

乾魚肉의 脂質酸化에 의한 褐變에 관한 研究

3. 魚油-Lysine系의 褐變 및 褐變物質의 性狀

李康鎬 · 徐載壽 · 李鐘祐* · 柳洪秀** · 鄭寅鶴 · 宋承虎
釜山水產大學 食品工學科 *慶尙大學校 食品營養學科 **釜山水產大學 食品營養學科
(1986년 11월 5일 수리)

Lipid Oxidative Browning in Dried Fish Meat

3. Browning Reactions in Fish Oil-Lysine System and Properties of Browning Prnducts

Kang-Ho LEE, Jae-Soo SUH, In-Hak JEONG, Sung-Ho SONG,

Jong-Ho LEE and Hong-Soo RYU

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608, Korea

*Department of Food and Nutrition, Gyongsang National University, Chinju 620, Korea

**Department of Food and Nutrition, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608, Korea

(Received November 5, 1986)

This study was carried out in order to investigate the browning reactions of fish oil-amino acid model system and the properties of browning products.

The lysine was added to the hair tail fish and mackerel oil, and incubated at 40°C for 178 hours. Browning was rapidly developed with the begining of decline in PoV and CoV and a remarkable decrease in such polyunsaturated fatty acids as C_{20:5}, C_{22:5}, C_{22:6}, compared with the other fatty acids, was resulted. And among the polyenoic acids the role of C_{22:6} was considered to come first as appeared in the test with authentic samples.

In the water soluble fraction of the browning products obtained from the fish meat or the lysine added fish oil, some antioxidation activity was detected. But in the liposoluble fraction which covers most of the browning reactions in the fish meat, little antioxidation activity was detected. And all of the browning products provided in this experiment showed very low reducing activity.

緒 論

水産食品의 加工·貯藏中の 品質惡變現象은 褐變이 주된 原因으로 알려져 있다(豊水, 1970), 이러한 褐變이 진행되는 동안 carbonyl價의 감소는 飽和脂肪酸에서 보다 不飽和脂肪酸에서 급격히 감소함으로써 高度不飽和脂肪酸의 含量이 높은 魚肉에서의 褐變反應은 不飽和脂肪酸이 중요한 역할을 한다고 보고하였으며(Fujimoto, 1968), 또 이들 중 C_{18:2}, C_{20:5}, C_{22:5} 및 C_{22:6} 이 酸化에 대하여 불안정하고 貯藏中 酸化에

의하여 급격히 감소한다고 보고하고 있다(Waissblath 등, 1971).

한편 脂質酸化에 의하여 생성된 carbonyl化合物은 어육자체의 VBN 및 amino acid 등의 窒素化合物과의 反應에서 親水性 및 親油性 褐變反應物質이 생성된다고 보고되고 있고(Nakamura 와 Toyomizu, 1975), 또 脂質-蛋白質混合系에서의 褐變度는 反應期間中 赤色混合系에서의 褐變度는 反應期間中 赤色도가 黄色도에 비해 일찍 생성된다고 보고하고 있어(Pokorny 등 1973^a, 1973^b, 1974) 이들의 物理·化學的 性質이

다른 것으로 생각된다.

본 연구에서는 고등어와 갈치유를 함유하여 魚油-llysine 反應系를 만들어 酸化의 進行과 褐變度와의 관계, 여기에서 生成되는 褐變物質을 分離하여 그 性狀을 시험하는 한편 갈치肉의 貯藏中에 일어나는 褐變反應生成物을 分離하여 抗酸化性, 還元力 및 平均分子량을 비교 검토하였다.

材料 및 方法

1. 材 料

1985年 11월에 釜山共同魚市場과 자갈치市場에서 구입한 고등어(*Scomber japonicus*, 體重400~450 g, 體長 30~40 cm), 갈치(*Trichiurus lepturus*, 體重 320~350 g, 體長 80~90 cm)를 水藏하여 實驗室로 옮겨 다음과 같이 處理하여 試料로 使用하였다.

2. 材料의 處理 및 貯藏

1) 貯藏試料의 調製 및 貯藏

貯藏試料의 調製 및 貯藏은 前報(Lee 등, 1987)와 동일한 方法으로 處理하였다.

2) 試料油의 調製 및 貯藏

고등어 및 갈치를 (1)의 方法대로 處理하여 칼로써 塊고루 다진 다음 Folch(1957)법으로 脂質을 추출하여 減壓濃縮하여 검화시키고 불검화물을 除去하기 위하여 ether 로 세척한 후 1N 黃酸으로 pH를 1~2로 조절한 뒤 ether 로써 지방산을 추출하였다. ether 층은 水洗하고 sodium sulfate anhydrous 로써 탈수 여과한 후 ether 를 除去하고 여기에 5배량의 methanol을 加하고 黃酸을 3% 되게 加하여 환류냉각하면서 加熱하였다. 生成된 methyl ester 를 hexane 으로 추출하여 진공증발기에서 hexane 을 除去한 뒤 魚油의 脂肪酸 fatty acid methyl ester 로 하였다. Methyl ester 化한 魚油를 ether 에 녹여 (5 g/15 ml) 1g의 amino acid 가 함유된 10 g의 avicel 에 흡착시켜 진공동결건조 한 후 잘 磨碎하여 40°C 에 貯藏하였다.

