

乾魚肉 貯藏中の 溫度와 水分活性에 따른 脂肪의 酸化速度

俞 炳 眞 · 李 康 鎬

釜山水産大學 食品工學科

Kinetics of Lipid Oxidation in Dried Fish Meat Stored under Different Conditions of Water Activity and Temperature

Beoyng-Jin YOU and Kang-HO LEE

Department of Food Technology, National Fisheries University of Busan,
Namgu, Busan, 608 Korea

In this work, lipid oxidation and the kinetics of the oxidation reaction in dried file-fish meat were investigated when sun-dried file-fish was stored under the conditions of various water activities and temperature, 35, 45, 55 and 35/55 °C. The storage stability and the development of browning by oxidative rancidity were also discussed.

Monolayer coverage value of water content in dried file-fish was 8.03 % at 0.21 a_w .

Lipid oxidation at 35 °C was developed with increasing water activity but at 45 °C and 55 °C it was rapidly progressed without clear differences between water activities except 0.44 a_w . The rate of reaction was more sensitive to storage temperature than to water activity.

Browning in methanol-chloroform fraction was developed linearly by the progress of lipid oxidation which suggested that lipid oxidation was greatly influential to the development of browning in dried fish meat.

In kinetical analysis the oxidation followed a zero order reaction mechanism as a function of carbonyl value.

The activation energies obtained from the Arrhenius plot ranged 9.0 to 10.8 Kcal/mol and Q_{10} values, 1.6-1.7.

Shelf-lives at the storage of 35, 45 and 55 °C ranged 58 days to 8 days. And in the fluctuating temperature storage at 35/55 °C, shelf-lives were 17, 16, 15 and 13 days at 0.44, 0.52, 0.65 and 0.75 a_w , respectively.

The shelf-lives for assessed from the accelerated shelf-life test were 125, 123, 120 and 106 days at 0.44, 0.52, 0.65 and 0.75 a_w , respectively, in the case of storage at 25 °C.

서 론

식품의 가공, 저장시에 일어나는 지방의 산화와 이로 인한 변색은 외관의 손상, 향미의 저하, 영양가

의 손실 등 제품의 가치를 떨어뜨린다. 이러한 산화와 변색에 영향을 미치는 인자로서는 온도, pH, 수분 등을 들 수 있는데 이 중 수분은 직접·간접으로 크게 영향을 미치는 인자이다.

지방산화는 단분자층 수분함량에서 최대로 억제된다(Salwin, 1959; Halton and Fisher, 1937)고 알려져 왔으나 Labuza 등 (1969), Heidelbaugh and Karel (1970) 및 Chou 등 (1973)에 의하면 모든 식품에 일률적으로 적용될 수 없다고 하였다.

지방산화와 갈변에 관한 보고는 많으나 이들의 대부분은 지방함량이 많은 축육이나 어류의 생육에 관한 것이고 지방함량이 낮은 건어육의 지방산화에 대한것은 Labuza 등 (1969)과 Kim 등 (1973)의 보고에 불과하다. 식품의 저장·유통시에 일어나는 온도의 변화와 품질의 열화(劣化)와의 관계에서 제품의 보존기간을 측정하려는 시도가 Hicks(1944), Schwimmer 등 (1955), Wu 등 (1974, 1975a, 1975 b)에 의하여 이루어졌고 저장기간을 예측하기 위한 가온(加溫) 저장하의 변패반응 가속화 실험결과가 Pohle 등 (1962, 1963), Labuza 등 (1976) 및 Mizrahi 등 (1970)에 의하여 보고되었다.

근년에 소비가 늘어난 말쥐치의 건제품은 저장·유통중에 지방의 산패로 인한 갈변으로 인하여 품질이 매우 저하된 상태로 소비자에게 공급되고 이들에 대한 저장조건이나 포장등에 관한 검토가 아직 없다.

본 실험에서는 저지방건어육의 저장조건에 따른 지방산화반응과 저장기간 및 품질안정화를 위한 저장조건을 검토하고자 건조말쥐치를 온도와 수분활성을 달리한 여러가지 조건하에 저장할 때 일어나는 지방산화를 반응속도론적으로 해석하고 가온저장하의 반응가속화 실험결과로부터 상온저장시의 저장기간을 예측하였다.

재료 및 방법

1. 재료

(1) 시료의 조제

1981년 6월 28일 부산공동어시장에서 구입한 말쥐치 (*Navodon modestus*, 체장 23~25 cm, 체중 210~230 g)를 시료로하여 육질부를 fillet 절취하여 2회 수세하고 밭에 띄서 48시간 천일건조시켰다. 건조된 어육은 roll 분쇄기로서 30 mesh 가 되도록 분쇄하여 저장시료로 하였다.

(2) 시료의 저장

시료는 Table 1에 나타낸 6단계의 다른 수분활성과 35, 45 및 55°C의 온도조건하에 저장하였다.

저장시료의 수분활성은 포화염류용액 용기 속에서 조절하였고 주어진 수분활성에 도달한 시료는 15 g

씩 polyethylene 피막을 입힌 알루미늄 주머니에 넣어 밀봉한 다음 35, 45, 55°C에 저장하여 정온저장 실험용으로 사용하였고 변온저장실험을 위하여는 시료를 35°C와 55°C에 각각 1주간씩 주기적으로 옮겨서 저장한 것을 분석용 시료로 하였다.

