

變溫貯藏에 따른 白米의 品質變化에 關한 反應速度論的 研究*

1. 有効 Lysine의 減少에 關하여

金武男 · 姜文善 · 全順實

釜山女子大學 食品營養學科
(1984년 4월 7일 접수)

Kinetics of Quality Changes in Rice Stored under the Temperature Fluctuation

1. Loss of Available Lysine in Polished Rice

Mu-Nam Kim, Moon-Sun Kang and Soon-Sil Chun

Department of Food and Nutrition, Busan Women's University
(Received April 7, 1984)

Abstract

Lysine is known as a limiting amino acid in rice. In addition, it is considered to be important in that it is easily non-activated by the browning reaction during processing or storage. The present study was designed to utilize a kinetic approach to analyze the effect of temperature and water activity on available lysine loss in rice. Simplified kinetic models were used to obtain the various kinetic parameters for available lysine loss in rice subjected to accelerated shelf-life tests (ASLT). These kinetic parameters were then used to predict protein quality loss under the non-steady state storage. The predicted losses were compared to the actual losses.

As expected, available lysine loss was increased with increased temperature and water activity. The activation energies and Q_{10} values for available lysine loss ranged from 4.03 to 5.10 Kcal/mole and 1.22 to 1.27, respectively. The shelf-lives at 25°C, the time to reach 25% loss of the available lysine, which was derived from the accelerated shelf-life tests showed 67 to 107 days according to a_w 's.

The amount of loss for the fluctuating condition was greater than that occurring at the mean temperature of 45°C. Actually, the differences in effective temperature for the fluctuating storage were between about 4 and 6°C. In predicting the extent of loss using constant state data, the predicted shelf-lives were 2 to 7 days shorter than the actual storage values.

* 本研究은 1983年度 文敎部 學術研究造成費로 이루어진 것임.

I. 서 론

Lysine은 쌀에 있어서 제한 아미노산으로 알려져 있으며, ε-amino group의 강한 活性 때문에 加工, 貯藏中の 褐變反應에 의하여 쉽게 不活性化 된다¹⁾²⁾³⁾. 褐變의 進行에 따른 有效 lysine 減少는 一次反應으로 進行되며⁴⁻⁸⁾ 褐變程度를 可視的으로 判別할 수 있기 以前에 이미 상당량의 lysine이 破壞된다고 報告되고 있다^{9,11-13)}. 非酵素的 褐變에 따른 有效 lysine 減少에 대한 研究는 많으나¹⁴⁻¹⁷⁾ 쌀에 관한 이들의 상관관계를 反應速度論的으로 研究한 보고는 드문 실정이다.

한편 유통과정에서의 溫度變化에 가까운 變溫條件下에서의 反應速度에 관한 研究는 Hicks¹⁸⁾ 이후 Schwimmer 등¹⁹⁾, Wu 등²⁰⁾ 에 의하여 이어졌으며 Pohle 등²¹⁾, Labuza 등²²⁾ 및 Mizrahi 등²³⁾은 모델 實驗을 통하여 貯藏期間을 豫測하기 위한 수식을 제안한 바 있다.

本實驗에서는 貯藏中の 濕度 및 溫度에 따른 쌀의 有效 lysine의 減少를 反應速度論的으로 해석하여 最適 貯藏條件을 찾는 동시에, 變溫貯藏에 따른 品質要因의 變化를 豫測하고 實測值와 比較함으로써 定溫貯藏에서 얻어진 資料를 變溫貯藏에 應用하여 shelf-life를 求할 수 있는지의 여부를 檢討하였기에 보고한다.

II. 材料 및 方法

1. 材料

1982 년산 밀양 23 호 벼를 진영 농촌지도소에서 구입, 백미로 도정하여 實驗室로 옮긴 후 포화염 용액으로 水分活性을 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75로 調節하였으며, 一定한 水分活性에 도달한 試料는 15g 씩 polyethylene 피막을 입힌 알루미늄 pouch에 밀봉한 다음 35, 45 및 55°C에서 貯藏하여 定溫貯藏 實驗用으로 使用하였고, 35°C와 55°C에 각각 1주일씩 週期的으로 바꾸어 가면서 貯藏한 것을 變溫貯藏用 試料로 하였다.

