

乾魚肉의 脂質酸化에 의한 褐變에 관한 研究

1. 魚肉의 酸化와 褐變

李康鎬·徐載壽·李鐘祐*·柳洪秀**·鄭寅鶴·宋承鎬

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

1. Oxidation of Fish Oil and Browning

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 paper aims to study the browning reactions of lipid originated carbonyl compounds with nitrogenous compounds in dried fishes, flounder, mackerel, shrimp, hair tail fish, and whale.

The major fatty acids in the flounder, the mackerel, the shrimp, and the hair tail fish were C_{16:0}, C_{18:1}, C_{22:5}, C_{22:6}, and those in the whale meat were C_{16:0}, C_{18:1}, C_{20:4}. The nonpolar lipid contained higher percent of C_{18:1} while the polar lipid contained higher percent of C_{22:6}.

When those fishes were dried and stored, the PoV and CoV were high in the mackerel and the hair tail fish, whereas low in the flounder, the shrimp, and the whale.

The browning was developed more rapidly in the lipid soluble fraction than in the water soluble fraction of each sample, and the loss of available lysine and polyenoic acids were accompanied.

The polyunsaturated fatty acids markedly decreased, particularly, in phospholipid than in neutral lipid, and C_{20:5}, C_{22:5}, C_{22:6} were rapidly decreased during the storage.

緒 論

水産食品에 含有된 脂質은 乾燥貯藏中에 여러가지 요인에 의하여 品質低下가 일어나며, 특히 魚肉脂質은 高度不飽和脂肪酸의 含量이 높아 加工·貯藏中 含有脂質의 酸化로 인한 品質의 惡變이 문제되고 있다 (福住, 1970; 豊水, 1970). 含有脂質의 酸化에 기인

되어 일어나는 品質變化는 의관손실은 물론 香味, 變色 및 營養價의 損失 등을 들 수 있다 (Labuza 등, 1970; Kim 등, 1973). 특히 脂質酸化에 기인되는 褐變反應은 脂質酸化의 2차 生成物인 carbonyl化合物과 amino化合物의 反應에 의한 것으로 밝혀져 있으나 그 反應機構는 脂質酸化에 의하여 生成된 carbonyl과 窒素化合物과의 反應, 酸化脂質의 相互反應時

의 窒素化合物의 촉매작용에 의한 것, 脂質酸化의 中間過程에서 생기는 유리기와 窒素化合物과의 複合物反應(Toyomizu 등, 1973; Fujimoto, 1970)등으로 제안되고 있으나 지금까지의 研究報告에 의하면 水産食品의 褐變은 脂質酸化에 의한 carbonyl 化合物이 窒素化合物과 結合하여 일어나는 amino carbonyl 反應이 주가 되는 것으로 여겨지고 있다. 그러나 어떤 脂質成分의 어느 脂肪酸이 carbonyl 源으로 관여하는 것인가에 대해서는 밝혀져 있지 않다.

本 研究에서는 脂質組成의 특징을 고려하여 가자미, 고등어, 고래, 새우, 갈치 등을 對象으로 脂質酸化分解產物인 過酸化物和 carbonyl 化合物의 含量을 測定하여 褐變物質生成과의 相關關係를 考察하는 한편 各 組成脂質을 分別하여 이들의 褐變反應에 대한 기여 정도를 檢討한 結果를 보고하고자 한다.

材料 및 方法

1. 材 料

1983年 12月부터 1984年 10月 사이에 釜山共同魚市場과 자갈치 市場에서 購入한 가자미 (*Limanda herzensteini*, 體重 110~130 g, 體長 20~25 cm), 고등어 (*Scomber japonicus*, 體重 400~450 g, 體長 30~40 cm), 밍크고래 (*Balanoptera acutorstrata* LA-CÉPÈDE), 먼꽃새우 (*Parapenaeus fissurus*, 體重 4~5 g, 體長 5~6 cm), 갈치 (*Trichiurus lepturus*, 體重 320~450 g, 體長 80~90 cm)를 氷藏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

가자미, 고등어, 갈치는 머리와 內藏을 除去하여 水洗한 뒤, fillet 상으로 하였고 새우는 껍질을 除去했으며 고래는 0.3 cm 두께로 포를 떠서 각각을 40°C 熱風乾燥機(Shirakawa 製, 風速 3m/sec)에서 8.5時間 乾燥하여 40°C에 貯藏하면서 試料로 使用하였고 貯藏期間中 6時間마다 上下를 뒤집어 주었다.

3. 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 測定하였다. 試料 1~0.5 g에 acetic acid-chloroform (3:2) 혼합용

액 30 ml를 加한 후 飽和 KI 溶液 1 ml를 加하여 잘 混들어 1% 淀粉용액을 指示약으로 하여 0.01N Na₂S₂O₃ 溶液으로 滴定하였다.

