

## 凍結乾燥 魚肉脂質의 變化에 미치는 相對濕度의 影響

李 炯 日 · 朴 榮 浩

오뚜기食品株式會社食品研究所 · 釜山水產大學食品工學科  
(1985년 9월 2일 수리)

### Effect of Relative Humidity on the Changes of Lipids in Freeze-Dried Fish during Storage

Hyeung-Il LEE

Research Laboratory, Ottogi Foods Co., Ltd. Anyang, Kyeonggi-do 660, Korea

and

Yeung-Ho PARK

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

(Received September 2, 1985)

Fillets of mackerel (*Scomber japonicus*) and flounder (*Xystrias grigorjewi*) which are representatives in red fleshed fish and white fleshed fish, respectively, were freeze-dried and stored in tightly sealed containers which were controlled to different relative humidity at 25°C. The changes of lipids were examined periodically by measuring the peroxide value (POV), the thiobarbituric acid (TBA) and the acid value (AV). And the fatty acid composition of lipids was investigated by gas-liquid chromatography (GLC).

The results obtained are summarized as follows:

From the changes of POV and TBA value during storage, the oxidation of lipids was distinct at the lower relative humidities, 0% and 23%, while inhibited at the higher relative humidities, 52% and 81%. The changes in acid value during storage were more prominent at the higher relative humidities than at the lower relative humidities. The content of C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> and C<sub>22:6</sub> acids in the fatty acid composition of total lipids was abundant in both fleshed fishes. The content of C<sub>18:1</sub> acid in the non-polar lipid and that of C<sub>16:0</sub> acid in the polar lipid were higher than other fatty acids. In the fatty acid composition of total lipids during storage, polyenoic acids decreased with storage period at 0% and 23% relative humidities, while the fatty acid composition didn't show a great change at 52% and 81% relative humidities. In the non-polar lipid, polyenoic acids coherently decreased under all the conditions of relative humidities but the saturated acids and the monoenoic acids increased. In the polar lipid, polyenoic acids decreased at 0% and 23% relative humidities, while the saturated acids and monoenoic acids decreased at 52% and 81% relative humidities. On the other hand, the oxidation of lipids was more significant in mackerel than in the flounder, and the changes of fatty acid composition were shown a similar pattern.

## 緒 論

食品中の水分은 食品의 저장성, 맛, 형태, 成分의 변화 및 加工適性 등을 左右하는 要因의 하나이다. 食品中の水分은 놓여진 환경 조건에 따라 변동하며, 低濕度에서는 食品으로부터 水分은 증발하게 되고 高濕度에서는 반대로 吸濕하게 된다.

乾燥食品을 저장하는 경우 극히 少量의 水分含量의 차이라도 그 食品을 저장할 수 있는 기간에 큰 영향을 미치게 된다. Hearn(1964)에 의하면, 15%의 水分含量의 밀가루는 平均溫度 10°C에서 저장할 때에는 불과 수개월간 밖에 저장할 수 없으나, 水分含量이 14.5%인 경우에는 저장 기간이 4년으로 연장되며, 水分含量이 13%以下인 경우에는 저장 기간이 6~7년으로 연장된다고 하였다.

일반적으로 食品을 안전하게 보장할 수 있는 水分含量은 食品을 單分子層으로 둘러 쌀 수 있는 量에 상당하는 水分量이라고 한다(Salwin, 1959). 그것은 單分子層의 물은 水素結合으로 단단히 묶어진 結合水이므로 活性基에 산소가 흡착하는 것을 막고, 촉매적으로 작용하는 미량 금속을 봉쇄하여 그 작용을 弱화시키며, 또 극단적으로 低水分으로 하였을 때 生成되는 遊離基를 봉쇄하는 역할을 하기 때문이다.

실제로 Labuza 등(1972)은 不飽和脂肪酸의 自動酸化에 미치는 水分活性的 영향에 대하여 model系를 사용하여 실험한 결과 反應系의 표면에 물分子가 單分子層으로 둘러 싸인 것으로 추정되는 水分活性 0.3~0.4 일 때 가장 酸化가 억제되고, 그 보다 水分活性이 높거나 낮아도 酸化는 촉진된다고 하였다.

이와 같이 脂質의 酸化는 單分子層水分含量에서 최대로 억제된다고는 하나, 이러한 結論은 모든 食品에 일률적으로 適用할 수는 없다고 하였다(Labuza 등, 1969; Heidelbaugh 와 Karel, 1970-a, b; Chou 등, 1973). 즉, 脂質酸化 억제작용의 臨界水分活性은 反應系의 구성 성분에 따라 달라진다고 하며, 이를테면 Cellulose를 基質로 한 것은 臨界水分活性은 0.51인데 비해, dextran-cellulose系에서는 0.32, glycerol-cellulose系에서는 0.11이라고 하였다(太田, 1979).

이상과 같이, 脂質의 酸化速度에 미치는 水分活性的 영향에 대하여는 model系를 사용하여 研究된 것이 많고, 魚肉과 같이 酸化促進成分이나 抗酸化成分이 존재하는 복잡한 系에 대하여 研究調査한 것은 적다.

따라서, 本研究에서는 실제 魚肉에서 脂質酸化에

미치는 水分의 영향을 밝히고, 더 나아가 乾燥肉을 저장하기에 적절한 조건을 밝히기 위한 기초 자료를 얻기 위해 赤色肉魚類인 고등어와 白色肉魚類인 가자미의 凍結乾燥肉을 試料로 하여 각각 0%, 23%, 52% 및 81%의 相對濕도로 조절된 容器에 넣어 25°C에 저장하여 두고, 脂質의 POV, TBA 값, 酸價 및 脂肪酸組成 등의 변화를 分析하여 저장 濕도가 脂質의 변화에 미치는 영향을 비교 檢討하였다.

