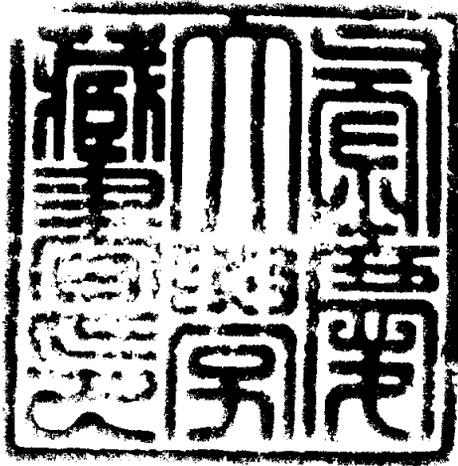


공학석사 학위논문

홍어 숙성 중의 성분변화

지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2003년 8월

부경대학교 산업대학원

식품산업공학과

박 윤 정

박윤정의 공학석사 학위논문을 인준함

2003년 6월 21일

주 심 농학박사 이 양 봉



위 원 농학박사 안 동 현



위 원 농학박사 김 선 봉



목 차

| | |
|--|----|
| Abstract | 3 |
| 서 론 | 6 |
| 재료 및 방법, | 9 |
| 1. 실험재료 | 9 |
| 2. 실험방법 | 9 |
| 2.1 pH의 측정 | 9 |
| 2.2 일반 성분의 분석 | 9 |
| 2.3 휘발성 염기질소(VBN)의 측정 | 9 |
| 2.4 아미노질소의 정량 | 10 |
| 2.5 암모니아의 정량 | 10 |
| 2.6 Trimethylamine(TMA)과 Trimethylamine oxide(TMAO)의 정량 | 10 |
| 2.7 색도 측정 | 11 |
| 2.8 뉴클레오티드(nucleotide)의 정량 | 11 |
| 2.9 휘발성 성분의 분석 | 12 |
| 2.10 통계처리 | 13 |

| | |
|----------------------------|----|
| 결과 및 고찰 | 16 |
| 1. 홍어 숙성중 일반성분의 변화 | 16 |
| 2. 휘발성 염기질소(VBN)의 변화 | 19 |
| 3. 아미노 질소의 변화 | 20 |
| 4. 암모니아의 변화 | 20 |
| 5. TMA 와 TMAO의 변화 | 24 |
| 6. 색택의 변화 | 25 |
| 7. 뉴클레오티드의 변화 | 29 |
| 8. 휘발성성분의 동정 및 변화 | 32 |
| 요 약 | 35 |
| 참고 문헌 | 37 |

Compositional Changes of Skate, *Raja nasuta* during Fermentation

Yun-Jung Park

*Department of Food Industrial Engineering, Graduate School of Industry
Pukyong National University*

Abstract

Compositional changes of skate, *Raja nasuta* during fermentation were determined in terms of pH, volatile basic nitrogen (VBN), amino-N, ammonia, trimethylamine (TMA), trimethylamine oxide (TMAO), nucleic acid, and color as well as proximate components.

The skate fermented for 20 days at 10°C changed in proximate components; the water and ash components increased, while the crude protein component decreased without any statistical significance. The pH value after 1 day 6.3. It increased sharply up to 8.3 after 2 days, thereafter remaining constant during 16 days.

The volatile basic nitrogen compound was 8 mg/100 g tissue at one day, 167 mg/100 g after 4 days, 455 mg/100 g after 16 days, and thereafter decreased, particularly after 18 days. The ammonia level reached to the highest 210 mg/100 g after 12 days from the value 15 mg/100 g at one day. The amino-N values were 41.5 mg/100 g at one day, 48.2 mg/100 g after 2 days, and 120 mg/100 g respectively. TMA at one day was 61.4. It increased through the rest of the experiment, while TMAO decreased from 232 mg/100 g at one day to 55.6 mg/100 g at the end of the fermentation experiment.

The skate was losing the color with the progress of the fermentation experiment. It also lost the red color with the aging progress in terms of red coloration from 6.13 mg/100 g at one day to 1.03 after 8 days. The nucleotides such as AMP, IMP, hypoxanthine were all detected during 8 days. The AMP persisted two more days and IMP persisted additional two days, only hypoxanthine persisted the rest of the experiment.