2. 實驗方法

- 1) 水分含量: 常壓加熱乾燥法으로 測定하였다.
- 2) 水分活性: vapor pressure manometer 法²⁴⁾으로 測定하였다.
- 3) 有效 lysine: 시료를 마쇄하여 60 mesh의 분말

로 하고 그 중 2g을 취하여 Warmbier^{9,10)}의 FDN B 改良方法으로 定量하였다. 이 때 吸光度는 Varian model 634 spectrophotometer로써 435 nm에서 測定하였으며, 두 試驗管의 吸光度 差로부터 檢量曲線을 利用하여 有效 lysine을 계산하였다.

III. 結果 및 考察

1. 等溫吸着曲線

쌀의 吸濕 特性을 알아 보기 위하여 구한 24±2°C에서의 等溫吸着曲線을 Fig. 1에 나타내었으며, BET式²⁵⁾을 利用하여 구한 쌀의 單分子層의 水分含量은 7.14%였다. 이 結果는 egg noodle의 7.1%와 유사한 값을 보였다¹³⁾.

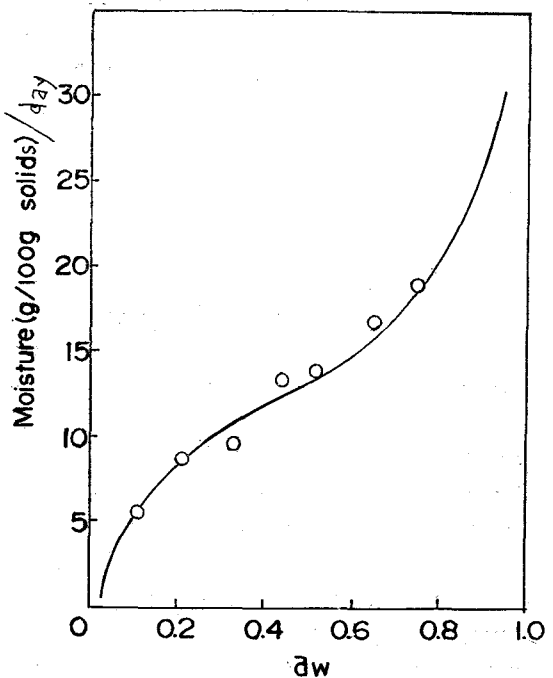


Fig. 1. Adsorption isotherm of rice at 25°C.

2. 貯藏中 有效 lysine의 減少

1) 定溫貯藏

① 速度恒數

乾製品 貯藏中 단백질의 營養的 品質低下는 Maillard형 褐變에 의한 그 구성 아미노산의 減少가 重要한 要因이 되며 그 중 특히 lysine은 遊離狀態의 ε-amino group의 活性이 크기 때문에 다른 아미

노산 보다 그 減少率이 빠르다¹⁾²⁾³⁾. 有効 lysine 의 감소에 대한 反應速度論的 해석은 Labuza²²⁾ 이후 Kamman 등²⁶⁾이 마카로니 국수, Labuza 와 Saltmarch 가²⁷⁾ whey powder, Labuza 등¹³⁾이 egg noodle 에 관하여 시도한 바 있다.

一般的으로 有効 lysine 의 감소는 一次反應에 따르며^{8, 11, 22, 28, 29)} 이 관계는

$$\frac{dA}{d\theta} = -K_L(A) \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = -K_L\theta \dots\dots\dots(2)$$

A : concentration of lysine
 A₀ : original concentration of lysine
 K_L : rate constant in(time)⁻¹
 θ : time

로 表示된다.

위의 式으로부터 쌀의 貯藏中 有効 lysine 이 溫度 및 水分活性에 따라 어떻게 감소되는가를 보기 위하여 FDNB 法으로 測定한 結果를 Fig. 2~5 에 나타내었다. 또, 각 水分活性 및 溫度에 따른 有効 lysine 감소에 대한 速度恒數는 Table 1에 表示하였다. Fig. 및 Table에서 貯藏溫度와 水分活性이 增加함에 따라 速度恒數가 增加함을 알 수 있었다.

