J. KOREAN SOC. FOOD NUTR.
17(4) 283~289

온도와 수분활성을 달리한 보리가루 저장시 유효 Lysine의 감소

송미영 · 정연화 · 전순실 · 김무남

부산여자대학 식품영양학과

Decrease in Available Lysine of Barley Powders during Storage at Different Water Activities and Temperatures

Mee-Yeong Song, Yeon-Hwa Jung, Soon-Sil Chun and Mu-Nam Kim

Dept. of Food and Nutrition, Pusan Women's University, Pusan, 607-080, Korea.

Abstract

Lysine is known as a limiting amino acid in barley and easily inactivated by the browning reaction during processing or storage.

The barley powders ground to 120 mesh in particle size were controlled at water activity of 0.44, 0.52, 0.65 and 0.75 by using saturated salt soultions and then stored at 35, 45 55℃. Another portion of the sample of which the water activities were controlled as same above was stored at 35℃ and 55℃ alternately with 7days interval.

The reaction of available lysine loss in barley powders was found to be first order. The activation energies calculated from Arrhenius plot ranged 6.02~10.32Kcal/mole, and Q_{10} values were between 1.34 and 1.65.

These kinetic parameters were used to predict the available lysine loss of barley powders under the fluctuatingtemperature storage.

The predicted shelf-life at various water activities tested was a little higher than the actual values.

서 론

보리는 오랫동안 우리 식생활에 쌀과 함께 널리 이용되어 온 곡류로서 중요한 위치를 차지해 왔으며, 그 생산량으로 보아도 우리나라 제2의 농작물이라 할 수 있다.

보리에 관한 연구로는 수화속도[1,2], 취반특성[3] 및 성분[4~8]에 관하여 보고되어 있으나, 보리의 식품화학적 연구는 쌀에 비해 미비한 편이다. 보리에 들어있는 단백질 함량과 그 조성은 보리의 영양가와 밀접한 관계가 있다. 보리가루의 필수 아미노산중 lysine은 제한 아미노산으로서 ε-amino group의 강한 활성때문에 가공 저장중의 갈변반응에 의하여 쉽게 불활성화되므로 중요시 되고 있다.[9,10] 비효소적 갈변반응에 따른 유효 lysine감소에 대한 연구 보고[11~14]는 대부분 모델 실험이거니와 보리에 대한 이들의 상관 관계를 반응속도론적으로 연구한 보고는 드문 실정이다.

따라서 본 실험에서는 저장중의 수분활성 및 온도에 따른 보리가루의 유효 lysine의 감소를 반응속도론적으로 해석하여 최적 저장조건을 찾는 동시에 변온저장에 따른 품질요인의 변화를 예측하고 실측치와 비교함으로써 정온저장에서 얻어진 자료를 변온저장에 응용할 수 있는지의 여부를 검토하여 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

재료

1986년산 영산보리(sedohadaka)를 진례 농촌지도

소에서 구입, 보리가루로 제분하여 실험실로 옮긴 다음 포화염용액으로 수분활성을 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75로 조절하였고, 일정한 수분활성에 도달한 시료를 5g씩 polyethylene피막을 입힌 알루미늄 pouch에 밀봉하여 35, 45 및 55℃에 저장하여 정온저장 실험용으로 사용하였고, 35℃와 55℃에 각각 1주일씩 주기적으로 바꾸어 가면서 저장한 것을 변온저장용 시료로 하였다.

Stage 1. 1g of powdered sample
↓
Add 10ml of 8% $NaHCO_3$
↓
Shake for 30min at 37℃ (120rpm)
↓
Add FDNB soln. (0.4ml FDNB/15ml E−OH)
↓
Shake for 3hrs. at 37℃ (120rpm)
↓
Remove E−OH by boiling in the water bath
↓
Add 30ml of 8.1N−HCl
↓
Hydrolysis for 16hrs. on the hot plate
↓
Filter through Whatman #541
↓
Make up to 250ml

Stage 2. Take 2ml of DNP−sample soln. in stage 1. into cap test tube A
↓
Extract with 5ml of ethylether (3 times)
↓
Discard the ether layer
↓
Make up to 10ml with 1N−HCl

Stage 3. Take 2ml of DNP−sample soln. into cap test tube B
↓
Extract with 5ml of ethylether
↓
Discard the ether layer
↓
Add 2drops of phenolphthalein
↓
Add 3N−NaOH till red color appeared
↓
Add 2ml of carbonate buffer soln. (pH 8.5)
↓
Add 0.075ml of methoxy−carbonyl chloride and wait 8min.
↓
Add 0.75ml of conc. HCl
↓
Extract with 5ml ethylether (4 times)
↓
Make up to 10ml with distilled water

Stage 4. Measure optical density of test A and B at 435nm

Fig. 1. Determination procedure of available lysine.

