

# 마른명태 貯藏中の 水分活性과 褐變反應

金 武 男\*·崔 浩 然·李 康 鎬

釜山水產大學 食品工學科

## Non-Enzymatic Browning Reactions in Dried Alaska Pollack Stored at Different Water Activities

Mu-Nam Kim, Ho-Yeon Choi, and Kang-Ho Lee

Dept. Food Sci. and Tech. Busan Fisheries College.

### Abstract

In the present work, the quality stability of sun-dried Alaska pollack, *Theragra chalcogramma*, was discussed in the aspects of non-enzymatic discoloration as a function of relative humidity during storage at room temperature(20°C).

Frozen Alaska pollack was dressed, filleted, dried for 48 hours in the open air, and finally stored in cylindrical acrylic chambers which contained saturated specific salt solutions proposed by Rockland(1960) for humidity control.

The color development of the product was analyzed by spectrophotometry at 10 day-intervals during the storage. Lipid oxidation was measured as TBA value at wavelength of 538nm. And browning pigments were extracted, divided into two fractions and measured at 460nm: one was chloroform-methanol (2:1 v/v)soluble fraction attributed to lipid oxidation, and the other was water dialyzed fraction caused by so called Maillard reaction.

The TBA value showed a maximum on 30 day storage, hereafter, intended to decrease gradually. On the other hand, the rate of brown pigment development in water dialyzed fractions as well as in chloroform-methanol soluble fractions was lower at 34 to 45%RH than at any other case, and propagation of lipid oxidation was also diminished at the same levels of humidity.

From the facts described previously, it is recognized that storage at 34 to 45%RH provides higher quality stability for sun-dried Alaska pollack.

### 緒 論

食品의 加工, 貯藏時에 일어나는 變色은 外觀의 損傷, 香味의 低下, 營養價의 損失等製品의 商品價値를 떨어뜨린다는 것은 이미 잘 알려진 事實이다. 이들 變色에 影響을 미치는 因子로서는 溫度, pH, 水分等을 들 수 있으며, 이들 중에서 水分은 反應系에서 直接, 間接으로 作用함으로써 가장 심각한 影響을 미치는 因子로 알려져 있다. 특히 乾製品의 경우 水分量은 密接한 連關性이 있다고 하겠으며 乾燥食品의 加工, 또는 貯藏中の 惡變에 對하여는 Acker(1963, 1969)의 酵素活

性에 의한 惡變, Maloney등(1966) 및 Labuza등 (1966)의 脂肪酸化에 의한 惡變 Lea(1958) 및 Tannenbaum 등(1966)의 非酵素의 褐變에 對한 研究等 많은 學者들에 의하여 研究, 報告된 바 있으며 이들은 하나같이 水分의 作用이 至大함을 강조하고 있다.

한편 食品을 貯藏할 때 品質面에서 安定을 維持할 수 있는 最適 水分活性(Water activity:Aw)에 對하여 Salwin(1959, 1962)은 모든 食品에서 單分子層의 水分量에서 保藏效果가 가장 높다고 하였으나, 最近 Karel 등(1968), Martinez등(1968) 및 Labuza등 (1972a)은 반드시 單分子層이 아니라 그 보다 다소 높은 水分活性

\* 釜山 女子大學 食品營養學科(D:pt. Food and Nutr. B.san Women's College)

에서 安定하다고 報告하고 있다.

本實驗에서는 명태 乾製品이 嗜好食品으로서 消費量이 큰데도 불구하고 貯藏中에 일어나는 品質劣化에 對한 別다른 고려없이, 實際 消費者에게는 상당히 品質이 低下된 狀態로 供給되고 있는 實情을 감안하여, 貯藏中 水分活性이 褐變反應에 미치는 影響을 究明코자 하였다.

本實驗의 結果로서 水産乾製品의 保藏性을 維持하기 위한 適正濕度를 알고 또 이와 같은 濕度를 維持하기 위한 製品의 水分含量의 決定 및 적절한 包裝材의 選擇을 爲한 資料가 될 수 있으리라 믿는다.