2) Carbonyl 價(CoV)의 測定

Carbonyl 價는 Henick 法(1954)으로 測定하였다. 즉 試料量을 2~50 mg으로 산패의 정도에 따라 調節하여 取하여 carbonyl free benzene 5 ml를 加하여 溶解한 후 0.05% 2,4-DNPH-benzene 溶液(W/W) 5 ml와 4.3% TCA-benzene 溶液 3 ml를 각각 加하고 60°C 수조에서 30分間 反應시킨 후 室溫에서 放冷시켜 4% KOH-ethanol 溶液 10 ml 加하여 10분 방치한 후 440 nm에서의 吸光度를 測定하였다.

3) 有效 lysine의 測定

有效 lysine 은 Warmbier 등 (1976)이 改良한 FDNB 法으로 測定하였다.

4) 褐變度の 測定

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

5) 脂質의 分割

活性化된 silicic acid (100 mesh, Mallinkrodt 社製) 15 g을 chloroform 30~40 ml에 현탁시켜 glass column (2.0×40 cm)에 均一하게 채운다음, 全脂質 150~200 mg을 chloroform 5 ml에 溶解한 것을 column에 注入시켜 溶媒가 2~3 ml/min의 流速으로 chloroform(column의 약 10倍量), methanol(column의 약 10倍量)로써 中性脂質, 磷脂質을 各各 溶出하였다.

6) 脂肪酸 組成의 分析

추출한 脂質을 methanol性 5%염산(藤野, 1980)으로 methanolysis하여 精製한 脂肪酸 methyl ester를 gas liquid chromatography (GLC)로 다음의 分析條件에 따라 脂肪酸組成을 分析하였다.

Instrument	Pye Unicam series 304 Chromatograph
Column	3.0 m × 3.0 mm i. d., Stainless Steel column
Packing	10% DEGS on 100~120 mesh

Chromosorb W
 Column temp. 195°C
 Injector temp. 250°C
 Detector FID at 250°C
 Chart speed 0.25 cm/min.

가하여 貯藏 21일까지 계속 높은 값을 유지하였으나 다른 魚種의 경우 貯藏期間이 증가함에 따라 급격히 감소하여 過酸化物價와 비슷한 경향을 보였다. 이는 生成된 carbonyl 化合物의 amino 酸, 蛋白質, 揮發性 鹽基 등의 窒素化合物과 反應하여 褐變物質을 形成하거나(Toyomizu 등, 1967; Fujimoto 등, 1968; Pokorny 등, 1974), 저급의 揮發性化合物로 分解되어 휘산되기 때문인 것으로 생각된다.

結果 및 考察

1. 乾燥 및 貯藏中の 過酸化物價(PoV)와 carbonyl 價(CoV)의 變化

각종 魚類의 40°C 乾燥 및 貯藏中の 含有脂質의 酸敗정도를 보기 위해서 PoV 와 CoV 의 變化를 Table 1, 2에 나타내었다. 가자미, 고래, 새우의 경우는 고등어와 갈치의 경우에 비하여 PoV 가 낮은 값을 보였으며 全 試料區에서 乾燥後에 PoV 가 최대치를 나타냈었다. 한편 貯藏期間中에는 PoV 가 급격히 減少하였는데 이는 過酸化物의 分解에 기인된 것으로 推測되므로 이 魚肉中の 다른 成分과 反應할 機會가 더욱 많을 것으로 생각된다.

한편 carbonyl 價는 고래의 경우 乾燥初期부터 증

2. 有效lysine의 變化

魚肉乾燥製品の 加工·貯藏中 蛋白質의 營養의 品質低下는 構成 amino 酸이 褐變反應에 關여하기 때문이며 특히 有效 lysine 은 유리상태의 ϵ -amino group 의 活性이 크기 때문에 다른 amino 酸에 比하여 그 減少率이 빠를 것으로 보고 되고 있다(Carpenter, 1973). Table 3은 乾燥 및 貯藏中の 各 試料의 有效 lysine 의 含量을 測定한 結果를 表示한 것인데 乾燥 및 貯藏中에 有效 lysine 의 含量이 지속적으로 減少하였으며 貯藏 21日 後에는 가자미가 56.76%, 고등어는 61.65%, 고래는 62.95%, 새우

Table 1. Changes in peroxide value(PoV) during drying and storage at 40°C (meq/kg)

Samples	Raw	Drying time(hr.)			Storage time(days)		
		3.5	5.5	8.5	7	14	21
Flounder	19.12	44.08	62.25	44.51	26.59	23.63	0.75
Mackerel	38.26	152.35	301.95	319.08	40.92	18.93	0.64
Whale	9.85	43.12	125.33	57.18	19.52	12.36	1.24
Shrimp	7.40	30.18	50.05	61.20	24.09	22.15	2.94
Hair tail fish	29.03	72.51	124.83	198.07	127.94	96.94	3.24