3) 모델系의 造成

Amino acid 가 0.5 g 含有된 avicel 2 g 에 脂肪酸 linoleic acid(C_{18:2}), arachidonic acid(C_{20:4}), eracic acid(C_{22:1}), docosahexaenoic acid(C_{22:6})를 각각 1 g 씩 加하여 減壓乾燥한 뒤 40°C 貯藏中에 褐變도를

測定하였다.

4) 褐變物質의 調製, 分割 및 精製

갈치를 (1)의 方法에 의하여 處理하고 두께 0.5 cm 의 2×4 cm 크기의 肉片으로 절편하여 40°C 에 貯藏하면서 褐變物質의 生成정도를 검토한 후 褐變反應物質을 分離하기 위해 40°C 에서 5週 經過된 試料를 hexane 으로 脂質을 추출한 후 잔사에 chloroform-methanol(2:1)로서 2回 추출하여 脂溶性 褐變 劃分으로 하였고, 다시 methanol-H₂O(1:1)로서 추출하여 水溶性 褐變劃分으로 하였다. 한편 上記의 分割된 각각의 褐變反應物質은 Sephadex LH-20의 column (φ 2.5×80 cm)狀에 methanol 를 使用하여 分割하였다(유출속도 40 ml/hr. 분취량 4.0 ml).

3. 反應系의 造成

魚肉의 褐變物質의 抗酸化性を 測定하기 위하여 褐變物質 0.1 g 을 10 ml 의 chloroform-methanol(2:1)과 methanol-H₂O(1:1)에 분산시켜 만든 溶液에 10 g 의 avicel 를 加하여 고르게 흡착시켜 진공동결 건조시킨 다음 여기에 methyl linoleate-ether 溶液 (5 g/10 ml)을 加하여 잘 섞은 다음 진공 증발기에서 ether 를 증발시키고 40°C 에서 보관하면서 過酸化物價와 carbonyl 價를 測定하였다.

4. 實驗方法

1) 過酸化物價(PoV)의 測定

過酸化物價는 AOAC(1980)法에 따라 前報(Lee 등, 1987)와 동일한 方法으로 測定하였다.

2) Carbonyl 價의 測定

Carbonyl 價는 Henick 法(1954)으로 測定하였다.

3) 褐變度の 測定

試料의 褐變物質을 脂溶性褐變과 水溶性褐變을 區別하기 위해 Chung 과 Toyomizu(1976)의 方法으로 測定하여 貯藏中의 褐變度の 變化를 測定하였다.

4) 脂肪酸組成의 分析

추출한 脂質을 methanol 性 5% 염산(藤野, 1980)으로 methanolysis 하여 精製한 脂肪酸 methyl ester 을 gas liquid chromatography(GLC)로 前報(Lee 등, 1987)와 같은 分析條件에 따라 脂肪酸組成을 分析하였다.

5) 平均分子量 測定

氷點降下法으로 測定하였는데 試料 0.1~0.5 g 을 正確하게 달아서 아세트酸 20 g 에 용해시킨 뒤 서서히 교반하면서 冷却시켜 冷却曲線을 구하고 同時에 Beckman 溫度計로써 溫度를 測定하여 다음과 같은 식에서 分子量을 計算하였다.

$$M = \frac{1000 \cdot W}{G} \times \frac{\Delta tm}{\Delta t}$$

M: 試料의 分子量

G: 아세트酸의 무게

W: 試料의 무게

Δtm : 아세트酸의 mol 당 氷點降下(=3.9°C)

Δt : 아세트酸의 氷點溫度와 試料를 加한 아세트酸 溶液의 氷點溫度差(°C)

6) 還元力の 測定

褐變反應物質의 還元力은 Maruyama 等(1970)의 方法에 따라 試料 5 mg 에 0.2 mM DPPH(2,2-Diphenyl- α -picryl hydrazyl) 溶液 2 ml, 0.1 M 아세트酸 緩衝液 0.5 ml 와 ethanol 5 ml 를 加하여 517 nm 에서 흡광도를 測定하였다.

結果 및 考察

1. Lysine를 添加한 魚油의 褐變

Folch 등(1951)법으로 抽出한 高등어油와 갈치油를 methyl ester 化하여 附反應을 억제시킨 다음 lysine 을 添加하여 40°C 에서 反應시킨 다음 過酸化價와 carbonyl 價의 變化를 測定한 結果(Fig.1 및 2) lysine 을 添加한 區가 非添加區에 비해 낮은 값을 나타냈으며 高등어油에 비해 갈치油가 그 傾向이 현저하였다.

Fig. 3은 魚油의 貯藏中 褐變度의 變化를 測定한 結果인데 lysine 添加區가 非添加區보다 높은 값을 나타냈으며, 특히 貯藏 100時間 後에는 그 차이가 급격히 증가하였다. 이와 같이 lysine 添加區가 非添加區에 비해 褐變度가 높은 것은 脂質酸化에 의해 生成된 carbonyl 化合物과 lysine 과의 反應結果로 생각된다. 또 lysine 을 添加하지 않은 경우에도 貯藏 150時間 以後부터 약간의 증가를 보였는데, 이는 脂質自體 특히 鱗脂質의 褐變에 기인한 것으로 생각된다 (Tomioka 와 Kaneda, 1974^a, 1974^b, 1976).