材料 및 方法

1. 試料 및 貯藏

試料의 乾燥 體長 40cm, 體重 500~600g 정도의 北洋産 冷凍 명태 (*Thelagra Calcogramma*, 高麗 遠洋 Co. 提供)를 흐르는 水道水로서 解凍洗滌한 뒤 fillet로 하여 48시간 天日 乾燥한 다음, 表皮를 除去하고 0.5 x 2cm 크기로 찢어서 平均室溫 20°C에서 貯藏하였다. 試料의 最終 水分含量은 14.03% 脂肪含量은 1.8%였다.

試料의 貯藏 위와 같이 處理된 試料는 Fig. 1에서 보는 바와 같은 構造의 恒濕槽內에 貯藏하였는데, 恒濕槽는 直徑 20cm, 높이 40cm의 白色透明한 圓筒型 아크릴 槽였다. 一定한 貯藏濕度를 얻기 위하여 Table 1에서 보는 바와 같이 Rockland(1960)가 提示한 飽和 鹽溶液 1l씩을 넣었으며, 平衡時間을 短縮시키기 위하여 小形의 fan을 使用하였다. fan은 30分間 씩 간헐적으로 作動하였으며 72時間에 平衡値를 얻을 수 있었다. 貯藏中 槽內의 濕度는 Honeywell Inc製 Y477A型 Humidity & Temperature Meter로써 測定하였고 各槽는 貯藏期間동안 黑布로써 遮光하였다.

Table 1. Salts\* for controlling water activity

Salts	Water activity	
	Expected	Measured
Lithium Chloride(LiCl)	0.11	0.11
Potassium Acetate(CH <sub>3</sub> COOK)	0.23	0.22
Magnesium Chloride(MgCl <sub>2</sub> )	0.33	0.34
Potassium Nitrite(KNO <sub>2</sub> )	0.48	0.45
Sodium Bromide(NaBr)	0.58	0.54
Sodium Chloride(NaCl)	0.75	0.76
Ammonium Phosphate(NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	0.92	0.93

\* Rockland, 1960

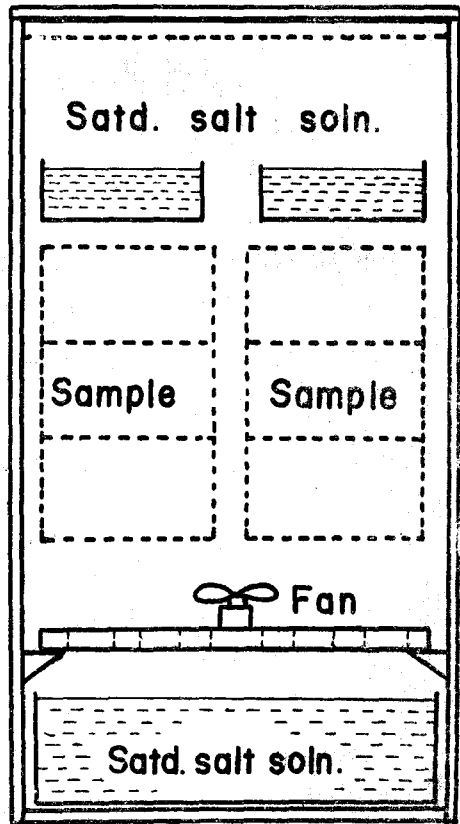


Fig. 1. Schematic structure of the humidistat chamber.

2. 實驗方法

水分含量과 等温吸濕曲線 유발에서 磨碎하여 30mesh의 분말로 한 試料 2g정도를 미리 恒量을 구해둔 秤量 瓶에 取하여 酸素화인 메스케이터에서 7일간 乾燥시킨 다음 濕度가 一定하게 調節되어 있는 各 恒濕槽에서 7日間 平衡시켰으며, 그 때의 水分含量은 常壓乾燥法으로 測定하였다.

TBA價 Turner's Method에 準하였으며 磨碎하여 30메쉬의 분말로 한 試料 1g을 20ml의 이소-아밀알콜+피리딘(2:1v/v)混合溶媒로써 處理된 抽出液을 使用하였고 測定에는 Beckman DU 分光光度計를 利用하였으며 波長 538nm에서의 흡광도를 乾物量으로 表示하였다.

