

乾魚肉 貯藏중의 蛋白質 消化率 低下要因

김 상 애 · 이 강 호* · 류 흥 수**

부산여자대학 교양학과

*부산수산대학 식품공학과

**부산수산대학 식품영양학과

(1986년 1월 18일 접수)

Factors Influencing on the Drop of *in vitro* Protein Digestibility in Dried Fish Meat

Sang-Ae Kim, Kang-Ho Lee* and Hong-Soo Ryu**

Department of General Education, Pusan Women's University

**Department of Food Science and Technology, National
Fisheries University of Pusan.*

***Department of Nutrition and Food Science, National
Fisheries University of Pusan.*

(Received January 18, 1986)

Abstract

This paper aims to study the reactions of lipid or oxidized lipid with protein during drying and storing hair tail fish (*Trichurus lepturus*) and flounder (*Kanakius kitaharai*) being generally consumed as dried seafood products in Korea and their influence on the drop of *in vitro* protein digestibility of these fish meat.

The results of the study are as follows:

The digestibility of the raw materials of flounder and hair tail fish was 87.63% and 86.08% respectively, and that of sundried and hot air dried materials went down 1~2 percent with drying process. But in case of defatted and sundried materials, the rate increased 85.15% and 87.15% respectively. After 30 days of storage, the digestibility decreased in all materials, and hot air dried meat showed a significant decrease.

Trypsin indigestible substrate (TIS) contents of flounder and hair tail fish, in case of raw materials were 0.88 and 0.96 mg/g solid respectively and in case of defatted and sundried materials, TIS contents showed a low increase and digestibility showed a high increase.

Brown pigment formation had a wide range of increase in case of the sundried and hot air dried materials and it was increased with duration of storage and temperature.

The major fatty acids in the fats of hair tail fish and flounder were C_{18:1}, C_{16:0}, C_{22:6} and C_{16:1} and rate of unsaturated to saturated fatty acids was 79.2:20.8 for flounder, 67.8:32.2 for

hair tail fish. After 30 days of storage at room temperature, saturated fatty acids increased compared with the raw materials while unsaturated fatty acids showed a tendency to decrease.

Available lysine of hair tail fish was higher than that of flounder and both of them lost about 8.23% of that in raw materials after 30 days of storage.

結 論

魚肉은 水分과 蛋白質含量이 많고 必須아미노산 組成으로 보아 良質의 蛋白質源이나 魚肉結締組織을 構成하는 collagen이나 elastin의 含量이 적고 細菌의 繁殖이 쉬워 陸上動物에 비하여 死後硬直이 빨리 일어나고 그 持續時間이 짧아 自家消化가 迅速하게 일어나며 肉質의 變質이 빠르므로 適切한 加工處理로써 品質低下를 최소한으로 방지하여야 하는데 그 方法의 하나로 乾燥法이 널리 이용되어 왔다.

그러나 乾燥過程중에는 肉質成分간의 相互反應이 이루어지고 乾燥가 進行됨에 따라 肉質의 萎縮現象이 일어나 肉容積이 감소되어 肉質이 硬化되며 한편 自家消化 및 微生物의 作用으로 인한 鮮度低下, 空氣중의 酸素에 의한 脂質의 自動酸化¹⁾, 蛋白質의 溶解度 減少^{2),3)}등의 品質低下가 일어나며 또한 魚肉 乾製品 貯藏時에도 物理的, 化學的 變化로 인한 品質低下가 일어나는데 특히 非酵素的인 褐變, oil rusting에 의한 짧은 맛의 生成⁴⁾과 脂質酸化生成物과 蛋白質간의 複合體形成으로 인하여 蛋白質의 消化率이 떨어져 品質低下가 일어난다.

일반적으로 魚肉의 酸化不飽和脂質은 蛋白質과 결합하여 不溶性의 脂質-蛋白質 複合體^{1,5~8)}를 형성하고 이 複合體로 인하여 消化率이 저하된다고 보고하였다.^{9~11)}

따라서 加工貯藏중 酸化가 급격하게 일어나는 脂質은 水産蛋白質食品의 品質 특히 消化率低下에 큰 영향을 주는 因子라 볼 수 있는데 乾燥, 貯藏중의 脂質酸化生成物, 非酵素的 褐變物質, 脂質酸敗로 발생되는 酵素活性阻害物質(TIS)-*in vitro* enzyme digestion을 방해하는 물질 또는 酵素에 의하여 消化가 용이하지 못한 基質-available lysine의 不溶化, 魚肉의 構成아미노산과 지방산의 조성과 消化率低下와의 관계는 필히 규명하여야 할 과제이므로 본 연구에서는 갈치, 가자미의 乾燥 貯藏時 위에 열거한 성분들이 소화를

에 미치는 영향을 실험하여 그 결과를 보고하고자 한다.

材料 및 方法

1. 材 料

1984년 9월 2일 부산 공동어시장에서 구입한 갈치가자미(*Tanakius kitaharai*, 體重 116±15g, 體長 20±5cm, 이하 가자미라 한다)와 갈치(*Trichiurus lepturus*, 體重 324±12g, 體長 86±5cm)를 水藏하여 실험실로 옮겨 다음과 같이 處理하여 試料로 사용하였다.

2. 材料의 處理 및 貯藏

1) 試料의 調製

日乾 및 脫脂試料: 試料 가자미의 비늘을 제거하고 배갈이한 다음 水洗하여 그물 밭 위에서 16시간(28~30℃) 陰乾한 것을 日乾試料로 하였고, 같은 試料魚를 methanol溶液으로 4℃에서 2시간 chloroform溶液에서 12시간 脫脂하여 같은 조건에서 陰乾한 것을 脫脂試料로 하였다.

