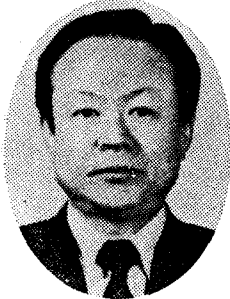


〈論 文〉

# 高周波加熱을 이용한 정어리 發 泡乾燥製品의 加工



(Dehydration of foamed sardine-starch paste by  
microwave heating.)

## Ⅱ. 製品貯藏中の 品質變化와 貯藏期間

東義大學校 食品營養學科 교수

李 炳 昊\*

### 〈Abstract〉

In this part of the studies on dielectric dehydration of foamed fish-starch paste, quality stability and shelflife of the product of which the preparation formula and processing conditions were described in the previous report (Lee et al., 1982) were determined by means of accelerated reaction test.

The product was stored for 50 days under the conditions of temperatures at 35, 45, and 55°C in steady state and various water activities of 0.44, 0.52, 0.65, and 0.75, respectively. The loss of available lysine, the extent of TBA value, and the development of browning during the storage were measured and reaction kinetically analysed to assess quality stability and shelf-life of the product for the storage at room temperature of 25°C.

The extent of browning was accelerated with the increase of water activity and temperature marking the time to reach a limit of color and flavor deterioration, or to reach brown color density of 0.17 O.D./g at 420nm, 106 days at  $a_w=0.44$ , 35°C, and 41 days at  $a_w=0.65$ , 55°C. These reaction rates resulted in a prediction of shelf-life, 130 to 110 days in the storage at  $a_w=0.44$  to 0.75, 25°C.

The quality limit assessed by TBA values and sensory evaluation of rancidity was 87 days at  $a_w=0.44$ , 35°C, and 30 days at  $a_w=0.75$ , 55°C which gave a predicted shelf-life, 128 to 113 days at  $a_w=0.44$  to 0.75, 25°C storage.

### 序 論

前報에서 記述한 原料肉 및 添加物의 配合量

과 加工條件에 準하여 製造한 정어리肉 發泡乾  
燥製品의 저장성 및 品質의 안정성을 알기 위하  
여 여러가지 貯藏條件 즉, 貯藏溫度 35, 45 및  
55°C 와 水分活性 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75의

\*産業應用技術士(水産製造), 工學博士.

條件下에 50日間 貯藏하여 貯藏期間 中에 일어나는 有效 lysine 의 감소, 非酵素的 갈변 및 脂肪의 酸敗度를 測定하여 이들 反應을 速度論的으로 해석하였다. 여기서 얻은 結果로서 試製品의 25°C 貯藏時의 Shelf-life 를 豫測하였다. 貯藏食品의 Shelf-life 를 豫測하기 위한 accelerated reaction test 方法의 適用은 Waletzko 와 Labuza (1976), Mizrahi 등(1970); Kim 등(1981) You 와 Lee(1982), Chun 등(1982) 및 Lee 등(1982b)에 의하여 보고되었고 본 研究에서도 同一한 方法을 適用하였다.

## 材料 및 方法

### 1. 試料

#### (1) 製品의 加工

前報에서 얻은 原料와 添加物의 配合條件에 準하여 燻肉을 調製하여 finger 形으로 成型해서 2450 MHz 의 마이크로파 加熱器(금성사 제품 ER-5000)로서 3~4分間 加熱하여 發泡·膨化 乾燥시켜 製品으로 하였다. 魚臭除去와 抗酸化 效果 實驗을 위한 生강즙 0.05% 添加試料 및 澱粉代置를 위한 보릿가루 添加 試料를 따로 만들었다. 乾燥 製品은 roll mill 로써 40 mesh 되게 磨碎하여 Humidity Chamber(U.S.A. Hotpack Co.)에서 水分活性 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75가 되게 각각 조절하여 貯藏試料로 하였다.

#### (2) 製品의 貯藏

水分活性이 조절된 試料는 10g 씩 polyethylene 被膜을 입힌 알미늄 포장지로써 密封包裝한 後 35, 45 및 55°C 의 恒溫器에 貯藏하여 貯藏期間 별로 實驗에 使用하였다.

### 2. 實驗方法

#### (1) 水分活性의 測定

貯藏中의 試料의 水分活性은 Assyman's Psychrometer(日, Isuzu LTD Co.)로써 測定하였다.

