

乾燥 말쥐치의 非酵素的 褐變

全順實·金武男*·李康鎬

釜山水產大學 食品工學科 *釜山女子大學 食品營養學科

(1982년 7월 25일 수리)

Non-Enzymatic Browning Reaction of the Dried File-Fish

Soon Sil Chun, Mu Nam Kim* and Kang Ho Lee

Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries

University of Busan. *Dept. of Food and Nutrition,

Busan Women's University

(Received July 25, 1982)

Abstract

A kinetical approach for the non-enzymatic browning reaction of the dried file-fish was studied.

The reaction rates revealed a tend to increase with increasing water activity and showed the maximum at 0.75 a_w. The activation energies obtained from the Arrhenius plot ranged 12.5 to 16.5 Kcal/mole. From these energies of activation, the Q₁₀ values at 45°C showed 1.9 to 2.3 and both activation energy and Q₁₀ values were reduced with increase in a_w.

Shelf-lives, the time to reach an 0.15 O.D./g solid at which severe brown color change could be detectable, decreased rapidly as the temperature and water activity increase.

A storage study under a square-wave fluctuating temperature condition (at 35 and 55°C periodically with 7 days interval), the rate constants at all water activities used in the experiments were higher than those at 45°C, the mean temperature of the cycle which affects other kinetic parameters including activation energies, Q₁₀ values and finally the shelf-lives. The data obtained from the fluctuating temperature storage study will be used in prediction of shelf-life. The shelf lives assessed at 25°C from the accelerated shelf-life tests ranged from 179 days at 0.75 a_w to 302 days at 0.44 a_w.

序論

水產物은 우리나라의重要な動物性蛋白質供給源으로써 예로부터 널리 利用되어 왔으며, 그 中에서도 乾製品은 그 加工工程이 簡單하고 貯藏性이 높다는 점과 아울러 成分의 濃縮으로 因한 呈味効果와 獨特한 texture 때문에 利用度가 높다. 이를 乾製품의 대종을 이루는 魚種으로는 멸치, 명태, 오징어 等이 있으나 近來 말쥐치의 生產量이 急增하여 이의 乾製품이 大量消

費되고 있으며 이를 乾燥食品은 加工, 貯藏 및 流通過程에서 脂肪酸化와 非酵素的 褐變이 重要한 品質低下의 要因이 되고 있다. 非酵素的 褐變反應은 温度 및 水分量에 影響을 받는 것으로 알려져 있으나¹⁴⁾ 이들의相互關係를 反應速度論의 方으로 研究한 報告는 比較적은 편이며, 있다고 하더라도 定溫狀態에서의 研究에 한정되어 있고 流通過程에서와 같은 變溫條件下에서의 研究는 극히 드문 實情이다. 變溫條件下에서의 反應速度에 關한 研究는 Hick⁵⁾가 처음으로 model을 제안한 이

래 Schwimmer 등¹⁶⁾, Wu 등^{20~22)}의報告가 있으나 이들의研究는 零次反應 또는 一次反應에 限定하여 適用할 수는 있되 어느 反應이나 共用할 수 있는 式은 되지 못한다. Labuza¹¹⁾는 이점을 고려하여 零次反應 및 一次反應에 다같이 適用할 수 있는 式을 提案하였다.

本 實驗에서는 말취치를 材料로 하여, 그 乾製品을 여러가지 水分活性條件下에 貯藏하였을 때의 褐變度를 測定하여 實際 square wave 變溫條件에서 實測한 值과 豫測值을 比較, 檢討하였으며 accelerated shelf-life tests에서 얻어지는 值으로부터 常溫(25°C)에서의 值을 豫測하고 그 shelf-life 를 산출하였기에 報告한다.

材料 및 方法

1. 材 料

말취치 (*Navodon modestus*, 體長, 23~25 cm, 體重 210~230 g)는 1980 年 1 月 31 日 釜山共同魚市場에서 購入하여 냉장한 채 實驗室로 옮겨 fillet 로 한 다음 魚肉에 對하여 5 倍量의 물에 3 回 水洗하고 魚肉을 밭에 펴서 48 時間 天一乾燥시켰다. Table 1 과 같이 포화염용액을 사용하여 試料의水分活性를 0.44, 0.52, 0.65, 0.75로 調節하였으며 一定한水分活性에 到達하였을 때 試料를 20 g 씩 polyethylene 퍼막을 입힌 알

Table. 1. Isotherm salt solution

| 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 |

루미늄 foil에 밀봉 포장한 다음 35, 45, 55°C의 부란기에 藏貯하면서 定溫貯藏實驗으로 使用하였고 變溫貯藏實驗을 위하여 試料를 35°C 및 55°C (Fig. 1)에 각각 1週間씩 定期的으로 옮겨가며 藏貯하였다.