## 材料 및 方法

## 1. 試料魚

本實驗에 사용한 試料魚는 고등어(*Scomber japonicus*) 및 가자미(*Xystrias grigojewi*)이며, 1984年 6月 8日 釜山共同魚市場에서 鮮度良好한 것을 구입하였는데, 고등어는 平均體長이 35 cm, 平均體重은 495 g였으며, 가자미는 平均體長이 30 cm, 平均體重은 350 g였다.

## 2. 凍結乾燥肉의 調製

試料魚에서 fillet 모양으로 採肉하여 -30°C에 凍結 저장하여 두고 凍結乾燥處理를 할 때 流水中에서 解凍하여 두께 5 mm로 절단하여 豫備凍結한 다음 凍結乾燥機(FTS System Inc., TD-3-561)로써 凍結乾燥하였다. 乾燥肉은 막자사발로써 混合磨碎하여 供試하였다.

## 3. 試料의 相對濕度別 저장

磨碎한 乾燥試料를 고등어는 50 g, 가자미는 70 g씩을 플라스틱容器(內徑 8.5 cm)에 일정한 높이로 담아, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>COOK 飽和溶液, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 飽和溶液 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 飽和溶液을 사용하여 相對濕度を 각각 0%, 23%, 52% 및 81%로 조절된 密封容器 속에 넣어 25°C의 항온기에 저장하여 두고 저장 기간별로 分析에 사용하였다.

## 4. 實驗方法

## (1) 一般成分의 分析

水分, 粗蛋白質, 粗脂肪 및 粗灰分의 定量은 常法에 의하였으며, 揮發性鹽基窒素(VBN)은 Conway unit를 사용하는 미량 확산법(日本厚生省, 1960)으로 定量하였다.

## (2) 試料油의 抽出

脂質의 抽出은 Folch등(1957)의 방법에 준하여 다음과 같이 하였다. 고등어는 50 g, 가자미는 70 g씩을 취하고 여기에 600 ml의  $CHCl_3-CH_3OH$  混液(2:1, v/v)을 가하여 一定時間마다 흔들어서 暗所에 12時間 둔 다음 흡인 여과하였다. 여액을 30°C 이하의 감압하에서 용제를 除去한 후 分液깔대기에 옮기고, 여기에 5배가량의 에테르와 소량의 물을 가하여 흔들어 脂質을 에테르層으로 移行시켰다. 여기에 0.5%의 NaCl 溶液을 0.2배량 가하여 水洗하고 여과하여, 여액의 에테르를 감압하에서 除去하고 試料油로 하였다.

(3) 試料油의 分劃

硅胶 컬럼(지름 2 cm, 높이 40 cm)의 유리 컬럼에 정제하여 活性化한 100 mesh의 硅胶를 14 cm 높이로 충전한 것)에 희석한 試料油(試料油 0.5 g을 클로로포름 5 ml에 희석한 것)를 첨가하고, 試料油의 500배량의 클로로포름을 2~3 ml/min의 속도로 흘러 非極性脂質을 용출시킨 다음, 이어 250배량의 메틸 알코올을 1~2 ml/min의 속도로 흘러 極性脂質을 용출시켰다.

(4) 脂質酸敗度の 측정

① 酸價(acid value, AV)

試料油 1 g을 200 ml 삼각플라스크에 취하고 에틸 에테르와 에틸 알코올의 混液(1:1) 100 ml를 가하여 phenolphthalein을 지시약으로 0.1N KOH의 에틸 알코올溶液으로 적정하였다.

② 過酸化物價(peroxide value, POV)

試料油 1 g을 250 ml 삼각플라스크에 취하고 여기에 빙초산과 클로로포름의 混液(3:2) 30 ml를 가하고 표준 요오드화칼륨溶液 0.5 ml를 가하여 1分間 혼든 후 물 30 ml를 가하고 전분 용액을 지시약으로 하여 0.01 N 티오황산나트륨溶液으로 적정하였다.

③ TBA 價(thiobarbituric acid value)

試料油 3 g을 300 ml 키엘달 플라스크에 취하고 여기에 물 97.5 ml와 염산溶液(농염산:물 1:2) 2.5 ml를 가하였다. 그리고 키엘달 플라스크에 냉각기를 연결시켜 증류하여 증류액 50 ml씩 받았으며, 이 증류액 5 ml와 TBA 시약 5 ml를 마개있는 시험관에 넣어 혼합하여 끓는 수조에서 35分間 가열한 후 10分間 水冷하여 531 m에서 흡광도를 측정하였다. 이 때의 흡광도에 100을 곱하여 TBA 價로 표시하였다.

(5) 脂質의 脂肪酸 組成

脂質 20~50 μl를 취하여 2 ml의 벤젠에 녹이고 여

기에 14%  $BF_3-CH_3OH$  2 ml를 가하여 80°C의 水浴上에서 30分間 가열하여 methylation을 하고, 脂肪酸 메틸 에스테르를 分液깔대기에 옮기고 물 20 ml와 석유 에테르 30 ml를 가하고 다시 포화  $NaHCO_3$  2~3 ml를 가하여 메틸 에스테르를 석유 에테르層으로 移行시켰다. 다음, 석유 에테르層을 물로 여러번 세척한 후 無水  $Na_2SO_4$ 로 탈수하여 석유 에테르를 除去하고 에테르에 녹여 GLC에 供試하였다.

GLC의 分析條件은 Table 1과 같으며, 脂肪酸의 同定은 標準脂肪酸의 retention time과의 비교 및 脂肪酸의 二重結合數와 retention time과의 相關 그래프를 이용하였다. 標準脂肪酸으로는 myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidonic acid 및 eicosapentaenoic acid의 메틸 에스테르를 사용하였다.