Table 1. Linear regression analyses for available lysine loss

a _w	Temp. (°C)	K(day ⁻¹)×10 ³	r ²
0.44	35	3.3550	0.9611
	45	3.5919	0.8661
	55	5.0273	0.9419
	fluc. temp. *	4.4872	0.9507
0.52	35	3.6246	0.9460
	45	4.7965	0.9393
	55	6.0223	0.9629
	fluc. temp. *	5.3283	0.9418
0.65	35	3.9152	0.8696
	45	51.948	0.9435
	55	6.1227	0.9663
	fluc. temp. *	5.6517	0.9649
0.75	35	4.0839	0.8622
	45	5.8917	0.9849
	55	6.6914	0.9561
	fluc. temp. *	6.0488	0.9519

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

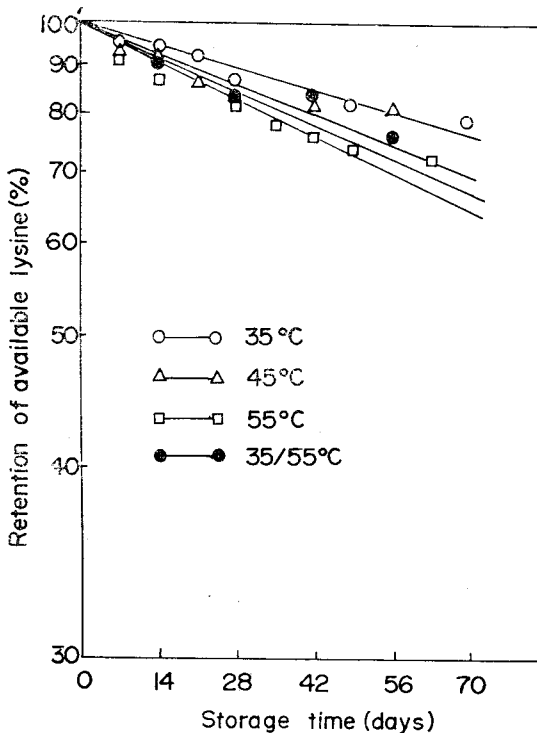


Fig. 2. Retention of available lysine in rice at a_w 0.44.

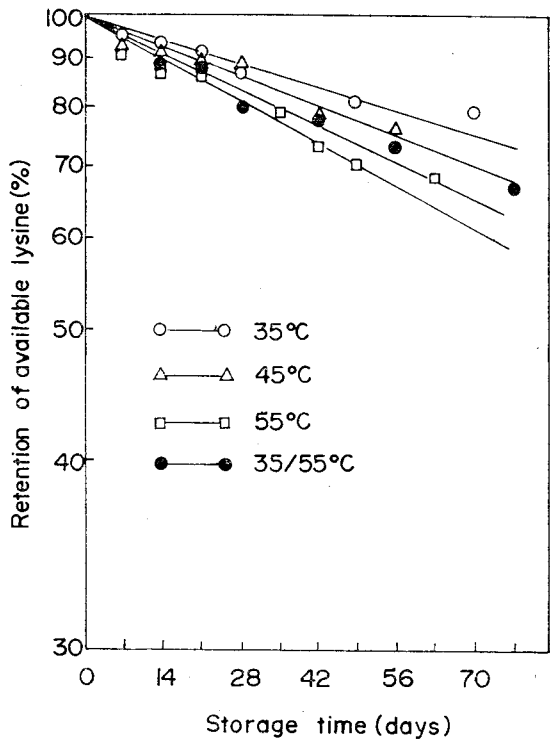


Fig. 3. Retention of available lysine in rice at a_w 0.52.