2. 方 法

1) 水分分析

常壓乾燥法으로 測定하였다.

2) 水分活性의 測定

humidity & temperature meter (Honeywell Inc., U.S.A.)로서 測定하였으며 貯藏中의 試料는 vapor pressure manometer法으로 測定하였다.

3) 褐變色素의 測定

Choi³⁾의 酵素分解法을 Saltmarch¹⁵⁾의 改良한 方法을 利用하였다. 試料 2 g 을 100 ml 삼각플라스크에 넣

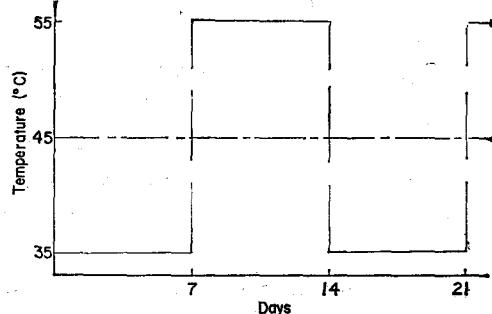


Fig. 1. Profile for square wave temperature fluctuation storage.

고 쟈증류수를 50 mL 加한 다음, 37°C의 水槽에서 120 oscillations/min 으로 15 分間 진탕한 다음 1 N NaOH 溶液으로 pH 8.0 으로 調整했다. 試料에 酵素液 1 mL 當 trypsin(Type IX, crystallized, Sigma T-1034) 1.6 mg, α -chymotrypsin(Type II, Sigma C-4129) 3 mg., 그리고 peptidase(Grade I, Sigma P-7625) 1.3 mg 을 포함하는 용액(pH 8.0) 1 mL 을 加하여 37°C 水槽에서 120 oscillations/min 으로 3 時間 反應시킨 다음 50% (w/w) trichloroacetic acid 1 mL 을 加하여 反應을 종결시키고 이 混合物을 whatman No.5 濾紙 3 枚로써 濾過하였다. 濾液을 Shimadzu double beam spectrophotometer UV 140-02 를 使用하여 420 nm에서 吸光度를 測定하였으며 空試驗을 병행하였다.

結果 및 考察

1. 等溫吸着曲線

말취치의 吸溫特性을 알아보기 위하여 구한 吸着曲線을 Fig. 2에 나타내었다. 이때의 온도는 25±2°C였으며 等溫吸着曲線으로부터 BET式²³⁾을 이용하여 구한 乾燥 말취치의 單分子層의水分含量은 7.79%였다. 이結果는 Kim 等⁷⁾이 報告한 마른 魚肉 單分子層의水分含量 8.2%와 비슷한 值을 보였다.

2. 貯藏中の 褐變反應

1) 定溫貯藏

① 速度恒數—乾燥食品 貯藏中에 营養損失等의 問題가 되는 褐變은 温度와 水分量에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며¹⁴⁾ zero order로 진행된다고 보고 되어 있다.^{10), 13), 17), 19)}

本 實驗의 경우 Table 2의 회귀계수로부터 零次反應임을 알 수 있었다.

이 관계를 式으로 表示하면,

$$\frac{dB}{d\theta} = k_B = \text{rate of browning} \dots \dots \dots (1)$$

B; the brown melanoidin pigments

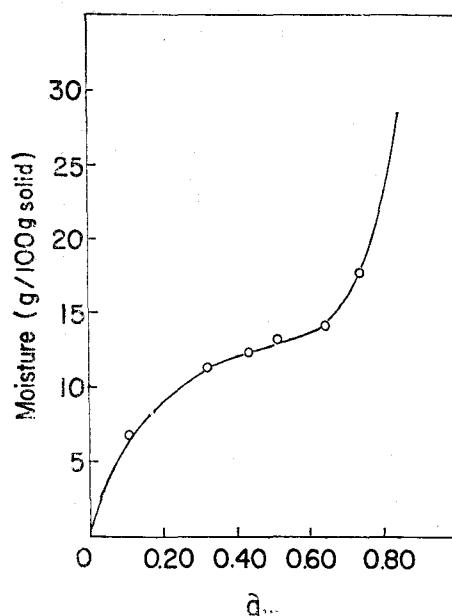


Fig. 2. Adsorption isotherm of the dried file-fish at 25°C.