Table 2. Changes in carbonyl value(CoV) during drying and storage at 40°C (meq/kg)

Samples	Raw	Drying time (hr.)			Storage time (days)		
		3.4	5.5	8.5	7	14	21
Flounder	0.92	19.38	38.19	57.02	36.47	24.91	16.57
Mackerel	7.03	93.68	153.73	229.53	30.95	27.32	17.72
Whale	0.11	24.06	117.26	212.15	188.19	175.24	135.99
Shrimp	3.46	26.37	40.04	62.58	64.11	61.83	14.54
Hair tail fish	8.47	43.95	102.05	121.18	42.28	39.81	24.28

Table 3. Changes in the amount of available lysine in fish muscle during drying and storage at 40°C (g/100g solid)

Samples	Raw	Drying time(hr.)			Storage time (days)		
		3.5	5.5	8.5	7	14	21
Flounder	18.13	16.33	14.29	14.13	13.17	12.79	10.29
Mackerel	15.75	15.62	13.86	13.11	12.45	10.96	9.71
Whale	17.14	16.76	15.30	13.76	12.89	12.17	10.79
Shrimp	14.46	14.65	14.02	13.90	13.16	12.74	11.46
Hair tail fish	14.76	14.20	12.84	12.51	11.76	11.64	10.17

는 79.25%, 갈치는 68.90%의 잔존율을 나타냈다. 魚肉에는 carbohydrate의 含量이 적은 데도 불구하고 乾燥中의 有效 lysine이 크게 減少하는 것은 褐變이 외에 脂肪酸化에 의한 free radical과 lysine의 ε-amino group과의 cross-linking에 의한 것으로 생각된다(Carpenter, 1973; Asquith 등, 1974, Bodwell, 1975; Feeny, 1979).

3. 脂肪酸 組成의 變化

各 試料의 脂肪酸 組成을 分析한 結果를 보면 (Table 4-8) 主要 構成脂肪酸는 C_{15:1}, C_{18:1}, C_{20:5}, C_{22:6} 등이었다. 生試料의 脂肪酸 組成을 살펴보면 飽和脂肪酸이 22.6~31.1%, monoene 酸이 26.4~49.0% polyene 酸이 28.4~42.5%로 Ohtsuru 등(1984)의 보고와 季節의 差이는 있으나 비슷한 傾向을 나타냈으며 고래를 제외하고는 C_{16:0}, C_{18:1}, C_{20:5}, C_{22:6}이 全脂肪酸含量의 大部分을 차지하였으며 高래의 경우는 他魚類에 비해 C_{22:6}의 含量이 낮고 C_{20:4}의 含量이 높았다.

한편 乾燥 및 貯藏中에는 全試料區에서 飽和脂肪酸과 monoene 酸의 含量比가 다소 증가하는 반면 polyene 酸의 含量比는 감소하는 傾向을 나타내고 있다.

Shono와 Toyomizu 등(1973)이 제외한 方法에 따라 魚肉脂質의 酸化程度를 C_{16:0} 含量에 對한 C_{22:6}의 감소율 $(1 - \frac{tC_{22:6}/tC_{16:0}}{0C_{22:6}/0C_{16:0}})$ 로 表示하면 貯藏 21日 後 가자미는 0.34, 高등어 0.56, 高래는 0.37, 새우는 0.51, 갈치 0.52로 나타나 高등어, 새우, 갈치의 脂質酸化程度가 가자미와 高래에 비해 높게 나타났다.

4. 褐變物質의 形成

各 試料의 乾燥 및 貯藏中의 褐變度를 測定한 結果는 Table 9, 10에 나타났다. 脂溶性 劃分의 褐變에 있어서는 乾燥初期에 비해 PoV와 CoV(Table 1, 2)가 높은 값을 나타낸 乾燥直後 및 貯藏中에 크게 증가 하였으며 高등어, 갈치가 다른 魚種에 비해 높은 褐變度를 얻었다. 이는 Table 4~8에서 보는 바와같이 高등어, 갈치에서는 polyene 酸의 減少가 他魚種에 比하여 심하게 일어났으며 魚肉의 褐變度에서는 polyene 酸이 飽和脂肪酸보다 깊이 關여하기 때문이라고 생각된다 (Fujimoto, 1968; Toyomizu 등, 1973) 특히 새우의 경우는 他魚種에 비해 乾燥初期부터 높은 값을 나타낸 것은 아마 表皮色素인 astaxanthine