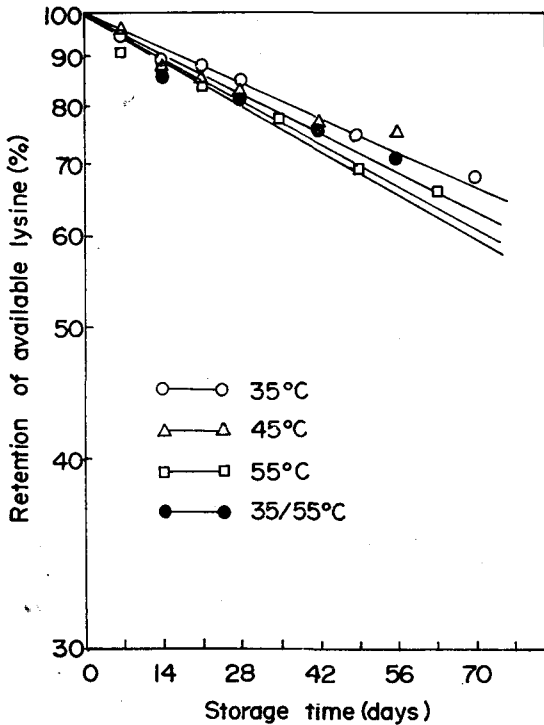


Fig. 4. Retention of available lysine in rice at a_w 0.65.

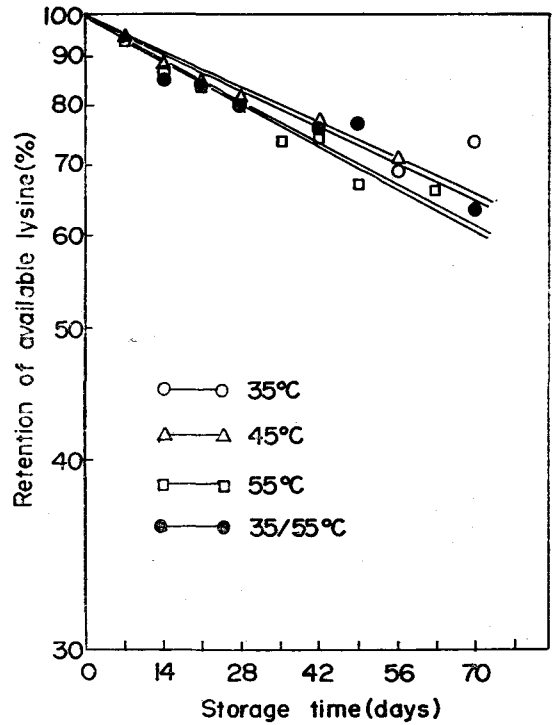


Fig. 5. Retention of available lysine in rice at a_w 0.75.

② 活性化에 너지와 Q_{10} 值
 化學反應의 溫度依存性은 Arrhenius 式으로 表示된다.

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

- K : rate constant(time^{-1})
- K_0 : the absolute rate constant
- E_a : activation energy(Kcal/mole)
- R : gas constant(1.986cal/mole $^\circ$ K)
- T : absolute temperature($^\circ$ K)

本實驗의 경우 Arrhenius plot를 Table 6에, 또 이 式으로부터 求한 活性化에너지와 Q_{10} 值를 Table 2에 각각 나타내었다. Q_{10} 值는 다음의 式(4)으로 구하였으며, 이때 온도 T 는 變溫貯藏의 중간온도인 45°C 를 기준으로 계산하였다.

$$Q_{10} = \frac{2.189 E_a}{T(T+10)} \dots\dots\dots(4)$$

Table. 2에서 알 수 있는 바와 같이 活性化에너지는 各 a_w 別로 4.03~5.10 kcal/mole의 범위에 있었으며 이는 宋登³⁰⁾의 말쥐치 실험에서 얻어진 4.32~6.88 kcal/mole과 유사한 값을 보였으나 whey powder