Table 1. Operating conditions for GLC

Gas chromatograph	Shimadzu GC-4BPTF
Column	3.0 m×3.0 mm i. d., glass column
Packing	15% DEGS on 60-80 mesh chromosorb W
Carrier gas	16 ml/min., nitrogen
Column temperature	195°C
Chart speed	5 mm/min
Injector temperature	250°C
Detector temperature	FID at 250°C

結果 및 考察

試料 고등어와 가자미의 一般成分 組成은 Table 2와 같으며, 凍結乾燥魚肉을 相對濕度別로 저장하였을 때 脂質酸價의 變化는 Fig.1 및 Fig.2와 같다. 즉, 고등어 및 가자미의 脂質의 酸價는 다같이 相對濕度 81% 및 52%에서는 뚜렷한 증가를 나타내었으나, 23%에서는 완만한 증가를, 그리고 0%에서는 약간 감소하는 變化를 나타내었다.

相對濕度가 높은 경우의 酸價의 증가는 加水分解

Table 2. Chemical composition of raw mackerel and halibut

	Mackerel	Halibut
Moisture (%)	77.2	72.6
Crude protein (%)	19.0	22.4
Crude fat (%)	4.7	2.6
Crude ash (%)	1.6	1.2
VBN (mg/100 g)	17.9	14.8
pH	5.8	6.1

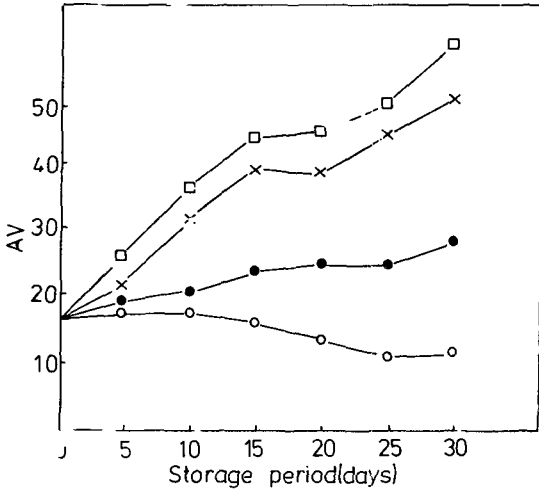


Fig. 1. Changes in AV of freeze-dried mackerel meat during storage at different relative humidities.  
○:RH=0%, ●:RH=23%, ×:RH=52%, □:RH=81%

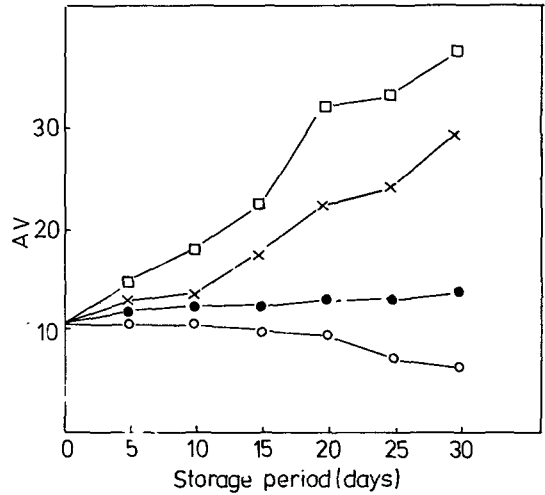


Fig. 2. Changes in AV of freeze-dried halibut meat during storage at different relative humidities.  
○:RH=0%, ●:RH=23%, ×:RH=52%, □:RH=81%

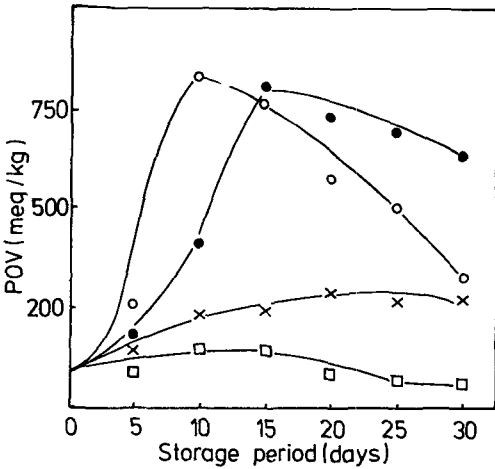


Fig. 3. Changes in POV of freeze-dried mackerel meat during storage at different relative humidities.  
○:RH=0%, ●:RH=23%, ×:RH=52%, □:RH=81%

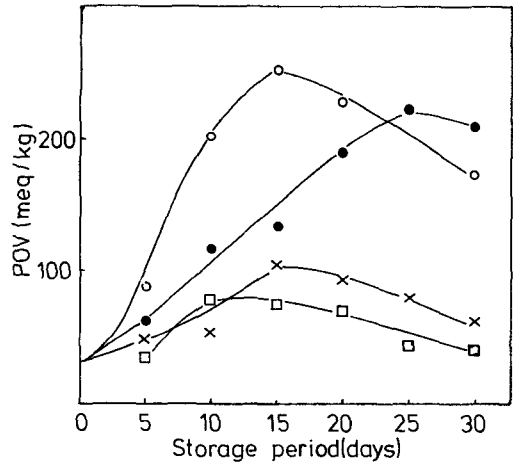


Fig. 4. Changes in POV of freeze-dried halibut meat during storage at different relative humidities.  
○:RH=0%, ●:RH=23%, ×:RH=52%, □:RH=81%

에 의하여 생성된 遊離脂肪酸의 증가에 기인하는 것으로 추정되며, 이러한 結果는 Koizumi 등(1978)의 研究結果와도 일치하였다. 또 相對濕도가 0%인 경우에 酸價가 감소하는 것은 遊離脂肪酸의 酸化가 촉진되기 때문이라고 생각된다.