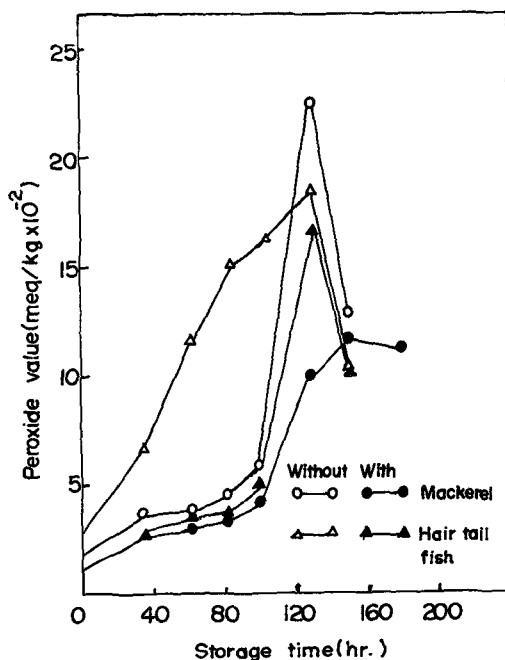


Fig. 1. Changes in peroxide values of methyl esterified fish oil reacted with lysine during storage at 40°C.

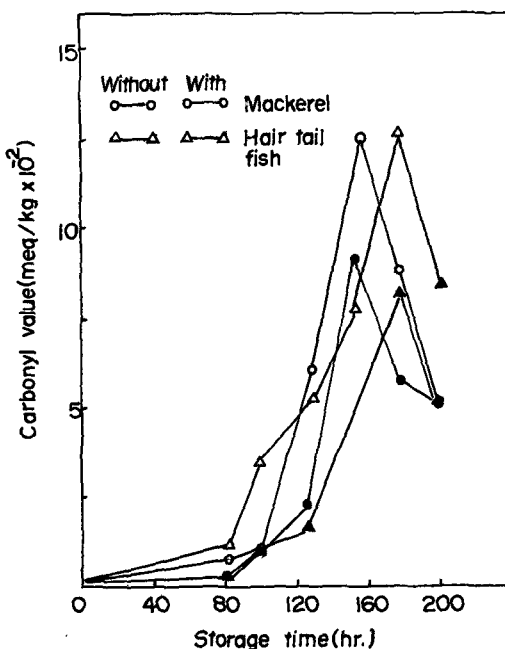


Fig. 2. Changes in carbonyl values of methyl esterified fish oil reacted with lysine during storage at 40°C.

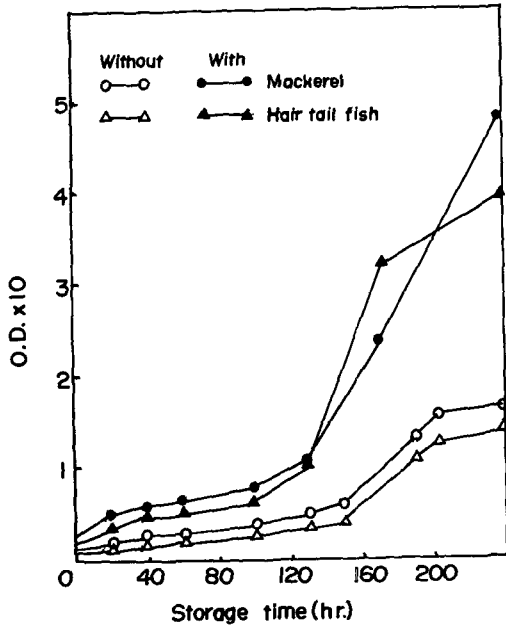


Fig. 3. Brown pigment formation of methyl esterified fish oil reacted with lysine and stored at 40°C.

Table 1. Changes in fatty acid composition of methyl esterified mackerel oil reacted with lysine during storage at 40°C

Fatty acid	Storage time(hr.)				
	0	62	106	154	178
14:0	3.4	3.3	3.4	4.3	4.5
15:0	0.9	0.9	0.9	1.4	1.4
16:0	23.1	22.4	22.5	29.5	31.0
17:0	1.0	1.1	1.2	1.4	1.5
18:0	6.2	6.2	6.3	8.1	8.7
20:0	1.0	1.4	1.4	1.3	1.2
Saturated	35.6	35.3	35.7	46.0	48.3
14:1					
15:1					
16:1	4.3	4.2	4.3	5.4	5.5
17:1					
18:1	25.3	25.8	25.0	30.8	31.1
20:1	3.9	4.0	4.1	3.9	4.2
22:1	1.6	1.7	1.8	1.9	2.3
Monoene	35.1	35.7	35.2	42.0	43.1
16:2	1.6	1.6	1.7	2.2	1.9
18:2	1.6	1.8	1.9	1.8	1.6
18:3	0.2	0.4	0.4	0.5	0.5
20:2	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9
20:4	1.2	1.2	1.2	0.6	0.4
20:5	4.9	4.9	4.9	1.1	1.0
22:3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
22:4	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0
22:5	0.8	0.8	0.8	0.3	—
22:6	17.0	16.1	16.0	3.0	1.2
Polyene	29.3	29.0	29.1	12.0	8.6