Table 1. Isotherm salt solutions

a_w	Salt solution
0.11	LiCl
0.33	MgCl ₂
0.44	K ₂ CO ₃
0.52	Mg(NO ₃) ₂
0.65	NaNO ₃
0.75	NaCl

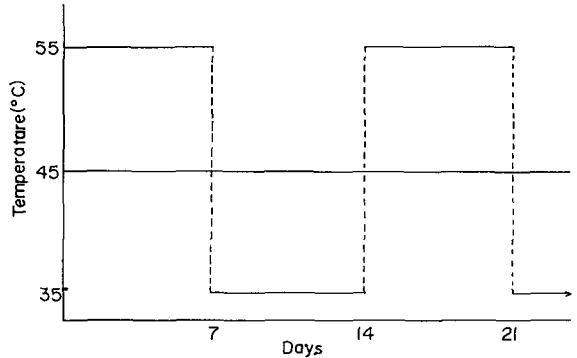


Fig. 1. Profile for square wave temperature fluctuations storage.

2. 실험방법

(1) 수분 수분함량은 상압가열건조법으로 측정하였다.

(2) 수분활성의 측정 저장중 시료의 수분활성은 Humidity & Temperature Meter (美 Honeywell Inc.)로서 측정하였다.

(3) 카보닐가 측정 카보닐가는 Henick (1954)의 방법에 따라 시료 5g에 벤젠 10 ml를 가하여 지방을 추출한 뒤 원심분리 (3600 rpm 15분간) 한 상정액 5 ml를 취하였다. 여기에 0.05% 2,4-dinitrophenyl hydrazine 벤젠용액 5 ml와 4.3% trichloroacetic acid 벤젠용액 3 ml씩을 정확히 가한 후 60°C 수조에서 30분간 가온한 다음 실온에서 방냉시켰다. 이 용액에 4% KOH ethanol 용액 10 ml를 가하여 발색시킨 다음 460 nm와 430 nm에서 각

흡광도 (Varian UV-VIS Double Beam Spectrophotometer)를 측정하여 카보닐가를 계산하였다.

(4) TBA 가의 측정 Tarladgis (1940)의 수증기 증류법에 따라 측정하였다. 시료 1g에 증류수 97.5 ml를 가하고 염산용액 (HCl:H₂O=2:1 V/V) 2.5 ml를 넣어 pH 1.5로 조절하였다. 여기에 비등석을 넣어 10분간 끓여서 유출액 50 ml를 포집하여 여과한 다음 여액 5 ml를 공전시험관에 취하여 0.02 M TBA 90% 초산용액 5 ml를 가하고 혼합한 후 100°C 수조에서 35분간 발색시켰다. 발색된 용액은 535 nm에서 흡광도를 측정하여 전시료 g 당의 흡광도로 계산 표시하였다.

(5) 갈변도의 측정 지방의 산화에 의하여 일어나는 갈변은 Kim 등 (1973)이 행한 방법으로 시료를 n-hexane으로 지방을 추출제거한 다음 Chloroform-methanol (2:1 V/V) 혼합용액으로 색소를 추출하여 420 nm에서 흡광도를 측정하고 건물 g당 흡광도로 표시하였다.

결과 및 고찰

1. 등온흡착곡선

말쥐치육의 흡습특성을 알아보기 위하여 구한 등온흡착곡선을 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수분활성의 증가에 따른 평형수분의 증가는 비교적 완만하였다. 또 이 등온흡착곡선으로부터 구한 BET 단분자층 (Brunauer 등

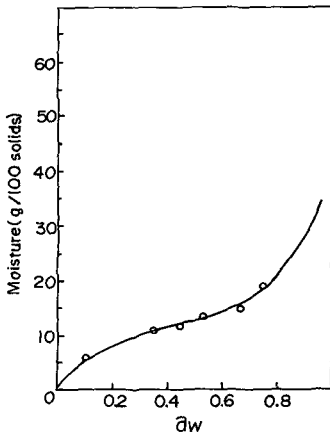


Fig. 2. Adsorption isotherm of the dried file-fish at 25 °C.

1938) 수분은 a_w 0.21 일 때 수분함량 8.03% 였으며 이 결과는 Han 등 (1973)의 멸치의 단분자층 값 보다는 높으나 Choi 등 (1973)에 의한 오징어의 a_w 0.14, 12.02% 및 Kim 등 (1973)에 의한 명태의 a_w 0.12 일 때 수분함량 8.21% 보다는 월등히 낮은 값을 보였다. 이는 Choi 등 (1973) 및 Kim 등 (1973) 이 지적한 바와 같이 육조직의 차이에 기인하는 것이라 보여진다.

2. 저장중의 지방산화

말쥐치육의 저장조건에 따른 카보닐가의 변화를 측정된 결과는 Fig. 3~5와 같다. 35°C 저장의 경우 저장 14일 이후부터 수분활성에 따라 뚜렷한 차이를 보였으며 수분활성이 높을수록 산화가 촉진되는 경향이었는데 a_w 0.75의 경우는 a_w 0.44 때보다 약 2배에 달하였다.