Table 4. Fatty acid composition of total lipids in flounder stored at 40°C

Fatty acid	Raw	Dried	Storage time (days)		
			7	14	21
14 : 0	4.0	3.7	3.4	3.4	4.8
15 : 0	0.3	0.7	0.6	0.6	1.1
16 : 0	19.5	19.4	20.4	20.4	23.5
17 : 0	1.4	0.8	0.7	1.0	0.8
18 : 0	2.6	4.3	4.8	4.5	4.7
20 : 0	0.7	0.6	1.0	1.0	1.6
Saturated	28.5	29.5	30.9	30.9	36.5
14 : 1					
15 : 1					
16 : 1	8.3	8.6	8.6	8.9	8.8
17 : 1	1.0	0.7	0.9	1.0	0.9
18 : 1	20.1	20.5	20.2	20.4	25.2
20 : 1	2.3	2.1	2.3	2.3	2.1
22 : 1	1.0	0.8	1.0	0.9	1.0
Monoene	32.7	32.7	33.0	33.5	38.0
16 : 2	1.0	0.7	0.8	0.6	0.9
18 : 2	0.5	1.1	1.2	1.3	1.5
18 : 3	1.0	0.4	0.5	0.6	1.9
20 : 2		0.4	0.4	0.4	0.4
20 : 4	2.3	2.9	2.7	2.6	0.9
20 : 5	10.5	10.4	10.5	11.0	6.7
22 : 3		0.3	0.4	0.3	
22 : 4	0.7	0.4	0.5	0.3	0.5
22 : 5	3.5	4.0	4.2	4.6	0.7
22 : 6	19.3	17.2	14.9	13.9	12.4
Polyene	38.8	37.8	36.1	35.6	25.5

Table 5. Fatty acid composition of total lipids in mackerel stored at 40°C

Fatty acid	Raw	Dried	Storage time (days)		
			7	14	21
14 : 0	2.5	3.2	4.0	4.6	5.9
15 : 0	1.6	0.6	0.9	0.7	1.0
16 : 0	18.6	19.1	20.9	21.8	24.8
17 : 0	2.6	1.7	1.9	1.9	2.4
18 : 0	4.7	5.5	5.8	5.6	7.5
20 : 0	1.1	0.9	1.4	0.9	1.5
Saturated	31.1	31.0	34.9	35.5	43.1
14 : 1					
15 : 1					
16 : 1	4.5	5.0	5.6	6.7	5.8
17 : 1	1.0	1.0	0.9	0.9	0.8
18 : 1	15.9	18.8	23.1	14.1	25.2
20 : 1	3.5	3.8	3.5	3.9	4.5
22 : 1	1.5	1.5	1.4	1.3	1.9
Monoene	26.4	30.1	34.5	37.4	38.2
16 : 2	2.5	1.8	0.6	0.6	0.6
18 : 2	1.6	1.7	1.8	1.6	1.2
18 : 3	0.9	1.5	0.9	0.8	
20 : 2	1.1	0.5	0.3	0.3	0.4
20 : 4	3.8	2.8	1.8	1.7	0.9
20 : 5	13.3	12.7	7.8	6.2	3.6
22 : 3	0.6	0.4	0.2	0.1	0.4
22 : 4	0.9	0.6	0.9	0.8	0.4
22 : 5	1.5	1.3	1.8	1.7	1.0
22 : 6	16.3	15.6	15.4	13.3	10.2
Polyene	42.5	38.9	31.5	27.1	18.7

乾魚肉의 脂質酸化에 의한 褐變에 관한 研究

Table 6. Fatty acid composition of total lipids in whale stored at 40°C

Fatty acid	Raw	Dried	Storage time(days)		
			7	14	21
14:0	5.2	4.8	6.9	6.7	6.2
15:0	0.3	1.5	0.4	0.8	0.8
16:0	9.5	12.9	12.3	12.8	12.6
17:0	0.2	0.2	0.5	0.7	
18:0	6.7	6.9	5.1	9.0	9.0
20:0	0.7	1.2	0.2	0.5	0.6
Saturated	22.6	27.5	25.4	30.5	29.2
14:1	3.9	4.8	5.0	5.0	5.2
15:1	0.2	0.6	0.5	0.4	0.6
16:1	5.4	6.4	5.4	6.3	5.2
17:1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
18:1	27.6	33.5	33.4	31.0	32.2
20:1	9.8	5.9	7.3	7.1	7.1
22:1	1.9	1.4	2.2	1.0	2.6
Monoene	49.0	52.9	54.6	51.1	53.2
16:2	0.5	0.4	0.5	0.5	0.6
18:2	1.3	1.7	1.3	1.2	0.7
18:3	1.1	0.4	0.3	0.2	0.2
20:2	2.2	1.6	1.0	0.5	0.5
20:4	9.2	6.4	6.6	5.9	5.4
20:5	6.7	4.5	6.7	6.3	6.4
22:3	0.6				
22:4	0.4	0.8	0.1	0.3	0.4
22:5	1.5	1.1	1.0	1.0	1.1
22:6	4.9	2.7	2.5	2.5	2.3
Polyene	28.4	19.6	20.0	18.4	17.6