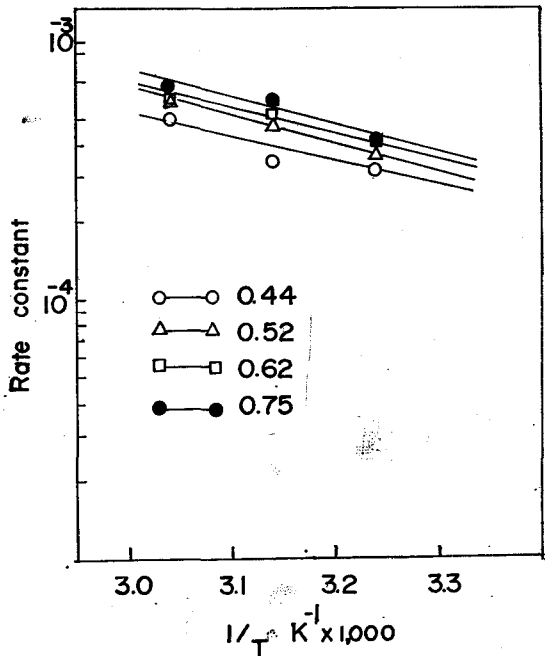


Fig. 6. Arrhenius plot of rate constants for available lysine loss in rice vs. reciprocal absolute temperature.

Table 2. Activation energies for available lysine loss in rice

a_w	Ea(Kcal/mole)	Q_{10}^*	γ^2
0.44	4.03	1.22	0.8600
0.52	5.10	1.28	0.9983
0.65	4.50	1.24	0.9823
0.75	4.98	1.27	0.9366

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

의 20~25.4 kcal/mole, Thomson⁸⁾의 model system에서의 33.9 kcal/mole 보다는 월등히 낮은 값이었으며, Tsao 등²³⁾의 강화미의 12.5 kcal/mole 보다는 낮은 값이었다. 活性化에너지의 값이 實驗者나 재료에 따라 다르게 나타난 것은 기준온도의 차이 때문으로 생각된다. 한편 溫度에 대한 反應의 민감성은 Q_{10} 値로써도 求할 수 있는 바, 本實驗에서 變溫貯藏의 중간온도인 45°C에서의 값으로 계산한 Q_{10} 値는 1.22~1.28의 範圍였다.

③ Shelf-life

쌀에 있어서 有效 lysine 量이 25% 감소할 때까지의 時間을 shelf-life(θ_s)로 본 각 溫度 및 a_w 에서의 θ_s 를 Table. 3에 表示하였다. shelf-life는 a_w 및 貯藏溫度가 增加함에 따라 감소하는 傾向을 나타내었다. 이들 θ_s 를 溫度에 따라 plot 하여 Fig. 7에 表示하였으며 Fig. 7로부터 구한 25°C(常溫)에서의 θ_s 를 Table 4에 나타내었다. a_w 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75의 경우, 각각 shelf-life는 107日, 99日, 80日 및 67日로 나타났다.

Table 3. Shelf-lives for available lysine at various conditions of temperature

a_w	Temp. (°C)	$\theta_s^*(\text{days})$
0.44	35	80
	45	69
	55	48
	fluc. temp.	61
0.52	35	74
	45	58
	55	42
	fluc. temp.	49
0.65	35	64
	45	52
	55	41
	fluc. temp.	46
0.75	35	56
	45	46
	55	39
	fluc. temp.	42

θ_s : Time to reach 75% retention of available lysine in days.

Table 4. The shelf-lives at 25°C predicted from accelerated shelf-life tests(days)

a_w	θ_s
0.44	107
0.52	99
0.65	80
0.75	67

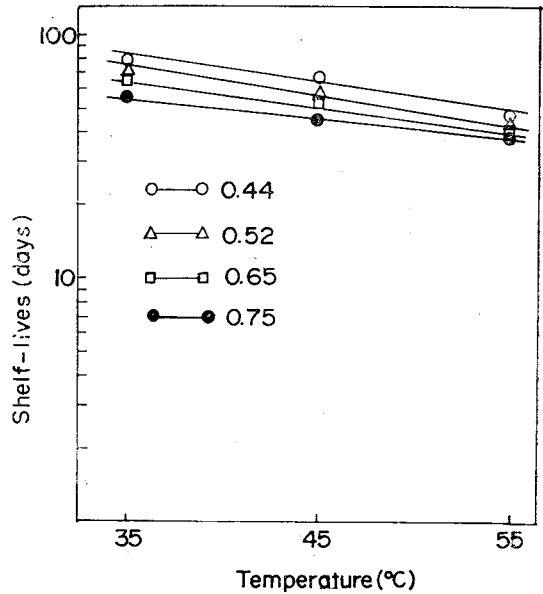


Fig. 7. Shelf-life vs. temperature for available lysine loss.

