day)	Water activity (a_w)							
	0.44		0.52		0.65		0.75	
	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C
0	0.0621	0.0701	0.0892	0.0982	0.0745	0.0983	0.0942	0.0993
3	0.0610	0.0745	0.0901	0.0984	0.0852	0.1061	0.0983	0.1021
9	0.0645	0.0923	0.0942	0.1023	0.1023	0.1072	0.0949	0.1159
16	0.0798	0.1038	0.1067	0.1098	0.1125	0.1126	0.1077	0.1294
23	0.0854	0.1102	0.1116	0.1257	0.1177	0.1236	0.1115	0.1371
30	0.0996	0.1176	0.1219	0.1313	0.1233	0.1342	0.1187	0.1428
37	0.1063	0.1246	0.1225	0.1365	0.1241	0.1632	0.1321	0.1532
44	0.1177	0.1295	0.1284	0.1408	0.1468	0.1947	0.1401	0.1759

Table 2. Browning reaction rate constant (O.D./g solid days $\times 10^3$)

Storage a_w	35°C	45°C	55°C	Activation energy (Kcal/mole)	Q_{10a}
0.44	0.9226	1.3378	1.3541	3.88	1.21
0.52	0.9625	0.9775	1.0786	1.13	1.06
0.65	1.2860	1.3802	1.9454	4.12	1.23
0.75	1.0233	1.0422	1.6044	4.47	1.25
0.65 ^b	1.4885	1.7426	1.9591	2.76	1.15

a : Calculated for T=40°C.

b : A sample added with barley flour instead of potato starch.

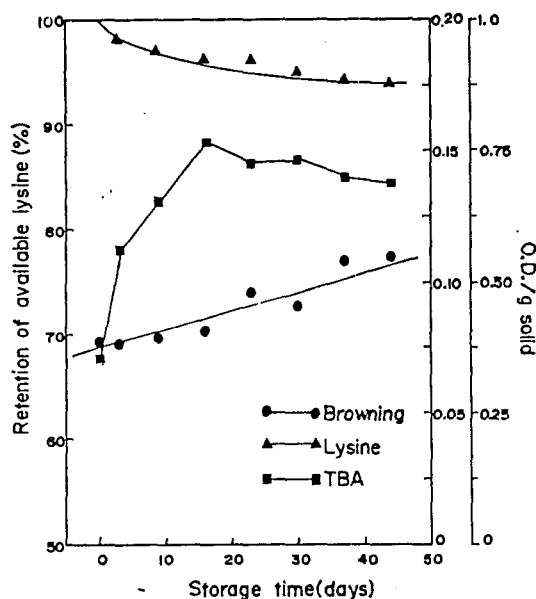


Fig. 1. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fish-starch paste during the storage at 35°C, a_w 0.44.

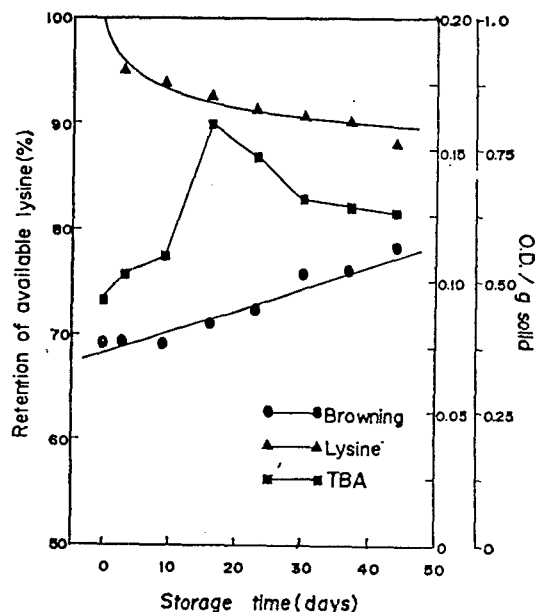


Fig. 2. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fish-starch paste during the storage at 35°C, a_w 0.52