Table 7. Fatty acid composition of total lipids in shrimp stored at 40°C

Fatty acid	Raw	Dried	Storage time(days)		
			7	14	21
14:0	2.2	2.1	2.2	3.9	5.7
15:0	1.3	1.3	1.4	0.6	3.6
16:0	18.5	17.5	17.8	22.2	22.1
17:0	3.0	2.6	2.6	1.3	1.1
18:0	4.3	3.3	7.0	4.9	5.2
22:0	1.1	3.1	1.5	1.6	1.5
Saturated	30.4	29.9	32.5	34.5	29.2
14:1					
15:1					
16:1	3.7	4.2	4.1	1.9	5.7
17:1	0.7	1.3	1.6	0.9	1.1
18:1	18.1	18.0	14.8	25.0	25.8
20:1	3.5	2.3	3.4	4.0	3.7
22:1	1.2	1.3	1.1	1.6	3.7
Monoene	27.2	27.1	25.0	33.3	40.0
16:2	2.3	2.4	2.3	1.0	1.2
18:2	0.7	2.2	1.7	1.7	0.6
18:3	0.2	0.5		0.6	
20:2	0.9	1.3	1.2	0.2	
20:4	5.6	6.0	6.4	1.5	4.8
20:5	12.4	12.3	13.0	10.6	5.5
22:3	1.0	0.9	0.8	0.4	1.0
22:4	1.7	1.1	0.9	0.5	1.0
22:5	2.0	1.7	1.4	1.4	1.2
22:6	15.6	14.6	14.8	14.3	5.5
Polyene	42.4	43.0	42.5	32.2	20.8

Table 8. Fatty acid composition of total lipids in hair tail fish stored at 40°C

Fatty acid	Raw	Dried	Storage time(days)		
			7	14	21
14:0	4.0	8.4	5.8	5.6	6.8
15:0	0.7	1.3	0.7	0.8	0.8
16:0	20.2	23.8	23.0	23.9	26.5
17:0	0.6	0.6	1.0	0.9	0.5
18:0	2.9	3.2	7.1	3.9	6.8
20:0	0.8	2.4	1.9	2.3	2.6
Saturated	29.2	39.7	39.5	37.4	44.0
14:1					
15:1					
16:1	9.1	6.8	5.9	7.1	6.4
17:1	0.9	0.9	0.6	1.0	0.7
18:1	20.6	21.5	23.4	26.1	26.6
20:1	2.2	0.8	1.9	1.2	0.9
22:1	0.9	0.4	2.1	1.1	0.6
Monoene	33.7	30.4	33.9	36.5	35.2
16:2	0.8	0.9	0.2	0.5	0.8
18:2	1.3	2.0	1.3	1.5	1.6
18:3	0.5	0.9	1.1	1.4	1.9
20:2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1
20:4	2.4	1.0	0.7	1.1	0.8
20:5	11.8	8.0	6.2	6.2	4.9
22:3	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1
22:4	1.5	1.2	0.9	0.4	0.3
22:5	3.0	1.9	2.1	1.7	0.5
22:6	15.4	13.7	13.5	13.0	9.8
Polyene	37.1	29.9	26.6	26.1	20.8

Table 9. Lipophilic brown pigment formation during drying and storage at 40°C (O.D./g solid)

Samples	Drying time(hr.)			Storage time(days)		
	3.5	5.5	8.5	7	14	21
Flounder	0.004	0.014	0.031	0.052	0.063	0.065
Mackerel	0.011	0.029	0.063	0.120	0.194	0.307
Whale	0.019	0.022	0.025	0.033	0.057	0.052
Shrimp	0.049	0.069	0.076	0.077	0.090	0.104
Hair tail fish	0.018	0.042	0.068	0.090	0.131	0.284

Table 10. Hydrophilic brown pigment formation during drying and storage at 40°C

Samples	Drying time(hr.)			Storage time(days)		
	3.5	5.5	8.5	7	14	21
Flounder	0.006	0.013	0.014	0.030	0.048	0.060
Mackerel	0.009	0.012	0.013	0.097	0.110	0.129
Whale	0.008	0.015	0.018	0.030	0.025	0.044
Shrimp	0.030	0.034	0.044	0.057	0.067	0.075
Hair tail fish	0.009	0.013	0.014	0.095	0.133	0.145

이 溶出되었기 때문이라고 생각된다.