θ ; time

積分하면,

$$\int_{B_0}^B dB = \int_0^\theta k_B \cdot d\theta$$

$$B - B_0 = k_B \cdot \theta$$

$$B = B_0 + k_B \cdot \theta \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

B ; brown pigment color concentration developed (O.D./g solid)

B_0 ; original brown pigment concentration (O.D./g solid)

i) 式으로 부터 一定時間 θ 후의 食品의 褐變程度를 알 수 있다.

本實驗에서 乾燥 말취치의 貯藏中의 褐變反應이 温度 및 水分活性에 따라 어떻게 進行되는 가를 알아보기 위하여 酵素分解法으로 測定한 結果는 Fig. 3~6 과 같다. 또 이들로 부터 誘導된 各水分活性 및 温度에 있어서의 速度恒數는 Table 2에 表示하였다. 그림 및 표에서 알 수 있는 바와 같이 貯藏溫度와 水分活性에 增加함에 따라 速度恒數가 增加함을 알 수 있다.^{1), 6)}

또한 褐變反應進行에 대한 水分活性의 影響은 水分活性이 單分子層보다 높은 領域에서는 褐變反應성이 있는 物質의 移動性에 增加함으로써 反應速度가 增加하며 일정한 水分活性以上에서는 反應成分의 稀釋으로 다시 減少한다.^{4), 19)}

本實驗의 結果에 따르면 乾燥 말취치의 褐變反應速

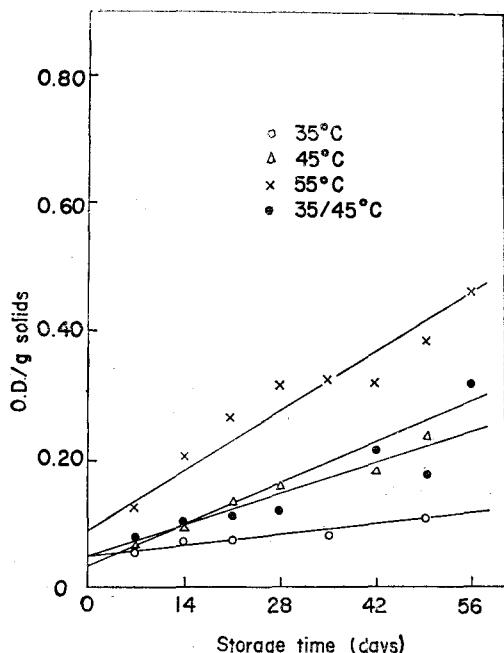


Fig. 3. Non-enzymatic browning development in dried file-fish stored at a_w 0.44.

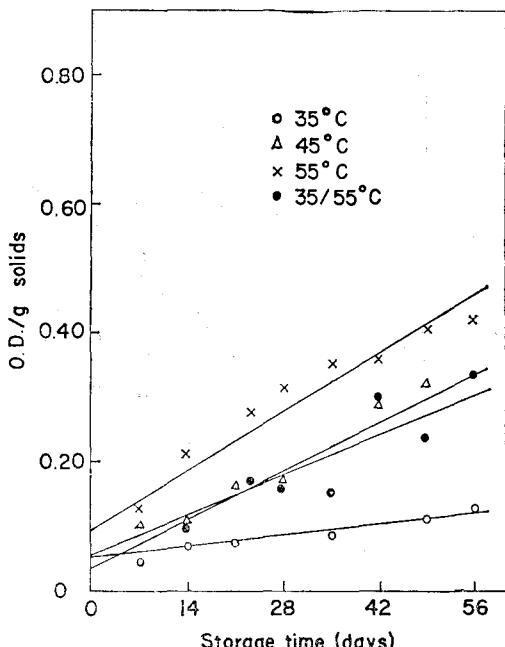


Fig. 4. Non-enzymatic browning development in dried file-fish stored at a_w 0.52.