수분함량

상압가열건조법으로 측정하였다.

수분활성

Digital Hygrometer(HI 8064 Hanna Ins.)를 이용하여 측정하였다.

유효 lysine

Warmbier[15,16] 등의 FDNB 개량방법으로 측정하였으며 이때 흡광도는 Beckman Model 26 spectrophotometer로써 측정하였고, 두 시험관의 차로부터 검량곡선을 이용하여 유효 lysine을 계산하였다(그림 1)

결과 및 고찰

등온흡착곡선

보리가루의 흡습특성을 알아보기 위하여 25±2℃에서의 등온흡착곡선을 구하고, 이 곡선으로부터 BET식[17]을 이용하여 구한 보리가루의 단순자층의 수분함량은 6.03%였다. 같은 방법으로 구한 밀양 23호의 7.14%[18]보다 약간 낮은 결과를 나타내었다.

저장중 유효 lysine의 감소

정온저장

속도항수 : 곡류 저장중 단백질의 영양적 품질저하는 Maillard형 갈변에 의한 구성 아미노산의 파괴가 중요한 요인이 되며 그중 특히 lysine은 유리상태의 ε−amino group의 활성이 크기 때문에 다른 아미노산보다 그 감소율이 크다고 알려져 있다.[10][11] 일반적으로 유효 lysine의 감소는 일차반응에 따르는 것으로 알려져 있다.[20][21]

본 실험에서는 보리가루 저장시 유효 lysine의 온도 및 수분활성에 따른 잔존율을 그림 2~5에 나타내었다. 또 각 수분활성 및 온도에 따른 속도항수는 표1에 표시하였다. 그림 및 표에서 보는 바와 같이 저장온도와 수분활성이 증가함에 따라 속도항수는 증가하였으며 35/55℃ 변온저장의 경우 그 중간 온도인 45℃보다는 감소율이 컸고, 최고 온도인 55℃보다는 감소율이 낮은 결과를 보였다. 이는 Labuza 등[22]의 egg noodles실험과 김등[23]의 백미중의 서당 변화 실험에서도 같은 경향이었다.

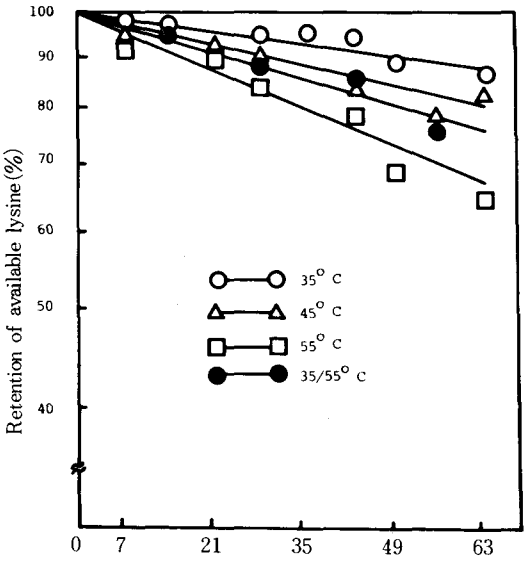

Fig. 2. Retention of available lysine in barley powder at a_w 0.44.

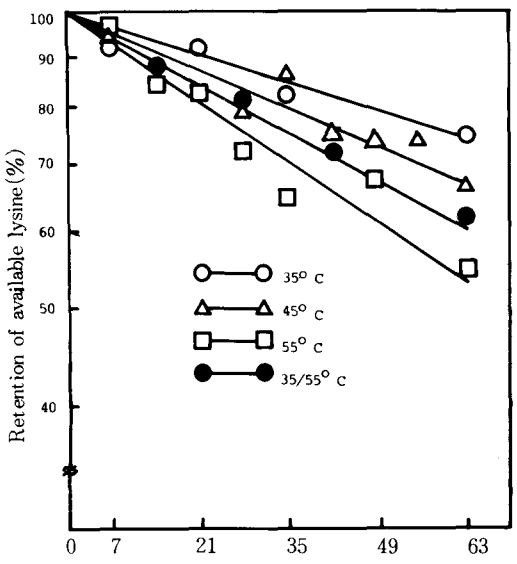

Fig. 4. Retention of available lysine in barley powder at a_w 0.65.