#### (2) 有效 lysine 의 測定

Booth(1971)의 FDNB 方法을 使用하여 有效 lysine 을 測定하였다. 試料는 0.5g 을 취하였고

實驗 過程은 Lee, et al. (1982 b)에 記述한 方法에 따랐다.

#### (3) 褐變度의 測定

Choi 등(1949)의 酵素分解法을 Saltmarch (1979)가 개량한 方法을 利用하여 갈변을 測定하였다. 試料 1g 을 100ml 삼각플라스크에 넣고 50ml 의 증류수를 加한 後 37°C 의 수조에서 120 oscillations/min 으로 15分間 진탕한 後 1N NaOH 용액으로 pH8.0으로 조정하였다. 각각의 試料에 酵素용액(trypsin 1.6mg,  $\alpha$ -chymotrypsin 3mg, peptidase 1.3mg 을 1ml 의 증류수를 加하여 만든 용액)을 1ml 씩 加한 後 37°C 수조에서 3時間 동안 직탕하면서 反應시켰다. 反應 混合物은 50% trichloroacetic acid 용액 1ml 를 加하여 反應을 靜止시킨 後 3枚의 Whatmann No.5 여지로 濾過하여 여액을 420nm 의 波長에서 吸光度를 測定하여 건물 g 당 吸光度로 表示하였다.

#### (4) 油脂의 酸敗度 測定

脂肪의 酸化를 測定하기 위하여 Tarladgis(1940)의 수증기 증류법에 따라 TBA 價를 測定하는 한편 20名의 panel member 를 構成하여 酸敗臭에 대한 官能檢査를 실시하였다. 記載方法은 酸敗臭의 정도를 전혀 나지 않는다(none), 약간 난다(slight), 심하다(moderate), 아주 심하다(strong)의 4가지로 區分하여 심하다와 아주 심하다라고 판정한 사람의 數로써 나타내었다.

## 結果 및 考察

### 1. 갈변 反應

여러가지 貯藏條件에 따른 貯藏中의 갈변도를 測定한 結果는 Table 1과 Fig. 1~4에서와 같고 그것을 0차 反應으로 해석했을 때의 反應速度 常數를 Table 2에 나타내었다. 35°C 에 貯藏했을 경우 貯藏 3日 까지는 거의 변화가 없다가 그 後 증가하는 추세를 보이며 水分活性이 같은 條件에서는 貯藏溫度가 높아짐에 따라 갈변反應의 速度도 증가하였다. 35°C 에 있어서 갈변反應이 貯藏初期에 유도기를 보여 주는 것은 最終

**Table 1. Development of browning (O.D./g solid) in foamed and dried fish-starch paste under different storage conditions.**

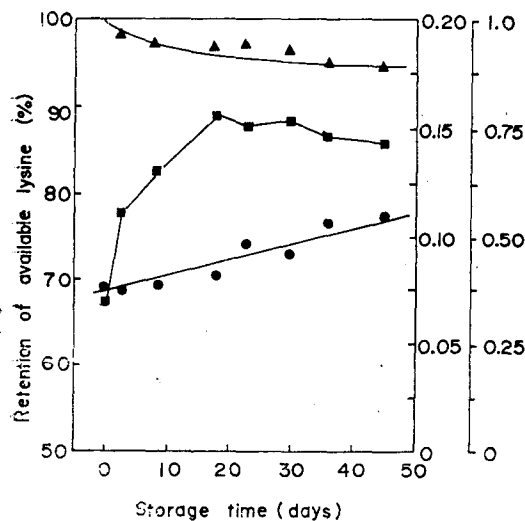
Storage time(day)	Water activity ( $a_w$ )							
	0.44		0.52		0.65		0.75	
	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C
0	0.0621	0.0701	0.0892	0.0982	0.0745	0.0983	0.0942	0.0993
3	0.0610	0.0745	0.0901	0.0984	0.0852	0.1061	0.0983	0.1021
9	0.0645	0.0923	0.0942	0.1023	0.1023	0.1072	0.0949	0.1159
16	0.0798	0.1038	0.1067	0.1098	0.1125	0.1126	0.1077	0.1294
23	0.0854	0.1102	0.1116	0.1257	0.1177	0.1236	0.1115	0.1371
30	0.0996	0.1176	0.1219	0.1313	0.1233	0.1342	0.1187	0.1428
37	0.1063	0.1246	0.1225	0.1365	0.1241	0.1632	0.1321	0.1532
44	0.1177	0.1295	0.1284	0.1408	0.1468	0.1947	0.1401	0.1759