저장 중의 脂質의 過酸化物價의 변화는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 즉, 고등어 및 가자미의 乾燥肉에 있

어서 다같이 相對濕도가 0% 및 23%와 같이 낮은 濕度에서 저장하였을 때 급속한 변화를 나타내었고, 반면에 52% 및 81%와 같이 높은 濕度에서는 완만한 변화를 나타내었다.

相對濕도가 0%의 경우, 고등어 乾燥肉에 있어서는 過酸化物價가 급격히 증가하여 저장 10日 경에 최고에 달하고 저장전의 약 7배 값을 나타내었으며,

가자미乾燥肉에 있어서는 저장 15日경에 최고에 달하고 저장전의 약 5배 값을 나타내었다. 相對濕도가 23%의 경우는 고등어乾燥肉에 있어서는 저장 15日경에, 가자미乾燥肉에 있어서는 저장 25日경에 최고값을 나타내었다. 相對濕도가 52% 및 81%인 경우에는 過酸化價値의 변화가 극히 완만하고 최고값에 달하였을 때에도 저장전의 2배 이상의 값을 나타내지 않았다.

이러한 結果로 볼 때 脂肪含量이 높고 赤色肉魚類인 고등어脂質의 경우가 過酸化價値도 높고 그 변화도 급속하며, 반면에 脂肪含量이 적고 白色肉魚類인 가자미脂質의 경우는 過酸化價値도 낮고 그 변화도 완만하다고 할 수 있다. 이러한 脂質酸化의 차이에 대하여 Castell 등(1966)은 赤色肉魚類에는 myoglobin 등에 酸化促進成分이 함유되어 있는 반면, 白色肉魚類에는 그러한 肉色素이 적고, 어떤 酸化抑制成分이 함유되어 있기 때문이라고 추정하고 있다.

이상과 같이 本研究에서는 相對濕도가 높을 수록 脂質의 酸化는 억제되는 경향을 나타내었는데, 이것은 Labuza 등(1972)이 相對濕度 70.8%에서는 脂質의 酸化가 促進된다고 한 報告와는 일치하지 않는다. 그것은 本研究에 사용한 試料에는 금속 촉매가 脂質의 酸化를 促進할 정도로 많이 함유되어 있다고는 볼 수 없고, 따라서 금속 촉매의 용해에 의해 移動性이 증가하는 영향이 발생하지 않기 때문이라고 추정된다. 이러한 結果는 Heidelberg 등(1970)이 model

系에 금속 촉매를 첨가한 경우와 첨가하지 않는 경우에 대하여 研究報告한 結果와 일치하며, 또한 Koizumi 등(1978, 1980)의 研究結果와도 일치하였다.

저장 중의 脂質의 TBA 값 변화를 조사한 결과는 Fig.5 및 Fig.6과 같다. 즉, 고등어 및 가자미의 脂質은 相對濕度 0% 및 23%의 경우는 저장 기간에 따라 상당한 증가를 보이는 반면, 相對濕度 52% 및 81%의 경우는 큰 변화를 나타내지 않았다.

相對濕도가 0%의 경우, 고등어乾燥肉에 있어서는 TBA 값이 증가하여 저장 30日경에는 저장전의 약 5배 값을 나타내었으며, 가자미乾燥肉에 있어서는 저장 30日경에 저장전의 약 8배 값을 나타내었다. 相對濕도가 23%의 경우, 고등어乾燥肉에 있어서는 저장 30日경에 저장전의 약 3배 값을 나타내었고, 가자미乾燥肉에 있어서는 저장 30日경에 저장의 약 5배 값을 나타내었다. 그러나, 相對濕도가 52% 및 81%인 경우에는 TBA 값의 변화가 크지 않아 뚜렷한 경향을 찾아 볼 수 없었다. 전반적으로 볼 때 저장 기간에 따른 TBA 값의 변화폭은 가자미의 경우가 고등어보다 큰 경향을 나타내었으나, 실제의 TBA 값은 脂肪含量이 높고 赤色肉魚類인 고등어가 월등히 높았다.

相對濕도가 높은 경우에 TBA 값이 증가하지 않는 것은 TBA와 반응하여 發色하는 malonaldehyde가 水溶性의 단백질이나 아미노酸등과 반응하여 水蒸氣 蒸溜에 의해서도 유출되지 않는 상태로 변화하기 때

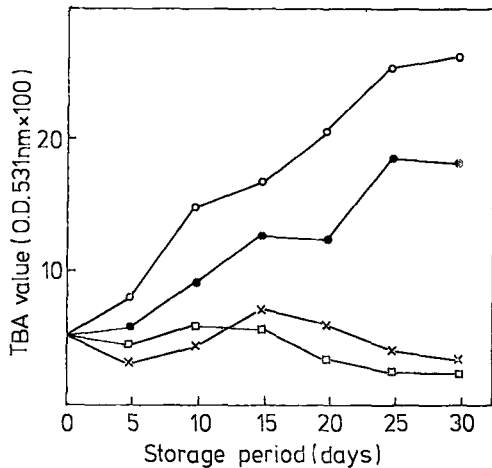


Fig. 5. Changes in TBA value of freeze-dried mackerel meat during storage at different relative humidities.

○:RH=0%, ●:RH=23%, ×:RH=52%, □:RH=81%

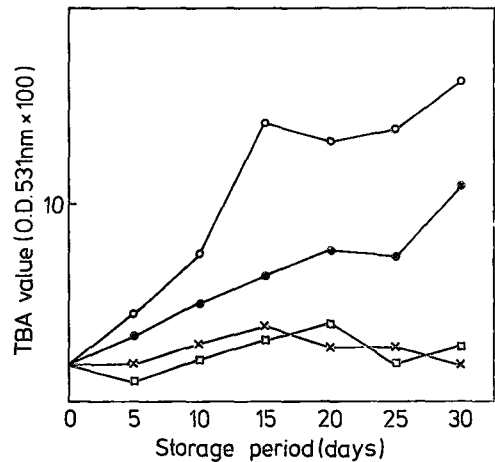


Fig. 6. Changes in TBA value of freeze-dried halibut meat during storage at different relative humidities.