變色物質의 分割 및 變色度의 測定 試料를 磨碎하여 30mesh의 분말로 한 뒤 1.5g을 秤取하여 Fig. 2에서 보는 바와 같은 處理過程을 거쳐 클로로포름 메탄올(2:1v/v)可溶性 分割과 透析 分割으로 區分하였다. 透析 分割은 外液 50ml의 純水에 48시간동안 透析된 것으

로 하였고 그 동안의 變質을 막기 위하여 溫度를 3°C 로 유지 하였다. 이 때 사용한 透析膜은 Visking Co. 製 36/32型이었다.

脂質酸化에 基因한 클로로포름-메타놀 劃分은 이들 混合溶媒 10ml로써 3回 抽出한 全液으로 하였고, 各劃分은 Beckman DU 分光光度計로써 파장 460nm에서 測定된 吸光度를 乾物量으로 表示하였다.

**結果 및 考察**

**1. 等溫吸濕曲線과 單分子層의 水分含量**

試料의 吸濕性和 水分의 結合狀態를 살피기 위하여 테시케이터-法으로 구한 等溫吸濕曲線 (Adsorption isotherm)을 Fig. 3에 圖示하였다. 테시케이터-법은 平衡에 도달하기까지의 時間이 오래 걸리고 高濕度에서 微生物의 發育을 억제하기 곤란하다는 點등의 短點이 있으나 比較的 操作이 간편하고 多量의 試料를 取扱하기에 便利하다는 利點(Gur-arieh 등, 1935; Bosin 등, 1970)을 고려하여 本實驗에서는 이 方法을 擇하였으며 平衡時間은 fan을 使用함으로써 短縮이 可能하였다. 實際 fan은 9)分間 간헐적으로 작동시킴으로써 平衡值를 얻을 수 있었으나 보다 安全을 期하기 위하여 7日間 恒濕槽內에 放置하였다가 測定하였으며, 그 동안의 平均室溫은 20°C였다.

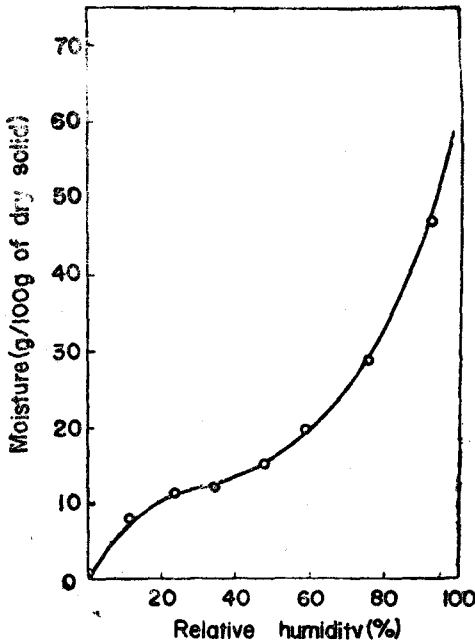


Fig. 3. Adsorption isotherm for the meat of dry Alaska pollack at 20°C.

單分子層의 水分含量을 求하는데는 Brunauer 등 (1938)의 게스 吸着式에서 誘導한 BET 변형식을 應用하였다 (Salwin, 1952).

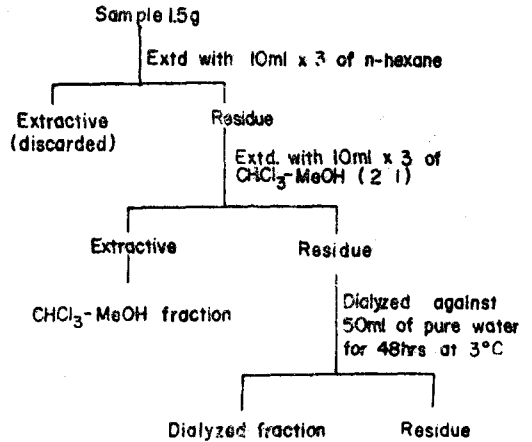


Fig. 2. Diagramic procedure of pigment fractionation.