Table 1, 2, 는 고등어 및 갈치油의 貯藏中 脂肪酸組成의 變化를 나타낸 것으로 polyene 酸은 貯藏 일주일後 상당히 減少하여 各各 29.4%, 25.1% 殘存率을 보였으며 飽和脂肪酸 및 monoene 酸은 다소 증가하였다. Fig. 4과 5는 各各 고등어油와 갈치油의 貯藏中의 主要構成脂肪酸을 C_{16:0}를 기준으로 한 상대적인 比率를 나타낸 것이다. Fig. 에서 알 수 있는바와 같이 고등어油 및 갈치油는 過酸化物價와 carbonyl 價가 증가하는 貯藏 100時間 以後부터 급격히 減少하였으며, 특히 C_{20:4}, C_{20:5}, C_{22:6} 등의 高度不飽和脂肪酸의 減少가 심하였다. 이는 脂肪酸이 酸化하여 生成된 carbonyl 化合物이 窒素化合物과 反應하여 褐變物質을 形成하기 때문이라고 보아지는데 Astrup (1958)은 魚油의 酸化程度는 不飽和度가 높을수록 심하다고 하였고, Wassbluth 등(1971)은 魚油의 高度不飽和脂肪酸인 tetraenoic, pentaenoic, hexaenoic 및 docosaenoic이 空氣中の 酸素에 의하여 급격히 酸化된다고 하였으며, Nonaka(1957), Pokorny(1975*), Janicek 와 Pokorny(1971) 등은 fatty aldehyde 등이

Table 2. Changes in fatty acid composition of methyl esterified hair tail fish oil reacted with lysine during storage at 40°C

Fatty acid	Storage time(hr.)					
	0	35	62	106	154	178
14:0	5.0	4.9	5.0	5.3	6.0	5.7
15:0	0.6	0.6	0.9	0.7	1.0	0.8
16:0	22.0	22.9	22.5	23.9	28.3	28.8
17:0	0.8	0.8	1.1	0.7	1.0	0.9
18:0	5.6	5.8	6.2	5.9	7.2	7.7
20:0	0.9	0.8	1.4	0.7	0.9	0.7
Saturated	34.9	35.8	37.1	37.2	44.4	44.6
14:1						
15:1						
16:1	5.8	5.8	4.2	6.1	7.0	6.6
17:1						
18:1	32.7	33.5	31.9	34.6	39.4	39.7
20:1	1.7	1.6	4.0	1.6	1.8	1.8
22:1	1.6	1.5	1.7	1.4	1.3	1.4
Monoene	41.8	42.4	41.8	43.7	49.5	49.5
16:2	0.9	0.9	1.7	0.9	1.3	1.2
18:2	1.4	1.4	0.9	1.1	1.3	1.1
18:3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2
20:2	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5
20:4	1.0	0.9	1.2	0.8	0.3	0.2
20:5	3.7	3.4	3.3	3.1	0.5	0.3
22:3	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2
22:4	1.0	0.8	0.7	0.7	0.6	1.1
22:5	0.9	0.9	0.7	0.7	0.1	0.1
22:6	14.2	12.9	11.8	11.2	1.2	1.0
Polyene	23.3	21.8	21.1	19.1	6.1	5.9

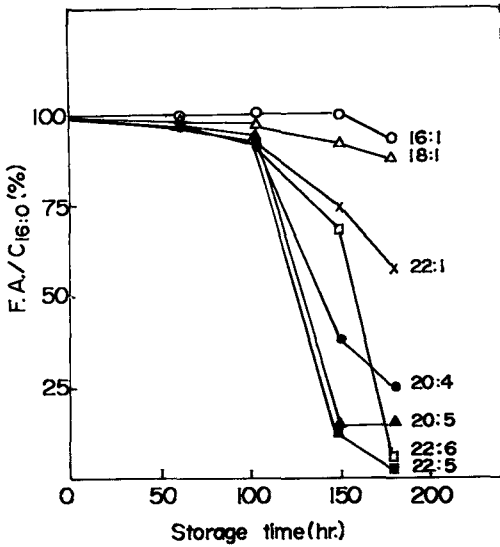


Fig. 4. Relative amount of fatty acids to that of C_{16:0} acid in mackerel oil with lysine during storage at 40°C.

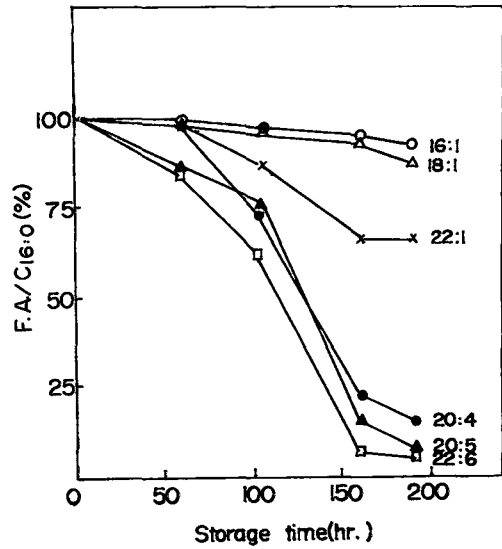


Fig. 5. Relative amount of fatty acids to that of C_{16:0} acid in hair tail fish oil with lysine during storage at 40°C.

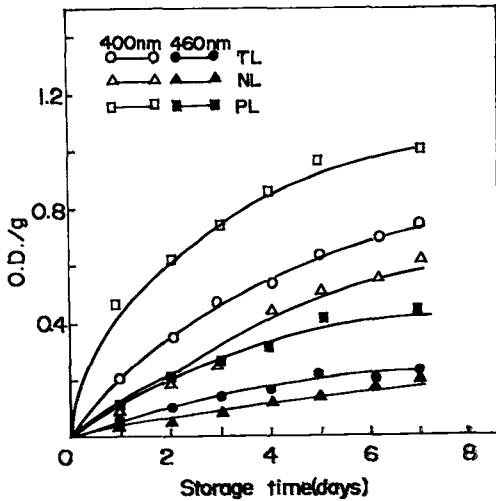


Fig. 6. Lpophilic brown pigment formation in fish oil reacted with lysine and stored at 40°C.