○:RH=0%, ●:RH=23%, ×:RH=52%, □:RH=81%

**Table 3. Changes in the fatty acid composition of total lipids of freeze-dried mackerel stored in the atmospheres of various RH at 25°C**

Fatty acid	Control	RH=0%		RH=23%		RH=52%		RH=81%	
		15	30	15	30	15	30	15	30(days)
14:0	4.0	4.9	7.2	4.2	4.8	4.2	4.2	3.8	3.9
15:0	0.7	1.2	0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
16:0	25.8	28.1	31.0	27.2	29.8	26.2	26.0	27.1	27.9
16:1	5.6	5.6	4.5	5.5	6.2	5.8	6.0	4.7	4.3
18:0	6.8	8.2	8.5	7.0	8.1	6.6	7.4	7.4	7.6
18:1	32.2	31.6	33.8	31.7	31.9	31.4	31.7	29.8	29.5
18:2	0.4	0.2	0.1	0.3	0.8	0.3	0.6	0.8	1.0
18:3	0.7	0.7	0.6	0.7	0.4	0.7	0.5	0.5	0.5
20:1	3.9	4.2	4.0	3.8	4.3	4.0	4.2	5.4	4.4
20:4	1.7	1.6	2.8	1.5	1.5	1.5	1.4	3.8	4.0
20:5	7.9	7.0	4.0	7.3	4.0	7.9	7.5	5.1	5.6
22:5	0.7	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	1.1	1.1
22:6	9.8	6.2	2.0	9.4	6.8	9.7	9.2	9.7	9.4
Saturated	37.3	42.4	47.6	39.2	43.4	38.1	38.3	39.1	40.2
Monoene	41.5	41.4	42.3	41.0	42.4	41.2	41.9	39.9	38.2
Polyene	21.2	16.2	10.1	19.8	14.2	20.7	19.8	21.0	21.6

RH: Relative humidity

**Table 4. Changes in the fatty acid composition of non-polar lipids of freeze-dried mackerel stored in the atmospheres of various RH at 25°C (%)**

Fatty acid	Control	RH=0%		RH=23%		RH=52%		RH=81%	
		15	30	15	30	15	30	15	30(days)
14:0	6.2	7.5	6.5	5.8	6.6	6.3	6.5	6.7	7.1
15:0	0.8	1.2	1.2	2.2	0.9	1.1	1.1	1.3	1.4
16:0	28.7	30.2	30.7	28.2	30.5	29.0	29.8	29.4	30.4
16:1	4.2	4.4	5.1	4.6	4.9	4.1	4.3	4.3	4.9
18:0	7.9	8.0	8.4	8.8	8.1	8.2	8.5	8.2	8.1
18:1	31.1	32.4	33.2	32.4	34.5	32.2	32.1	31.9	32.3
18:2	1.0	1.0	1.0	0.9	0.3	1.0	1.0	1.4	0.7
18:3	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.4	0.5	0.3	0.3
20:1	4.7	4.2	4.1	4.1	4.3	5.0	4.4	4.9	5.0
20:4	3.3	3.1	2.9	2.9	2.5	3.0	3.3	2.1	1.2
20:5	3.3	2.4	2.0	2.0	1.6	3.0	2.7	2.6	3.0
22:5	1.2	0.7	0.6	1.8	0.7	1.1	1.2	1.0	0.9
22:6	7.2	4.5	3.8	5.7	4.6	5.6	4.6	5.9	4.7
Saturated	43.6	46.9	46.8	45.0	46.1	44.6	45.9	45.6	47.0
Monoene	40.0	41.0	42.4	41.1	43.7	41.3	40.8	41.1	42.2
Polyene	16.4	12.1	10.8	13.9	10.2	14.1	13.3	13.3	10.8

RH: Relative humidity

문인 것으로 추정된다(高間과 座間, 1972; Buttkus, 1967).

한편, 고등어 및 가자미의 乾燥肉을 각종 相對濕度下에서 저장할 때 그 全脂質, 非極性脂質 및 極性脂質의 脂肪酸組成의 변화를 조사한 것이 Table 3~8이다.

고등어의 경우 全脂質의 脂肪酸組成을 보면, 13종

류의 脂肪酸이 同定, 定量되었는데, 量的으로 主要酸은 C<sub>18:1</sub> (31.6%) 및 C<sub>16:0</sub> (25.8%)로서 이들 두酸이 總脂肪酸의 57.4%를 차지하였다. 各相對濕度別로 저장하였을 때의 脂肪酸組成의 변화를 보면, 相對濕度 0% 및 23%의 경우는 飽和酸과 monoene酸이 증가하는 경향을 보이는 반면 polyene酸은 감소하였다. 이러한 현상은 酸化에 의하여 polyene酸

凍結乾燥魚肉脂質의 變化에 미치는 相對濕度の 影響

Table 5. Changes in the fatty acid composition of polar lipids of freeze-dried mackerel stored in the atmospheres of various RH at 25°C (%)