는 水分活性 0.75에서 最大值를 보였으며, 水分活性이 增加함에 따라 褐變도 增加하는 傾向을 보였다. 지금까지의 報告에 의하면 褐變反應速度의 最大值는 —

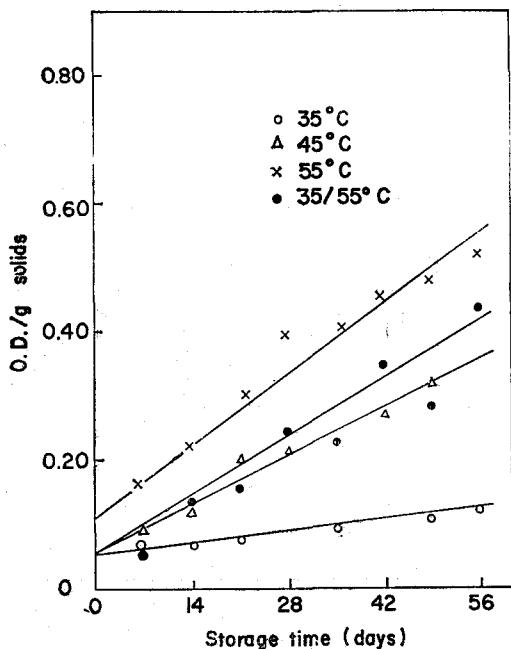


Fig. 5 Non-enzymatic browning development in dried file-fish stored at a_w 0.65.

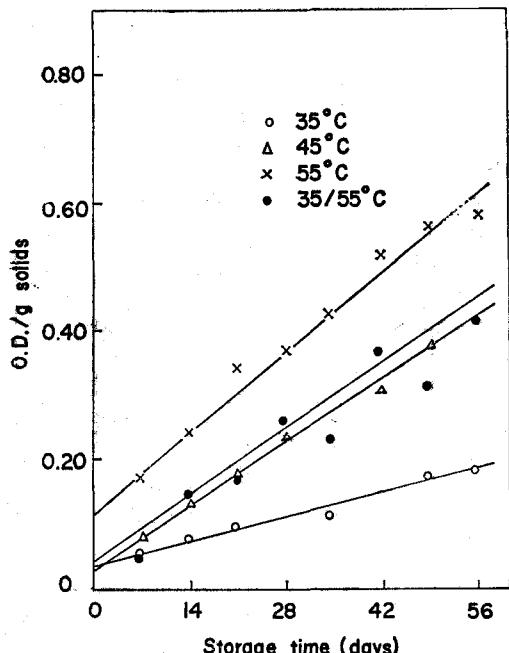


Fig. 6 Non-enzymatic browning development in dried file-fish stored at a_w 0.75.

般的으로 $0.65 \sim 0.75 a_w$ 에서 나타난다고^{9), 13)} 한다. 그러나 無晶形 lactose 가 많은 吸濕性 whey powder 의 경우에는 無晶形의 latose 分子가 水分活性¹⁰⁾增加함에

Table. 2. Linear regression analysis for browning development

| a_w | Temp(°C) | K(O.D./g solid. day) $\times 10^2$ | r^2 |
|-------|--------------|---------------------------------------|--------|
| 0.44 | 35 | 0.120 | 0.9414 |
| | 45 | 0.397 | 0.9511 |
| | 55 | 0.616 | 0.9299 |
| | fluc. temp.* | 0.047 | 0.9349 |
| | 35 | 0.130 | 0.9662 |
| | 45 | 0.440 | 0.9244 |
| 0.52 | 55 | 0.632 | 0.8476 |
| | fluc. temp.* | 0.504 | 0.9855 |
| | 35 | 0.210 | 0.9771 |
| | 45 | 0.540 | 0.9662 |
| | 55 | 0.787 | 0.9297 |
| | fluc. temp.* | 0.646 | 0.9856 |
| 0.65 | 35 | 0.270 | 0.9567 |
| | 45 | 0.640 | 0.9658 |
| | 55 | 0.932 | 0.9043 |
| | fluc. temp.* | 0.702 | 0.9836 |

* : 35-55°C, 7 days alternating periods.

따라 吸濕하여 가다가 結晶화하면서 吸濕하였던 水分을 방출함으로써 a_w 가 一般食品보다 훨씬 낮은 0.33~0.44 정도에서 最大值를 보인다⁸⁾고 한다. 이러한 현상은 glycerol이나 propylene glycol 등 濕潤劑가 포함된 식품계에서도 일어난다.¹⁸⁾

② 活性化 에너지-化學反應의 温度依存性은 Arrhenius 式으로 表示된다.