**Table 2. Browning reaction rate constant(O.D./g solid days  $\times 10^3$ )**

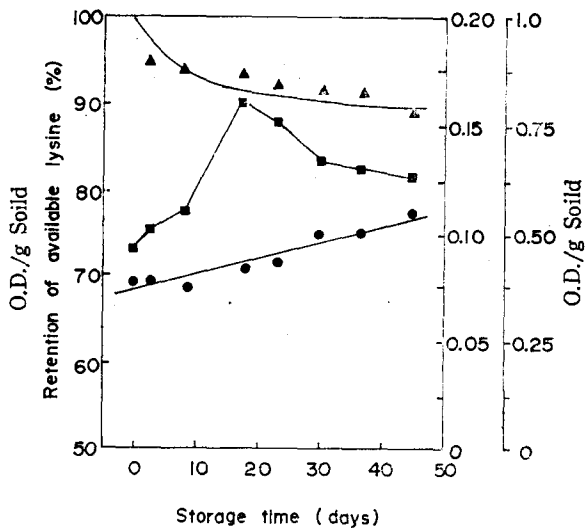
Storage $a_w$	35°C	45°C	55°C	Activation energy (Kcal/mole)	$Q_{10}^a$
0.44	0.9226	1.3378	1.3541	3.88	1.21
0.52	0.9625	0.9775	1.0786	1.13	1.06
0.65	1.2860	1.3802	1.9454	4.12	1.23
0.75	1.0233	1.0422	1.6044	4.47	1.25
0.65 <sup>b</sup>	1.4885	1.7426	1.9591	2.76	1.15

a : Calculated for T=40°C.

b : A sample added with barley flour instead of potato starch.



**Fig. 1. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fishstarch paste during the storage at 35°C,  $a_w$  0.44.**



**Fig. 2. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fish-starch paste during the storage at 35°C,  $a_w$  0.52.**

反應生成物인 갈변색소의 生成에는 다소 時間이 要하기 때문(Lea and Hannan, 1949; Wambier, 1976)인 것으로 推측된다. Table 6에서 나타낸 바와 같이 갈변反應 速度는 水分活性이 높아짐에 따라 증가하다가  $a_w$  0.65에서 가장 빠르며 오히려  $a_w$  0.75에서는 다소 늦어지는 現象을 보인다. 이것은 水分活性이 높은 영역에서는 反應物의 稀釋으로 인한 反應의 低下 現象으로 간주 되어진다. 또한 갈변及應의  $Q_{10}$  치는 1.06~1.25 였고 이것은 Labuza와 Saltmarch (1981)가 Whey powder에서 얻은 結果인 4.90~6.52와 비교하여 아주 낮았고 Lee 등(1982 b)과 Chun 등(1982)의 말쥐취에서의 1.9~2.3에 비하여 다소 낮은 값을 나타냈다.

## 2. 有效 lysine 의 變化

貯藏期間 中の 有效 lysine 變化를 Fig. 1~4와 Table 3에 나타내었다. 이들 結果를 綜合하면  $a_w$  0.44, 35°C에 貯藏했을 때 貯藏 44日 後의 有效 lysine 의 殘存率은 93%였으나  $a_w$  0.65, 55°C에서는 70.8%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 有效 lysine 損失을 1차 反應으로 해석했을 때의 反應速度 常數를 Table 4에 나타내었는데 反應速度 常數는 水分活性이 증가함에 따라 증

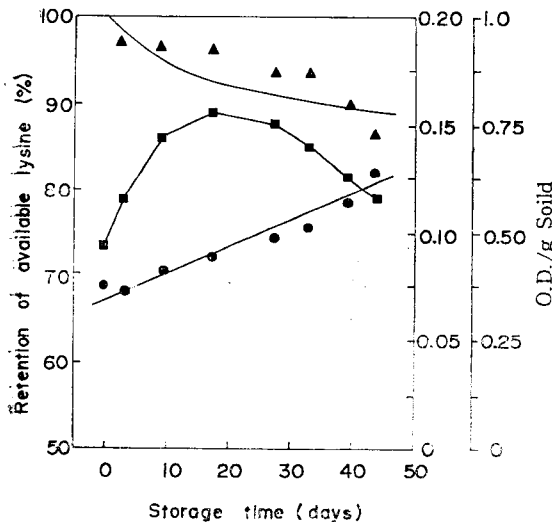


Fig. 3. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fish-starch paste during the storage at 35°C,  $a_w$  0.65.