A total of 26 volatile basic nitrogen species were detected in the fermenting skate. Before the fermentation get started, 2-amino-1-butanol and dimethyl sulfide dominated the total volatile basic nitrogen in the skate mussel. No 2-amino-1-butanol was detected at fermentation day 18, methyl pyrazine, 2-heptanone,

2-ethyl-5-methyl furan were detected instead by the time. In general, volatile basic nitrogen increased in species with the aging time without total level increase.

서 론

수산동물 중 판새목에 속하는 연골어류로는 홍어가 대표적이며 현존하는 연골어류는 크게 은상어나 갈은상어등 30여종으로 구성된 전두아강(Holocephali; chimaeroids)과 상어류, 가오리류 및 홍어류 등 약 850~1,000종으로 구성되는 판새아강(Elasmobranchii; sharklike fishes)으로 나눌 수 있다. 이 중 홍어류는 약 280종이 보고되어 현존하는 가오리류 종 수의 반 이상을 차지하여 연골어류에서 가장 방대한 분류군으로 속한다(Jeong, 2000).

홍어는 홍어목(目) 가오리과(科)에 속하는 연골어류로서 우리나라의 연해, 특히 목포·영광·인천 등과 일본 아오모리현이남 근해와 동지나해에 많이 분포하였으나 지금은 어획량이 거의 제한적이고 수입에 의존하고 있다(국립수산진흥원, 1994).

홍어는 저서성 어류로서 몸은 마름모꼴로 폭이 넓으며 몸빛은 등쪽이 갈색이고, 머리가 작고 주둥이가 돌출되어 있다. 몸의 중앙선에는 많은 가시가 있고 눈이 작고 분수공은 눈의 뒤쪽에 있다. 산란기는 가을에서 이른봄(산란성기는 1~2월)이며 교미에 의해 수정되지만 난생이다. 수명은 5~6년 정도이며 먹이는 오징어류, 젓새우류, 새우류, 게류, 갯가재류 등이다(정, 1986; 해양수산부, 2000).

홍어 어획량은 1992년에 3,438톤을 최고치로 기록한 뒤 '90년대 중반까지는 2,500~3,000톤의 어획량을 기록했으나, 최근에는 어획량이 급격히 감소하여 2001년에는 211톤 가량 어획되었다(해양수산부, 2001).

우리나라의 홍어는 서남부해에 분포하고 여름철에 비교적 맛이 좋다. 신선한 것을 회로 무쳐 먹거나 찜을 하기도 하지만 전라도지방에서는 ‘홍어 어시육’이라 하여 삭혀서 찜을 한다. 홍어회를 먹는 전통적인 방법이 있는데 ‘홍탁’이 그것이다. 홍어회를 한 입 물고 막걸리를 쭉 들이켜면 홍어회의 알싸한 향과 막걸리의 텁텁한 맛이 혀끝에서 절묘한 조화를 이룬다. 여기에 더해 묵은 김치에 찐 돼지 삼겹살을 곁들여 먹기도 하는데 이를 ‘홍탁삼합’이라 한다(수협중앙회, 1997). 푹 삭힌 홍어에 한번 맛을 들이면 어떤 음식을 먹어도 만족감이 느껴지지 않을 정도이며, 목포를 중심으로 한 전남 서남해안에서는 예로부터 경조사에 반드시 홍어를 준비하는 풍습이 있어 아무리 다른 음식을 잘 차렸어도 홍어가 오르지 않으면 잔치에 먹을 것이 없다는 뒷말을 듣는다고 한다.

홍어는 다른 생선과는 달리 식중독을 일으키는 히스타민 양이 다른 어류보다 적어 삭혀 먹을 수 있는 특징이 있는데(한국수산물성분분석표, 1995), 이때 홍어에서 발생하는 암모니아 냄새는 자체의 요소성분이 분해되어 나오는 것이며, 아미노산으로 인한 부패 과정은 아니다(국립수산과학원, 2002).