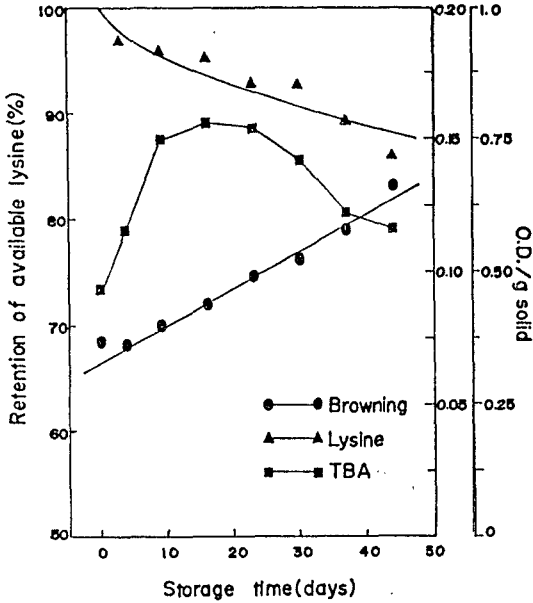


Fig. 3. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fish-starch paste during the storage at 35°C, a_w 0.65

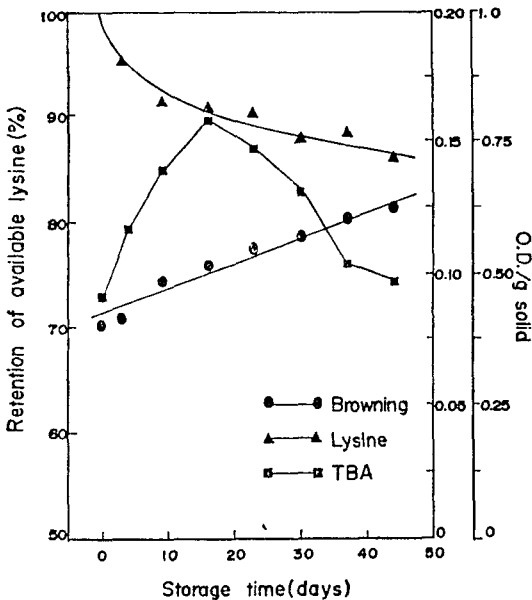


Fig. 4. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fish-starch paste during the storage at 35°C, a_w 0.75

Lec 등(1982b)과 Chun 등(1982)의 말리치에서의 1.9~2.3에 비하여 다소 낮은 값을 나타냈다.

2. 유효 lysine의 변화

저장기간 중의 유효 lysine 변화물 Fig.1~4와 Table 3에 나타내었다. 이들 결과를 종합하면 a_w 0.44, 35°C에 저장했을 때 저장 44일 후의 유효 lysine의 잔존율은 93% 였으나 a_w 0.65, 55°C에서는 70.8%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 유효 lysine 손실을 1차 반응으로 해석했을 때의 반응속도 상수를 Table 4에 나타내었는데 반응속도상수는 수분활성이 증가함에 따라 증가하다가 a_w 0.65에서 가장 높았으며 a_w 0.75에서는 다소 감소됨을 알 수 있다. 이것은 잘변반응에서 얻은 결과와 비슷하다. 유효 lysine 손실에 대한 활성화에너지는 5.73~7.85 kcal/mole로써 말리치의 저장중 유효라이신 감소 (Lee et al., 1982b)때의 4.32~6.88 kcal/mole과 비슷하였으나 감자전분대신 보릿가루를 첨가한 시제품에 있어서는 13.06 kcal/mole 을 나타내어 같은 수분활성에 있는 다른 시제품에 비하여 높게 나타났다.

3. 지방산화

Fig.1~4와 Table 5는 저장 기간에 따른 지방산화 정도를 알기 위해 TBA치의 변화를 나타낸 것이다. 저장 35°C 일 때는 수분활성에 관계없이 저장기간 16일 만에 최대치를 나타내었으며 a_w 0.65, 55°C 일 때는 저장 3일만에 최대치를 나타내었다가 그 후 급격히 감소하여 저장온도가 높아짐에 따라 유효기가 급속히 짧아지는 경향을 나타내었다. Table 6은 시제품을 55°C에 저장했을 때 저장기간에 따른 산패취의 관능검사를 나타낸 것이다. a_w 0.44, 0.52 및 0.65에서는 저장 30일 후에, a_w 0.75의 경우 저장 28일경에 산패취가 좀 심하다고 느낀 사람이 50%에 달했으며 어취를 제거하기 위하여 생강즙을 첨가한 시제품에서는 저장 44일 이후까지 산패취가 심하게 난다고 한 사람이 50% 이상이 되지 않은 것으로 보아 생강즙이 어취뿐만 아니라 항산화 효과가 있음을 알 수 있다. 또한 35, 45°C에 저장한 시료의 산패취 관능검사 자료를 O차 반응식으로 분석하여 구한 Q_{10} 치는 수분활성에 따라 1.59~1.60으로 큰 변화가 없었다.