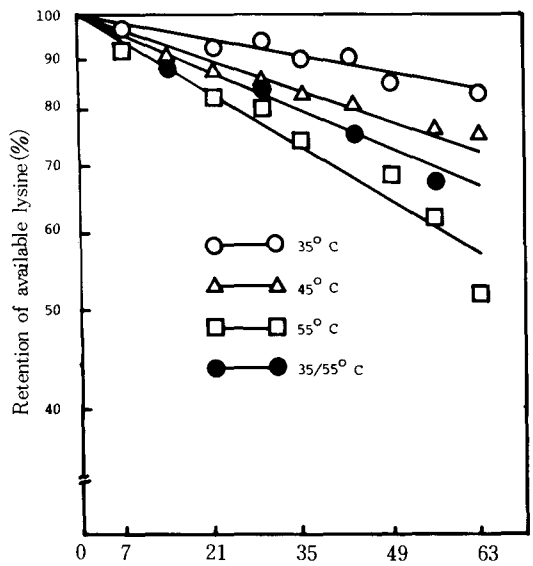

Fig. 3. Retention of available lysine in barley powder at a_w 0.52.

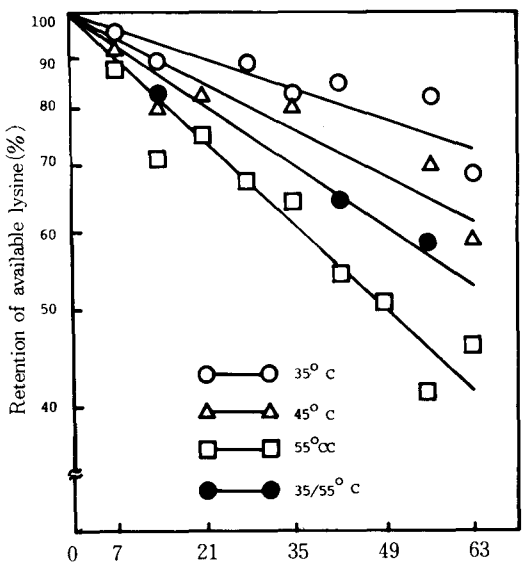

Fig. 5. Retention of available lysine in barley powder at a_w 0.75.

Table 1. Linear regression analyses for available lysine loss

a_w	Temp.(℃)	K(day^{-1})×10^2	r^2
0.44	35	0.2196	0.8251
	45	0.3505	0.8934
	55	0.6153	0.8660
	fluc. temp*.	0.4533	0.7671
0.52	35	0.3070	0.9132
	45	0.4913	0.9080
	55	0.8037	0.9062
	fluc. temp*.	0.6535	0.9223
0.65	35	0.5294	0.9021
	45	0.6338	0.9117
	55	0.9677	0.8603
	fluc. temp*.	0.8547	0.9658
0.75	35	0.5522	0.7713
	45	0.8135	0.8182
	55	1.4655	0.8826
	fluc. temp*.	1.1067	0.9177

*35−55℃, 7 days alternating periods.

활성화 에너지와 Q_{10} 치 : 보리가루 저장 중의 유효 lysine 감소의 온도 의존성을 보기 위하여 Arrhenius plot한 것을 그림 6에, 또 이 식으로부터 구한 활성화 에너지와 Q_{10}치를 표2에 각각 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 활성화 에너지는 6.02~10.32Kcal / mole의 범위에 있었으며, 백미[18]의 4.03~5.10Kcal / mole 보다 높았다. Tsao 등[19]의 강화미 실험에서 얻어진 12.5Kcal / mole과 비교하면 다소 낮은 편이었다.

또한 변온저장의 중간온도인 45℃를 기준으로 하여 계산한 보리가루 저장중의 유효 lysine감소의 Q^{10} 치는 1.34~1.65의 범위에 있었다. 이는 Tsao 등[19]

Table 2. Activation energies of available lysine loss in barley powder

a_w	Ea(Kcal / mole)	Q_{10}*	r^2
0.44	10.32	1.65	0.9949
0.52	9.65	1.59	0.9990
0.65	6.02	1.34	0.9403
0.75	9.77	1.60	0.9815

Q_{10} : Calculated for T_1=45℃, T_2=55℃.