한편, 45°C 저장시는 (Fig. 4) 전체적으로 35°C 보다 훨씬 높은 값을 나타내었고 특히 a_w 0.75에서는 그 증가가 다른 a_w 에 비하여 두드러지게 나타났다. 55°C에 저장했을 때에는 수분활성에 따른 차이가 크게 없이 전체적으로 크게 증가하였으나 a_w 0.44에서는 그 증가가 다소 완만하였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 지방의 산화는 온도 및 수분활성이 증가함에 따라 현저하게 증가함을 알 수 있다. 이와같은 결과는 Kim 등 (1973)의 명태의 건포를 시료로하여 실험한 결과와 Martinez와 Labuza (19

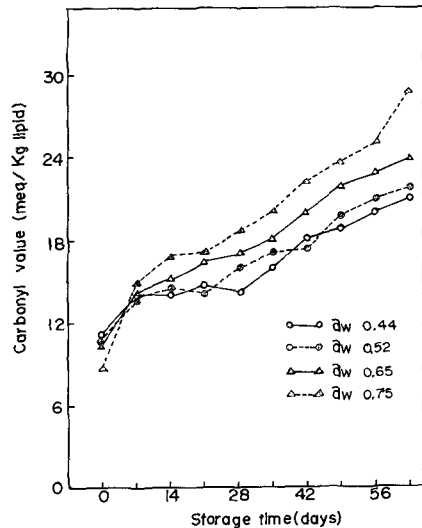


Fig. 3. Changes of carbonyl value in dried file-fish stored at 35 °C.

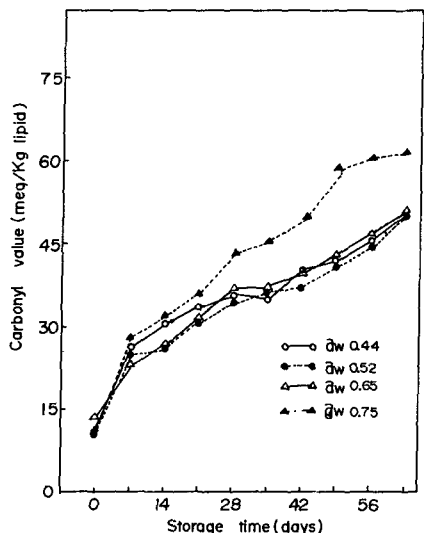


Fig. 4. Changes of carbonyl value in dried file-fish stored at 45 °C.

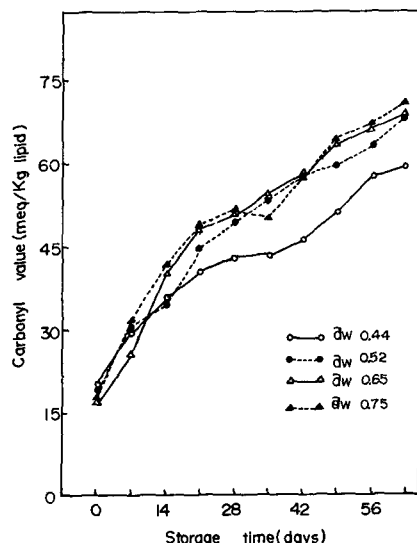


Fig. 5. Changes of carbonyl value in dried file-fish stored at 55 °C.

68)의 연어 건포로서 실험한 결과 및 Karel 등 (1968), Labuza 등 (1972)의 결과와 일치한다. 이로 보아 지방산화에 영향을 미치는 수분의 한계는 lipid interface가 수분으로 포화될 때까지이며 이 이상에서는 다시 산화가 증가하는데 그 이유로는 수분의 양이 증가함에 따라 그 용매의 효과가 상승하며 조직공간에 수분이 침투하여 팽윤하면서 금속의 이동 또는 산화촉진제인 효소의 침입을 받을 기회가 많아

지며 (Heidelbaugh 등, 1971; Maloney 등, 1966) 이와 같은 수분의 작용이 수분의 항산화성보다 크기 때문이라 (Labuza, 1971; Maloney 등, 1966)고 생각된다.

Fig. 6~8은 말취치육의 저장조건에 따른 TBA가의 변화를 나타낸 것이다. 35 °C의 경우 aw 0.52를 제외하고 수분활성에 관계없이 저장 28일만에 최대치에 달하며 수분활성에 따른 차이가 비교적 뚜렷하

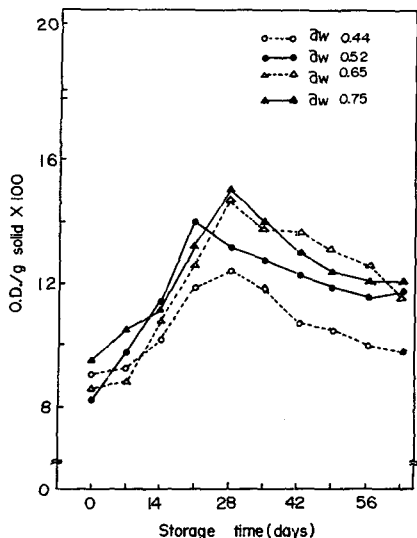


Fig. 6. Changes of TBA value in dried file-fish stored at 35 °C.

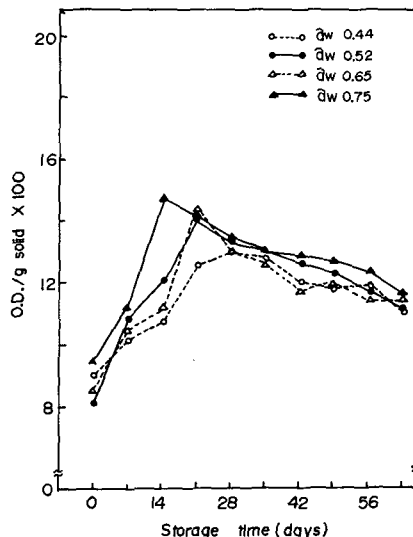


Fig. 7. Changes of TBA value in dried file-fish stored at 45 °C.