2) 變溫貯藏

① shelf-life 豫測

前述한 kinetic parameter 들은 溫度가 一定한 條件下에 貯藏하였을 때의 結果였으나, 대부분의 食品은 一定한 溫度에서 加工, 流通, 貯藏하는 경우가 거의 없으며, 따라서 品質低下의 pattern 이나 그 速度에 影響을 미치게 된다. 食品의 營養損失에 있어서 週期的인 溫度 變動의 影響에 대하여는 Hicks에 의해 처음으로 研究되었으며, 그 反應速度는 다음과 같이 表示하였다. 즉,

$$-\frac{dA}{dt} = R_0 e^{bT_m} \dots\dots\dots(5)$$

$-\frac{dA}{dt}$: rate of loss of quantity per time

R_0 : rate at mean temperature

b : slope of shelf-life plot vs. temperature

T_m : mean temperature of the system

그러나 Hicks의 풀이는 1) 溫度變化의 範圍가 작아야 하며, 2) 一定한 溫度에서는 反應速度가 一定하며, 3) 反應은 0次反應이어야 한다는 세가지의 제한된 假定下에서만 가능하다²²⁾. 그러나, 食品의 劣化反應이 반드시 0次反應일 수 없고 溫度變化의 範圍가 작지 않은 경우도 많기 때문에 Hicks의 풀이를 食品에 多樣하게 利用할 수 없는 난점이 있다. 그 후 Schwimmer 등¹⁹⁾은 sine wave 외에 square wave 형 및 톱날형의 溫度變化에 따른 풀이를 展開하였으며 Power 등³¹⁾ 및 Wu 등^{20,32)}은 Hicks¹⁸⁾ 및 Schwimmer 등¹⁹⁾의 理論을 微生物成長 및 酵素活性에 適用시켜 考察한 바 있다. square wave 형 溫度變化에 따른 品質劣化反應에 대하여서는,

$$\frac{\Delta(\ln A/A_0)_{\text{square}}}{\Delta(\ln A/A_0)_{\text{const}}} = \Gamma_{\text{square}} = \frac{1}{2} (a^2 a_0 + e^{-b a_0}) \dots (6)$$

$\Delta(\ln A/A_0)_{\text{square}}$: change in quantity a fluctuating temperature

$\Delta(\ln A/A_0)_{\text{const}}$: change in quantity a constant temperature

a_0 : amplitude of temperature

b : slope of shelf-life vs. temperature

上記 b 는 shelf-life plot로부터 구한 값이며, 이는 Arrhenius plot의 직선의 기울기로부터도 구할 수 있다. 그러나, 이들의 研究가 前述한 몇가지의 제한성에 기인한 오차가 있음을 알고 Labuza²²⁾는 0次反應 및 一次反應에 다같이 適用시킬 수 있는 式을 제안하고 있다. 즉, a_0 의 값이 작은 경우에는 (7)式을 利用하여도 무방하나 溫度變化幅이 큰 경우에는 活性化에너지로부터 유도된 Q_{10} 値를 利用하는 것이 바람직하다³²⁾.

$$\Gamma_{\text{square}} = \frac{1}{2} \left[Q_{10}^{\frac{a_0}{10} \left(\frac{T_m+10}{T_m+a_0} \right)} + Q_{10}^{-\frac{a_0}{10} \left(\frac{T_m+10}{T_m-a_0} \right)} \right] \dots (7)$$