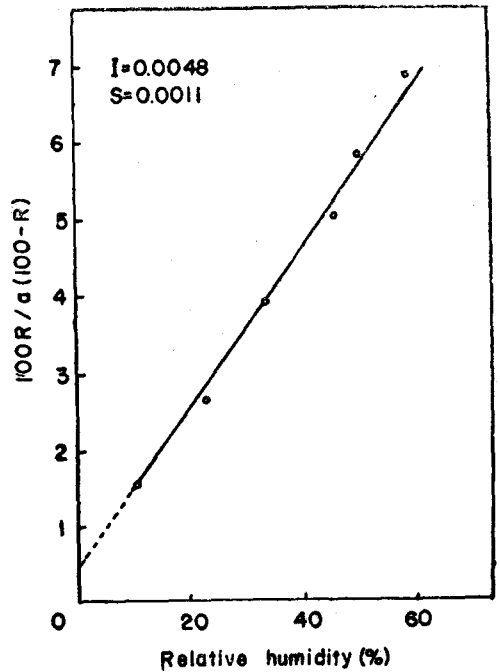


Fig. 4. Linear adsorption isotherm at 20°C from modified BET equation.

## 2. 貯藏中の脂質酸化

貯藏中の水分活性에 따른 脂質의 酸化를 TBA價로 測定한 結果를 Fig. 5에 圖示하였다. 그림에서 貯藏初期에 이미 상당히 높은 값을 나타내고 있는 것은 이 후 경과시간이 길었고 비록 凍結貯藏된 冷凍品이긴 하나 그 동안에 이미 상당히 酸化가 進行된 것을 試料로 使用하였기 때문인 것으로 推測이 된다.

貯藏濕度別로 본 TBA價의 變化는 RH=93%에서 가장 높은 값을 보였으며, RH=34~45%에서 가장 낮은 값으로 나타났다. 그리고 單分子層의 水分活性을 포함하는 範圍인 RH=11~22%에서는 RH=34~45% 보다 높은 값을 보였는데, 이 結果는 Salwin(1959, 1962)이 지적한 單分子층의 水分량에서 保藏效果가 가장 크다는 사실과는 다소 차이를 보이며, 오히려 Martinez 등(1968)이 얻은 연어 凍結乾製品의 實驗結果와 一致하고 있다. 이로 보아 單分子層의 水分活性이 品質低下를 防止하고 保藏水分의 最低限界點은 될 수 있으나, 모든 食品의 安全保藏을 나타내는 指標라고는 말할 수 없는 것 같다.

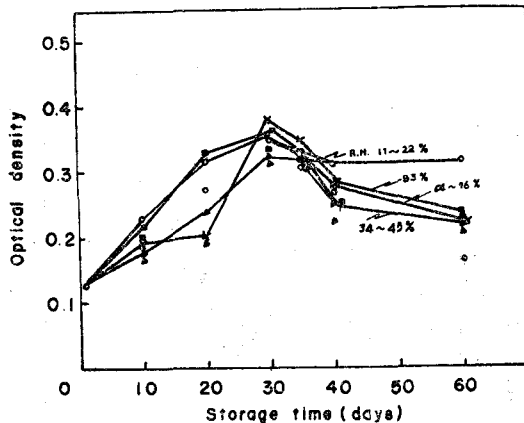


Fig. 5. Variation of TBA values vs storage time at different humidity levels.

한편 RH=93%에서는 높은 水分量으로 因하여 酸化를 促進하는 水溶性 物質의 擴散이 中止되고 濃도가 희석됨으로써 해서 脂質의 酸化反應이 抑制되리라고 예상되었으나(Labuza 등 1970) 本實驗의 結果는 正反對로 나타났다. 이 範圍의 貯藏濕度에서는 곰팡이, 酵母, 細菌 등의 微生物發育이 可能한 範圍이며(Scott, 1957; Dhristian, 1963; Labuza 등, 1972b) 이들 微生物의 增殖에 依한 脂質酸化促進으로 이 범위에서의 값이 높은 것으로 믿어진다(Tomiyasu 등, 1961). 實際本實驗

에서 貯藏 25日頃부터 이 範圍의 貯藏濕度(RH=93%)에서 곰팡이류등이 나타나기 始作하였으며, Fig. 5에서 貯藏初期부터 20일경까지는 TBA價가 비교적 낮은 값을 보이다가 貯藏 30日에 最大值로 急激한 上昇을 보인 것 등은 위의 사실과 잘 일치된다고 볼 수 있다.