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad \dots \dots \dots (3)$$

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)

本 實驗의 境遇 Fig. 7 및 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 活性化 에너지는 12.5~16.5 kcal/mole의 범위에 있었으며, 水分活性이 증가함에 따라 活性化 에너지가 減少하는 傾向이 있다. 一般的으로 乾燥食品의 褐變反應에 대한 活性化 에너지는 20~40 kcal/mole 정도이며¹²⁾ 本 實驗에서는 이보다 훨씬 낮은 값을 보였다. 그러나 上記 報告에서 취급한 食品은 주로 農產食品이며 水產食品에 관한 活性化 에너지를 보고한 문헌은 찾기 어렵고 직접 比較하기가 어렵다. 이는 아마 農產食品보다 魚肉乾製品의 경우 Ex 分질소, 지질 함량이 많으므로 갈변속도가 빠른 데 기인하는 것이 아닌가 추측된다.

③ Q_{10} 值와 shelf-life—褐變反應의 Q_{10} 值과 活性化 에너지 사이의 關係는,

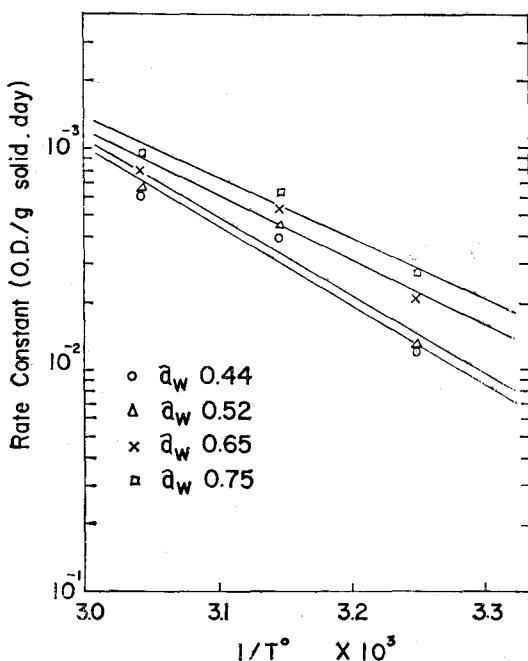


Fig. 7. Arrhenius plot of rate constants for non-enzymatic browning development in dried file-fish vs. reciprocal absolute temperature.

Table 3. Activation energies for browning development in dried file-fish

| a_w | Ea(Kcal/mole) | Q_{10}^* | r^2 |
|-------|---------------|------------|--------|
| 0.44 | 16.5 | 2.3 | 0.9421 |
| 0.52 | 15.8 | 2.2 | 0.9154 |
| 0.65 | 13.0 | 2.0 | 0.9502 |
| 0.75 | 12.5 | 1.9 | 0.9585 |

* Q_{10} : calculated for $T_1=40^\circ\text{C}$, $T_2=50^\circ\text{C}$

$$\log Q_{10} = \frac{2.189 \text{ Ea}}{T(T+10)} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

로 나타내어 지고, 또한 Q_{10} 值는 shelf-life에서도 求할 수 있다.

$$Q_{10} = \frac{\theta_s(T^\circ\text{C})}{\theta_s(T+10^\circ\text{C})} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

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

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

그러나 θ_{10} 值는 shelf-life 로 부터 求하는 值보다는 活性化 에너지로 부터 求하는 것이 바람직 하여¹¹⁾ 式 (4)에서 Q_{10} 值는 (温度^{-2})의 함수이므로 温度가 上昇함에 따라 同一反應系에서 Q_{10} 值는 減少함을 알 수 있다. 따라서 本 實驗에 있어서 變溫貯藏 温度의 中間溫度인 45°C 에서의 值으로 계산하였다 (Table 3). 말취치 褐變反應의 Q_{10} 值는 $1.9 \sim 2.3$ 的 범위에 있었으며 水分活性이 增加함에 따라 Q_{10} 值는 減少하였고, 다른