蛋白質과 쉽게 結合하여 褐變物質이 生成된다고 하였다. 즉 魚肉加工 및 貯藏中の 褐變反應에는 高度 不飽和脂肪酸이 關여하게 되므로 C_{20:5}, C_{22:5}, C_{22:6} 등의 減少現象이 現저하였음을 알 수 있다.

한편 全脂質, 中性脂質, 鱗脂質에 各各 lysine를 첨가하여 40°C에 貯藏하였을 때의 褐變度를 脂溶性區와 水溶性區로 나누어 測定한 結果를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Nonaka와 Toyomizu(1975)는 정어리油

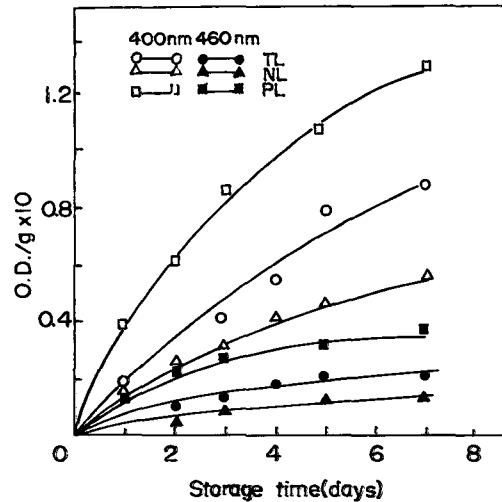


Fig. 7. Hydrophilic brown pigment formation in fish oil reacted with lysine and stored at 40°C.

에 VBN과 ammonia의 窒素化合物을 添加하여 45°C에서 反應시킨 경우에는 親油性 變色物質만 生成되었으며 non-VBN과 amino酸을 添加하여 反應시킨 경우에는 親水性和 親油性 褐變物質이 生成되었다고 보고하였으며, 또 Pokorny 등(1973c)이 대구肝油에 albumin을 添加하여 生成된 褐變物質은 chloroform-methanol에 溶出되는 脂溶性 褐變物質이 대부분이었다. 또 400 nm와 460 nm에서의 褐變度는 脂溶性劑

분과 水溶性劃分 공히 磷脂質, 全脂質, 中性脂質 順으로 磷脂質이 다른 脂質에 비해 높은 값을 나타내었다. 이는 前報(Lee 등, 1987)에서 보는 바와 같이 磷脂質에 高度不飽和脂肪酸含量이 다른 脂質에 비해 많기 때문이라고 생각된다. 또 脂溶性劃분과 水溶性劃분의 褐變度는 전자가 후자에 비하여 월등히 높은 값을 나타내었다.

赤色 또는 黄色의 褐變展開程度를 보기 위하여 Pokorny 등(1973)의 제안대로 460 nm에서의 吸光度에 對한 400 nm에서의 吸光度比를 본 結果 貯藏初期의 4.1에서 貯藏 7일의 3.4 정도로 貯藏期間의 증가에 따라 그 값은 다소 減少하였는데 이는 貯藏初期에 460 nm의 赤色도가 400 nm의 黄色도에 비해 먼저 생성되기 때문이라고 생각된다.

2. 脂肪酸의 褐變

이상에서 살펴 본 바 高度不飽和脂肪酸이 褐變反應에 깊이 관여한다는 結論을 얻었기에 polyene 酸中 C_{22:6}, C_{20:4}, C_{18:2}와 C_{22:1}을 lysine과 反應시켜 본 結果를 Fig. 8에 표시하였다. Fig에서 보는 바와같이 C_{22:6}이 다른 脂肪酸에 비하여 급격히 증가하는 반면 monoene 酸인 C_{22:1}은 거의 褐變物質이 生成되지 않았으며 吸光度 0.5/g solid에 도달하는 시간은 C_{22:6}, C_{20:4}, C_{18:2}가 各各 6時間, 62時間, 175時間으로 不飽和도가 높을수록 褐變速度는 빨랐다. 따라서 Fig.

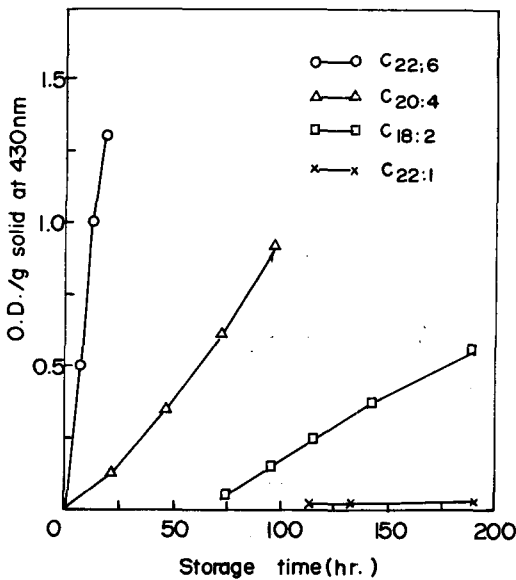


Fig. 8. Browning development of fatty acids reacted with lysine during storage at 40°C.