가오리류와 상어는 요소(urea)와 트릴메틸아민옥시다이드(TMAO)의 성분이 다량 함유되어 있다(황, 1979). 이는 판새류의 삼투압 조절과 배설에 유용하게 작용하고 있기 때문이다(Suyama et al, 1985). 홍어를 숙성시키면 요소는 urease에 의해 암모니아로, TMAO는 세균의 TMAO 환원효소에 의해 TMA로 되는데 이 두 물질이 코를 자극하는 향과 특쓰는 맛의 원인 물질이다. 이 과정에서 생성된 암모니아가 위산을 중화

시키고 장(腸)의 잡균들을 제거시키고 특유의 풍취를 내는 것이다(자산 어보, 1998). 그래서 홍어를 삭혀서 먹어도 식중독에 걸렸다는 사람은 없다.

홍어는 10℃에서 숙성시키는 것이 맛과 냄새가 좋다고 알려지고 있다 (Park, 2002). 이 밖에 홍어에 대한 연구로는 흑산홍어와 수입홍어의 비교(Lee, 1995), 콜레스테롤 지방(Nam, 1995), 분류학적인 연구(정, 1999), 합질소엑스성분(Lee, 1999), 가오리의 풍미성분(차, 1985)과 정미성분에 관한 연구 등이 있으나 일부성분에 국한되어 있고 숙성기간에 따른 연구는 적은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전통적 발효식품의 하나인 홍어의 숙성과정 중에 일어나는 성분변화를 구명함으로써 홍어 제품의 품질표준화를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 홍어(*Raja nasuta*)는 (주)영산포식품에서 냉동상태로 제공받아 10℃에서 20일간 저장하면서 날짜별로 꺼내어 껍질을 벗기고 근육부분을 잘 마쇄시켜 분석시료로 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 pH의 측정

pH의 변화는 시료 5 g에 증류수를 10배 가한 후 homogenizer로 균질화한 마쇄시료를 pH meter(Model 735P, Istack, Korea)로 측정하였다.

2.2 일반성분의 분석

일반성분은 A.O.A.C 방법(1995)에 따라 수분은 상압가열건조법, 조단백은 Kjeldahl 질소정량법, 조지방은 Soxhlet법 회분은 건식회화법으로 분석하였다.

2.3 휘발성 염기질소(VBN)의 측정

VBN은 conway unit를 이용한 미량확산법(식품공전, 2000)에 의해 측정하였다. 즉 시료 5 g에 증류수 50 mL 가하여 침출시킨 다음 20% TCA 10 mL를 가하여 10분간 정치한 후 여과지(No. 5A)로 여과하여

그 잔사를 3000 rpm에서 10분간 원심분리 후 여과하여 증류수로서 100 mL로 정용하였다.

Conway unit 내실에 boric acid 1 mL 외실에는 시료액 1 mL과 포화 K_2CO_3 1 mL를 넣고 37°C에서 90분간 방치 후 N/0.01- H_2SO_4 로서 적정하였다.

2.4 아미노질소(NH_2-N)의 정량

Spies와 Chamber(1951)의 방법으로 정량에 따라 시료 5g을 mortar에 취하여 충분히 마쇄 균질화한 다음 75% 에틸알콜 30 mL를 가하여 교반 뒤 원심분리하여 50 mL로 정용하였다. 이중 5 mL를 취하여 3000 rpm에서 원심분리시켜 청색의 투명한 상층액을 얻은 다음 620 nm에서 흡광도를 측정하고 표준곡선으로부터 NH_2-N 량을 산출하여 mg/100 g을 나타내었다.

2.5 암모니아의 정량

암모니아는 Phenate에 따라 시료 10 mL에 manganous sulfate solution($MnSO_4$)을 0.05 mL 첨가하고 혼합한 후 hypochlorous acid reagent($NaOCl$) 0.5 mL를 첨가한 다음 phenate 시약 0.6 mL을 즉시 첨가하여 10분 동안 반응시킨 후 630 nm에서 발색정도를 측정하였다.

2.6 Trimethylamine과 Trimethylamine oxide의 정량

TMA 와 TMAO 정량은 conway unit 를 사용하는 미량확산법

(Conway, 1950) 및 山形(1968)의 방법으로 측정하였다.

즉, 시료 5 g에 4% TCA 20 mL를 첨가하여 침출시킨 뒤 30분간 방치하여 여과시켜 시료액으로 사용하였다. Conway unit 내실에 N/150HCl 1 mL 와 외실에 시료액 1 mL 와 HCHO 1 mL 포화 K_2CO_3 1 mL를 넣고 37°C에서 90분 방치 후 N/70-Ba(OH)₂로서 적정하였다.