갈치는 비늘을 제거하여 fillet으로 만든 후 가자미의 경우와 같이 日乾 및 脫脂試料를 調製하였다.

熱乾試料: 日乾試料와 같은 요령으로 處理한 試料들을 熱風乾燥器(Shira Kawa製)에서 8시간(40±5℃) 乾燥하여 熱風乾燥試料를 調製하였다.

2) 試料의 貯藏

乾燥된 試料의 肉部分만 채취하여 막자사발 및 電動morter(Type: RMO, Retsch)로 마쇄한 후 80 및 100mesh의 표준체에 통과시킨 후 불투명한 폴라스틱 용기(φ5.6cm, H 10.4cm)에 200g씩 넣어 실온(20~25℃), 4℃ 및 -20℃에서 저장하면서 試料로 사용하였고 저장기간중 1日 1回 흔들어서 試料가 空氣와 고무 접촉되게 하였다.

3. 實驗方法

1) 일반성분

수분, 조지방, 조단백질은 常法으로 측정하였다.

2) Apparent *in vitro* protein digestibility

모든 試料의 apparent *in vitro* protein digestibility는 Satterlee등¹²⁾의 方法을 수정한 AOAC방법으로¹³⁾ 측정하였으며 이 實驗에 사용된 酵素는 Sigma劑 trypsin (T 0134, 17,700 BAEE units), peptidase(P 7500, 50 units/g solid), α -chymotrypsin(C 4129, 51 units/mg solid), protase(P 0384, 5.8 units/mg solid)이며 %protein digestibility를 구하기 위한 계산식은 다음과 같다.

$$\% \text{ digestibility} = 234.84 - 22.56 \times$$

$$\times: 20\text{분 incubation 때의 pH}$$

3) Trypsin 不消化性物質(Trypsin Indigestible Substrate, TIS)

모든 試料의 TIS含量은 Rinehart방법¹⁶⁾을 개량한 Ryu등¹⁵⁾의 方法으로 측정하였다. 즉 生試料 8g (乾試料 2g)을 취해 재증류수 50ml를 가하여 Waring blender로 15초 간격으로 2분간 마쇄한 뒤 이중 10ml를 취하여 실온에서 2시간동안 추출하였다. 이 추출액을 4℃, 8000×G에서 20분간 원심분리하여 TIS가 함유되어 있는 상등액을 2ml와 4ml를 취하였다.

Purified soy bean trypsin inhibitor (10,000 BAEE units/mg protein)溶液은 15.6mg/5 ml 재증류수로 만들고 standard curve는 ANRC casein에 재증류수를 0.25, 0.5, 0.75, 1ml 가한 후 pH8.0으로 맞추어 trypsin-용액 (14.6mg/10ml 재증류수) 1ml로써 가수분해시켰다. 반응 10분 되었을 때의 pH와 purified soybean trypsin inhibitor (mg)과의 상관계수는 0.9993이었고, 계산된 직선 방정식은 다음과 같다.

$$Y = 4.0210 \times - 28.1624$$

$$Y: \text{purified soybean trypsin inhibitor (mg)}$$

$$X: \text{incubation 10분 때의 pH}$$

4) 휘발성 염기질소(VBN) 및 과산화물질(PoV)

VBN은 Conway unit를 사용한 微量擴散法¹⁶⁾

으로, PoV는 AOAC法¹⁷⁾으로 측정하였다.

5) 구성지방산

試料로부터 Chloroform-methanol(2:1, v/v)혼합용액으로 추출한 저질을 methanol性 5%鹽酸¹⁸⁾으로 methanolysis하여 精製한 지방산메칠에스텔을 gas chromatography(GLC)로 다음의 분석조건에 따라 구성지방산을 분석하였다.

Chart speed 5cm/min

Injector temp. 250℃

Detector temp. FID at 250℃

6) Available lysine 및 褐變物質

Available lysine은 Warmbier등¹⁹⁾이 개량한 FDNB法으로 褐變度는 Chung과 Toyomizu²⁰⁾의 方法으로 측정하였다.

7) 구성아미노산

지방산의 함량은 GLC에 의하여 분리된 각 peak 면적의 총 peak면적에 대한 면적비(%)로서 표시하였다.

| | |
|--------------|------------------------------------|
| Instrument | Shimadzu GC-4BPTF |
| Column | 3.0m×3.0mm i. d., glass column |
| Packing | 15% DEGS on 60~80mesh Chromosorb W |
| Carrier gas | 16ml/min, Nitrogen |
| Column temp. | 195℃ |

구성아미노산은 6N HCl를 가하여 감압 밀봉한 후 100℃ sand bath에서 24시간 가수분해한 다음 amino acid autoanalyzer(4150-Alpha형 LKB)로 분석하였고 tryptophan은 alkali 가수분해법²¹⁾으로 분해한 다음 amino acid autoanalyzer로 舍酸 아미노산은 Mason등²²⁾의 方法으로 분석하였다.

結果 및 考察

1. 일반성분

試料로 사용한 가자미와 갈치의 生試料 및 乾燥試料의 일반성분은 Table 1과 같다.