4. 시제품의 저장기간

시제품의 저장온도와 수분활성에 따라 Table 2와 4에서 구한 반응속도 상수로 부터 계산한 저장기간을

魚肉(정어리) 發泡乾燥製品加工에 關한 研究

Table 7에 나타내었다. 갈변으로 부터 산출한 시제품의 shelf-life는 갈변도 0.17 O.D./g에 달할 때까지 걸리는 시간으로 정의하였으며 유효 lysin은 그것의 반감기으로써 계산했으며 산패취에 의한 것은 산패취가 심하게 날 때 까지의 걸리는 시간으로 shelf-life로 간주했다.

갈변에 의한 shelf-life는 35°C a_w 0.44 일 때 106일 55°C, a_w 0.65 일 때 41일이었으며 유효 lysine 반감기는 35°C a_w 0.44 일 때 529일, 55°C a_w 0.65 일 때 100일로 나타났다. 또한 산패취에 의한 저장 기간은

35°C, a_w 0.44 일 때 80일 a_w 0.75, 55°C 일 때 28일이었다.

Table 8은 Table 8의 자료로 부터 상온(25°C)에서 저장할 때의 저장기간을 예측한 값이다. 갈변으로 부터의 저장기간은 a_w 0.44 일 때 130일 a_w 0.65에서는 112일이었으며 유효 lysine의 반감기로는 a_w 0.44 일 때 712일 a_w 0.65에서는 344일이었고 산패취에 의한 저장기간은 a_w 0.44에서 128일 a_w 0.75에서는 113일이었다.

Table 3. Loss of available lysine during the storage of foamed and dried fish-starch paste

Storage time (days)	Water activity (a_w)							
	0.44		0.52		0.65		0.75	
	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C
0	100	100	100	100	100	100	100	100
3	97.4	93.8	96.0	91.8	90.6	82.4	95.1	89.6
9	97.4	92.5	95.6	89.9	90.1	80.6	95.2	85.9
16	95.9	90.8	94.0	85.3	89.4	80.0	91.2	85.7
23	95.2	91.2	92.1	84.7	86.6	73.6	90.1	85.7
30	94.6	89.3	91.1	81.8	83.6	72.0	90.1	82.5
37	88.0	88.1	88.6	81.0	80.1	71.0	88.7	77.8
44	87.4	84.7	84.4	80.8	74.7	70.8	82.1	76.0

Table 4. Rate constant for available lysine loss (DNP-method, K_L/day^{-1})

Storage a_w	35°C	45°C	55°C	Activation energy (Kcal/mole)	$Q_{10}(T=40°C)$
0.44	1.2056	2.7634	2.8347	7.85	1.48
0.52	2.1243	3.1716	4.2543	6.98	1.42
0.65	2.9270	5.2615	6.2331	7.62	1.46
0.75	2.7808	3.4327	4.9305	5.73	1.33
0.65	2.5345	3.7735	9.3700	12.06	1.92

Table 5. Changes of TBA value (O.D./g solid) in foamed and dried fish-starch paste during storage

Storage time (day)	Water activity (a_w)							
	0.44		0.52		0.65		0.75	
	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C
0	0.426	0.426	0.456	0.456	0.470	0.470	0.451	0.451
3	0.542	0.601	0.643	0.648	0.625	0.899	0.635	0.702
9	0.786	0.821	0.801	0.838	0.893	0.708	0.887	0.901
16	0.801	0.789	0.821	0.708	0.802	0.386	0.882	0.832
23	0.789	0.389	0.708	0.224	0.708	0.240	0.685	0.650
30	0.681	0.242	0.669	0.230	0.612	0.213	0.563	0.268
37	0.616	0.240	0.617	0.192	0.517	0.184	0.481	0.180
44	0.587	0.199	0.560	0.141	0.491	0.152	0.469	0.157

Table 6. Sensory evaluation* score of rancidity in foamed and dried fish-starch paste during storage at 55°C

Storage time (days)	Water activity				Sample added with 0.05% ginger juice	Sample added with 0.003% BHT
	0.44	0.52	0.65	0.75		
0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0
16	1	1	1	3	0	0
23	3	5	4	8	0	0
30	8	8	11	14	2	0
37	14	16	14	17	5	1
44	18	17	19	20	7	8
Q ₁₀	1.60	1.59	1.59	1.60	—	—

* The score indicates numbers of panel person who evaluated the odour of rancidity, as "moderate" or "strong".