## 3. 脂質酸化에 依한 褐變

脂質酸化에 基因한 褐變의 貯藏期間에 따른 變化를 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 貯藏期間이 늘어감에 따라 徐徐히 增加하는 傾向을 보였으며, TBA價와 마찬가지로 RH=93%에서 가장 높았고 RH=34~45%에서 가장 낮은 값을 보였다. 貯藏初期에 RH=93%에 貯藏한 것은 다른 濕度에서 貯藏한 것과 비슷한 추세로 增加되어 가다가 貯藏 30日부터 급격한 上昇을 보인 것은 前項의 脂質酸化와 견주어 微生物의 增殖에 依한 Carbonyl化合物의 生成으로 褐變이 旺盛하게 일어난 結果로 看做되며 이 時期에 TBA價 亦是 最大值를 보인 것과 잘 일치된다.

Fig. 6으로 부터 貯藏溫度가 單分子層을 포함하는 아주 낮은 範圍에서는 TBA價가 높은 것은 勿論 그로 인한 Carbonyl 化合物의 生成이 褐變에 影響을 미침으로써 해서 다소 높은 값을 보이다가 水分量이 증가함에 따라 褐變度는 낮아진다. 이것은 어느 정도의 水分量은 脂質酸化 및 그로 인한 褐變反應에 抑制的으로 作用하기 때문으로 볼 수 있으며, 이러한 水分의 酸化抑制效果에 對하여는 여러가지 原因들이 있는 것으로 報告되고 있다. 水分은 食品의 表面에서 脂質酸化의 遊離基反應中에 生成되는 過酸化물과 水素結合하여 보다 安全한 化合物을 이룸으로써 脂肪酸化의 初期段階를 지연시키는 作用이 있으며(Maloney 등, 1966), 微量金屬의 表面을 濕潤하게 함으로써 그 觸媒效果를 減少시키거나, 水分自体가 金屬과 直接結合하여 不溶性의 metal hydroxide를 形成함으로써 反應系에서의 金屬의 作用力을 完全히 잃게 하며(Kamiya 등, 1963) Munday 등(1962)은 水分量이 增加함에 따라 脂肪의 自動酸化時 生成되는 遊離基가 점차 감소한다고 報告하고 있다. 이 以外에도 水分量이 增加하면 食品內에 含有되어 있는 抗氧化性 物質을 溶解시킴으로써 酸化가 抑制되기도 한다(Labuza, 1971). 이러한 水分의 酸化抑制效果는 Maloney 등(1966)에 의하면 Aw=0.5(RH=%) 정도까지 認定된다고 한다.

本實驗의 結果에서 보면 RH=11~22%에 저장한 것보다 RH=34~45%의 것이 脂質酸化에 依한 褐變度가

낮은 값을 보이고 있는 것은 上記한 水分의 品質低下 抑制效果에 基因한 것으로 믿어진다.

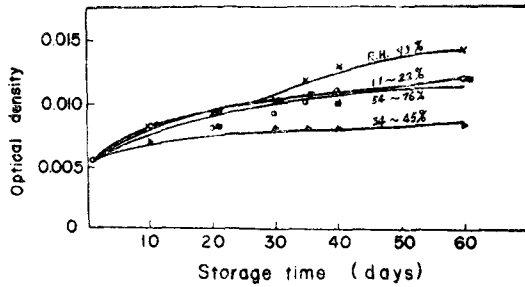


Fig. 6. Brown color density of chloroform-methanol fraction.

4. Maillard 反應에 依한 褐變

Maillard 反應(糖-아미노 反應)에 基因한 透析劃分의 貯藏期間別 變化를 Fig.7에 表示하였다. 脂質酸化에 의한 褐變도와 마찬가지로 이 劃分の 그것 亦是 貯藏期間이 길어질수록 점점 증가하는 趨勢를 보였으며 貯藏濕度別로 보더라도 RH=93%에서 가장 높은 값을 그리고 RH=33~45%에서 가장 낮은 값을 보였다.