한편 乾燥 및 貯藏中에 水溶性 褐色도가 全試料區에서 脂溶性 褐變度에 비해 낮은 값을 나타내고 있는데 새우 乾燥試料은 다른 試料에 비해 3倍 정도의 높은 값을 보였다.

魚肉乾製品에서 脂溶性 劃分の 褐變度가 水溶性 劃分の 褐變度에 比해 높은 값을 보이는 것은 糖-amino 反應에 의한 褐變物質의 形成(Osner 와 Johnson, 1968; Toyomizu 등, 1967, 1968; Pokorny 등, 1973) 보다는 脂質酸化에 의한 Carbonyl 化合物과 amino 酸과의 反應이외에 NH₃, TMA 등의 揮發性監基와의 非酵素的 褐變反應이 깊어 關여 되었기 때문이라고 볼 수 있다 (Fujimoto 등, 1968, 1971^a, 1971^b; Fujimoto 등, 1970; Fujimoto 와 Kaneda, 1973; Tomomizu 등 1973; Nakamura 등, 1973; Pokornyn 1974; Nakamura 와 Toyomizu, 1975; Gardener, 1979).

5. 構成脂質의 劃分

各試料의 全脂質을 silicic acid column 에 의해 劃하여 各 脂質의 組成을 分析한 結果를 Table 11~14에 나타내었다. 일반적으로 中性脂質은 磷脂質에 比해 C_{18:1}의 含量이 높은 반면 후자는 C_{22:6}의 含量이 높은 傾向을 나타내었다.

한편 乾燥 및 貯藏中의 各 劃分의 脂肪酸 組成은 全脂質의 경우와 같이 飽和脂肪酸과 monoene 酸은 증가하고 polyene 酸은 감소하였는데 그 정도는 非極性脂質에 比해 極性脂質에서 현저하게 높았다. 이는

Table 11. Fatty acid composition of neutral lipids in fish meat immediately after the drying at 40°C

Fatty acid	Flounder	Mac-kerel	Whale	Shrimp	Hair tail fish
14:0	3.8	3.7	6.3	2.4	6.4
15:0	0.5	0.6	1.1	0.9	0.9
16:0	19.4	20.9	12.5	14.9	24.1
17:0	0.9	1.5	0.2	1.0	0.6
18:0	3.3	5.6	7.1	4.5	5.2
20:0	0.7	1.5	0.4	1.2	3.3
Saturated	28.6	33.8	27.6	24.9	40.6
14:1			1.6		
15:1			1.1		
16:1	9.7	6.5	4.3	6.0	6.3
17:1	1.3	0.5	1.0	1.0	1.4
18:1	22.1	24.9	40.1	21.1	23.3
20:1	2.8	0.9	4.2	3.6	1.2
22:1	1.1	1.8	2.8	1.8	0.6
Monoene	37.0	34.6	55.1	33.9	32.8
16:2	0.9	0.6	0.2	1.4	1.0
18:2	0.9	1.8	1.9	1.8	1.6
18:3	0.5	0.9	0.2	0.2	2.1
20:2	0.4	0.3	0.4	0.6	0.3
20:4	2.0	1.8	6.2	5.7	1.1
20:5	11.4	7.2	6.1	8.9	6.9
22:3	0.3	0.2	0.1	0.5	0.3
22:4	0.7	0.9	0.1	0.9	0.3
22:5	3.5	2.0	0.7	1.2	1.5
22:6	13.8	15.9	1.4	20.0	11.6
Polyene	34.4	31.6	17.3	41.2	26.6

Table 12. Fatty acid composition of phospholipids in fish meat immediately after the drying at 40°C

Fatty acid	Flounder	Mac-kerel	Whale	Shrimp	Hair tail fish
14:0	3.4	3.5	5.6	1.1	2.9
15:0	0.5	1.2	0.7	1.1	0.4
16:0	20.1	14.7	17.9	16.8	20.6
17:0	0.4	1.0	1.0	2.4	0.7
18:0	6.3	7.2	6.4	4.8	6.2
20:0	0.5	1.1	0.5	1.3	1.7
Saturated	31.2	28.7	32.3	27.5	32.5
14:1			4.1		
15:1			0.2		
16:1	4.5	5.3	4.8	4.2	3.0
17:1	0.4	0.3	1.1	1.4	0.4
18:1	17.8	15.0	25.4	15.5	16.9
20:1	1.7	1.6	3.7	3.1	0.4
22:1	0.4	1.0	1.7	0.8	0.2
Monoene	24.8	23.2	41.0	25.0	20.9
16:2	0.5	0.6	1.1	2.3	0.3
18:2	0.7	1.6	1.0	1.7	0.2
18:3			1.0		
20:2	0.4	0.6	0.5	1.5	1.1
20:4	4.0	4.4	4.9	7.3	2.5
20:5	7.1	7.4	10.0	15.9	7.3
22:3	0.3		1.5	0.9	0.3
22:4	0.8	2.0	0.2	0.9	0.6
22:5	3.3		0.6	1.6	1.9
22:6	26.9	31.5	5.9	15.4	31.4
Polyene	44.0	48.1	26.7	47.5	46.6