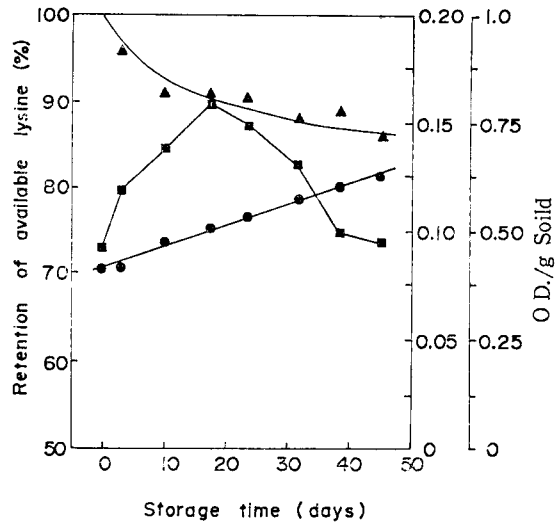


Fig. 4. Changes of available lysine, browning and TBA value in foamed and dried fish-starch paste during the storage at 35°C,  $a_w$  0.75.

가하다가  $a_w$  0.65에서 가장 높았으며  $a_w$  0.75에서는 다소 감소됨을 알 수 있다. 이것은 갈변反應에서 얻은 結果와 비슷하다. 有效 lysine 損失에 대한 活性化에너지는 5.73~7.85kcal/mole로써 말쥐취의 貯藏中 有效 lysine 감소(Lee et al., 1982b)때의 4.32~6.88kcal/mole과 비슷하였으나 감자澱粉 대신 보리가루를 添加한 試製品에 있어서는 13.06kcal/mole을 나타내어 같은 水分活性에 있는 다른 試製品에 있어서는 13.06kcal/mole을 나타내어 같은 水分活性에 있는 다른 試製品에 비하여 높게 나타났다.

## 3. 脂肪酸化

Fig. 1~4와 Table 5는 貯藏 期間에 따른 脂肪酸化 정도를 알기 위해 TBA 値의 變化를 나타낸 것이다. 貯藏 35°C일 때는 水分活性에 관계없이 貯藏期間 16日만에 最大值를 나타내었으며  $a_w$  0.65, 55°C일 때는 貯藏 3日만에 最大值를 나타내었다가 그 後 급격히 감소하여 貯藏溫度가 높아짐에 따라 誘導期가 급속히 짧아지는 傾向을 나타내었다. Table 6은 試製品을 55°C에 貯藏했을 때 貯藏期間에 따른 酸敗臭의 官能 檢査를 나타낸 것이다.  $a_w$  0.44, 0.52 및 0.65

에서는 貯藏 30日 後에,  $a_w$  0.75의 경우 貯藏 28日경에 酸敗臭가 좀 심하다고 느낀 사람이 50%에 달했으며 魚臭를 除去하기 위하여 생강즙을 添加한 試製品에서는 貯藏 44日 이후까지 酸敗臭가 심하게 난다고 한 사람이 50% 이상이

되지 않은 것으로 보아 생강즙이 魚臭뿐만 아니라 抗酸化 效果가 있음을 알 수 있다. 또한 35, 45°C에 貯藏한 試料의 酸敗臭 官能檢査 資料를 0차 反應式으로 分析하여 구한  $Q_{10}$ 치는 水分活性에 따라 1.59~1.60으로 큰 變化가 없었다.

Table 3. Loss of available lysine during the storage of foamed and dried fish-starch paste.

Storage time(days)	Water activity ( $a_w$ )							
	0.44		0.52		0.65		0.75	
	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C
0	100	100	100	100	100	100	100	100
3	97.4	93.8	96.0	91.8	90.6	82.4	95.1	89.6
9	97.4	92.5	95.6	89.9	90.1	80.6	95.2	85.9
16	95.9	90.8	94.0	85.3	89.4	80.0	91.2	85.7
23	95.2	91.2	92.1	84.7	86.6	73.6	90.1	85.7
30	94.6	89.3	91.1	81.8	83.6	72.0	90.1	82.5
37	88.0	88.1	88.6	81.0	80.1	71.0	88.7	77.8
44	87.4	84.7	84.4	80.8	74.7	70.8	82.1	76.0

Table 4. Rate constant for available lysine loss (DNP-method,  $K_L/day^{-1}$ )

Storage $a_w$	35°C	45°C	55°C	Activation energy (Kcal/mole)	$Q_{10}(T=40°C)$
0.44	1.2056	2.7634	2.8347	7.85	1.48
0.52	2.1243	3.1716	4.2543	6.98	1.42
0.65	2.9270	5.2615	6.2331	7.62	1.46
0.75	2.7808	3.4327	4.9305	5.73	1.33
0.65	2.5345	3.7735	9.3700	12.06	1.92

Table 5. Changes of TBA value (O.D./g solid) in foamed and dried fish-starch paste during storage.