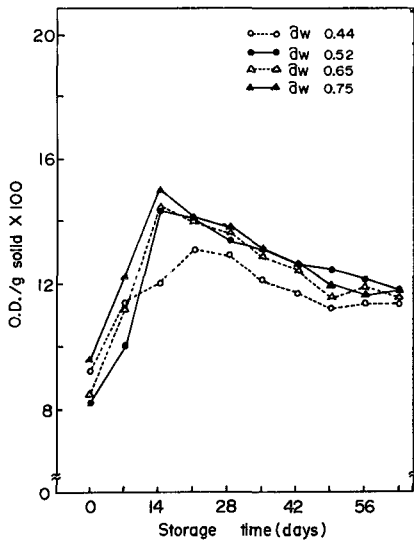


Fig. 8. Changes of TBA value in dried file-fish stored at 55 °C.

게 나타났다. 또한 55 °C에 저장했을 때는 차이가 크게없이 전체적으로 높은 값을 나타내고 저장 14일 만에 최대치에 달했다. 그러나 a_w 0.44는 높은 저장 온도하에서도 다소 억제되는 결과를 보였으며 그 최대치에 도달하는 시간도 28일 정도로 다른 경우에 비하여 긴 편이었다.

Kim 등 (1973)은 마른 명태를 여러가지 상대습도를 조절하여 저장 실험한 결과 습도차에도 불구하고 대체로 30일까지는 증가하다가 그 이후는 서서히 감소한다고 하였으며 Han 등 (1973)과 Choi 등 (1973)도 각각 마른 멸치와 마른 오징어를 시료로 실험하여 비슷한 결과를 얻었다고 보고 하였다.

3. 갈변반응과 지방산화

지방산화가 말리치 저장중의 갈변에 미치는 영향을 알아보기 위하여 조건을 달리하여 저장하였을 때 갈변의 변화를 Fig. 9~11에 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 수분활성이 증가함에 따라 카보닐가와 마찬가지로 갈변정도도 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 마른 명태 (Kim 등, 1973), 마른 멸치 (Han 등, 1973) 및 마른 오징어 (Choi 등, 1973)에서도 비슷하게 나타났다. 또한 저장온도가 높아짐에 따라 갈변도 심하게 나타났다. 30 °C에서 저장한 경우 a_w 0.75에서 저장 28일경 이후부터 비교적 급한 상승을 보인 것은 유도기를 거쳐 지방산화가 다소 왕성하게 일어나 카보닐화합물이 증가함에 따라 갈변반응이 활발히 일어난 결과로 간주되며 55 °C

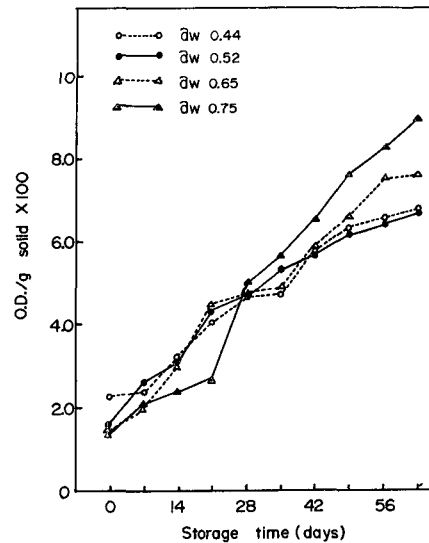


Fig. 9. Development of lipid oxidative browning in dried file-fish stored at 35 °C.

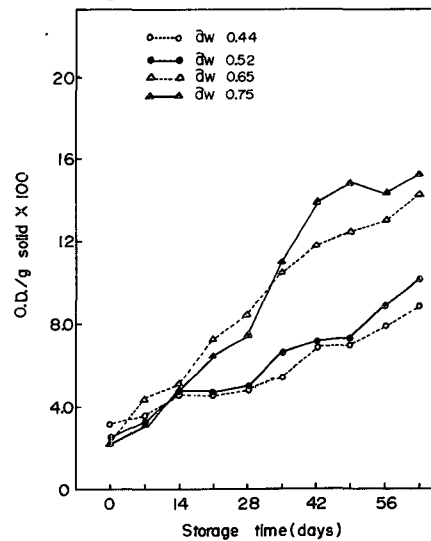


Fig. 10. Development of lipid oxidative browning in dried file-fish stored at 45 °C.

의 경우 저장 35일이 경과한 이후 비교적 완만한 상승을 보인것은 지방함량이 극히 낮은 말리치육에 있어서 산화반응이 거의 한계에 이르고 있기 때문인 것으로 추측된다. 전항의 지방산화와 갈변과를 비교하여 볼 때 지방산화가 왕성하게 일어나면 그에 따라 갈변도 증가함을 보이고 있다.

4. 지방산화의 반응속도론적 고찰

- (1) 정온저장
- ① 속도상수

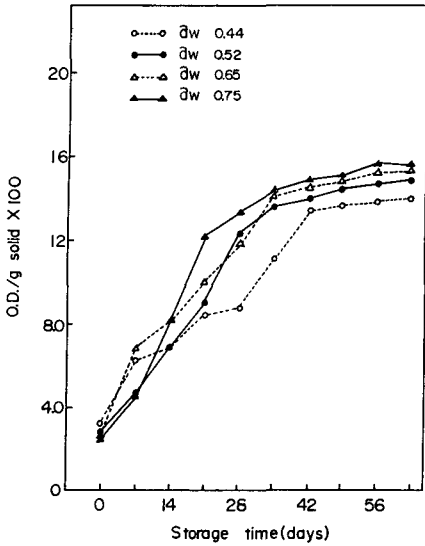


Fig. 11. Development of lipid oxidative browning in dried file-fish stored at 55 °C.