Table 7. Shelf-life, the time to reach the quality limit of foamed and dried fish-starch paste

Water activity	Storage temp. (°C)	θ_s (days) ^a	θ_s (days) ^b	θ_s (days) ^c
			35	106
0.44	45	84	250	50
	55	70	233	
0.52	35	192	314	78
	45	83	215	52
	55	69	150	31
0.65	35	78	237	76
	45	63	133	48
0.75	55	41	100	30
	35	85	237	71
	45	76	184	45
0.65	55	44	120	28
	35	45	264	134
	45	31	193	84
	55	26	66	52

a : Time to gain brown color density of O.D. 0.17/g solid.
 b : Half-life of available lysine loss.
 c : Storage time when the panel score indicate "rancid odour".

Table 8. Prediction of shelf-lives for room temperature storage at 25°C

Water activity	θ_s (days) for browning	θ_s (days) for lysine loss	θ_s (days) for rancidity
0.44	130	712	128
0.52	124	453	127
0.65	112	344	121
0.75	126	347	113

결론 및 요약

정어리육 발포 건조 제품의 저장성 및 품질의 안정성을 알기 위하여 저장온도 35, 45 및 55°C와 수분활성 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75의 조건하에 저장 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 갈변반응으로 계산한 시제품의 저장 기간은 35°C, a_w 0.44 일 때는 106일, 55°C a_w 0.65 일 때 41일이었으며 유효 lysine의 반감기는 동일 조건에서 각각 529일, 100일이며 산패취에 의한 저장기간은 80일과 28일 이었다.

2. 위의 저장기간을 25°C에 저장한 때로 예측한 값은 a_w 0.44와 a_w 0.65 일 때 갈변으로 예측한 값은 각각 130일 112일 이었으며 산패취로서 예측한 저장기간은 a_w 0.44 일 때 128일 a_w 0.75 일 에 113 일 이었다.

References

Booth, V.H. 1971. Problems in the determination of FDNB available lysine. J. Sci. Food Agr. 22(12): 658.
 Choi, R.P., A.F. Koncus, C.M. O'Malley and B.W. Fairbanks. 1949. A proposed method for the determination of color of dry products of milk. J. Dairy Sci. 32 : 580.
 Chun, S.S., M.N. Kim and K.H. Lee. 1982. Nonenzymatic browning reaction of the dried filefish. Korean J. Nutr. and Food. 11 (3), 21-27.
 Kim, M.N., M. Saltmarch and T.P. Labuza. 1981. Nonenzymatic browning of hygroscopic whey powders in open versus sealed pouches. J. Food Proc. and Preserv. 5 : 49.
 Labuza, T.P. and M. Saltmarch. 1981. Kinetics of browning and protein quality loss in whey powders during steady state and nonsteady state storage conditions. J. Food Sci. 47 : 92-96.
 Lea, C.H. and R.S. Hannan. 1949. Studies on the reaction between proteins and reducing sugars in the "day" state. 1. The effect

- of activity of water, of pH and of temperature on the primary reaction between casein and glucose. *Biochem. et Biophys. Acta.* 3: 313.
- Lee, K.H., B.H. Lee, B.J. You, D.S. Song, J.S. Suh, Y.G. Jea and H.S. Ryu. 1982 a. Dehydration of foamed fish (sardine) starch paste by microwave heating. 1. Formulation and processing conditons. *Bull. Korean Fish. Soc.* 15(4), 283-290
- Lee, K.H., D.S. Song and M.N. 1982b. Changes in available lysine and extractable nitrogen and extent of browning during the storage of dried fish meat. *Bull. Korean Fish. Soc.* 15(4), 271-282
- Mizrahi. S., T.P. Labuza and M.Karel. 1970. Feasibility of accelerated tests of browning in dehydrated cabbage. *J. Food Sci.* 35: 804.
- Saltmarch, M. 1979. The influences of temperature, water activity and physicochemical 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.
- Waletzko, P. and T.P. Labuza. 1976. Accelerated shelf-life testing of an intermediate moisture food in air and in anoxxygen-free atmosphere. *J. Food. Sci.* 41:1338-1344.
- Warmbier, H.C., R.A. Schnickels and T.P. Labuza. 1976. Nonenzymatic browning kinetics in an intermediate moisture model system: effect of glucos to lysine ratio. *J. Food Sci.* 41:981-983.
- You, B.J. and K.H. Lee. 1982. Kinetics of lipid oxidation in dried fish meat stored under different conditions of water activity and temperature. *Bull. Korean Fish. Soc.* 15(1), 83-93.