乾燥食品과 比較하면 다소 낮은 值을 보였다. 이는 Q_{10} 值가 活性化 에너지의 함수라는 점을 감안하면 活性化 에너지가 他食品에 비하여 다소 낮은 值을 보인 것과 같은 理由 때문이라고 推定된다. 한편 shelf-life는 商品의 品質價值가 完全히 떨어질 때까지 걸리는 時間으로 定義되며, 本 實驗에서는 乾燥 말취치肉이 外觀의 으로 完全히 商品價值를 잃었다고 判斷되는 $0.15 \text{ O.D.}/\text{g solid}$ 에 到達하는 時間으로 表示하였다. Table 4 및 Fig. 8로 부터 求한 25°C 폐의 shelf-life를豫測하면 Table 5와 같다. Table 5에 의하면 a_w 가 增加함에 따라 shelf-life가 減少하는 경향이었으며 $a_w 0.75$ 的 경우 179 日정도였다.

2) 變溫 貯藏

① shelf-life豫測—上記 結果들은 貯藏溫度가 一定하다는 假定下에서 考察되었는데 大部分의 食品은 一

Table 4. Time to just detectable color change in dried file-fish

| a_w | Temp.($^\circ\text{C}$) | θ_s^* |
|-------|---------------------------|--------------|
| 0.44 | 35 | 84 |
| | 45 | 27 |
| | 55 | 7 |
| | fluc. temp. | 26 |
| | 35 | 78 |
| | 45 | 20 |
| 0.52 | 55 | 5 |
| | fluc. temp. | 23 |
| | 35 | 50 |
| | 45 | 17 |
| | 55 | 3 |
| | fluc. temp. | 15 |
| 0.65 | 35 | 43 |
| | 45 | 15 |
| | 55 | 3 |
| | fluc. temp. | 14 |
| | | |

* θ_s : time to reach $0.15 \text{ O.D.}/\text{g solid}$ in days.

Table 5. The shelf-lives at 25°C predicted from accelerated shelf-life tests(days)

| a_w | θ_s |
|-------|------------|
| 0.44 | 302 |
| 0.52 | 309 |
| 0.65 | 228 |
| 0.75 | 179 |

定한 温度에서 維持되는 경우가 거의 없으며, 加工, 流通, 貯藏中에 品溫變動이 일어나 品質低下의 速度에 영향을 준다. 食品의 營養損失에 있어서 週期的인 温度變動의 영향에 대하여는 Hicks⁵⁾에 의해 처음 研究되었다.

$$-\frac{dA}{d\theta} = R_0 e^{bT_m} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

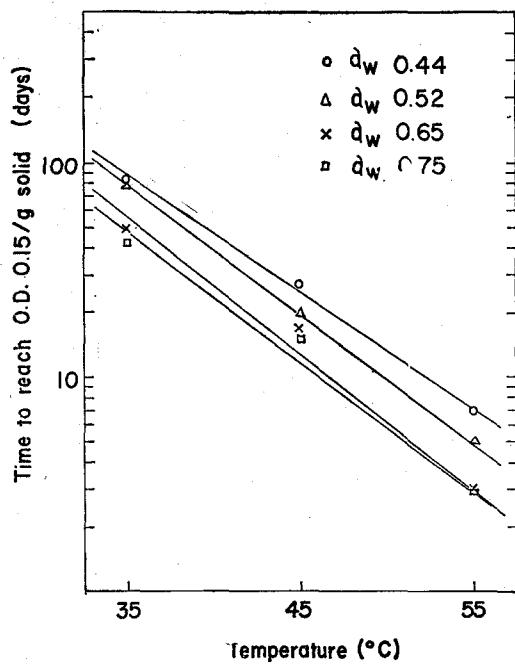


Fig. 8. Time to just detectable color change in dried file-fish at various water activities.

$-\frac{dA}{dt}$; the rate of loss of quantity A
 R_0 ; the rate at mean temperature, T_m
 b ; slope of shelf-life plot vs. temperature

T_m ; mean temperature of the system

여기서 定溫狀態의 量 A 的 變化에 대 한 變溫貯藏의 量 A 的 變化的 比는

$$\frac{\Delta A_{\text{fluc}}}{\Delta A_{\text{const}}} = \gamma_{\text{fluc}} = \frac{1}{2} (e^{ba_0} + e^{-ba_0}) \quad \dots \dots (7)$$