食品中の 糖은 有機酸 存在下에서 水分에 依하여 加水分解되어 (Schoebel 등, 1969) 遊離還元糖이 生成되며, 이들 遊離還元糖이 아미노 酸과 結合하여 Melanoidin 色素를 形成함으로써 褐變을 일으킨다고 一般의 으로 알려져 있으나, Nagayama(1960)는 遊離還元糖이 減少하더라도 반드시 褐變도가 減少만 하지 않는다고 報告한 바 있다. 本實驗에서 RH=11~23%의 낮은 範圍에서 貯藏했을 때가 RH=34~45%보다 적은 값이긴 하나 그래도 높은 값을 보인 것은 Nagayama(1960)가 主張한다는 原因이 있을 것으로 추측이 된다.

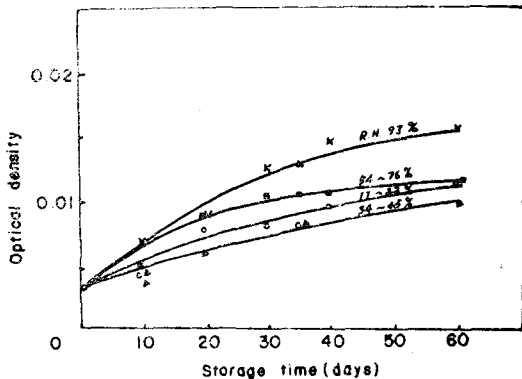


Fig. 7. Brown color density of water dialyzed fraction.

Jones(1956, 1962)는 대구등의 褐變에 있어 Ex분의 褐變活性이 크며, 그 중 1-methylhistidine의 活性이 높다고 報告한 바 있으며, Suyama(1970)亦是 고래육의 褐變에 anserine, carnosine, balenine 등 Ex분의 褐變活性이 매우 크다고 보고 하였다. 이들의 報告은 本實驗의 結果와 비교하여 糖含量이 아주 낮은 명태등의 乾製品에 있어 Maillard 反應은 Anserine 등의 Ex분의 영향이 크게 나타난다고 볼 수 있겠으나 이에 關하여는 후후의 研究로 補充코자 한다.

結論 및 要約

명태 乾製品의 品質劣化의 重要한 要因으로써 저장중의 脂質酸化, 脂質酸化生成物인 카보닐化合物과 아미노산 반응 및 糖-아미노 반응을 貯藏濕度 即 水分 활성別로 檢討한 바 最適濕度는 RH=34~45%로 나타났다. 따라서 이들 乾製品의 品質을 安定하게 保藏하는 데는 上記 濕度を 維持시키는 것이 가장 效果의이며 이에 必要한 적절한 包裝材를 選擇하는 것이 重要한 問題라 생각된다.

以上, 貯藏濕도가 명태乾製品의 品質安定도에 미치는 影響을 究明하기 위하여 貯藏中の 脂質酸化를 TBA 價로서, 카보닐-아미노 反應을 클로로포름-메탄올 劃分으로, 糖-아미노 反應에 依한 褐變도를 透析劃分으로 나누어 實驗한 結果를 要約하면,

- (1) 單分子層의 水分量은 8.21%(乾物量), 그때의 水分活性은 Aw=0.12였다.
- (2) 貯藏中の TBA價는 貯藏 30日頃에 최대치를 보였다.
- (3) TBA價 및 褐變도는 RH=93%에서 가장 높았고, RH=34~45%에서 가장 낮았다.
- (4) 高濕度(RH=93%)에서는 微生物에 依한 惡變이 品質保藏上 심각한 問題가 된다.
- (5) 以上の 結果로 보아 常溫에서 乾製品을 貯藏할 경우 單分子層의 水分活性度보다는 多少 높은 Aw=0.34~0.45에서의 貯藏이 品質安定化를 爲한 適條件이라 보아진다.