TMAO를 트리클로로티탄(TCT)로 환원시켜 TMA 로하고 시료 중에 처음부터 존재하는 TMA와의 함유량(TTMA)을 구하고 TTMA에서 시료중에 처음부터 존재하는 TMA를 빼서 TMAO양을 구하였다.

2.7 색도 측정

색차계(Pacific Scientific Spectrogard System, Model 96)를 이용하여 Hunter scale에 의한 L (명도), a (적색도), b (황색도) 및 ΔE (색차, 갈변도)로 표시하였다.

각 색도값의 해석은 L 값이 높으면 명도의 증가경향을 나타내고, a 값이 높으면 적색, 낮으면 녹색으로, b 값이 높으면 황색, 낮으면 청색으로 변화됨을 의미하며, ΔE 값은 표준백색판과 비교한 제품의 색택차를 나타낸 것으로 ΔE 값이 높으면 전반적으로 색택이 어두워짐을 나타내고 낮으면 밝아짐을 나타낸다.

2.8 뉴클레오티드(nucleotide)의 정량

뉴클레오티드의 추출법은 北田(1983) 등의 방법에 따라 혼합마쇄한 시료 약 5 g을 정량하여 빙냉한 10% PCA(perchloric acid) 25 mL를

가하고, 30분간 균질화한 다음 원심분리(4000 rpm, 10 min)하여 상층액을 분취하였다. 잔사는 빙냉한 10% PCA를 20 mL를 가하여 위와 같은 방법으로 15분간 균질화한 후 원심분리하여 상층액을 분취하였다.

이 재추출 조작을 한번 더 반복하여 상층액을 모두 합하여 5N KOH로써 pH 3.0로 조절하고 중화된 PCA로 전량이 100 mL가 되도록 하였다. 그리고 30분간 방치시킨 후 일부를 취하여 10,000 rpm에서 10분간 원심분리한 다음 상층액을 millipore filter (0.45 μ m)로 여과하여 HPLC분석용 시료로 하였다.

본 실험에 사용한 HPLC는 Agilent를 사용하였으며, 검출기는 Agilent DAD(diode-array detector)를 사용하였고 이때의 분석조건은 Table 1과 같다.

뉴클레오티드의 표준품은 Sigma사의 ATP, ADP, AMP, IMP 및 hypoxanthine을 사용하였다. 그리고 검량선 작성은 각각 0.001 M 용액을 조제하여 5 μ L를 주입하여 얻었다. 시료 중의 뉴클레오티드의 종류는 표준품과의 retention time을 비교하여 결정하였으며, 표준용액(ATP, ADP, AMP, IMP, HxP, Hx)의 농도가 각각 0.1 mM이 되게 조제한 다음 1 μ L, 3 μ L, 5 μ L, 10 μ L, 20 μ L를 주입하여 peak 면적으로 검량선을 작성하여 뉴클레오티드를 정량하였다.

2.9 휘발성 성분의 분석

홍어를 마쇄하여 100 mL 크기의 serum bottle(CAT. 23234, Supelco, USA)에 20 g을 취하여 밀봉하고 0.5분간 초순수 질소

(99.9999%)를 이용하여 trap에 흡착시켜 GC에 주입하여 분석하였다. 이때 시료의 온도는 60°C로 향온시켜 휘발성 성분의 용출을 유도하였다. Canister System의 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서는 Canister System의 1차 트랩과 2차 트랩의 온도를 -100°C와 -185°C로 하여 시료를 농축하였다. 그리고 시료가 흐르는 모든 구간(라인)은 모두 200°C로 설정하여 휘발성유기화합물이나 약취물질이 부착되지 않도록 고려하였다. Canister System에서 전달된 시료는 GC/MSD(Shimadzu GC-17A, Japan)를 이용하여 휘발성 성분을 분석·동정하였다. 실험에 사용된 컬럼은 AT-1(Alltech, USA), Non-polar 100% Dimethyl siloxane (60 m × 0.32 mm × 1 μm)이었으며, 시료주입 방식은 splitless 모드를 사용하였다.