ΔA_{fluc} ; 變溫條件에서의 A 的 變化量

ΔA_{const} ; 定溫條件에서의 A 的 變化量

a_0 ; 温度變化의 진폭

Hicks에 의한 解는 다음 세 가지 假定 아래에서 성립된다. (1) 反應溫度 領域이 소폭으로 제한되어 있고, (2) 一定한 温度에서 一定한 speed를 가지며, (3) 反應은 零次反應이다. Schwimmer 等¹⁶⁾도 이와 類似한 式을 發表한 바 있는데 이들의 提案은 어느 것이나 零次에 局限하여 適用될 수 있는 限界性이 있다. 그러나 食品의 品質低下反應은 반드시 零次反應만 일 수는 없으며 一次反應에 따르는 경우도 많으며 温度變化의 폭도 넓은 경우가 많다. 本 實驗에서는 Fig. 1에서 보인 바와 같이 square wave形 變溫貯藏을 하였으며 Labuza¹¹⁾는 이런 경우 式 (6), (7)의 b 가 温度의 賦予值을 감안하여 다음 式을 提案하고 있다.

$$\frac{\Delta A_{\text{square}}}{\Delta A_{\text{const}}} = \gamma_{\text{square}} \dots \dots \dots \dots (8)$$

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

이런 경우 一定時間 t_T 後의 褐變反應의 量 B 는
 $B = B_0 + k_{T_m} \cdot t_T \cdot \gamma_{\text{square}} \dots \dots \dots \dots (9)$

B ; t_T 後의 褐變色素의 形成

B_0 ; 初期의 褐變色素의 形成

k_{T_m} ; 中間溫度 T_m 에서의 反應速度恒數

t_T ; 時間

이 경우 變溫貯藏條件의 平均溫度인 T_m 에서의 褐變의 進行과 實際 變溫條件에서 貯藏하였을 때의 有効溫度差는 다음과 같이 計算될 수 있다.

$$\Delta T_{\text{eff}} = \frac{1}{b} \ln \gamma_{\text{square}} \dots \dots \dots \dots (10)$$

$$b = \frac{\ln Q_{10}}{10}$$

ΔT_{eff} =effective increase in temperature above T_m

$$T_p = T_m + \Delta T_{\text{eff}} \dots \dots \dots \dots (11)$$

變溫條件 T_m 에서의 有効溫度恒數는

$$k_{\text{predicted}} = k_{T_m} \cdot \gamma_{\text{square}} \dots \dots \dots \dots (12)$$

② 實測值와의 比較一定溫貯藏의 資料를 위의 數式 등을 使用하여豫測值와 實測值을 比較하였다. Table 6에서豫測된 有効溫度差는 水分活性에 따라 1.8~2.9°C 범위에 있었으며, 實測值는 3.9~5.4°C로써 實測值와豫測值 사이에는 2.0~2.6°C의 차이를 보였다. 이러한 差異는 實驗中 부란기의 温度變動과 實驗誤差

Table. 6. Comparison of effective temperatures for browning development in dried file-fish subjected to square wave temperature fluctuations

| a_w | Predicted | Actual | Predicted | Actual |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | $\Delta T_{\text{eff},\text{c}}$ | $\Delta T_{\text{eff},\text{a}}$ | $T_{\text{eff},\text{c}}$ | $T_{\text{eff},\text{a}}$ |
| 0.44 | 2.9 | 5.2 | 47.9 | 50.2 |
| 0.52 | 2.7 | 5.3 | 47.7 | 50.3 |
| 0.65 | 2.4 | 5.4 | 47.4 | 49.4 |
| 0.75 | 1.8 | 3.9 | 46.5 | 48.9 |

에 起因하는 것으로 추측된다. 한편 式(12) 및 式(5)로부터 계산한 變溫條件에서 速度恒數 및 shelf-life 를 Table 7에 表示하였으며豫測值보다 實測值가 1週日 정도 높은 結果를 보였다.

以上的 結果로부터 變溫貯藏에서의 褐變形成은豫測值와 實測值가 다소 차이가 있다고 하더라도 이 方면의 연구가 더 진행된다면 直接 實驗에 의하지 않더라도 定溫貯藏實驗에서 얻어지는 資料로부터豫測할 수

있다고 믿어진다.