건조식품 저장중의 지방산화는 갈변반응을 촉진시킬 뿐만 아니라 산패로 인하여 품질저하의 커다란 요인으로 지적되고 있다. 따라서 생산자나 소비자의 입장에서 이러한 상품의 보존기간 (shelf-life)을 예측할 필요가 있다고 생각된다. 본 실험에서는 이러한 목적으로 건조말뚝치의 shelf-life를 측정하기 위하여 온도조건을 달리하여 Accelerated Shelf Life를 조사 하였다.

일반적으로 순수한 지방의 산화는 일차반응으로 나타나나 식품과 같이 복합적인 성분이 함유된 system에서는 여러가지 저해요인에 의해 0차반응으로 나타난다(Labuza, 1971, 1979)고 알려져 있다. 또한 갈변의 중간 생성물은 지방의 산화를 억제하는 효과가 있으므로 (Griffith와 Johnson, 1957; Kirigaya 등 1968; Yamaguchi, 1970) 식품중의 지방산화도 0차반응을 따른다는 사실을 추정할 수 있다. 본 실험에서 얻어진 자료를 통계처리하여 상관계수를 계산하면 Table 2에 보는 바와 같이 말뚝치 저장중의 지방산화반응은 0차반응에 가까움을 알 수 있다. 이와 비슷한 결과는 Davidovich (1980)의 어분의 지방산화에 대한 보고에서 나타나 있다.

일반적으로 화학반응 속도식에서 0차반응은 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{dc}{d\theta} = K_c = \text{rate of lipid oxidation} \dots \dots (1)$$

여기서

C는 카보닐가

θ 는 시간 이다.

(1)식을 적분하면

$$\int_{C_0}^C dc = \int_0^\theta K_c d\theta$$

$$C - C_0 = K_c \cdot \theta$$

$$C = C_0 + K_c \cdot \theta \dots \dots \dots (2)$$

여기서

C는 θ 시간후의 카보닐가 (meq/Kg lipid)이고

C_0 는 최초의 카보닐가 (meq/Kg lipid)이다.

이 식으로 일정시간 후의 지방의 산화정도를 알 수 있게 된다. 역으로 일정시간 후의 산화정도를 측정함으로써 속도상수 K를 알 수 있으며 이로부터 shelf-life를 예측할 수 있게 된다.

한편 이 속도상수는 온도와 수분량에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Mizrahi 등 1970).

Table 2. Linear regression analysis for carbonyl value

a_w	Temp. (°C)	K (meq/Kg lipid)	r^2
0.44	35	0.2109	0.8410
	45	0.5090	0.8438
	55	0.6007	0.9020
	fluc. temp.*	0.5465	0.8549
0.52	35	0.3008	0.8833
	45	0.5076	0.9161
	55	0.7538	0.8815
	fluc. temp.*	0.5570	0.8669
0.65	35	0.2719	0.8787
	45	0.5158	0.9671
	55	0.7827	0.8912
	fluc. temp.*	0.6557	0.9101
0.75	35	0.2767	0.7331
	45	0.7536	0.9560
	55	0.8053	0.9025
	fluc. temp.*	0.7587	0.9409

* : 35-55 °C, 7 days altering periods

식(2)에 의하여 구한 속도상수를 각각의 저장온도 조건에 따라 Table 2에 나타 내었다.

② 활성화에너지

화학반응의 온도의존성은 Arrhenius 식으로 표시 된다.

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \dots \dots \dots (3)$$

여기서

K : rate constant

K_0 : the absolute rate constant

E_a : activation energy

R : gas constant (1.986 cal/mole °K)

T : absolute temperature (°K)

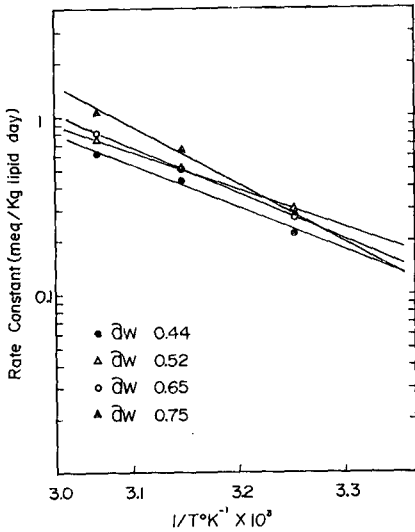


Fig. 12. Arrhenius plot of rate constants for change of carbonyl value in dried file-fish vs. reciprocal absolute temperature.

Table 3. Activation energies for lipid oxidation in dried file-fish

a_w	E_a (Kcal/mole)	Q_{10}^*	r^2
0.44	9.0	1.6	0.9928
0.52	9.2	1.6	0.9933
0.65	10.6	1.7	0.9926
0.75	10.8	1.7	0.8063

Q_{10}^* : Calculated for $T=50^\circ\text{C}$

(3) 식을변형하면

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln K_0 \dots \dots \dots (4)$$

식(4)에서 $\ln K$ 를 y 축으로 하고 $1/T$ 를 x 축으로 하여 도시하였을 때 얻어지는 직선의 기울기로 부터 활성화에너지를 구한다(Fig. 12).

본 실험의 경우 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 활성화에너지는 9.0~10.8 Kcal/mol의 범위에 있으며 수분활성이 증가함에 따라 활성화에너지는 큰 차이가 없었으나 다소 증가하는 경향이있다.