Table 13. Fatty acid composition of neutral lipids in fish meat after the 21 days stord at 40°C

Fatty acid	Flounder	Mac-kerel	Whale	Shrimp	Hair tail fish
14:0	3.9	5.8	7.0	3.1	6.6
15:0	0.6	0.7	1.6	2.1	0.7
16:0	19.9	24.8	16.9	22.0	24.6
17:0	0.9	1.6	0.4	3.1	1.4
18:0	1.0	4.9	7.8	6.0	5.8
20:0	1.0	2.4	0.6	1.4	2.1
Saturated	28.4	40.2	34.3	37.7	41.2
14:1			2.2		
15:1			1.7		
16:1	11.8	6.9	5.1	6.1	6.6
17:1	1.0	0.4	1.1	1.2	0.6
18:1	23.2	26.0	31.8	20.3	26.9
20:1	2.4	1.9	5.4	3.7	2.0
22:1	1.2	1.0	3.0	4.1	1.2
Monoene	39.6	36.2	50.3	35.4	37.3
16:2	0.4	0.5	0.4	2.9	0.1
18:2	1.0	0.5	1.1	1.6	1.4
18:3	0.5	1.2	0.1	0.4	1.1
20:2	0.3	0.2	0.3	0.8	0.3
20:4	2.1	1.5	6.4	3.2	0.9
20:5	10.8	6.2	5.1	5.3	4.9
22:3	0.4	0.5	0.2	0.4	0.1
22:4	0.4	0.8	1.1	1.5	0.3
22:5	4.3	1.8	0.6	0.9	1.3
22:6	11.8	10.4	1.1	9.9	11.1
Polyene	32.0	23.6	15.4	26.9	21.5

Table 14. Fatty acid composition of phospholipids in fish meat after the 21 days stored at 40°C

Fatty acid	Flounder	Mac-kereel	Whale	Shrimp	Hair tail fish
14:0	5.1	3.6	7.5	3.5	5.1
15:0	3.6	0.4	0.7	1.6	0.7
16:0	19.2	18.1	20.4	16.2	20.2
17:0	0.7	0.9	0.3	2.8	0.5
18:0	6.6	8.2	7.6	8.7	7.7
20:0	0.5	0.9	0.5	1.6	0.6
Saturated	35.7	32.1	36.6	34.4	34.8
14:1			4.3		
15:1			0.2		
16:1	4.0	2.8	5.6	3.6	5.1
17:1	1.6	0.1	0.5		2.6
18:1	18.7	15.5	30.6	21.8	22.5
20:1	2.0	1.2	3.6	3.6	3.0
22:1	1.3	0.4	0.7	1.9	0.7
Monoene	27.6	20.0	45.5	30.9	33.9
16:2	1.9	0.9	1.2	2.2	0.7
18:2		1.5	2.2	1.5	1.3
18:3			0.7		0.1
20:2		0.2	0.3	1.2	
20:4	2.7	4.0	3.8	6.9	4.5
20:5	5.1	8.8	6.2	10.1	7.0
22:3		1.7	0.5		0.2
22:4	2.0	2.0	0.3	2.0	1.2
22:5	2.0	1.7	0.5	2.0	1.2
22:6	23.0	27.1	2.2	8.8	15.6
Polyene	36.7	47.9	17.9	34.7	31.3

中性脂質에 비해 磷脂質의 自動酸化 速度가 빠르기 때문이라고 생각된다(Zama, 1970). 특히 polyene 酸 中에서도 C_{20:5}, C_{22:5}, C_{22:6} 등 高度不飽和脂肪酸 含量의 減少가 顯저하였다.

結論 및 要約

高度不飽和脂肪酸 含量이 높은 數種 魚肉의 加工 및 貯藏中의 脂質酸化에 의하여 生成된 carbonyl 化合物과 窒素化合物과의 相互反應으로 인한 構成脂肪酸組成의 變化 및 褐色度등을 조사한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 乾燥 및 貯藏中의 PoV and CoV는 高등어와 갈치가 높았고 가자미, 고래, 새우는 낮았다.

2. 가자미, 고등어, 새우, 갈치등의 主要 構成脂肪酸은 C_{16:0}, C_{18:1}, C_{20:5}, C_{22:6} 등이었다.

또 非極性脂質은 C_{18:1}의 含量이 높은 반면 極性脂質은 C_{22:6}의 含量이 높았다.