가자미의 蛋白質과 脂質함량은 Jeong²³⁾, Lee등²⁴⁾의 보고에서 보다 높은 결과를 보여 蛋白質은

Table 1. Percentage of moisture, crude protein and lipid in fish samples

| Samples | Moisture | Crude protein | Lipid |
|-----------------------|----------|---------------|--------------|
| Flounder | | | |
| Raw | 74.69 | 22.31(88.15)* | 2.43 (9.60)* |
| Sundried | 20.93 | 70.19(88.77) | 7.93(10.02) |
| Hot air dried | 16.89 | 70.31(84.60) | 11.17(13.44) |
| Defatted and sundried | 13.01 | 77.18(88.72) | 5.17 (5.94) |
| Hair tail fish | | | |
| Raw | 73.36 | 14.75(55.36) | 11.02(41.38) |
| Sundried | 10.44 | 48.88(54.57) | 38.32(42.79) |
| Hot air dried | 6.81 | 54.68(58.68) | 35.65(38.25) |
| Defatted and sundried | 8.63 | 61.87(67.71) | 28.88(31.60) |

*Parentheses: dry basis

88~89%(乾物重量基準)程度이었고 脂質은 10~13%이었으나 脫脂試料은 6%범위로서 全體脂質의 50%정도 추출되었음을 알 수 있었다.

갈치의 蛋白質량은 食品成分表(四訂 日本食品標準成分表, 1982, 農村振興廳, 1981)의 값보다 낮아서 55~59%(乾物重量基準), 脫脂試料 68% 정도이었고, 脂質은 40%정도인 반면, 脫脂試料의 경우에는 32%에 달하여 全體脂質의 20%가량이 脫脂되었다.

乾燥試料의 水分함량은 가자미의 경우 脫脂, 熱乾 및 日乾試料이 각각 20.93, 16.89, 13.10% 갈치의 경우는 각각 10.44, 6.81%이었다.

2. Apparent *in vitro* protein digestibility

가자미는 갈치에 비하여 모든 試料에서 消化率이 높았으며, 生試料의 경우 가자미, 갈치가 각각 87.63, 86.08%이었다(Table 2).

日乾 및 熱乾試料의 消化率은 生試料에 비하여 1~2%정도 低下되었으나 脫脂試料의 消化率은 다른 乾燥試料의 그것보다 높았고 生試料보다 오히려 1~2% 높은 消化率을 보였다.

貯藏 30일 후의 消化率은 모든 乾燥試料에서 低下되었으며 특히 갈치의 熱乾試料에서는 78.00%로 심한 減少를 나타내었다.

消化率은 乾燥溫度가 높을수록, 加熱時間이 길수록 低下되며, 日光에 長時間 노출된 때도 감소되며, 熱風에 長時間 노출시킨 試料은 酵素에 의한 加水分解가 어렵다는 보고¹⁵⁾와 같이 本實驗

에서도 日乾 및 熱乾試料은 生試料보다 消化率이 低下되었다.

脫脂試料의 消化率은 다른 試料의 消化率보다 높았는데 이는 多量의 脂質을 함유한 試料은 酵素로 消化시킬 때 消化率이 減少⁹⁾되며 魚肉內의 脂質은 indigestible protein을 증가시켜 消化率이 低下되는 보고¹⁰⁾와 유사한 결과이었다.

蛋白質食品은 加工貯藏 中 酸化脂質과의 반응 등의 원인으로 蛋白質의 量的 損失^{7,11,24)}을 가져오며, 非酵素的 褐變, 脂質-蛋白質 複合體 형성으로 영양적으로 바람직하지 못한 상태^{3,5,25,26)}로 되는데, 특히 乾製品은 乾燥과정에서 消化에 불

Table 2. Differences in the *in vitro* protein digestibilities of dried flounder and hair tail fish stored at room temperature (20~25°C) for 30 days.

| Samples | Time(days) | |
|-----------------------|------------|---------|
| | 0 day | 30 days |
| Flounder | | |
| Raw | 87.63 | |
| Sundried | 85.47 | 84.72 |
| Hot air dried | 86.62 | 84.82 |
| Defatted and sundried | 89.15 | 88.54 |
| Hair tail fish | | |
| Raw | 86.08 | |
| Sundried | 85.18 | 82.68 |
| Hot air dried | 84.82 | 78.00 |
| Defatted and sundried | 87.15 | 84.52 |

리한 여러가지 반응을 일으킨다.²³⁾

3. Trypsin 不消化性物質의 變化

本 實驗에서 TIS함량은 生試料에서는 큰 차이가 없었으나 저장 30일에는 상당한 차가 나타났다(Table 3).

갈치의 TIS함량은 가자미에 비하여 높아 가자미, 갈치 生試料가 각각 0.88, 0.96mg/g solid이었으며 乾燥 및 貯藏중 상당히 증가하였으나 脫脂試料의 TIS함량은 다른 乾燥試料보다 적었다. 이는 脂質함량과 TIS함량은 비례한다고 한 보고²⁶⁾와 같이 本 實驗에서도 脂質함량이 많은 갈치肉은 TIS함량이 높았고, 두魚種의 脫脂試料의 TIS함량이 낮은 것과 일치하였다.

脫脂試料에서는 TIS함량이 다른 試料에서 보다 적었고, 貯藏 30일 때의 消化率도 가장 높았는데 이는 貯藏 30일 이내에서는 TIS함량과 消化率과는 逆相關關係를 가지며 그 이후는 TIS는 증가하나 消化率에는 변화가 크지 않다고 한 보고¹⁵⁾와 비슷한 결과이었다.

일반적으로 水産物의 加工 貯藏 중에 형성된 酸化 不飽和脂質은 蛋白質과 結合하여 不溶性의 脂質-蛋白質 複合體^{3,6,26~28)}를 형성하며 이 複合體는 enzyme-resistant bonds를 형성²⁹⁾하여 消化率低下 및 아미노산의 損傷을 일으켜 營養的으로

Table 3. Differences in the trypsin indigestible substrate(TIS) contents of dried flounder and hair tail fish stored at room temperature(20~25℃) for 30 days.

| Samples | Time(days) | |
|-----------------------|------------|---------|
| | 0 day | 30 days |
| Flounder | | |
| Raw | 0.88 | |
| Sundried | 2.49 | 7.38 |
| Hot air dried | 3.66 | 7.38 |
| Defatted and sundried | 1.45 | 7.23 |
| Hair tail fish | | |
| Raw | 0.96 | |
| Sundried | 5.00 | 15.09 |
| Hot air dried | 6.32 | 10.39 |
| Defatted and sundried | 5.26 | 7.57 |

(unit: mg/g solid)

品質을 低下시키므로 水産食品의 脂質함량은 水産蛋白質의 消化에 重要因子로 작용^{15,24,26,27)}한다고 생각한다.