4,5에서 C_{20:5}, C_{22:5}, C_{22:6} 등의 상대적 含量比가 급격히 減少한다는 사실과 Fig. 8에서의 結果를 綜合하면 脂質含量이 높은 魚肉의 加工 및 貯藏中の 褐變反應은 이들 高度不飽和脂肪酸의 酸化에 의한 carbonyl 化合物에 기인함에 확인할 수 있다,

3. 褐變物質의 抗酸化性

1) 魚肉褐變物質의 抗酸化性

乾燥갈치肉을 40°C에서 5週間 貯藏하고 脂質을 除去한 後 褐變物質을 脂溶性劃분과 水溶性劃分으로 區分하여 抽出한 것을 methyl linoleate에 各各 2% 되게 添加시켜 40°C에서 保管하면서 過酸化價와 carbonyl價의 變化를 測定한 結果(Fig. 9, 10) 脂溶性劃分을 添加한 경우에는 過酸化價가 保存 98時間에 4.075 meq/kg에 달하여 대조구 4,115 meq/kg에 비해 抗酸化效果가 거의 나타나지 않았다. 한편 水溶性劃分の 경우는 保存 122時間에 3.674 meq/kg으로 극히 미약하나마 약간의 抗酸化效果가 인정되었다.

Carbonyl價의 變化에 있어서는 褐變物質의 脂溶性劃分은 時間이 경과함에 따라 증가하여 122시간 後에 최고치인 2,413 meq/kg으로 대조구의 2,513 meq/kg와 비슷한 값을 나타내었으며 水溶性劃分の 경우 反應初期 약간의 抗酸化效果가 나타났다.

魚肉의 乾燥 및 貯藏中の 品質惡變은 糖-amino

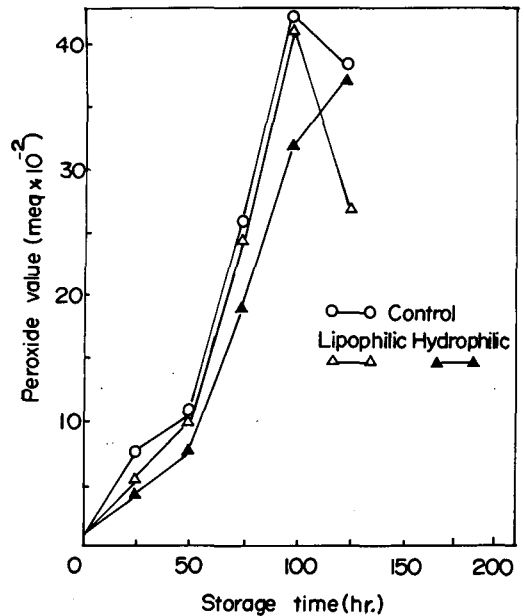


Fig. 9. Effect of browning reaction products on peroxide values of methyl linoleate during storage at 40°C.

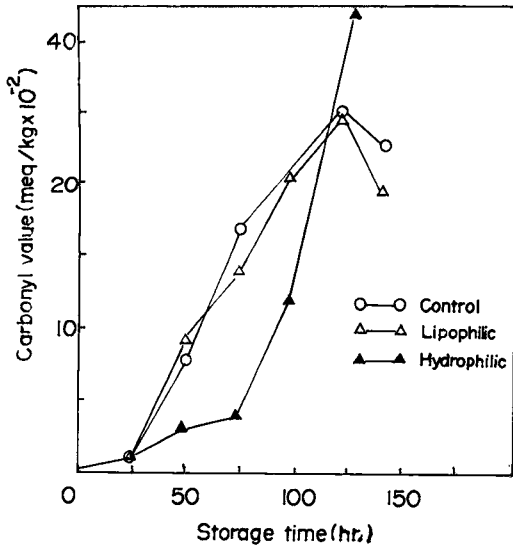


Fig. 10. Effect of browning reaction products on carbonyl values of methyl linoleate during storage at 40°C.

反應인 Maillard 反應에 의한 褐變보다는 脂質酸化에 의한 carbonyl 과 [窒素化合物과의 反應(Toyomizu, 1967)에 의한 褐變反應이 主된 原因인데 魚肉의 40°C 貯藏에서의 褐變反應物質의 水溶性劃分에는 약간의 抗酸化效果가 있었지만 魚肉褐變의 대부분인 脂溶性劃分에서는 전혀 나타나지 않았다.

2) 魚油에 lysine 을 添加하여 生成된 褐變物質의 抗酸化性

갈지에서 抽出한 魚油에 lysine 을 添加하여 40°C 에서 3日, 6日, 9日間 反應시킨 다음 脂溶性劃分과 水溶性劃分을 다시 methyl linoleate 에 2% 되게 添加하여 40°C 에서 貯藏하면서 過酸化物價와 carbonyl 價를 測定한 結果 Fig. 11과 12에 나타내었다. 먼저 過酸化物價는 거의 全試料가 貯藏 72時間에 최고치에 달하였으며 대조구와 거의 비슷한 값을 보였으나 9日間 反應시킨 試料의 水溶性劃分은 1.572 meq/kg 으로 낮은 값을 보였다. 또 Fig. 12의 carbonyl 價도 過酸化物價의 경우와 마찬가지로 9日間 反應시킨 試料의 水溶性劃分이 1.718 meq/kg 으로 대조구의 2, 634 meq/kg 보다 낮은 값을 보였다. 이와 같은 結果는 脂質酸化抑制物質이 다소 形成된 것이 아닌가 생각된다. 이는 Maruyama (1970) 등이 carbonyl 化合物의 水溶性劃分만을 抽出하여 glycine 과 反應시킨 褐變物質을 safflower oil 에 添加시켰을 때 抗酸化效果가 있었다는 보고와 비슷한 結果를 얻었다.