Storage time (day)	Water activity ( $a_w$ )							
	0.44		0.52		0.65		0.75	
	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C	45°C	55°C
0	0.426	0.426	0.456	0.456	0.470	0.470	0.451	0.451
3	0.542	0.601	0.643	0.648	0.625	0.899	0.635	0.702
9	0.786	0.821	0.801	0.838	0.893	0.708	0.887	0.901
16	0.801	0.789	0.821	0.708	0.802	0.386	0.882	0.832
23	0.789	0.389	0.708	0.224	0.708	0.240	0.685	0.650
30	0.681	0.242	0.669	0.230	0.612	0.213	0.563	0.268
37	0.616	0.240	0.617	0.192	0.517	0.184	0.481	0.180
44	0.587	0.199	0.560	0.141	0.491	0.152	0.469	0.157

#### 4. 試製品의 貯藏期間

試製品의 貯藏溫度와 水分活性에 따라 Table

2와 4에서 구한 反應速度 常數로부터 計算한 貯藏期間을 Table 7에 나타내었다. 尙변으로 부터 產出한 試製品의 shelf-life 는 尙변도 0.17O.D/g

에 달할 때까지 걸리는 時間으로 定義하였으며 有效 lysin 은 그것의 半減期로써 計算했으며 酸敗臭에 의한 것은 酸敗臭가 심하게 날 때 까지

**Table 6. Sensory evaluation\* score of rancidity in foamed and dried fishstarch paste during storage at 55°C**

Storage time (days)	Water activity				Sample added with 0.05% ginger junce	Sample added with 0.003% BHT
	0.44	0.52	0.65	0.75		
0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0
16	1	1	1	3	0	0
23	3	5	4	8	0	0
30	8	8	11	14	2	0
37	14	16	14	17	5	1
44	18	17	19	20	7	8
Q <sub>10</sub>	1.60	1.59	1.59	1.60	—	—

\* The score indicates numbers of panel person who evaluated the odour of rancidity, as "moderate" or "strong."

**Table 7. Shelf-life, the time to reach the quality limit of foamed and dried fish-starch paste.**

Water activity	Storage temp. (°C)	$\theta_1$ , (days) <sup>a</sup>	$\theta_2$ , (days) <sup>b</sup>	$\theta_3$ , (days) <sup>c</sup>
0.44	35	103	529	80
	45	84	250	50
	55	70	233	
0.52	35	102	314	78
	45	83	215	52
	55	69	150	31
0.65	35	78	237	76
	45	63	133	48
	55	41	100	30
0.75	35	85	237	71
	45	76	184	45
	55	44	120	28
0.65	35	45	264	134
	45	31	193	84
	55	26	66	52

a: Time to gain brown color density of O.D. 0.17/g solid.  
 b: Half-life of available lysine loss.  
 c: Storage time when the panel score indicate "rancid odour."

**Table 8. Prediction of shelf-lives for room temperature storage at 25°C**

Water activity	$\theta_1$ , (days) for browning	$\theta_2$ , (days) for lysine loss	$\theta_3$ , (days) for rancidity
0.44	130	712	128
0.52	124	453	127
0.65	112	344	121
0.75	126	347	113

의 걸리는 時間으로 shelf-life 로 간주했다.

갈변에 의한 shelf-life 는 35°C a<sub>w</sub> 0.44일 때 106日 55°C, a<sub>w</sub> 0.65일 때 41日이었으며 有效 lysine 半減器는 35°C a<sub>w</sub> 0.44일 때 529日, 55°C a<sub>w</sub> 0.65일 때 100日로 나타났다. 또한 酸敗臭에 의한 貯藏 期間은 35°C, a<sub>w</sub> 0.44일 때 80日 a<sub>w</sub> 0.75, 55°C일 때 28日이었다.