4. 乾燥 및 貯藏 중의 揮發性 鹽基窒素(VBN)의 變化

乾燥 및 貯藏에 따른 試料의 VBN의 量은 Table 4와 같다.

生試料의 경우 두가지 試料 모두 10mg%(wet base)이하로 鮮度가 良好한 것으로 판명되었으나 乾燥試料의 경우 乾燥 즉시 상당히 높은 값을 보여 乾燥에 따른 鮮度低下가 극심함을 알 수 있었고 특히 가자미 熱乾試料는 그 정도가 심하였는데 이는 가자미의 경우 不飽和脂肪酸 함량이 79%(Table 7,8)로 비교적 높은 데다 熱風乾燥時 45℃에서 장시간(8시간) 노출된 까닭으로 여겨진다. 熱風乾燥한 갈치試料의 VBN은 실온에서 10일 貯藏한 후 2배로 증가하였다가 貯藏 30일 후에는 減少現象을 보였다.

Table 4. Changes in volatile basic nitrogen(VBN) content of dried fish samples stored at room temperature (20~25℃) along with times

| Samples | Time(days) | | |
|-----------------------|------------|--------|-------|
| | 0 | 10 | 30 |
| Floundee | | | |
| Raw | 23.86 | | |
| Sundried | 33.23 | 41.07 | 44.25 |
| Hot air dried | 159.53 | 155.96 | 37.88 |
| Defatted and sundried | 63.04 | 87.72 | 40.56 |
| Hair tail fish | | | |
| Raw | 18.62 | | |
| Sundried | 87.74 | 94.45 | 90.25 |
| Hot air dried | 83.04 | 162.11 | 88.21 |
| Defatted and sundried | 37.08 | 52.28 | 36.35 |

(unit: mg/100g solid)

5. 乾燥 및 貯藏중의 過酸化物價(PoV)의 變化

실온에서 貯藏한 乾燥試料의 PoV의 變化를 測定한 결과를 Table 5에 나타내었다.

모든 熱風乾燥試料의 PoV는 다른 乾燥試料보다 높았는데 脂質含量이 많은 갈치 熱乾試料의 경우가 더욱 높아 심한 脂質 酸敗가 일어났음을 알 수 있었으며 脂質함량이 낮은 가자미의 경우는 그 정도가 낮았다. 모든 試料는 貯藏 10일까지는 PoV가 증가하였고, 熱乾試料의 경우는 3배 이상이나 증가하였다.

갈치의 경우는 저장 30일에 PoV가 조금 증가하는 현상을 보였으나, 대체로 貯藏 30일 이후 PoV가 감소한 것은 過酸化物的 分解에 기인된 것이라 추측되며 이들 過氧化物 分解生成物이 다른 성분과의 결합기회가 많아질 것을 시사해 주고 있다. 즉 魚肉의 脂質酸化反應은 아미노산, heme化合物, 有機酸, 色素, 여러가지 魚肉成分 등의 生化學的 物質에 의하여 촉진¹⁰⁾되며, 乾燥狀態에서는 脂質의 自動酸化에 의하여 一次酸化生成物인 hydroperoxide같은 過氧化物이 점차 증가하나 酸化가 계속 진행되면 過氧化物이 分解되어 radical^{30,31)}, aldehyde등의 carbonyl化合物³²⁾, malonaldehyde등의 酸化生成物^{33,34)}이 생성된다. 그리고 이들은 다시 蛋白質, 아미노산, 揮發性 鹽基등의 窒素化合物³⁵⁾과 反應하며 이와 함께 褐變物質이 형성되는 것으로 알려져 있다.

Table 5. Changes in the peroxide value (POV) of dried fish samples during the storage at room temperature (20~25°C)

| Samples | 0 day | 10 days | 30 days |
|-----------------------|-------|---------|---------|
| Flounder | | | |
| Raw | 3.62 | | |
| Sundried | 5.71 | 12.34 | 3.57 |
| Hot air dried | 6.60 | 11.86 | 5.13 |
| Defatted and sundried | 4.54 | 8.45 | 5.08 |
| Hair tail fish | | | |
| Raw | 6.01 | | |
| Sundried | 13.24 | 36.78 | 41.86 |
| Hot air dried | 18.52 | 44.45 | 43.06 |
| Defatted and sundried | 14.16 | 37.10 | 46.12 |

6. 乾燥 및 貯藏중의 褐變物質

乾燥 직후 및 貯藏 후 생성되는 試料들의 褐變

物質을 측정된 결과는 Table 6과 같다.

乾燥 직후의 褐變度는 低脂肪 魚類인 가자미에 서는 乾燥方法에 따라 큰 차이를 보이지 않았고, 乾燥試料들은 生試料보다 褐變度가 높았다. 갈치의 경우는 日乾, 熱乾試料가 生試料에 비하여 乾燥操作결과 13배정도의 褐變物質이 생성되었음을 알 수 있었고, 脫脂試料는 10배 정도의 범위를 보였다. 貯藏기간이 길어짐에 따라 모든 試料에서 褐變現象이 계속 진행되어 褐變度가 증가되는 경향을 보였다.