③ Q_{10} 치와 shelf-life

지방산화의 Q_{10} 치와 활성화에너지 사이의 관계는

$$\log Q_{10} = \frac{2.189 E_a}{T(T+10)} \dots \dots \dots (5)$$

로 나타내어지고 또한 Q_{10} 치는 shelf-life에서도 구할 수 있다.

$$Q_{10} = \frac{\theta_s(T^\circ\text{C})}{\theta_s(T+10^\circ\text{C})} \dots \dots \dots (6)$$

$\theta_s(T^\circ\text{C})$; shelf-life at $T^\circ\text{K}$

$\theta_s(T+10^\circ\text{C})$; shelf-life at $T+10^\circ\text{K}$

그러나 Q_{10} 치는 shelf-life 로 부터 구하는 값보다 활성화에너지로 부터 구하는 것이 바람직하며 (Labuza, 1979) 식(5)에서 Q_{10} 치는 온도의 함수이므로 온도가 상승함에 따라 동일 반응제에서 Q_{10} 치가 감소함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에 있어서는 변온저장온도의 중간온도인 45°C 에서의 값으로 나타내었으며 Q_{10} 치는 1.6~1.7의 범위에 있었고 수분활성이 증가함에 따라 Q_{10} 치는 거의 변하지 않았다.

한편, shelf-life는 상품의 가치가 완전히 떨어질 때까지 걸리는 시간으로 정의할 수 있다. 본 실험에서는 건조 탈취치육 저장중에 산패취가 나타날 때의 카보닐가를 측정하고 이 값 (30 meq/Kg lipid)에 도달하는 시간을 shelf-life로 간주했다.

Table 4. Time to reach just limit carbonyl value in dried file-fish

a_w	Temp. ($^\circ\text{C}$)	θ_s^*
0.44	35	58
	45	21
	55	11
	fluc. temp.	17
0.52	35	50
	45	24
	55	9
	fluc. temp.	16
0.65	35	49
	45	23
	55	8
	fluc. temp.	15
0.75	35	47
	45	15
	55	8
	fluc. temp.	13

θ_s^* : time to reach carbonyl value 30 meq/Kg lipid in days.

Table 5. The shelf-lives at 25°C predicted from accelerated shelf-life test

a_w	θ_s (day)
0.44	125
0.52	123
0.65	120
0.75	106

Table 4에 의하면 a_w 0.75 온도 55°C 에 저장한 경우 8일에서 부터 a_w 0.44 온도 35°C 의 58일까지 shelf-life가 매우 짧은 편이었으며 수분활성 및 온

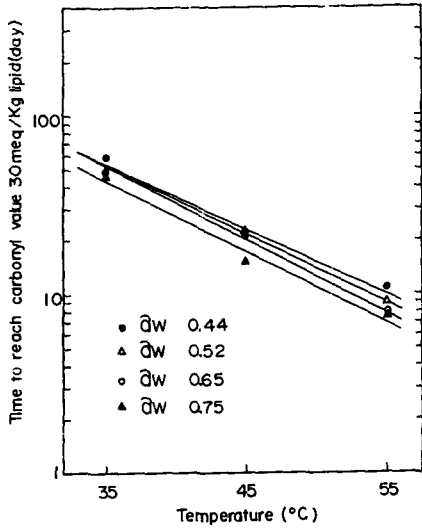


Fig. 13. Time to reach just carbonyl value 30 meq/Kg lipid in dried file-fish at various water activities.

도가 증가 할수록 현저하게 shelf-life 가 감소하는 경향이였다(Fig. 13).

Q_{10} 치와 Fig. 13 에서 구한 값에서 상온(25°C)에 저장했을 때의 shelf-life 를 예측하면 Table 5 와 같다. a_w 0.44, 0.52, 0.65 그리고 0.75 에서 각각의 shelf-life 는 125, 123, 120, 106 일이었다.

(2) 변온저장

① shelf-life 예측

앞의 연구는 반응온도가 일정하다는 가정하에서 고찰되었는데 대부분의 식품은 일정한 온도에서 가공·유통 및 저장되는 경우가 거의 없으며 현재 말쑤치 건어포의 유통과정에서도 온도는 항상 변한다고 생각된다.

식품의 영양손실에 있어서 주기적인 온도 변동의 효과는 Hicks (1944)에 의해 처음으로 연구되었다.

$$-\frac{dA}{dt} = -R_o \cdot e^{bT_m} \dots\dots\dots(7)$$

여기서

- $-\frac{dA}{dt}$: the rate of loss of quantity A
- R_o : the rate at mean temperature, T_m
- b : slope of shelf-life plot vs. temperature
- T_m : Temperature of the system.

$$\frac{\Delta A_{fluc.}}{\Delta A_{const.}} = \Gamma_{fluc.} = \frac{1}{2} (e^{b\delta a_0} + e^{-b\delta a_0}) \dots\dots(8)$$

여기서

- $\Delta A_{fluc.}$: 변온조건에서의 A 변화량
- $\Delta A_{const.}$: 정온조건에서의 A 변화량
- a_0 : 온도변화의 진폭

Hicks 에 의한 해는 다음 세가지 가정하에 성립한다.

① 반응온도 영역이 제한되어 있고 ② 일정한 온도에서 일정한 속도를 가지며 ③ 반응은 0차반응이다. Schwimmer 등 (1955)도 이와 유사한 식을 제안한 바 있는데 이들의 식은 어느 것이나 0차에 국한하여 적용된다는 한계성이 있다. 그러나 식품의 품질저하 반응은 반드시 0차반응일 수만 없으며 1차반응에 따르는 경우도 많다.