3. 乾燥 및 貯藏中의 褐變度는 脂溶性 劃分이 水溶性 劃分에 비해 높은 값을 나타냈으며 이때 有效 lysine 및 polyene 酸이 감소하였다.

4. 貯藏中 構成脂質의 脂肪酸 組成의 變化는 飽和 脂肪酸 및 monoene 酸의 含量은 증가하고 polyene 酸의 含量은 감소하였으며 그 경향은 中性脂質에 비해 磷脂質에서 顯저하였다. 특히 C_{20:5}, C_{22:6} 등의 高度 不飽和脂肪酸의 含量이 급격히 감소하였다.

文 獻

AOAC. 1980. "Official Methods of Analysis," 13th Ed., Association of Official Chemists, Washington, D.C.

Asquith, R.S., M.S. Otterburn and W.J. Sinclair. 1974. Isopeptide crosslinks-their occurrence and importance in protein structure *Angew. Intl. Ed.*, 13, 514. Cited from Bodwell, C.E.

Bodwell, C.E. 1975. In "Evaluation of proteins for Humans," AVI, Westport, Connecticut, p.234-236.

Carpenter, K.T. 1973. Demage to lysine in food processing. Its measurement and significance. *Nutr. Abs. and Rev.* 43, 269.

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.

Feeney, R.E. 1979. Overview on the chemical deteriorative changes of proteins and their consequences, in "Chemical Deterioration of Protein." (Ed.) J.R. Whitaker and M. Fujimaki, ACS Symp. 123, p.1.

Fujimoto, K. 1970. Lipid oxidation and oxidized oil stain of aquatic products. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 36(8), 850-853.

Fujimoto, K., I. Abe and T. Kaneda. 1971^a. Studies on the brown discoloration of fish products-II. Effect of several aldehydes, especially azealdehydic acid, in the autoxidized oil discoloration. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 37(1) 40-43.

Fujimoto, K., J. Saito and T. Kaneda. 1971^b. Studies on the brown discoloration of fish products-III. Effect of ribose on the browning reaction derived from autoxidized oil. *Bull. Japan.*

- Soc. Sci. Fish., 37(1), 44—47.
- 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.
- Fujimoto, K. and T. Kaneda. 1973. Studies on the brown discoloration of fish products-V. Reaction of mechanism in the early stage. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 39(2), 185—190.
- Gardener, E. W. 1979. Lipid hydroperoxide reactivity with proteins and amino acid: A review. J. Agric. Food Chem., 27(2), 220—229.
- 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, 學會出版センター, pp. 155—156.
- 福住一雄. 1970. 1. 高度不飽和酸の酸化. 日本水産學會誌, 36(8), 821—823.
- Kim, M. N., H. Y. Choi and K. H. Lee. 1973. Nonenzymatic browning reactions in dried Alaska pollack stored at different water activities. J. Korean Soc. Food Nutr., 2(1), 41—47.
- Labuza, T. P., S. E. Tannenbaum and M. Karel. 1970. Water content and stability of intermediate moisture foods. Food Tech., 24, 543—549.
- Nakamura, T., K. Yositate and M. Toyomizu. 1973. The discoloration of autoxidized lipid by the reaction with VBN or non-VBN fraction from fish muscle. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 39(7), 791—796.
- Nakamura, T., and 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.
- Ohtsuru, M., N. Fujimoto, M. Ishinaga and M. Kito. 1984. Fatty acid composition of fish caught in sea around Yamaguchi prefecture. J. Agric. Chem. Soc. Japan., 58(1), 35—42.
- Osner, R. C. and R. M. Johnson. 1968. Nutritional changes in proteins during heat processing. J. Food Tech., 3, 81—86.
- Pokorny, J., P. Tai and G. Janicek. 1973. 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 IX. Correlation of autoxidation and browning reactions in lipid-protein mixtures. Z. Lebensm., 157, 323—326.
- Shono, T. and M. Toyomizu. 1973. Lipid alteration of fish muscle during cold storage(-1.) Expression of lipid hydrolysis and oxidation in jack mackerel muscle based on decrease in C_{22:6} acid. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 39(4), 411—416.
- Toyomizu, M., R. Inouye and T. Nakamura 1973. Studies on discoloration of oxidized lipids by gel filtration. J. Food Sci. Japan, 14(1), 45—50.
- 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.
- 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.
- Toyomizu, M., T. Yamazaki, and Y. Komori. 1968. Studies on discoloration of fishing product-IV. Browning reactions in amino acid-reducing sugar systems. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34(9) 853—856.
- Warmbier, H. C., R. A. Schnickel and T. P. Labuza. 1976. Effect of glycerol on nonenzymatic browning in a solid intermediate moisture model system. J. Food Sci., 41(2), 528—532.
- Zama, K. 1970. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 36, 867—868.