魚肉 乾製品의 褐變은 Maillard反應^{11,35)}보다는 주로 脂質酸化에서 생성된 carbonyl과 NH₂, TMA 등의 揮發性 鹽基와의 非酵素的 褐變反應^{4,28,32,34,36)}에 기인하는 것이라 볼 수 있다.

魚肉의 乾燥·貯藏時 생성된 이들 褐變物質은 不溶性 複合體로서 風味損傷, 營養價損失³⁷⁾ 및 消化率減少를 초래하여 魚肉의 品質을 저하하는데 특히 脂質함량이 많은 魚肉에서는 이 현상이 더욱더 현저하게 나타났다.

Table 6. Brown pigment formation in dried fish samples stored at room temperature (20~25°C)

| Samples | 0 day | 10 days | 30 days |
|-----------------------|-------|---------|---------|
| Flounder | | | |
| Raw | 0.089 | | |
| Sundried | 0.111 | 0.168 | 0.183 |
| Hot air dried | 0.113 | 0.181 | 0.198 |
| Defatted and sundried | 0.088 | 0.088 | 0.099 |
| Hair tail fish | | | |
| Raw | 0.143 | | |
| Sundried | 1.520 | 1.500 | 1.903 |
| Hot air dried | 1.170 | 1.899 | 1.856 |
| Defatted and sundried | 0.092 | 0.972 | 1.302 |

(O.D. at 420nm/g solid)

7. 總脂質의 構成脂肪酸의 變化

魚肉의 不飽和脂肪酸는 魚肉의 品質低下要因³⁸⁻⁴⁰⁾이 되므로, 그 구성지방산을 파악한다는 것은 魚肉製品의 品質을 유지하는데 매우 중요하다.

갈치 脂質의 구성지방산은 주로 C_{13:1}, C_{16:0}

C_{22:6}이 각각 34.65, 24.65, 12.61%이었으며 가자미의 경우는 C_{18:1}, C_{22:6}, C_{16:0}, C_{16:1}이 각각 27.39, 17.84, 16.34, 11.34%이었고, 그 외 C_{20:5}, C_{22:5}, C_{14:0}등의 지방산을 함유하고 있었다(Table 7, 8).

갈치 및 가자미 生試料의 脂肪酸 조성비는 不飽和脂肪酸: 飽和脂肪酸이 각각 67.8:32.2, 78.5:21.5이었으나 갈치의 각 乾燥試料는 生試料에 비하여 飽和脂肪酸이 증가되는 반면 不飽和脂肪酸이 감소되었으며 그 경향은 熱乾試料에서 더욱 두드러졌다.

가자미 脫脂試料는 [生試料에 비하여 飽和脂肪酸이 증가되고 不飽和脂肪酸이 다소 감소되는 경향이 있었으나 갈치의 경우에 비하면 그 경향은 미미하였다.

Table 7. Fatty acid composition of total lipid in flounder stored at room temperature(20~25℃) for 30 days.

| Fatty acid | Raw | Defatted and sundried |
|------------|-------|-----------------------|
| C 12:0 | | 0.26 |
| C 14:0 | 3.34 | 3.65 |
| C 16:0 | 16.34 | 18.90 |
| C 18:0 | 0.53 | 3.48 |
| C 20:0 | 0.63 | 0.45 |
| Total | 20.84 | 27.45 |
| C 14:1 | 0.59 | 0.48 |
| C 16:1 | 11.08 | 9.98 |
| C 17:1 | 0.84 | 0.88 |
| C 18:1 | 27.39 | 26.93 |
| 18:2 | 1.24 | 0.88 |
| 18:3 | 0.32 | 0.20 |
| C 20:1 | 2.38 | 1.80 |
| 20:4 | 2.25 | 2.65 |
| 20:5 | 9.75 | 8.80 |
| C 22:1 | 1.12 | 0.11 |
| 22:3 | 0.36 | 0.31 |
| 22:4 | 0.25 | 0.28 |
| 22:5 | 3.80 | 3.37 |
| 22:6 | 17.84 | 15.89 |
| Total | 79.16 | 72.55 |

(g/100 g lipid)

Table 8. Fatty acid composition of total lipid in hair tail fish stored at room temperature(20~25℃) for 30 days.

| Fatty acid | Raw | Sundried | Hot air dried | Defatted and sundried |
|------------|-------|----------|---------------|-----------------------|
| C 12:0 | 0.07 | 0.46 | 0.14 | 0.13 |
| C 14:0 | 4.46 | 4.70 | 5.71 | 5.59 |
| C 15:0 | 0.53 | 0.49 | 0.65 | 0.61 |
| C 16:0 | 24.65 | 23.80 | 29.28 | 30.00 |
| C 17:0 | 1.20 | 1.03 | 0.44 | 1.13 |
| C 18:0 | 0.37 | 7.13 | 9.56 | 5.60 |
| C 20:0 | 0.95 | 4.65 | 3.55 | 3.58 |
| Total | 32.23 | 36.26 | 49.33 | 46.64 |
| C 14:1 | 0.35 | 0.30 | 0.43 | 0.41 |
| C 16:1 | 6.78 | 6.37 | 5.32 | 4.92 |
| C 17:1 | 0.63 | 0.47 | 1.15 | 0.61 |
| C 18:1 | 34.65 | 30.03 | 30.63 | 33.83 |
| 18:2 | 1.35 | 1.13 | 0.92 | 0.90 |
| 18:3 | 0.60 | 0.46 | 0.12 | 0.16 |
| C 20:1 | 1.96 | 1.58 | 2.11 | 2.21 |
| 20:4 | 1.10 | 1.06 | 0.69 | 0.62 |
| 20:5 | 4.45 | 4.30 | 2.14 | 2.03 |
| C 22:1 | 1.42 | 1.23 | 1.36 | 1.72 |
| 22:3 | 0.18 | — | — | — |
| 22:4 | 0.38 | — | — | — |
| 22:5 | 1.41 | 3.56 | 0.73 | 0.68 |
| 22:6 | 12.61 | 10.96 | 5.07 | 5.27 |
| Total | 67.77 | 63.74 | 50.67 | 53.36 |