Table 8은 Table 8의 資料로부터 常溫(25°C)에서 貯藏할 때의 貯藏期間을 예측한 값이다. 갈변으로부터의 貯藏期間은 a<sub>w</sub> 0.44일 때 130日 a<sub>w</sub> 0.65에서는 112日 이었으며 有效 lysine의 半減器로는 a<sub>w</sub> 0.44일 때 712日 a<sub>w</sub> 0.65에서는 344日이었고 酸敗臭에 의한 貯藏期間은 a<sub>w</sub> 0.44에서 128日 a<sub>w</sub> 0.75에서는 113日이었다.

### 結論 및 要約

정어리肉 發泡 乾燥 製品의 貯藏性 및 品質의 안정성을 알기 위하여 貯藏溫度 35, 45 및 55°C 와 水分活性 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75의 條件 下에 貯藏 實驗한 結果는 다음과 같다.

1. 褐變反應으로 計算한 試製品의 貯藏 期間은 35°C, a<sub>w</sub> 0.44일 때는 106日, 55°C a<sub>w</sub> 0.65일 때 41日이었으며 有效 lysine의 半減器는 同一 條件에서 각각 529日, 100日이며 酸敗臭에 의한 貯藏期間은 80日과 28日 이었다.

2. 위의 貯藏期間을 25°C에 貯藏할 때로 예측한 값은 a<sub>w</sub> 0.44와 a<sub>w</sub> 0.65일 때 갈변으로 예측한 값은 각각 130日 112日 이었으며 酸敗臭로서 예측한 貯藏期間은 a<sub>w</sub> 0.44일 때 128日 a<sub>w</sub> 0.75일 때 113日 이었다.

## References

- Booth, V.H. 1971, Problems in the determination of FDNB available lysine, *J. Sci. Food Agr.* 22 (12) : 658.
- Choi, R.P., A.F. Koncus, C.M. O'Malley and B.W. Fairbanks, 1949. A proposed method for the determination of color of dry products of milk, *J. Dairy Sci.* 32: 580
- Chun, S.S., M.N. Kim and K.H. Lee 1982. Nonenzymatic browning reaction of the dried fliefish, *Korean J. Nutr. and Food.* 11(3), 21~27.
- Kim, M.N., M. Saltmarch and T.P. Labuza, 1981. Nonenzymatic browning of hygroscopic whey powders in open versus sealed pouches. *J. Food Proc. and Preserv.* 5 : 49.
- Labuza, T.P. and M. Saltmarch, 1981. Kinetics of browning and protein quality loss in whey powders during steady state and nonsteady state storage conditions. *J. Food. Sci.* 47 : 92~96.
- Lea, C.H. and R.S. Hannan, 1949. Studies on the reaction between proteins and reducing sugars in the "day" state. 9. The effect of activity of water, of pH and of temperature on the primary reaction between casein and glucose. *Biochem. et Biophys. Acta*, 3 : 313.
- Lee, K.H., B.H. Lee, B.J. You, D.S. Song, J.S. Suh, Y.G. Jea and H.S. Ryu, 1982a. Dehydration of foamed fish (Sardine) starch paste by microwave heating. 1. Formulation and processing conditions *Bull. Korean Fish Soc.* 15(4), 283~290.
- Lee, K.H., D.S. Song and M.N. 1982b. Changes in available lysine and extractable nitrogen and extent of browning during the storage of dried fish meat. *Bull. Korean Fish. Soc.* 15(4), 271~282.
- Mizrahi, S., T.P. Labuza and M. Karel, 1970. Feasibility of accelerated tests of browning in dehydrated cabbage. *J. Food Sci.* 35 : 804.
- Saltmarch, M. 1979. The influences of temperature, water activity and physicochemical state of lactose on the kinetics maillard reaction in spray dried sweet milk whey powder stored under Steady and nonsteady storage conditions. Ph. D. Thesis Univ. Minnesota.
- Waletzko, P. and T.P. Labuza, 1976. Accelerated shelf-life testing of an intermediate moisture food in air and in anoxxygenfree atmosphere. *J. Food. Sci.* 41 : 1338~1344.
- Warmbier, H.C., R.A. Schnickels and T.P. Labuza, 1976. Nonenzymatic browning kinetics in an intermediate moisture model system: effect of glucos to lysine ratio. *J. Food Sci.* 41 : 981~983.
- You, B.J. and K.H. Lee. 1982. Kinetics of lipid oxidation in dried fish meat stored under different conditions of water activity and temperature. *Bull. Korean Fish. Soc.* 15(1), 83~93.