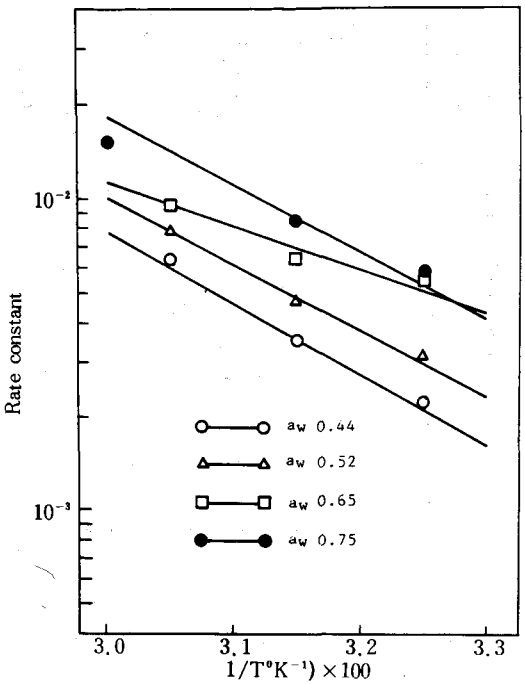

Fig. 6. Arrhenius plot of rate constant for available lysine loss in barley powder.

Table 3. Shelf−lives of barley powders at various conditions of storage

a_w	Temp.(℃)	θ_s(days)
0.44	35	135
	45	82
	55	52
	fluc. temp.	68
0.52	35	82
	45	47
	55	38
	fluc. temp.	41
0.65	35	44
	45	42
	55	26
	fluc. temp.	30
0.75	35	40
	45	25
	55	17
	fluc. temp.	19

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

의 연구에서, 강화미의 Q_{10}치는 1.5로 유사한 결과였다.

Shelf-life : 식품의 품질이 떨어져 상품적 가치를 잃을 때까지 걸리는 시간을 shelf-life(θ_s)라 한다. 본 실험에서 θ_s는 유효 lysine량이 25% 감소할 때까지의 시간으로 표시하였으며 각 온도 및 a_w별 θ_s는 표 3과 같다. 표에서 보는 바와 같이 수분활성 및 저장온도가 증가함에 따라 θ_s는 감소하는 경향을 나타내었다. 이들 θ_s를 온도에 따라 plot하고(그림 7), 그림으로부터 구한 25℃(상온)에서의 θ_s는 표 4와 같다. 수분활성 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75의 경우 각각 shelf-life는 216일, 114일, 62일, 60일로서 수분활성이 증가할수록 단축되는 경향을 나타내었다. 이는 金등[18]의 밀양 23호의 lysine 감소실험에서 얻어진 107~67일과 비교해 보면 다소 높게 나타나 있음을 알 수 있었다.

Table 4. The shelf-lives at 25℃ assessed from accelerated shelf-life tests (days)

a_w	θ_s
0.44	216
0.52	114
0.65	62
0.75	60

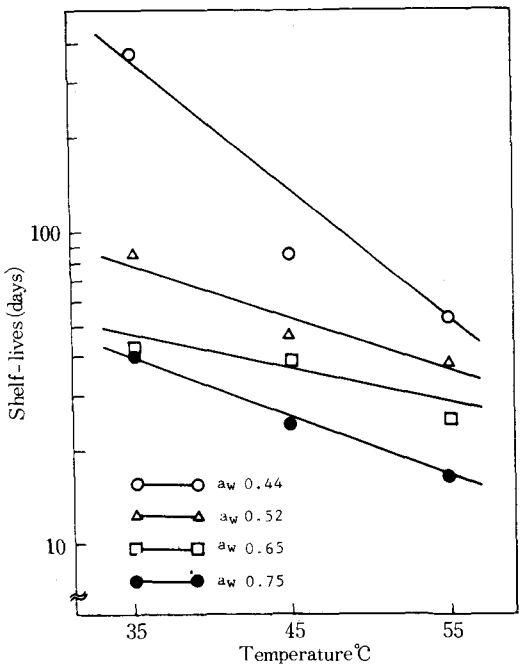

Fig. 7. Shelf-life plot vs. temperature for available lysien loss in barley powder.