(g/100 g lipid)

魚肉脂質의 不飽和脂肪酸은 酸化에 민감하므로 C_{22:6/16:0}의 감소비율이 魚類脂質의 酸化의 酸敗尺度로 이용되고 있는 바⁴⁰⁾, 갈치, 가자미 生試料의 경우 그 감소비율이 각각 0.51, 1.09, 脫脂試料의 경우 각각 0.18, 0.77로 나타나 갈치의 脂質酸敗정도가 가자미의 그것보다 生試料를 비롯한 모든 試料에서 심하였음을 알 수 있었다. 따라서 消化率 低下는 熱乾試料가 가장 심하였으며 脫脂試料의 경우는 다른 試料에 비하여 消化率이 높았는데 이는 不飽和脂肪酸의 酸化정도와 비례하는 경향이였다. 즉 酸化脂肪酸이 酵素를 不活性化하여 消化率을 低下시키는 한편 脂質酸化로

생성된 酸化生成物이 蛋白質과 trapped complex^{1,5,7)}를 형성하여 酵素加水分解를 阻害하여 消化率에 감소된 것을 알 수 있다.

8. Available lysine의 變化

실온에서 貯藏한 乾燥試料의 available lysine 함량을 측정한 결과를 Table 9에 나타내었다.

生試料의 경우 가자미보다 갈치가 available lysine 함량이 높았으나 貯藏 중 試料의 lysine 損失은 갈치의 경우가 많았다. 乾燥 직후의 lysine 함량은 乾燥方法에 따라 별다른 차이를 발견할 수 없었으나 저장 30일 후에 가자미의 경우 乾燥 직후 lysine량의 8%정도 갈치의 경우 23%정도가 감소하여 갈치의 lysine 불용화정도가 가자미의 그것보다 컸었다. Carbohydrate가 거의 함유되지 않은 魚肉에서라도 加熱에 의한 乾燥로 인하여 free acid group과 lysine의 ϵ -NH₂ group과의 cross-linkage^{41,42)}에 의하여, 예를 들어 δ -glutamyl- ϵ -N-lysine 등의 불용성 複合體를 형성⁴³⁾하는 것으로 생각된다. 따라서 이 불용성 複合體의 형성과 강한 活性의 ϵ -amino기를 가지는 lysine의 불용화 현상이 蛋白質의 溶解性 감소^{5,725,44~46)}, 酵素活性의 損失^{3,25,28,29)}을 초래하여 蛋白質의 消化率을 저하시킨 것으로 볼 수 있다.

Table 9. Available lysine content in dried fish samples stored at room temperature (20~25°C)

| Samples | 0 day | 30 days |
|-----------------------|--------------|--------------|
| Flounder | | |
| Raw | 10.75(11.58) | |
| Sundried | 10.45 | 9.65 (9.18) |
| Hot air dried | 10.80 | 9.52(10.09) |
| Defatted and sundried | 10.31 | 19.20(10.60) |
| Hair tail fish | | |
| Raw | 11.96(12.55) | |
| Sundried | 12.33 | 9.92 (8.77) |
| Hot air dried | 11.18 | 7.65 (7.36) |
| Defatted and sundried | 10.59 | 8.63 (9.56) |

Data in parentheses shows the results from acid hydrolysis (g/16 g N.)

9. 아미노산 組成의 變化

가자미 및 갈치 生試料와 乾燥 貯藏 試料의 아미노산 組成을 Table 10, 11에 나타내었다.

熱處理된 蛋白質食品은 消化率 減少와 아미노산의 파괴를 일으켜 蛋白質 營養價를 저하시키며⁴⁷⁾ 특히 lysine의 파괴는 신속하고⁴⁸⁾, 그 외에도 methionine, cystine, tryptophan, histidine 등의 損傷이 수반된다.^{24,25,30,34)}

乾燥貯藏 중 lysine, methionine, cysteine, threonine, isoleucine, leucine, tyrosine, tryptophan, serine, glycine, alanine 등은 감소현상을, valine, phenylalanine, histidine, arginine, glutamic acid, aspartic acid, proline 등은 증가현상을 나타내었다. 즉 酸化 linoate 또는 arachidonate와 ovalbumin 및 hemoglobin과 반응시켰을 때 methionine, threonine, proline, glycine, cysteine,

Table 10. Various amino acid profiles for dried flounder muscle stored at room temperature for 30 days

| Amino acid | Raw | Sundried | Hot air dried | Defatted and sundried |
|-----------------|-------|----------|---------------|-----------------------|
| Lys | 11.58 | 9.18 | 10.09 | 10.60 |
| Met | 2.97 | 2.41 | 2.80 | 2.43 |
| Cys | 1.46 | 1.40 | 1.10 | 1.26 |
| Thr | 4.65 | 3.98 | 3.98 | 3.60 |
| Ileu | 6.85 | 5.88 | 5.68 | 5.98 |
| Leu | 10.95 | 9.82 | 9.70 | 10.26 |
| Val | 3.87 | 5.05 | 5.43 | 6.95 |
| Phe | 3.80 | 3.96 | 4.13 | 4.17 |
| Tyr | 3.78 | 2.68 | 2.96 | 3.18 |
| Trp | 1.30 | 1.15 | 1.05 | 1.16 |
| His | 1.67 | 1.81 | 1.93 | 1.88 |
| NH ₃ | 1.08 | 0.92 | 0.98 | 0.62 |
| Arg | 4.07 | 4.93 | 5.39 | 5.85 |
| Asp | 12.63 | 13.42 | 13.34 | 12.45 |
| Ser | 5.10 | 3.69 | 4.00 | 4.40 |
| Glu | 18.32 | 21.20 | 19.02 | 18.57 |
| Pro | 2.15 | 2.64 | 2.99 | 3.06 |
| Gly | 6.45 | 4.33 | 3.69 | 4.31 |
| Ala | 7.47 | 7.08 | 7.30 | 6.95 |

(g/16 g N.)