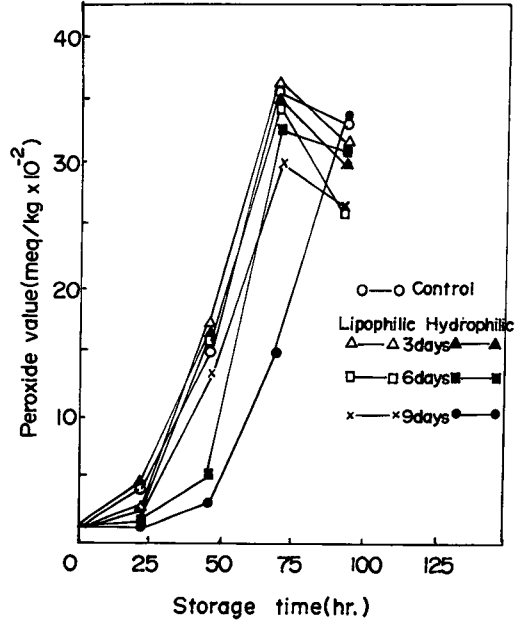


Fig. 11. Effect of browning reaction products on peroxide values of methyl linoleate during storage at 40°C.

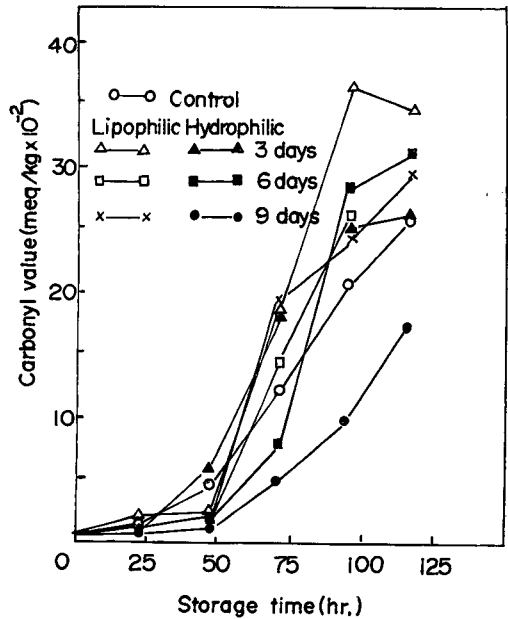


Fig. 12. Effect of browning reaction products on carbonyl values of methyl linoleate during storage at 40°C.

4. 褐變度, 還元力 및 平均分子量

일반적으로 褐變物質은 褐變도가 높을수록 還元力이 증대하는 것으로 보고되고 있으므로(Hwang 과 Kim, 1973; Rhee 와 Kim, 1975; Kirigaya 등, 1968; Grittith 와 Johnson, 1957; Yamaguchi 등 1964; Yamaguchi 와 Okada, 1968), 本實驗에서는 갈치肉을 40°C에서 5週間 貯藏한 後 抽出한 脂溶性과 水溶性劃分の 褐變反應生成物과 Folch 등(1951)법으로 抽出한 갈치魚油에 lysine 을 添加하여 40°C에서 9時間 反應시켰을 때 生成된 褐變物質의 두가지劃分の 褐變度, 還元力 및 平均分子량을 Table 3에 나타내었다 褐變도는 0.048~0.455의 범위였으며, 還元力은 0.023~0.059로 매우 낮은 값을 나타내 還元力이 거의 없었다. 또 平均分子量도 200~400 정도의 값으로 매우 낮았다. 그러므로 脂質酸化에 의한 carbonyl 化合物과 窒素化合物과의 反應에서 生成된 褐變物質은 糖-amino 反應의 Maillard 反應과는 서로 다른 反應機構라고 생각된다.

Table 3. Brown pigment formation, reducing activity and mean molecular weight of browning reaction products in hair tail fish at 40°C

Samples	O. D. /g at 430 mm	Reducing activity 5 mg	Mean molecular weight
Meat			
Lipophilic	0.284	0.025	224~284
Hydrophilic	0.145	0.023	249~346
Oil with lysine			
Lipophilic	0.455		241~263
Hydrophilic	0.048	0.059	215~305

結論 및 要約

高度不飽和脂肪酸 含量이 높은 魚肉의 酸化에 의하여 生成된 carbonyl 化合物과 窒素化合物과의 反應으로 인한 構成脂肪酸組成, 褐變度, 그리고 褐變反應生成物의 抗酸化力, 平均分子量, 還元力 등을 조사한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 고등어와 갈치에서 抽出한 魚油에 lysine 을 添加하고 40°C에서 反應시킨 結果 PoV 와 CoV 가 減少하는 時點에서부터 褐變도가 급격히 증가하였고, 이때 C_{20:5}, C_{22:5} 및 C_{22:6} 등의 高度不飽和脂肪酸이 다른 構成脂肪酸에 比하여 현저히 減少하였으며, lysine 과 몇몇 脂肪酸과의 反應에서는 C_{22:6} 에 의한

褐變도가 가장 높았다.

2. 魚肉 및 魚油를 lysine 과 反應시켜 얻은 褐變物質의 水溶性劃分에서는 抗酸化性を 다소 인정할 수 있었으나 魚肉褐變의 대부분을 차지하는 脂溶性劃分에서는 抗酸化效果를 확인하기 어려웠으며 褐變物質의 還元力 또한 매우 미약하였다.