변온저장

식품은 대부분 일정온도에서 가공, 저장, 유통되는 경우가 드문 편이며 이러한 온도변화는 식품의 품질저하의 pattern이나 속도에 영향을 미친다. 식품의 품질열화에 있어서의 온도변화의 영향에 관하여는 Hicks[20] 이후 Wu[21], Schwimmer[24], Powers[25] 등이 예측식을 제안하고 있으나 zero order나 first order에 두루 쓰일 수 있는 식으로는 Labuza가 제안한 식이 보다 유용하게 쓰이고 있다. 본 실험에서는 전술한 kinetic parameter를 이용하여 35°/55℃에서의 square wave형 온도변화에 따른 유효 lysine의 감소에 관하여 Labuza[26]가 제안한 식을 이용하여 전보[27]와 같이 활성화 에너지, Q_{10}치로부터 변온저장시의 속도항수, 유효온도차 등 각 kinetic parameter 들을 구하고 이들로부터 예측한 shelf-life를 실측치와 비교하였다.

표 5에서 예상된 유효온도차는 수분활성에 따라 1.21~2.23℃의 범위에 있었으며, 실측치는 4.23~7.22℃ 범위로 각 수분에 따른 예측치와 실측치는 다소 차를 보이고 있다. Labuza 등[22]의 egg noodles 실험과 金등[28]의 건조 말쥐치 실험에서는 수분함량에 관계없이 실측치가 높게 나타난 반면, 金등[18]의 밀양 23호 실험에서는 예측치가 높게 나타나는 등

Table 5. Comparison of the predicted and actual effective temperature for available lysine loss in barley powder subjected to square wave temperature fluctuation

a_w	Predicted $\triangle T_{effec.}$	Actual $\triangle T_{effec.}$	Predicted $T_{effec.}$	Actual $T_{effec.}$
0.44	2.23	4.23	47.29	49.23
0.52	2.06	5.68	47.15	50.68
0.65	1.21	7.22	46.25	52.22
0.75	2.09	4.81	47.18	49.81

Table 6. Comparison of the predicted and actual rate constants for available lysine loss and shelf-lives in barley powder subjected to square wave temperature fluctuations

a_w	$K_{predicted}$	K_{actual}	Predicted θ_s	Actual θ_s
0.44	0.003920	0.004533	78	68
0.52	0.005405	0.006535	50	41
0.65	0.006567	0.008547	38	30
0.75	0.008974	0.011067	25	19

실측치와 예측치 사이에 다소의 차이가 있는 바, 이는 시료의 차이에 기인한 것으로 생각되나 자세한 것은 좀더 연구가 필요한 것으로 사료된다.

표 6은 변온저장에 있어서의 예상반응 속도항수와 그로부터 구한 shelf-life를 실측치와 비교하여 표시하였다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 실측치가 예측치보다 낮게 나타났다.

변온저장에서의 유효 lysine 손실 정도는 어느 정도의 오차의 있지만, 이 방면의 연구가 더 진행된다면 직접 실험을 하지 않더라도 정온저장에서 얻어진 자료로부터 변온저장에서의 품질변화를 예측할 수 있다고 믿어진다.

요 약

변온조건하에서 보리가루를 저장하였을 때 수분활성에 따른 available lysine의 손실을 반응속도론적으로 고찰한 결과 Avalilable lysine은 일차반응으로 감소하였으며 반응속도는 수분활성과 저장온도가 높을수록 빨랐고, 각 수분활성에서의 활성화 에너지는 6.02~10.32Kcal / mole, Q_{10}치는 1.34~1.65였다.

Accelerated shelf-life test로부터 구한 25℃에서의 shelf-life는 60~216일의 범위였으며 온도와 수분활성이 증가함에 따라 단축되었다.

변온조건에서의 실측치와 예측치를 비교한 결과 유효온도차는 1.21~2.23℃였 고 shelf-life는 실측치와 예측치가 약간 차이를 나타내었다.