Fatty acid	Control	RH=0%		RH=23%		RH=52%		RH=81%	
		15	30	15	30	15	30	15	30(days)
14:0	4.3	5.1	5.4	5.1	5.2	2.1	1.6	1.4	2.5
15:0	1.5	1.8	2.2	1.9	1.4	1.5	1.6	1.4	0.6
16:0	34.9	36.9	39.7	35.6	36.3	31.5	26.0	21.4	18.1
16:1	1.3	2.6	3.7	1.7	1.7	1.8	2.1	1.3	1.7
18:0	11.5	11.4	11.5	11.7	12.2	10.0	9.7	10.1	11.3
18:1	15.2	20.3	22.2	17.7	16.4	17.6	20.7	17.5	21.7
18:2	1.3	0.9	0.4	1.1	1.3	0.9	0.9	1.0	1.0
18:3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.3	0.4	0.3	0.5
20:1	1.7	2.4	4.5	2.1	4.6	2.2	2.5	1.8	2.9
20:4	3.7	3.6	3.2	3.8	3.8	3.7	4.1	4.7	4.7
20:5	6.3	4.9	2.5	5.6	5.1	6.3	6.7	8.9	6.9
22:5	1.3	0.5	0.3	1.1	0.7	1.2	1.2	1.7	2.4
22:6	16.7	9.3	4.1	12.3	10.7	20.9	22.5	28.5	25.7
Saturated	52.2	55.2	58.8	54.3	55.1	45.1	38.9	34.3	32.5
Monoene	18.2	25.3	30.4	21.5	22.7	21.6	25.3	20.6	26.3
Polyene	29.6	19.5	10.8	24.2	22.2	33.3	35.8	45.1	41.2

RH: Relative humidity

Table 6. Changes in the fatty acid composition of total lipids of freeze-dried halibut stored in the atmospheres of various RH at 25°C (%)

Fatty acid	Control	RH=0%		RH=23%		RH=52%		RH=81%	
		15	30	15	30	15	30	15	30(days)
14:0	6.9	8.3	7.9	7.2	7.7	6.7	7.0	6.6	6.9
15:0	0.2	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2
16:0	19.9	21.8	22.7	20.4	22.5	19.8	19.8	19.4	19.2
16:1	10.7	12.3	14.1	12.3	13.2	10.4	11.8	10.2	11.3
18:0	1.4	0.8	0.7	1.8	2.3	1.7	1.5	1.2	1.2
18:1	32.1	32.6	32.2	32.1	32.2	32.3	31.8	30.2	30.3
18:2	1.1	0.7	0.4	0.7	0.5	1.2	0.8	0.7	1.1
18:3	0.5	0.6	0.4	0.6	0.2	0.5	0.2	0.6	0.2
20:1	3.2	3.6	3.7	3.3	3.4	3.5	2.1	4.3	4.6
20:4	1.3	1.4	1.2	1.3	1.1	1.2	3.1	1.5	1.9
20:5	9.5	7.9	7.9	8.3	7.1	9.1	7.6	10.8	9.9
22:5	1.1	0.5	0.7	0.7	0.7	0.8	2.1	1.2	1.8
22:6	12.1	9.2	7.9	11.0	9.1	12.6	12.0	12.9	11.4
Saturated	28.4	31.2	31.5	29.7	32.6	28.4	28.5	27.6	27.5
Monoene	46.0	48.5	50.0	47.7	48.8	46.2	45.7	44.7	46.2
Polyene	25.6	20.3	18.5	22.6	18.6	25.4	25.8	27.7	26.3

RH: Relative humidity

이 감소함에 따라 monoene 酸과 polyene 酸의 비가 증가하는 것으로 추정된다. 相對濕도가 52%인 경우에는 脂肪酸組成에 큰 변화가 없었고, 81%의 경우에는 飽和酸이 약간 증가하고 monoene 酸이 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

이러한 結果는 앞의 酸價, 遊離化物價 및 TBA 값 등에서 나타났던 것 처럼 相對濕도가 낮은 경우에는

酸化로 인하여 polyene 酸이 감소하고, 相對濕도가 높을 경우에는 酸化는 거의 일어나지 않기 때문에 저장 중의 脂肪酸組成의 변화는 모두 飽和酸 및 monoene 酸은 증가하고 polyene 酸은 감소하는 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 이러한 경향은 Shono와 Toyomizu(1971)가 鱈脂質의 加水分解로 遊離된 脂肪酸이 分劃時 非極性脂質의 劃分に 分劃된다고 報

Table 7. Changes in the fatty acid composition of non-polar lipids of freeze-dried halibut stored in the atmospheres of various RH at 25°C (%)

Fatty acid	Control	RH=0%		RH=28%		RH=52%		RH=81%	
		15	30	15	30	15	30	15	30(days)
14:0	5.6	5.2	6.5	5.2	6.4	5.7	5.7	6.0	5.8
15:0	0.8	1.6	1.6	0.9	0.9	0.8	0.7	0.9	0.9
16:0	22.0	22.9	24.4	22.5	22.1	22.8	23.0	23.3	23.6
16:1	13.3	13.8	12.9	14.0	14.1	14.0	14.1	13.0	14.3
18:0	1.0	1.6	1.8	1.0	1.0	1.2	0.9	1.4	1.5
18:1	35.5	37.1	38.8	37.0	36.9	36.2	36.2	37.5	37.9
18:2	0.7	0.6	0.1	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5
18:3	0.9	0.6	0.2	0.4	0.4	0.3	0.6	0.4	0.4
20:1	4.5	4.6	4.2	4.4	4.8	5.0	5.8	4.6	4.4
20:4	1.1	0.9	0.6	1.1	1.0	1.0	0.8	0.9	0.5
20:5	8.3	6.9	5.6	7.4	7.1	6.9	6.6	6.9	6.1
22:5	0.9	0.7	0.9	0.7	0.6	0.9	0.8	0.6	0.3
22:6	5.6	3.5	2.4	4.6	3.9	4.5	4.0	4.0	3.8
Saturated	29.4	31.3	34.3	29.6	30.5	30.5	30.3	31.6	31.8
Monoene	53.1	55.5	55.9	55.4	55.8	55.2	56.2	55.1	56.6
Polyene	17.5	13.2	9.8	15.0	13.7	14.3	13.5	13.3	11.6

RH: Relative humidity

Table 8. Changes in the fatty acid composition of polar lipids of freeze-dried halibut stored in the atmospheres of various RH at 25°C (%)