文 獻

- AOAC. "Official Methods of Analysis" 13th Ed., Association of Official Chemists, Washington D. C.
- Astrup, H. 1964. Chem. Ind. (London), 107.
- Chung, C.H. and M. Toyomizu. 1976. Studies on the browning of dehydrated food as a function of water activity-I. Effect of Aw on browning in amino acid-lipid systems. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 42(6), 697-702.
- Folch, J., I. Ascoli, M. Lees, J. A. Meath and F. N. Lebaron. 1951. Preparation of lipid extracts from brain tissue. J. Biol. Chem., 191, 838-841.
- Fujimoto, K., M. Maruyama and T. Kaneda. 1968. Studies on the brown discoloration of fish products-I. Factors affecting the discoloration. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34(6), 519-523.
- Griffith, T. and J. A. Johnson. 1957. Relation of the browning reaction to storage stability of sugar cookies. Cereal Chem., 34, 159.
- Henick, A. S., M. F. Benca and Mitchell Jr. 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 38.
- 藤野安産, 1980. 脂質分析法入門, 學會出版セソタ, pp. 155-156.
- Hwang, C. I. and D. H. Kim. 1973. The antioxidant oxidation. Wild. Hlth. Org. Techn. Rept. Ser., 228.
- Janicek, G. and J. Pokorny. 1971. Reaktionen aliphatischer carbonylderivate mit aminen in modell systemen. Z. Lebensm. 145, 142-147.
- Lee, J. H., K. Fujimoto and T. Kaneda. 1981. Antioxygentic and peroxide decomposition properties of Antractic krill lipids. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 47(7), 881-888.

- Lee, K.H., J.S. Suh, J.H. Lee, H.S. Ryu, I.H. Jeong and S.H. Song. 1987. Lipid oxidative browning in dried fish meat. 1. oxidation of fish oil and browning. Bull. Korean Fish. Soc, 22(1) 0-0.
- Maruyama, M., K. Fujimoto and T. Kaneda. 1970. Antioxidative activity of browning products derived from autoxidized oil. Part. I. Comparison of antioxidative activity in several model system. J. Food Sci. & Tech. (Japan), 17, 281.
- Nonaka, Y. 1957. J. Tokyo Univ. Fisheries, 43, 127.
- Nakamura, T., M. Toyomizu. 1975. Gel chromatographic fractionation of autoxidized products of methyl linoleate and their discoloration potentialities. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 41(1), 59-64.
- Pokorny, J., B.A. El-Zeany and G. Janicek. 1973^a. Nonenzymic browning 3. Browning reactions during heating of fish oil fatty ester with protein. Z. Lebensm. 151, 31-35.
- Pokorny, J., B.A. El-Zeany and G. Janicek. 1973^b. Nonenzymic browning VI. Browning produced by oxidized polyunsaturated lipids on storage with protein in presence of water. Z. Lebensm., 151, 157-161.
- Pokorny, J., P. Tai and G. Janicek. 1973^c. Nonenzymic browning VIII. Autoxidation and browning reactions of phosphoethanolamine. Z. Lebensm., 153, 322-325.
- Pokorny, J., B.A. El-Zeany, A. Kolakowska and G. Janicek. 1974. Nonenzymic browning XI. Correlation of autoxidation and browning reactions in lipid-protein mixtures. Z. Lebensm., 155, 287-291.
- Pokorny, J., A. Kolakowska, B.A. El-Zeany and G. Janicek. 1975. Nonenzymic browning XI. Effect of free amino groups on browning reactions in lipid-proteins mixture. Z. Lebensm., 157, 323-326.
- Rhee, C. and D.H. Kim. 1975. Antioxidant activity of acetone extracts obtained from a caramelization-type browning reaction. J. Am. Oil Chem. Soc., 72, 354.
- Tomioka, F. and T. Kaneda. 1974^a. Studies on the browning discoloration of heated phospholipid 1. The browning reaction of lecithin (1). J. Japan. Oil Chem. Soc., 23(12), 777-781.
- Tomioka, F. and T. Kanda. 1974^b. Studies on the browning discoloration of heated phospholipid II. The browning reaction of lecithin(2). J. Japan. Oil Chem. Soc., 23(12), 782-786.
- Tomioka, F. and T. Kaneda. 1976. Studies on the browning discoloration of heated phospholipid III. The browning reaction of lecithin(3). J. Japan. Oil Chem. Soc., 25(11), 784-788.
- Toyomizu, M., T. Yamazaki and H. Nakagawa. 1967. Studies on discoloration of fishery products-II. Influence of extracts on discoloration by lipid oxidation of jack mackerel dark muscle. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 33(1), 27-32.
- 豊水正道, 1970. 7-1. 水産食品中の脂質酸化と油焼け. 日本水産學會誌, 36(8), 847-849.
- Waissbluth, M.D., L. Guzman and F.P. Plochko. 1971. J. Am. Oil Chemists. Soc., 48, 420.
- Yamaguchi, M., Y. Yokoo and Y. Koyama. 1964. Studies on the browning reduction products yielded by reducing sugar and amino acid. Part 1. Effect fo browning reaction products on the stability of fats contained in biscuits and cookies. J. Food Sci. Tech. (Japan), 11, 184.
- Yamaguchi, N. and M. Fujimaki. 1974. Studies on the browning reduction products from reducing sugars and amino acids. Part 14. Antioxidative activities of purified melanoidins and their comparison with those of legal antioxidants. J. Food. Sci. & Tech. (Japan), 21.6.