文 獻

Acker, L. (1963). Enzyme activity at low water contents. Ch. in vol. III of "Recent Advances in Food Science" ed. by J.M. Leitch and D.N. Rhodes. Butterworth's London,

- Acker, L. W. (1939). Water activity and enzyme activity. *Food Tech.* 23, 1257.
- Bosin, W. A. and H. D. Easthouse (1970). Rapid method for obtaining humidity equilibrium data. *Food Tech.* 24, 1155.
- Brunauer, S., P. H. Emmet, and E. Teller, (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309.
- Christian, J. H. B. (1963). Water activity and the growth of microorganisms. Ch. in vol. III of "Recent Advances in Food Science." eds. J. M. Leitch and D. N. Rhoads-Butterworth's London.
- Gur-Arieh, C., A. I. Nelson., M. P. Steinberg, and L. S. Wei. (1965). A method for rapid determination of moisture-adsorption isotherms of solid particles. *J. Food Sci.* 30, 105.
- Jones, N. R. (1956). Discoloration of muscle preparation from codling (*Gadus calarius*) by degradation products of 1-methylhistidine. *Nature*, 177, 743.
- Joesn, N. R. (1962). Browning reactions in dried fish products. Ch. in "Recent Advances in Food Science." eds. J. Hawthorne and M. Leitch. Butterworth's. London.
- Kamiya, Y., R. Beaton., A. Lafortune., and K. U. Ingold, (1963). The metal catalyzed autoxidation of tetralin 2. Cobalt catalyzed autoxidation of undiluted tetralin and of tetralin in chlorobenzene. *Can. J. Chem.* 41, 2043.
- Karel, M., and T. P. Labuza, (1963). Non-enzymatic browning in model systems containing sucrose. *J. Agr. Food Chem.* 16, 717.
- Labuza, T. P. (1971). Properties of water and the keeping quality of foods. Proceedings of the 3rd Int. Congress of Food Sci. & Tech. SOS/70, 618.
- Labuza, T. P., J. F. Maloney, and M. Karel, (1966). Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. II. Effect of water on cobalt-catalyzed oxidation. *J. Food Sci.* 31, 885.
- Labuza, T. P., L. McNally, D. Gallagher, Haw-J., Kes, and F. Hurtado, (1972a). Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *J. Food Sci.* 37, 154.
- Labuza, T. P. C., Sally, and A. J. Sinskey, (1972 b); Stability of intermediate moisture foods. 2. Microbiology. *J. Food Sci.* 37, 160.
- Labuza, T. P., S. R., Tannenbaum, and Karel, M. (1967). Water content and stability of low-moisture & intermediate-moisture foods. *Food Tech.* 24, 543.
- Lea, C. H. (1958). Chemical changes in the preparation and storage of dehydrate foods. Ch. in "Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs." Soc. Chem. Ind. London. 24-7.
- Maloney, J. F., T. P., Labuza, D. H. Wallace, and M. Karel, (1966). Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. 1. Effect of water on the autoxidation. *J. Food Sci.* 31, 378.
- 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.
- Munday, K. A., M. Edward, and G. Kerkut, (1962). Free radicals in lyophilized food materials. *J. Sci. Food Agr.* 13, 455.
- Nagayama, F. (1930). Studies on the browning of fish flesh- II. Changes of sugar content by heat process and browning. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 26, 1026.
- Rockland, L. B. (1930). Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5° and 40°C. *Anal. Chem.* 32, 1375.
- Salwin, H. (1939). Defining minimum moisture content for dehydrated foods. *Food Tech.* 13, 594.
- Salwin, H. (1962). The role of moisture content in deteriorative reactions of dehydrated

- foods. Ch. in "Freeze-drying of Foods." ed. Fisher, F.R. Natl. Acad. Sci.--Natl. Res. Council., Washington D.C. pp58.
- Schoebel, T., S.R. Tannenbaum, and T.P. Labuza, (1969). Reaction at lited water concentration. 1. Sucrose hydrolysis. J. Food Sci. 34, 324.
- Scott, W.J. (1957). Water relations of food spoilage micro-organisms. Ch. in vol VII of "Advances in Food Research". ed. by L. ReHy.ermann pub., Paris.
- Suyama, M., M. Maruyama, and S. Takeuchi, (1970). Chemical composition of the extracts of whalemeat and its change during condensation. Bull. Jap. Soc. Fish. 36-12, 1250.
- Tannenbaum, S.R. (1966). Protein carbonyl browning systems: A study of the reaction between glucose and insulin. J. Food Sci. 31, 53.
- To. niyasu, Y. and M. Toyomizu, (1961). The influence of bacterial growth on discoloration of oil. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 27, 855.