본 실험에서는 Fig. 2에서 보인 바와같이 square wave 형 변온저장을 하였으며 Labuza (1979)는 이런 경우 윗식 (7)(8)의 b 가 온도의 함수임을 감안하여 0차와 1차반응 모두 다 적용되는 다음 식을 제안하고 있다.

$$\frac{\Delta A_{square}}{\Delta A_{const.}} = \Gamma_{square} \dots\dots\dots(9)$$

$$= \frac{1}{2} \left[Q_{10} \frac{a_0}{10} \left(\frac{T_m + 10}{T_m + a_0} \right) + Q_{10} - \frac{a_0}{10} \left(\frac{T_m + 10}{T_m - a_0} \right) \right]$$

여기에서 일정시간 t_T 후의 카보닐화물의 량 C 는

$$C = C_o + k \cdot T_m \cdot t_T \cdot \Gamma_{square}$$

여기서

- C : t_T 후의 카보닐화물의 량
- C_o : 초기의 카보닐화물의 량
- $k \cdot T_m$: 중간온도 T_m 에서의 반응속도상수
- t_T : 시간

이 경우 변온저장 조건의 평균온도인 T_m 에서의 지방산화의 진행과 실제 변온조건에서 저장하였을 때의 유효온도차는 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\Delta T_{eff.} = \frac{1}{b} \ln \Gamma_{square} \dots\dots\dots(11)$$

여기서 $b = \frac{\ln Q_{10}}{10}$

$\Delta T_{eff.}$: effective increase in temperature above T_m

$$T_p = T_m + \Delta T_{eff.} \dots\dots\dots(12)$$

변온조건 T_m 에서의 유효온도상수는

$$k_{predicted} = k \cdot T_m \cdot \Gamma_{square} \dots\dots\dots(13)$$

② 실측치와의 비교

정온저장의 자료를 위의 수식들을 사용하여 예측치와 실측치를 비교하였다. Table 6은 변온조건에서 shelf-life와 속도상수를 비교한 것으로 예측치가 실측치보다 1~3일 정도 높았고 Table 7에서 예측된 유효온도 차는 0.8~1.3°C 범위 에 있었으며

Table 6. Comparison of effective temperature for lipid oxidation in dried filefish subjected to square wave temperature fluctuations

a_w	K predicted	K actual	Predicted θ_s	Actual θ_s
0.44	0.5245	0.5465	20	17
0.52	0.5253	0.5570	18	16
0.65	0.5503	0.6557	16	15
0.75	0.8131	0.7536	9	13

Table 7. Comparison of effective temperature for lipid oxidation in dried filefish subjected to square wave temperature fluctuations

a_w	Predicted $\Delta T_{eff.}$	Actual $\Delta T_{eff.}$	Predicted $T_{eff.}$	Actual $T_{eff.}$
0.44	0.7	2.0	45.7	47.0
0.52	0.8	1.6	45.8	46.0
0.65	1.2	4.5	46.2	49.5
0.75	1.3	1.2	46.3	46.2

실측치는 1.2~4.5°C의 범위였으며 이들 실측치와 예측치 사이에는 수분활성에 따라 0.1~3.3°C의 차이를 보였다. 그러므로 지방산화에 대한 정온저장조건으로부터 얻어진 자료로서 변온저장에서의 지방산화 정도를 산출해 낼 수 있는 식으로서 Labuza (1979) 가 제안한 식이 적용 가능함을 나타내 준다.

결론 및 요약

건조말취치육의 저장조건이 품질에 미치는 영향을 밝히기 위하여 온도와 수분활성 조건을 달리했을 때의 지방산화와 갈변이 어떻게 나타나는지를 비교 검토하였으며 특히 지방의 산화에 관하여는 반응속도론적인 해석도 병행하였다. 실험에서 얻은 결과는 다음과 같이 요약된다.

1. 건조말취치육의 단분자층수분량에 해당하는 수분함량은 a_w 0.21일때 8.03% 이었다.

2. 지방의 산화는 수분활성이 높을수록 촉진되었다. 수분활성에 따른 차이는 저장온도가 낮을때 뚜렷하였고 저장온도가 높을 때에는 적었으나 지방산화는 수분활성 보다는 저장 온도의 영향에 민감하였다.

3. 지방의 산화반응은 0차 반응으로 나타났으며 반응속도는 a_w 0.75에서 가장 높았고 Arrhenius 식에서 계산한 활성화에너지는 9.0~10.8 Kcal/mol,

Q_{10} 치는 1.6~1.7 이었다

4. 관능점사와 지방의 산패도를 근거로 하여 측정 한 shelf-life는 저장온도 55°C 수분활성 0.75일때는 8일, 저장온도 35°C 수분활성 0.44일때는 58일 이었다.

5. 변온조건에 저장하면서 측정한 결과와 이론적으로 구한 값사이에는 $\Delta T_{eff.}$ 가 0.7~1.3°C로서 이론적으로 구한 값이 실측치보다 다소 낮은 값을 보였고 이론적으로 구한 shelf-life는 실측치보다 1~3일 길었다.

6. 25°C에서 a_w 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75에 저장할 때의 이론적으로 구한 shelf-life는 125일, 123일, 120일 및 106일이었다.