문 헌

1. 이종숙 · 김성곤 : 겉보리 및 쌀보리의 수화속도, 한국식품 과학회지 15, 220(1983)
2. 목철균 · 이현우 · 남영중 · 서기봉 : 도정수율별 보리의 수화공정에 관한 속도론적 연구, 한국식품 과학회지 15, 136(1983).
3. 김혜란 · 김성곤 · 최홍식 : 쌀 보리 및 겉 보리 취반에 대한 역학적 연구, 한국식품 과학회지 12, 122(1980).
4. 김형수 · 이기열 · 최이순 : 맥류의 이용에 관한 연구(1), 한국식품 과학회지 4, 77(1972).
5. 김희갑 : 맥류의 가공에 관한 연구, 한국식품 과학회지 10, 109(1978).
6. 이동석 · 박훈 : 대맥 품종별 P, K, Ca, Mg함량과 단백질 함량과의 관계, 한국식품 과학회지 7, 82(1975).
7. 이동석 · 박훈 : 한국산 보리의 화학 조성에 관한 연구, 한국식품 과학회지 42, 90(1972).
8. 김정상 · 김재욱 : 보리 단백질의 추출 및 품종간 조성비교 1. 보리 단백질의 추출, 한국 농화학회지 29, 51(1986).
9. Lea, C.H., Parr, L.J. and Carpenter, K.L. : Chemical and nutritional changes in stored herring meal. Brit. J. Nutr., 12, 217(1958).
10. Carpenter, K.J. : The estimation of the available lysine in animal-protein foods. Biochem. J. 77, 604(1960).
11. Lea, C.H. and Hannan, R.S. : Biochemical and nutritional significance of the reaction between protein and reducing sugars. Nature, 165, 348 (1950).
12. Hannan, R.S. and Lea, C.H. : Studies of the reaction between protein and reducing sugars in dry groups of lysine in model system. Biophys. Acta. 9, 293(1952).
13. Song, P.S., Chichester, C.O. and Stadtman, F. H. : Kinetics behavior and mechanism of inhibitation in the Maillard reaction between Dglucose and glycine. J. Food Sci, 31, 906(1966).
14. Song, P.S., Chichester, C.O. and Stadtman, F. H. : Kinetics behavior and mechanism of inhibitation in the Maillard reaction. J. Food Sci. 32, 109(1967).
15. Warmbier, H.C., Schnickel, R.A., and Labuza, T.P. : Non-enzymatic browning kinetics in an intermediate moisture model system. J. Food Sci., 41, 981(1976a).
16. Warmbier, H.C., Schnickel, R.A., and Labuza,

T.P. : Effect of glycerol on non-enzymatic browning in a solid intermediate moisture model system. J. Food Sci., 3, 528(1976b).
17. Brunauer, S.P. Emmet, P.H. and Teller, E : Adsorption of gases in multimolecular J. Am. Chem. Soc., 60, 309(1938).
18. 김무남 · 강문선 · 전순실 : 변온 저장에 따른 백미의 품질변화에 관한 반응속도록적 연구 I. 유효 Lysine의 감소에 관하여, 한국영양 식량학회지 13, 181(1984).
19. Tsao, T., Anthony, L. F. and Harper, J.M. : Available lysine in heated fortified rice meal. J. Food Sci., 43, 1106(1978).
20. Hicks, E.W. : Note on the estimation of the effect of diurnal temperature fluctuation on reaction rates in stored food stuff and other materials. J. Counc. Sci. Ind. Res., 7, 11(1944).
21. Wu, A.C.M., Eitenmiller, R.R., and Powers, J.J. : Effect of fluctuating temperature on the stability and activity of invertase. J. Food Sci., 39, 1179(1974).
22. Labuza, T.P., Bohnsack, K. and Kim, M.N. : kinetics of protein quality change in egg noodles stored under constant and fluctuating temperature. Cereal Chem., 59, 142(1982).
23. 김무남 · 정연화 · 전순실 : 수분활성을 달리한 백미변온저장중 서당의 변화, 부산여대 논문집 24, 399(1987).
24. Schwimmer, S., Ingraham, L.L., and Hughees, H.M. : Temperature tolerance for frozen food processing, Effective temperature in thermally fluctuating systems. Ind. Eng. Chem., 27, 1149 (1955).
25. Powers, J.J., Lukasewica, W., Wheeler, R., and Dorusetter, T.P. : Chemical and microbial activity ratio under square-wave sinusoidal temperature fluctuation, J. Food Sci. 30, 520(1965).
26. Labuza, T.P. : A theoretical comparison of loss in foods under fluctuating temperature sequences. J. Food Sci., 44, 1162(1979).
27. 김영숙 · 정연화 · 전순실 · 김무남 : 온도와 수분활성을 달리한 녹차 저장중의 비효소적 갈변, 한국영양 식량학회지 투고중.
28. 전순실 · 김무남 · 이강호 : 건조 말쥐치의 비효소적 갈변, 한국영양 식량학회지 11, 21(1982).

(Received July 18, 1988)