Table 11. Various amino acid profiles for dried hair tail fish stored at room temperature for 30 days

| Amino acid | Raw | Sund-ried | Hot air dried | Defatted and sundried |
|-----------------|-------|-----------|---------------|-----------------------|
| Lys | 12.55 | 8.77 | 7.36 | 9.56 |
| Met | 2.47 | 2.37 | 2.13 | 2.44 |
| Cys | 1.06 | 0.89 | 0.73 | 0.96 |
| Thr | 3.15 | 4.10 | 3.79 | 4.14 |
| Ile | 4.76 | 3.92 | 3.68 | 3.64 |
| Leu | 11.15 | 8.58 | 8.44 | 8.82 |
| Val | 5.57 | 5.02 | 4.81 | 4.55 |
| Phe | 3.74 | 3.68 | 3.58 | 3.62 |
| Tyr | 2.60 | 2.44 | 2.54 | 2.77 |
| Trp | 1.12 | 0.84 | 0.81 | 1.06 |
| His | 1.20 | 1.58 | 1.42 | 1.63 |
| NH ₃ | 1.13 | 0.66 | 0.74 | 0.61 |
| Arg | 3.11 | 5.45 | 5.23 | 5.01 |
| Asp | 13.70 | 13.93 | 15.75 | 13.32 |
| Ser | 3.60 | 3.77 | 3.47 | 4.04 |
| Glu | 18.32 | 21.20 | 19.02 | 18.57 |
| Pro | 1.71 | 2.88 | 3.19 | 3.05 |
| Gly | 6.77 | 5.38 | 5.62 | 6.81 |
| Ala | 7.44 | 7.08 | 7.30 | 6.95 |

(g/16 g N.)

tyrosine등의 감소⁵⁾와 魚肉脂質 중 C_{22:6}과 같은 長鎖不飽和脂肪酸의 hydroperoxide와 그의 二次酸化生成物인 carbonyl誘導體와 lysine의 遊離基와의 cross-linkage에 의한 不溶性 複合體의 형성³⁴⁾ 및 蛋白質과 酸化 linoleate와의 反應에서 isoleucine, leucine의 감소⁵⁰⁾등의 보고와 비슷하게 위에 열거한 아미노산들의 감소현상을 나타내었다. 한편 cysteine과 酸化脂質과의 反應으로부터 cystine, valine, aspartic acid등이 생성되며^{5,34,49)}, 酸化脂質에 蛋白質이 노출될 경우 α -carbon의 결합이 끊어짐으로 amide基의 生成³⁴⁾과 glutamic acid, aspartic acid의 증가⁵¹⁾를 보고한 바와 같이 本實驗에서도 이들 아미노산의 증가현상을 나타내었다. 즉 여러 종류의 아미노산은 相互반응과 過酸化脂質과의 反應으로 증가 또는 감소하는 경향을 나타내었고 이런 증감현상으로 인하여 여러가

지의 反應生成物이 형성되어 消化率의 低下^{10,11)}를 야기시켰다고 볼 수 있다.

要 約

우리나라에서 乾製品으로 많이 이용되고 있는 갈치와 가자미의 乾燥 및 貯藏時 일어나는 脂質 및 酸化脂質과 蛋白質과의 反應이 이들 魚肉의 *in vitro* protein digestibility低下에 미치는 영향과 이에 수반되는 available lysine의 不溶化 및 酵素 不消化性 物質 生成 정도의 변화를 실험한 결과는 다음과 같다.

가자미 및 갈치 生試料의 消化率은 87.63, 86.08%이었고, 日乾, 熱乾試料는 乾燥 중 1~2%정도 低下되었으나 脫脂試料는 각각 89.15, 87.15%로 증가하였다. 貯藏 중의 消化率은 모든 試料에서 低下되었고 특히 갈치 熱乾試料는 78.00%로 심한 감소를 나타내었다.

TIS함량은 生試料에서 가자미, 갈치가 각각 0.88, 0.96mg/g solid이었으며, 脫脂試料는 乾燥 및 貯藏 중 TIS함량의 증가가 적었고 消化率은 높게 나타났다.

VBN 및 PoV는 저장 10일에 저장초기의 2배정도로 증가하였고, 저장 30일에는 급격히 감소되었다.

褐變物質의 형성은 저장기간이 증가함에 따라 증가되었다.

가자미 및 갈치 脂質의 主要 構成脂肪酸은 C_{18:1}, C_{16:0}, C_{22:6}, C_{16:1} 등이었으며 總不飽和脂肪酸함량은 가자미 79.2%, 갈치 67.8%이었고 저장 중 飽和脂肪酸이 증가하고 不飽和脂肪酸이 감소하는 경향을 보였다.

Available lysine은 갈치가 가자미보다 많았으며 저장 30일에는 저장초기량의 8.23%가 각각 손실되었다.