문헌

- Brunauer, S. P., P. H. Emmet and E. Teller. 1938. Absorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309.
- Choi, H. Y., M. N. Kim and K. H. Lee. 1973. Nonenzymatic browning reactions in dried squid stored at different water activities. Bull. Korean Fish. Soc. 6 (3,4), 97~100.
- Chou, H. E. and T. P. Labuza. 1973. Water relations of foods. R. B. Duckworth, Academic Press. 462~469.
- Davidovich, L. A., C. L. Soul and H. M. Lupin. 1980. Kinetics of fish meal oxidation. JAOCS. 7 (1), 43~47.
- Griffith, T. and J. A. Johnson. 1957. Water relations of food. R. B. Duckworth Academic Press. 431~433.
- Halton, P. and E. A. Fisher. 1937. Water relations of foods. R. B. Duckworth, Academic Press. 462~463.
- Han, S. B., J. H. Lee and K. H. Lee. 1973. Non-enzymatic browning reactions in dried anchovy when stored at different water activities. Bull. Korean Fish. Soc. 6 (1,2), 37~42.
- Heidelbaugh, N. D. and M. Karel. 1970. Water relations of foods. R. B. Duckworth, Academic Press. 462~469.

- Heidelbaugh, N. D., C. P. Yeh and M. Karel. 1971. Effects of model system composition on autoxidation of methyl linoleate. *J. Agric. Food Chem.* 19, 140.
- Hicks, E. W. 1944. Note on the estimation of the effect of diurnal temperature fluctuation on reaction rates in stored foodstuff and other materials. *J. Counc. Sci. Ind. Research (Australia)* 17, 111~114.
- Henick, A.S., M. F. Benca and J. H. Mitchell Jr. 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 31, 88.
- Karel, M. and T. P. Labuza. 1968. Non-enzymatic browning in model systems containing sucrose. *J. Agric. Food Chem.* 16, 717.
- Kim, M. N., H. Y. Choi and K. H. Lee. 1973. Non-enzymatic browning reactions in dried Alaska Pollack stored at different water activities. *J. Koearn Soc. Food Nutr.* 2 (1), 41.
- Kirigaya, N., H. Kato and M. Fujimaki. 1968. Water relations of foods. R. B. Duckworth Academic Press. 431-433.
- Labuza, T. P. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods *CRC crit. Rev. Food Tech.* 2, 355.
- Labuza, T. P. 1971. Properties of water as related to the Keeping quality of foods. *Proc. 3rd Int. Cong. Food Sci. and Tech. SOS/70*, 618.
- Labuza, T. P. 1979. A theoretical comparison of losses in food under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.* 44, 1162~1168.
- Labuza, T. P., H. Tsyuki and M. Karel. 1969. Kinetics of oxidation of methyl linoleate. *JAOCS.* 46, 409.
- Labuza, T. P., L. McNally, D. Gallagher, J. Hawkes and F. Hurtado. 1972. Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *J. Food Sci.* 37, 154~159.
- Labuza, T. P., N. D. Heidelbaugh, M. Silver and M. Karel. 1971. Oxidation at intermediate moisture content. *JAOCS* 43, 86.
- Labuza, T. P. and P. Waletsko. 1976. Accelerated shelf-life testing of an intermediate moisture food in air and in an oxygen-free atmosphere. *J. Food Sci.* 41, 1338-1344.
- Labuza, T. P., S. R. Tannenbaum and M. Karel. 1970. Water content and stability of low moisture and intermediate moisture foods. *Food Tech.* 24, 543.
- Maloney, J. F., T. P. Labuza, D. H. Wallace and M. Karel. 1966. Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model system. 1. Effect of water on the autocatalyzed oxidation. *J. Food Sci.* 31, 878.
- Martinez, F. and T. P. Labuza. 1968. Rate of deterioration of freeze-dried salmon as a function of relative humidity. *J. Food Sci.* 33, 341.
- Mizrahi, S., T. P. Labuza and M. Karel. 1970. Computer aided predictions on extent of browning in dehydrated cabbage. *J. Food Sci.* 35, 799-803.
- Pohle, W. D., R. L. Gregory and J. R. Taylor. 1962. Comparison of several analytical techniques for prediction of relative stability of fats and oil to oxidation. *JAOCS* 39, 226.
- Pohle, W.D., R. L. Gregory, T. J. Weiss, B. Van Giessen, J.R. Taylor and J. J. Ahern. 1964. A study of methods for evaluation of the stability of fats and shortening. *JAOCS.* 41, 795.
- Salwin, H. 1959. Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. *Food Tech.* 21, 759.
- Schwimmer, S., L. L. Ingraham and H. W. Hughes. 1955. Temperature tolerance for frozen food processing. Effective temperature in thermally fluctuating systems. *Ind. Eng. Chem.* 27 (6), 1149-1151.
- Wu, A. C. M., R. R. Eitenmiller and J. J. Powers. 1974. Effect of fluctuating temperature on the stability and activity of

乾魚肉 貯藏中の 温度와 水分活性에 따른 脂肪의 酸化速度

- invertase. J. Food Sci. 39, 1179-1183.
- Wu, A. C. M., R. R. Eitenmiller and J. J. Powers. 1975 a. Responses of chymotrypsin and lysozyme under fluctuating temperature treatments. J. Food Sci. 40, 840-843.
- Wu, A. C. M., R. R. Eitenmiller and J. J. Powers. 1975 b. Effect of fluctuating temperature treatment on milk coagulation and in activation of soybean trypsin inhibitor. J. Food Sci. 40, 1171-1173.
- Yamaguchi, N. 1970. Water relations of foods. R. B. Duckworth Academic Press. 431-433.