Fatty acid	Control	RH=0%		RH=23%		RH=52%		RH=81%	
		15	30	15	30	15	30	15	30(days)
14:0	2.5	4.2	5.4	2.7	2.9	2.6	2.4	2.0	2.5
15:0	1.1	1.7	2.0	1.7	1.4	1.0	0.9	0.6	0.6
16:0	30.9	33.6	36.2	30.5	31.8	26.7	26.2	26.4	24.0
16:1	1.7	1.7	1.8	1.3	2.7	1.7	1.5	1.0	0.7
18:0	2.2	3.8	5.1	4.0	3.9	2.0	1.7	1.6	1.6
18:1	14.3	15.5	17.7	15.7	17.0	13.4	13.2	13.1	10.3
18:2	0.7	0.7	0.7	0.8	0.5	0.7	0.8	1.0	0.7
18:3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.9
20:1	2.8	4.2	4.6	3.8	4.0	2.8	3.0	2.3	2.7
20:4	5.0	3.5	3.2	4.2	4.9	6.1	6.0	7.3	6.0
20:5	12.2	9.3	7.5	10.4	9.1	14.4	13.1	14.3	15.4
22:5	3.2	2.9	2.6	3.0	2.4	3.1	3.6	4.0	4.5
22:6	23.2	18.7	13.0	21.7	19.7	25.3	27.4	25.6	30.1
Saturated	36.7	43.3	48.7	38.9	40.0	32.3	31.2	30.6	28.7
Monoene	18.8	21.4	24.1	20.8	23.7	17.9	17.7	16.4	13.7
Polyene	44.5	35.3	27.2	40.3	36.3	49.8	51.1	53.0	57.6

RH: Relative humidity

또한 사실과 일치한다고 할 수 있다.

그리고, 고등어의 極性脂質과 非極性脂質의 脂肪酸組成의 특징을 보면, 非極性脂質에 있어서는 主要酸이 C<sub>18:1</sub>(31.1%) 및 C<sub>16:0</sub>(28.7%)인데 비하여 極性脂質에 있어서는 C<sub>16:0</sub>(34.9%), C<sub>22:6</sub>(16.7%), C<sub>18:1</sub>(15.2%) 및 C<sub>18:0</sub>(11.5%) 등이었다. 즉, 極性脂質은 非極性脂質에 비하여 C<sub>16:0</sub>, C<sub>22:6</sub> 및 C<sub>18:0</sub> 등이 많

고 반면에 C<sub>18:1</sub>이 적은 것이 특징이었다.

저장 중의 脂肪酸組成의 변화를 보면, 相對濕度 0% 및 23%에서는 polyene 酸이 감소하는 반면 飽和酸과 monoene 酸이 상대적으로 증가하였고, 相對濕度 52% 및 81%에서는 飽和酸이 감소하는 반면 polyene 酸이 증가하는 경향을 보였다. 이것은 앞에서 말한 것 처럼 加水分解로 생성된 遊離脂肪酸이



要 約

非極性劃分으로 分劃되기 때문인 것으로 추정된다.

脂質의 加水分解酵素인 lipase는 1, 3 位置의 에스 테르結合을 선택적으로 加水分解하여 2-monoglyceride를 생성하고, 이것은 1-, 혹은 3-moneglyceride로 전환되어 다시 lipase로 加水分解되는 것으로 알려져 있다. 그러나, Shono와 Toyomizu(1971)에 의하면 대구肉中에서 極性脂質은 phospholipase A, B에 의해 非選擇적으로 加水分解되며 lyso 磷脂質은 생성하지 않는다고 하며, Yurkowski와 Brokerhoff(1965)는 대구肉에서 lysolecithinase의 존재를 밝혀 lysolecithin이 축적되지 않는다고 報告하였다.

가자미의 경우 全脂質의 脂肪酸組成을 보면, 고등어의 경우와 같이 13종류의 脂肪酸이 同定, 定量되었는데, 量的으로 主要酸은 C<sub>18:1</sub>(32.1%), C<sub>16:0</sub>(19.9%), C<sub>22:6</sub>(12.1%) 및 C<sub>16:1</sub>(10.7%)로서 이들 4종류의 酸이 總脂肪酸의 74.8%를 차지하였다. 이들 脂肪酸組成은 同一魚種에 있어서도 차이가 많은데, 그 원인에 대하여 Tadashi 등(1977)은 사료 plankton의 영향이 크다고 하였으며, Yamada(1979) 및 Toyomizu 등(1976)은 脂質含量이 변동하는데 따라 脂肪酸組成도 변화한다고 하였다.

各相對濕度別로 저장하였을 때의 脂肪酸組成의 變化를 보면, 相對濕度 0% 및 23%의 경우는 飽和酸과 monoene 酸이 증가하는 반면 polyene 酸은 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, 그 變化의 정도는 고등어의 경우에 비하면 상당히 적은 편이었다. 相對濕도가 52%인 경우에는 脂肪酸組成에 큰 變化가 없었고, 81%의 경우에는 飽和酸은 약간 감소하였고 polyene 酸은 약간 증가하였다.

가자미의 極性脂質과 非極性脂質의 脂肪酸組成의 특징을 보면, 非極性脂質에 있어서는 主要酸이 C<sub>18:1</sub>(35.3%), C<sub>16:0</sub>(22.0%) 및 C<sub>16:1</sub>(13.3%)인데 비하여 極性脂質에 있어서는 C<sub>16:0</sub>(28.2%), C<sub>22:6</sub>(23.2%), C<sub>18:1</sub>(14.3%) 및 C<sub>20:5</sub>(12.2%) 등이었다. 즉, 極性脂質은 非極性脂質에 비하여 C<sub>22:6</sub>, C<sub>16:0</sub> 및 C<sub>20:5</sub> 등이 많은 반면에 C<sub>16:1</sub> 및 C<sub>18:1</sub> 등이 적은 것이 특징이었다.