이상에서 水産蛋白質食品은 乾燥 貯藏 중 酸化脂質과의 反應으로 蛋白質의 量的 損失을 초래하였고, 非酵素的 褐變, 脂質-蛋白質의 不溶性 複合體 形成, available lysine의 不溶化, TIS의 生成,

魚肉내의 構成脂肪酸과 아미노산의 變化로 *in vitro* protein digestibility 低下를 비롯하여 魚肉의 褐變, 風味損傷 및 營養價損失등의 魚肉의 品質低下를 초래하는 主要因으로 분석되었다.

參 考 文 獻

1. Khayat, A. and D. Schwall: *Food Tech.*, **37**, 130 (1983)
2. Anderson, E.L. and E.M. Ravesi: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **25**, 2059 (1968).
3. Karel, M., K. Schaich and R.S. Roy: *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 159 (1975).
4. Fujimoto, K.: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **36**, 850 (1970).
5. Roubal, W.T. and A.L. Tappel: *Arch. Biochem. Biophys.*, **113**, 5 (1966).
6. Pande, S.V. and J.F. Mead: *J. Biol. Chem.*, **243**, 6180 (1968).
7. Roubal, W.T.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 141 (1969).
8. Castell, C.M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 645 (1971).
9. Daniel, M. and B.L. Oser: *Food Tech.*, **3**, 57 (1949).
10. Almquist, H.L.: *J. Agric. Food Chem.*, **4**, 638 (1956).
11. Osner, R.C. and R.M. Johnson: *J. Food Tech.*, **3**, 81 (1968).
12. Satterlee, L.D., J.G. Kendrick and G.A. Miller: *Food Tech.*, **31**, 78 (1979).
13. AOAC: *J. of AOAC*, **65**, 496 (1982).
14. Rhinehart, D.: MS thesis of Univ. of Nebraska-Lincoln, 29 (1975.)
15. Ryu, H.S. and K.H. Lee: *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **14**, 1 (1985).
16. 日本厚生省編: 食品衛生検査指針 I, 東京, 30 (1960).
17. AOAC: 13th Ed., Association of Official Chemists, Washington, D.C. (1980).
18. 藤野安彦: 脂質分析法入門, (學會出版センター, 東京) 155 (1978).
19. Warmbier, J. C., R.A. Schnickel and T.P. Labuza: *J. Food Sci.*, **41**, 981 (1976).
20. Chung, C.H. and M. Toyomizu: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **42**, 697 (1976).
21. Hugli, T.E. and S. Moor: *J. Biol. Chem.*, **247**, 2828 (1972).
22. Mason, V.C., S.B. Anderson and M. Rudemo: Proc. 3rd EAAP Symp. on Protein Metabolism and Nutrition. Vol.1 (1980).
23. Jeong, H.K. and Y.H. Park: *Bull. Korean Fish. Soc.*, **16**, 231 (1983).
24. Lee, K.H., W.S. Kim and H.S. Ryu: *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **13**, 33 (1984).
25. Tannenbaum, S.R., H. Barth and J.P. Le Roux: *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 1353 (1969).
26. Matsushita, S.: *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 150 (1975).
27. Lee, K.H., J.H. Jo and H.S. Ryu: *Bull. Korean Fish. Soc.*, **17**, 109 (1984).
28. Lee, K.H., H.R. Kwon and H.S. Ryu: *Bull. Korean Fish. Soc.*, **17**, 109(1984)
29. Kanner, J. and M. Karel: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 468 (1976).
30. Yáñez, E., D. Bollester and G. Donoso: *J. Sci. Food Agric.*, **21**, 426 (1970).
31. Roubal, W.T.: *Lipids*, **6**, 62 (1970).
32. Schaich, K.M. and M. Karel: *J. Food Sci.*, **40**, 456 (1975).
33. Fujimoto, K., I. Abe and T. Kaneda: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **37**, 40 (1971).
34. Buttkus, H.: *J. Food Sci.*, **32**, 432(1969).
35. Gardner, H.W.: *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 220 (1979).
36. Pokorny, J., B.A. El-Zeany and G. Janicek: *Z. Leben. Unter-Forsch.*, **151**, 153 (1973).
37. Pokorny, J., B.A. El-Zeany and G. Janicek: *Z. Leben. Unter-Forsch.*, **151**, 31 (1973).
38. Walter, W.W. Jr., A.E. Purcell, M.W. Hoover and A.G. White: *J. Food Sci.*, **43**, 1242 (1978).
39. Govindarajan, S., H.O. Hultin and A.W.

- Kotula: *J. Food Sci.*, **42**, 571 (1977).
40. Igene, J.O. and A.M. Pearson: *J. Food Sci.*, **44**, 1285 (1979).
41. Shono, T. and T. Toyomizu: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **37**, 912 (1972).
42. Bodwell, C.E.: AVI, Westport, Connecticut, 234 (1975).
43. Carpenter, K.J.: *Nutr. Abstr. Rev.*, **43**, 423 (1973).
44. Waibel, P.E. and K.J. Carpenter: *Brit. J. Nutr.*, **27**, 509 (1972).
45. Andou, S.I., K. Takama and K. Zama: *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **30**, 282 (1979).
46. Andou, S.I., K. Takama and K. Zama: *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **32**, 97 (1981).
47. Nakhost, Z. and M. Karel: *J. Food Sci.*, **48**, 1335 (1983).
48. Bender, A.E. and B.H. Doell: *Brit. J. Nutr.*, **11**, 14 (1957).
49. Warren, R.W. and T.P. Labuza: *J. Food Sci.*, **42**, 429 (1977).
50. Roy, R.B. and M. Karel: *J. Food Sci.*, **38**, 896 (1973).
51. Horigome, T. and M. Miura: *J. Agric. Chem. Soc. Jap.*, **48**, 437 (1974).
52. Karel, M.: *J. Food Sci.*, **38**, 756(1973).