오븐내의 온도 설정은 초기온도는 35°C에서 10분간 머무른 다음 분당 8°C 승온하여 120°C까지 도달하면 10분간 머무름 시간을 가진 뒤 분당 12°C로 승온하여 180°C까지 도달하면 15분간 머무름 시간을 가지고, 마지막으로 분당 12°C로 승온하여 250°C에서 10분간 머무름 시간을 가졌다. 운반기체는 He(초고순도 99.9999%)을 사용하였고, ion voltage는 70eV 이었고, mass range는 35~350 a.m.u 였으며, 표준 물질과의 비교 동정에 사용된 library는 Wiley 와 Nist library를 사용하였다.

2.10 통계처리

실험결과는 Student's T-test로 평균간의 유의차를 검정하였고, 그 결과를 Sigma plot으로 나타내었다.

Table 1. Conditions of HPLC for analysis of nucleotides and their related compounds

| | |
|--------------|---|
| Instrument | Agilent 1100 series |
| Column | Shisedo capcell-pak, C18, 250×4.6 i.d.mm |
| Mobile phase | 1% triethylamine/phosphoric acid (pH 3.0) |
| Flow rate | 1 mL/min |
| Detector | DAD(diode-array-detector) $\lambda = 260 \text{ nm}$ |
| Column | 40°C |
| Injection | 10 μL |

Table 2. Analytical conditions of canister system

| Canister System | |
|------------------------|---------|
| GC cycle time | 40 min |
| Cryo | On |
| Line temp. | 200°C |
| Valve temp. | 200°C |
| MCS line temp. | 70°C |
| Trap standby temp. | 100°C |
| Cryo standby temp. | 200°C |
| MFC standby flow | 100 |
| Dry purge time | 0.5 min |
| Dry purge temp. | -50°C |
| Dry purge flow | 5 |
| Desorb preheat temp. | 270°C |
| Trap desorb Time | 4 min |
| Trapd esorb temp. | 270°C |
| Cryo cool temp. | -185°C |
| Cryo inject time | 1 min |
| Cryo inject temp. | 200°C |
| Trap bake time | 10 min |
| Trap bake temp. | 270°C |
| MCS bake temp. | 270°C |
| MCS cool | 70°C |

결과 및 고찰

1. 홍어 숙성중 일반성분의 변화

홍어를 20일간 숙성시켰을 때의 일반성분의 변화를 Table 3에 나타내었다. 홍어의 일반성분 중 수분의 변화는 숙성 첫날 $78.9 \pm 0.2\%$ 이던 것이, 16일째에는 $79.0 \pm 0.3\%$ 로 숙성기간 중 대조구에 비해 증가하였다. Crude protein 함량은 숙성 첫날 $22.5 \pm 0.03\%$, 숙성 2일째 $21.5 \pm 0.02\%$, 16일 $19.9 \pm 0.2\%$, 20일째는 $18.9 \pm 0.32\%$ 로 대조구에 비해 감소하는 경향을 보였다. 조지방 함량은 숙성 첫날 $0.8 \pm 0.06\%$ 이었고, 숙성기간이 지남에 따라 큰 차이가 없었으며, 평균 $0.9 \pm 0.3\%$ 를 유지하였다. 조회분의 함량은 숙성첫날 $1.9 \pm 0.05\%$, 숙성4일째 $2.0 \pm 0.36\%$ 숙성 18일째 $2.2 \pm 0.04\%$, 숙성20일째는 $2.4 \pm 0.42\%$ 로 숙성기간이 지남에 따라 조금 증가하는 경향을 보였다. 하지만, 전반적으로 보았을 때 숙성기간에 따른 일반성분의 변화는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

홍어의 숙성 기간 중 pH의 변화는 Fig. 1와 같다. 숙성 첫날에는 pH가 6.3 ± 0.1 , 숙성 2일째에는 8.3 ± 0.03 으로 증가하였다. 저장 16일째 pH 9.9 ± 0.01 로 최대를 나타내었다. 일반적인 식품에서는 발효가 진행될수록 미생물의 작용이나 부패세균에 의해 pH가 낮아지는 것과 반대로 홍어는 pH가 증가하는 경향을 보였다. 이는 홍어가 삼투압조절을 위해 체내에 요소 및 요소 전구체를 함유하고 있던 것을 발효가 진행됨에 따라 체외로 유출되었기 때문이라고 사료되어진다.