Table. 7. Comparison of effective temperature for browning development in dried file-fish subjected to square wave temperature fluctuations

| a_w | $k_{predicted}$ | k_{actual} | Predicted | Actual |
|-------|-----------------|--------------|------------|------------|
| | | | θ_s | θ_s |
| 0.44 | 0.00504 | 0.00474 | 18 | 26 |
| 0.52 | 0.00546 | 0.00504 | 14 | 23 |
| 0.65 | 0.00632 | 0.00646 | 10 | 15 |
| 0.75 | 0.00717 | 0.00702 | 10 | 14 |

要 約

乾燥 말취치를 貯藏中의 温度와 水分活性을 달리하였을 때의 非酵素의 褐變을 反應速度論의 으로 考察한結果를 要約하면 다음과 같다.

(1) 非酵素의 褐變의 反應速度는 水分活性 0.75에서 가장 높았고, Arrhenius 式에서 計算한 活性化 에너지는 $12.5 \sim 16.5 \text{ kcal/mole}$, Q_{10} 値는 $1.9 \sim 2.3$ 이었다.

(2) 25°C 에서의 shelf-life(O.D. 0.15/g solid에 도달하는 시간)은 179日~302日의 범위였으며 温度와 水分活性이 増加함에 따라 급격히 단축되었다.

(3) 變溫條件에서의 貯藏實驗結果와 이론적으로 예측한 값 사이에는 ΔT_{eff} 가 $2.0 \sim 2.6^\circ\text{C}$ 로서 實測值보다 낮은 값을 보였고, shelf-life는 豫測值가 1週日정도 짧았으나 이 方면의 研究가 더욱進行된다면 變溫貯藏의 結果를 효율적으로 豫測할 수 있을 것으로 예상된다.

文 獻

1. Ben-Gera, I. and Zimmerman, G.: *J. Food and Tech.* **9**, 113(1972)
2. Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309(1938)
3. Choi, R.P., Koncus, A.F. O'Malley, C.M. and Fairbank, B.W.: *J. Dairy Sci.* **32**, 580(1949)
4. Eichner, K. and M. Karel: *J. Agr. Food Chem.* **20**, 218(1972)
5. Hicks, E.W.: *J. Counc. Sci. Ind. Resear.* (Austalia) **17**, 111(1944)
6. Holsinger, V.H., Posati, L.P., Devilgiess, E.D. and Pallansch, M.J.: *J. Dairy Sci.* **56**, 12(1973)
7. Kim, M. N., Choi H.Y. and Lee K.H.: *J. Korean Soc. Food Nutri.*, **2**(1), 41(1973)
8. Kim, M.N., Saltmarch, M. and Labuza, T.P.: *J. Food Proc. Pres.*, **5**(1), 49(1981)
9. Labuza, T.P.: *Food Tech.* **22**, 263(1968)
10. Labuza, T.P.: *J. Food Proc. Pres.* **1**, 167(1977)
11. Labuza, T.P.: *J. Food Sci.* **44**, 1162(1979)
12. Labuza, T.P. and Saltmarch, M.: *The non-enzymatic browning reaction as affected by water in foods in Water Relation in Foods. II.* (L. Rockland, ed. Academic Press, New York)(1980)
13. Loncin, M., Bimbenet, J.J. and Lenges, J.: *J. Food Tech.* **3**, 131(1968)
14. Mizrahi, S., Labuza, T.P. and Karel, M.: *J. Food Sci.* **35**, 799(1970)
15. Saltmarch, M.: *The influence of temperature, water activity, and physico-chemical state of lactose on the kinetics of the maillard reaction in spray dried sweet whey powders stored under steady-state and nonsteady state storage conditions.* (Ph. D. Thesis, University of Minnesota) (1979)
16. Schwimmer, S., Ingraham, L.L. and Hughes, H.W.: *Ind. Eng. Chem.* **27**(6), 1149(1955)
17. Waletzko, P. and Labuza, T.P.: *J. Food Sci.* **41**(6), 1338(1976)
18. Warmbier, H.C., Schnickels, R.A. and Labuza, T.P.: *J. Food Sci.* **41**(3), 528(1976)
19. Warmbier, H.C., Schnickels, R. and Labuza, T.P.: *J. Food Sci.* **41**, 981(1976)
20. Wu, A.C.M., Eitenmiller, R.R. and Powers, J.J.: *J. Food Sci.* **39**, 1179(1974)
21. Wu, A.C.M., Eitenmiller, R.R. and Powers, J.J.: *J. Food Sci.* **40**, 840(1975)
22. Wu, A.C.M., Eitenmiller, R.R. and Powers, J.J.: *J. Food Sci.* **40**, 1171(1975)