이때 一定時間 θ 後의 有効 lysine 殘存量은

$$A = A_0 e^{-(k \cdot K_{T_m} \cdot t)} \left[Q_{10}^{\frac{a_0}{10} \left(\frac{T_m+10}{T_m+a_0} \right)} + Q_{10}^{-\frac{a_0}{10} \left(\frac{T_m+10}{T_m-a_0} \right)} \right] \dots (8)$$

A : available lysine content in given time

K_{T_m} : rate constant at mean temperature

A_0 : available lysine content at zero time

이 경우 變溫貯藏에 있어서의 劣化反應은 그 溫度變化의 중간온도 (T_m)에서의 定溫貯藏시의 反應速度보다 빨리 進行되며 그 有効溫度차는 다음과 같이 表

示된다.

$$\Delta T_{\text{effec}} = \frac{1}{b} \ln \Gamma_{\text{square}} \dots (9)$$

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

ΔT_{effec} : effective increase in temperature above T_m

그러므로, 變溫貯藏을 定溫貯藏으로 假定하였을 때의 豫想溫度(predicted mean temperature)는

$$T_{\text{predicted}} = T_m + \Delta T_{\text{effec}} \dots (10)$$

가 되며, 또한 $T_{\text{predicted}}$ 에서 定溫貯藏하였다고 假定하였을 때의 有効 lysine 損失量의 速度恒數는

$$K_{\text{fac}} = \frac{\ln A/A_0}{t_T} \dots (11)$$

로 表示된다.

② 實測値와 比較

定溫貯藏의 資料를 위의 수식 등을 使用하여 豫測値와 實測値를 比較하였다. Table 5에서 알 수 있는

Table 5. Comparison of effective temperature for available lysine loss in rice subjected to square wave temperature fluctuations

a_w	Predicted ΔT_{effec}	Actual ΔT_{effec}	Predicted T_{effec}	Actual T_{effec}
0.44	7.32	6.55	52.32	51.57
0.52	5.67	4.69	50.67	49.69
0.65	6.22	5.41	51.22	50.41
0.75	5.05	4.12	50.05	49.12

Table 6. Comparison of rate constants for available lysine loss in rice subjected to square wave temperature fluctuations

a_w	$K_{\text{predicted}}$	K_{actual}	Predicted θ_s	Actual θ_s
0.44	0.0045526	0.004487	54	61
0.52	0.0054584	0.005328	47	49
0.65	0.0057514	0.005617	45	47
0.75	0.0061858	0.006049	42	42

바와 같이 각 水分活性에 따른 豫測値가 實測値보다 0.8~1°C 정도 높게 나타났다. Table 6은 豫想 反應速度恒數와 그로부터 구한 shelf-life를 實測値와 比較하여 表示하였다. Table에서 알 수 있는 바와 같이 實測値가 豫測値보다 2~7日 정도 높게 나타났다.

以上の 結果로부터 變溫貯藏에서의 有効 lysine 損失 程度는 豫測値와 實測値가 다소 差異가 있다 하더라도 이 方面의 研究가 더 進行된다면 直接 實驗을 하지 않더라도 定溫貯藏 實驗에서 얻어진 資料

로부터 豫測할 수 있다고 믿어진다.

IV. 結論 및 要約

溫度和 水分活性을 달리하여 쌀을 貯藏하였을 때의 有效 lysine 損失量을 反應速度論的으로 考察한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 有效 lysine 損失量의 反應速度는 水分活性이 높을수록, 貯藏溫度가 높을수록 빨랐으며, Arrhenius 式에서 계산한 活性化에너지는 4.03~5.10 kcal/mole, Q_{10} 値는 1.22~1.27 로 나타났다.

2. Accelerated shelf-life test 로 부터 干한 25°C 에서의 shelf-life 는 67~107일의 範圍였으며, 溫度和 水分活性이 增加함에 따라 단축되었다.

3. 變溫條件에서의 有效溫度差는 豫測値가 實測値보다 약 1°C 높은 값을 보였으며, shelf-life 도 豫測値가 2~7日 程度 짧은 것으로 나타났다.