Table 3. Changes of proximate components during the fermentation of the skate

(%)

| Days in fermentation | Moisture | Crude protein | Crude lipid | Crude Ash |
|----------------------|----------|---------------|-------------|-----------|
| 0 | 78.9 | 22.4 | 0.8 | 1.9 |
| 2 | 77.0 | 21.5 | 0.8 | 2.4 |
| 4 | 77.8 | 21.2 | 0.7 | 2.0 |
| 6 | 78.0 | 20.5 | 0.7 | 2.2 |
| 8 | 76.9 | 20.4 | 0.7 | 2.3 |
| 10 | 77.4 | 19.4 | 0.8 | 2.5 |
| 12 | 78.3 | 19.6 | 0.7 | 2.2 |
| 14 | 78.9 | 19.8 | 0.7 | 2.2 |
| 16 | 79.1 | 19.9 | 0.7 | 2.1 |
| 18 | 79.0 | 19.8 | 0.7 | 2.2 |
| 20 | 79.4 | 18.9 | 0.7 | 2.3 |

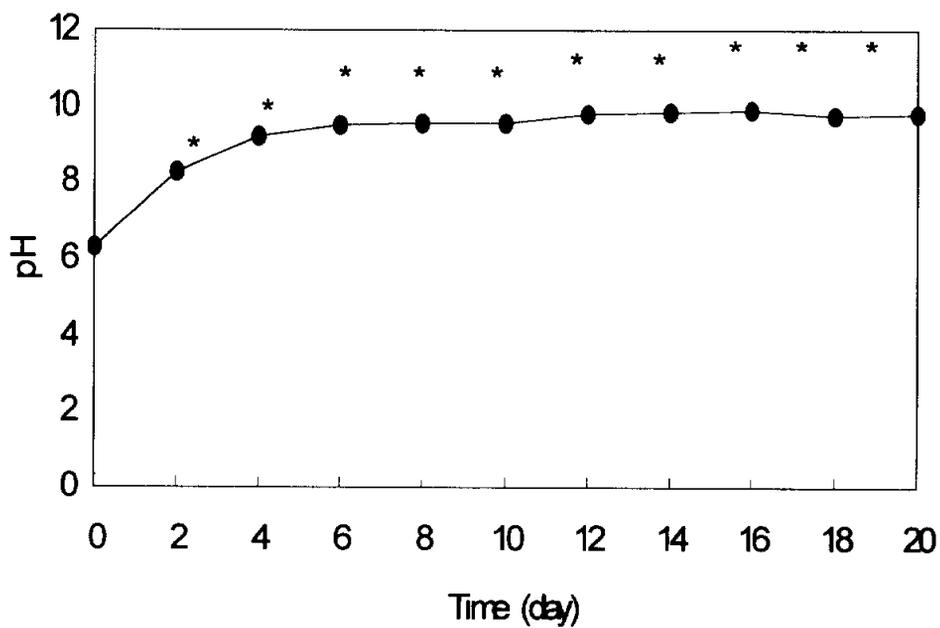


Fig. 1. Changes of pH during the fermentation of the skate.

* $p < 0.05$

2. 휘발성 염기질소(VBN)의 변화

홍어의 숙성 기간 중 휘발성염기질소의 변화는 Fig. 2와 같다. 암모니아, TMA, DMA 등의 휘발성 염기 질소는 어획 직후의 근육 중에는 극히 적으나 선도의 저하와 더불어 증가하므로 어육의 선도 측정에 중요한 지표로 이용되고 있다. 사후변화 초기의 VBN의 증가는 AMP의 탈 아미노반응에 의한 암모니아의 생성에 의한 것이고, 이어서 TMAO의 분해에 의한 TMA나 DMA의 생성, 아미노산 등의 함질소화합물의 분해에 의한 암모니아 및 각종 아민류의 생성 때문이다. VBN함량은 일반적으로 극히 신선한 어육에서는 5~10 mg/100 g, 보통선도의 어육에서는 15~25 mg/100 g, 초기부패의 어육에서는 30~40 mg/100 g, 부패한 어육에서는 50 mg/100 g 이상인데(한국식품영양과학회, 2000) 상어나 가오리와 같은 판새류에는 원래 다량의 요소나 TMAO를 함유하여 암모니아, TMA 등의 생성이 많으므로 이 판정기준을 그대로 적용할 수 없다. 본 실험에서는 숙성 첫날의 VBN은 8 ± 0.63 mg/100 g에서 숙성 이틀째 85.4 ± 9 mg/100 g 4일째는 167.8 ± 2 mg/100 g, 12일째는 428.4 ± 25 mg/100 g, 숙성 16일째 최대 $454. \pm 10$ mg/100 g 기간이 지남에 따라 유의적으로 증가하는 경향을 보였고 ($p < 0.01$), 숙성 18일부터는 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 조 등(1998)의 연구에서는 저장 16일째에 최대인 311.2 mg/100 g을 나타내었는데, 이는 전처리시 내장을 꺼내고 수세를 하는 과정으로 인하여 VBN의 함량이 본 실험에서 보다 낮게 나온 것이라 판단된다. 조 등(1999)은 식염을 20~25% 첨가하였을 때 까나리 액젓의 VBN함량이 최대 215.3 mg/100 g라고 보고하였다.