저장 중의 脂肪酸組成의 變化를 보면, 相對濕度 0% 및 23%에서는 polyene 酸이 감소하는 반면 飽和酸과 monoene 酸이 상대적으로 증가하였고, 相對濕度 52% 및 81%에서는 飽和酸이 감소하는 반면 polyene 酸이 증가하는 變化를 보였다.

魚類의 저장 중 脂質의 變化에 미치는 相對濕度の 影響을 밝히기 위하여 赤色肉魚類인 고등어와 白色肉魚類인 가자미를 凍結乾燥하여 磨碎, 混合한 것을 일정량씩 각각 0%, 23%, 52% 및 81%의 相對濕度로 조절된 용기에 넣어 25°C에 저장하여 두고 經時的으로 脂質의 酸價, 過酸化物價, TBA값 및 脂肪酸組成 등의 變化를 측정하여 저장 濕度에 따른 脂質酸化度를 비교 검토하였다.

1. 저장 중 脂質의 過酸化物價 및 TBA 값의 變化를 볼 때 低濕度에 저장하는 경우가 高濕度에 저장하는 경우보다 酸化가 촉진되는 경향을 나타내었다. 酸價는 高濕度에 저장한 경우가 低濕度에 저장한 경우보다 크게 증가하는 變化를 보였다.

2. 全脂質의 脂肪酸組成은 고등어, 가자미 모두 C<sub>16:0</sub> 酸, C<sub>18:1</sub> 酸 및 C<sub>22:6</sub> 酸의 含量이 높았으며, 非極性脂質과 極性脂質의 脂肪酸組成은 고등어, 가자미 모두 非極性脂質에서는 C<sub>18:1</sub> 酸의 含量이, 極性脂質에서는 C<sub>16:0</sub> 酸의 含量이, 가장 많았으며, 極性脂質은 非極性脂質에 비해 C<sub>22:6</sub> 酸의 含量이 특히 많았다.

3. 고등어 脂質은 酸價, 過酸化物價 및 TBA 값 등의 變化로 보아 가자미 脂質보다 安定性이 떨어지고, 脂肪酸組成의 變化에 있어서는 兩者가 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

4. 저장 중 脂肪酸組成의 變化는 全脂質의 경우에는 相對濕度 0% 및 23%에서는 polyene 酸이 감소하는 경향을 나타내었으며, 相對濕度 52% 및 81%에서는 큰 變化가 없었다. 非極性脂質의 경우에는 相對濕度 0% 및 23%에서 polyene 酸이 감소하였고, 相對濕度 52% 및 81%에서는 飽和酸과 monoene 酸이 증가하였다. 반면에 極性脂質의 경우에는 相對濕度 0% 및 23%에서는 polyene 酸이, 52% 및 81%에서는 飽和酸과 monoene 酸이 감소하는 경향을 나타내었다.

文 獻

Buttkus, H. 1967. The reaction of myosin with malonaldehyde. J. Food Sci. 32, 432-434.  
Castell, C. H., B. A. Moore, P. M. Jangard and W. E. Neal. 1966. Oxidative rancidity in frozen stored cod filets. J. Fish Res. Bd.

- Canada 23, 1385—1401.
- Chou, H. E., K. M. Acott and T. P. Labuza. 1973. Sorption hystereses and chemical reactivity. Lipid oxidation. *J. Food Sci.* 38, 316—319.
- 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, 833—841.
- Hearne, J. F. 1964. Long-term storage of foods. *Food Technol.* 24, 889.
- Heidelbaugh, N. D. and M. Karel. 1970 a. Effect of water-binding agents on the catalyzed oxidation of methyl linoleate. *J. Am. Oil Chemists, Soc.* 46, 597—600.
- Heidelbaugh, N. D. and M. Karel. 1970 b. Water relations of foods. R. B. Duckworth, Academic Press, 462—469.
- Koizumi, C., H. Terashima, S. Wada and J. Nonaka. 1980. Lipid oxidation of salted freeze-dried fish meats at different equilibrium relative humidities. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 46(7), 871—877.
- Koizumi, C., S. Iiyama, S. Wada and J. Nonaka. 1978. Lipid deteriorations of freeze-dried fish meats at different equilibrium relative humidities. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 44(3), 209—216.
- Labuza, T. P., H. Tsyuki and M. Karel. 1969. Kinetics of oxidation of methyl linoleate. *JAACS.* 46, 409.
- Labuza, T. P., L. McNally, D. Gallagher, J. Hawkes and F. Hurtado. 1972. Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *J. Food Sci.* 37, 154—159.
- 日本厚生省. 1960. 食品衛生検査指針 I. pp.13~16. 日本厚生省.
- 太田静行. 1979. 油脂食品の劣化とその防止. p. 85. 宰書房.
- Salwin, H. 1959. Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. *Food Tech.* 21, 759.
- Shono, T. and M. Toyomizu. 1971. Changes in fatty acids constituting lipid in fish muscle during storage at low temperature. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 37(9), 912—918.
- Tadashi, U. 1977. Variation in the fatty acid composition of fish lipids and their relations to some numerical factors. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.* 92(8), 23—27.
- 高間浩藏・座間宏一・五十嵐久尚. 1972. 魚類筋肉脂質の冷凍貯藏中の變化. III. 脂質酸化生成物の蛋白質に及ぼす影響. *日水誌.* 38, 607—612.
- Toyomizu, M., T. Nakamura and T. Shono. 1976. Fatty acid composition of lipid from horse mackerel muscle. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 42(1), 101—108.
- Yamada, J. 1979. Lipid oxidation in various tissues of sardine. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.* 98(10), 23—29.
- Yurkowski, K. and M. Brockerhoff. 1965. Lysolecithinase of cod muscle. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 22, 643—652.