以上的 結果로 定溫貯藏 實驗에서 얻어진 資料를 變溫貯藏에 應用할 수 있으리라고 믿어진다.

문 헌

- 1) Lea, C. H., Parr, L. J. and Carpenter, K. L. : *Brit. J. Nutr.*, **12**, 297(1958)
- 2) Carpenter, K. J. : *Biochem. J.*, **77**, 604(1960)
- 3) Carpenter, K. J., Morgan, L. B. Lea, C. H. and Parr, L. J. : *Brit. J. Nutr.* **16**, 451(1962)
- 4) Jockinen, J. E. and Reineccius, G. A. : *J. Food Sci.*, **41**, 816(1976)
- 5) Wolf, J. C., Thompson, D. R. and Reineccius, G. A. : *J. Food Sci.*, **42**, 1540(1979a)
- 6) Wolf, J. C., Thompson, D. R. and Reineccius, G. A. : *J. Food Sci.*, **44**(1), 294(1979b)
- 7) Waletzko, P. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **41**, 1338(1976)
- 8) Thompson, D. R., Wolf and, J. C. Reineccius, G. A. : *Transactn. of the ASAE* **19**, 989(1976)
- 9) Warmbier, H. C., Schnickel, R. A. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **41**, 981(1976a)
- 10) Warmbier, H. C., Schnickel, R. A. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **41**, 528(1976b)
- 11) Warren, R. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **42**, 429(1977)
- 12) Eichner, K. and Karel, M. : *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 8(1972)
- 13) Labuza, T. P., Bohnsack, K. and Kim, M. N. : *Cereal Chem.*, **59**(2), 142(1982)
- 14) Lea, C. H. and Hannan, R. S. : *Natr.*, **165**, 348(1950)
- 15) Hannan, R. S. and Lea, C. H. : *Biochem. Biophys. Acta.*, **9**, 293(1952)
- 16) Song, P. S., Chichester, C. O. and Stadtman F. H. : *J. Food Sci.*, **31**, 906(1966)
- 17) Song, P. S., Chichester, C. O. and Stadtman F. H. : *J. Food Sci.*, **32**, 109(1967)
- 18) Hicks, E. W. : *J. Counc. Sci. Ind. Research Australia*, **17**, 111(1944)
- 19) Schwimmer, S., Ingraham, L. L. and Hughes, H. W. : *Ind. Eng. Chem.*, **27**(6), 1149(1955)
- 20) Wu, A. C. M., Eitenmiller, R. R. and Powers, J. J. : *J. Food Sci.* **39**, 1179(1974)
- 21) Pohle, W. D., Gregory, R. L. and Taylor, J. R. : *IAOCS.*, **39**, 226(1962)
- 22) Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **44**, 1162(1979)
- 23) Mizrahi, S., Labuza, T. P. and Karel, M. : *J. Food Sci.*, **35**, 799(1970)
- 24) Lewick, P. P., Busk, G. C., Peterson, P. L. and Labuza, T. P. : *J. Food Sci.*, **43**, 244(1978)
- 25) Brunauer, S. P., Emmet, P. H. and Teller E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938)
- 26) Kamman, J. F., Labuza, T. P. and Wartherson, J. J. : *J. Food Sci.*, **46**, 1457(1981)
- 27) Labuza, T. P. and Saltmarch, M. : *J. Food Sci.*, **47**, 92(1981)
- 28) Tsao, T., Anthony, L. F. and Harper, J. M. : *J. Food Sci.*, **43**, 1106(1978)
- 29) Lea, C. H. and Hannan, R. S. : *Biophys. Acta.*, **3**, 313(1949)
- 30) Song D. S., Lee, K. H., You, B. J. and Kim M. N. : *Bull. Korean Fish. Soc.*, **15**(4), 271(1982)
- 31) Powers, J. J., Lukaszewica, W., Wheeler, R. and Dorusetler, T. P. : *J. Food Sci.*, **30**, 520(1965)
- 32) Wu, A. C. M., Eitenmiller, R. R. and Powers, J. J. : *J. Food Sci.*, **40**, 850(1975)