그러나 본 실험의 결과에서는 식염을 첨가하지 않은 상황에서 VBN의 함량이 증가한 것은 홍어 특유의 자가소화효소에 의해 이루어진 것으로 생각된다.

3. 아미노 질소의 변화

홍어의 숙성 기간 중 아미노질소의 변화는 Fig. 3와 같다. 숙성 첫날 41.5 ± 1.8 mg/100 g, 숙성 이틀째는 48.2 ± 10 mg/100 g, 숙성 14일째는 120 ± 5 mg/100 g로 숙성기간이 경과함에 따라 점차 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Lee(1995)의 연구결과는 최대 94.78 mg/100 g 보다는 조금 높은 수치이지만 차 등(1985)의 연구결과에서 나타난 마른 가오리의 수치와는 유사하게 VBN은 다소 높게 아미노질소는 다소 낮게 나타났다.

4. 암모니아의 변화

홍어의 숙성 기간 중 암모니아의 변화는 Fig. 4 와 같다. NH_3 는 코를 자극하는 냄새와 맛의 원인 성분으로, 숙성 첫째날에 13 ± 5.8 mg/100 g 의 낮은 수치를 보이다가 숙성 이틀째 50.4 ± 9 mg/100 g로 대조구에 비해 유의적인 증가를 보였다 ($P < 0.01$). 또한 숙성 기간이 지남에 따라 증가하는 경향을 보이다가 숙성 12일째에 204 ± 20 mg/100 g로 최고치를 보였다. 이는 박(2002)의 연구와 비슷한 결과이고 이상의 결과를 미

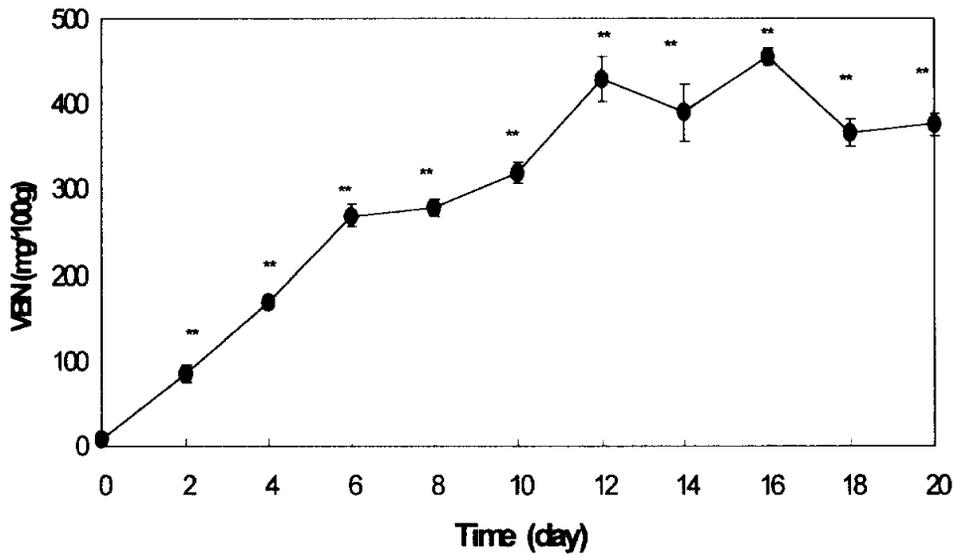


Fig. 2. Changes of VBN during the fermentation of the skate.

** p<0.01

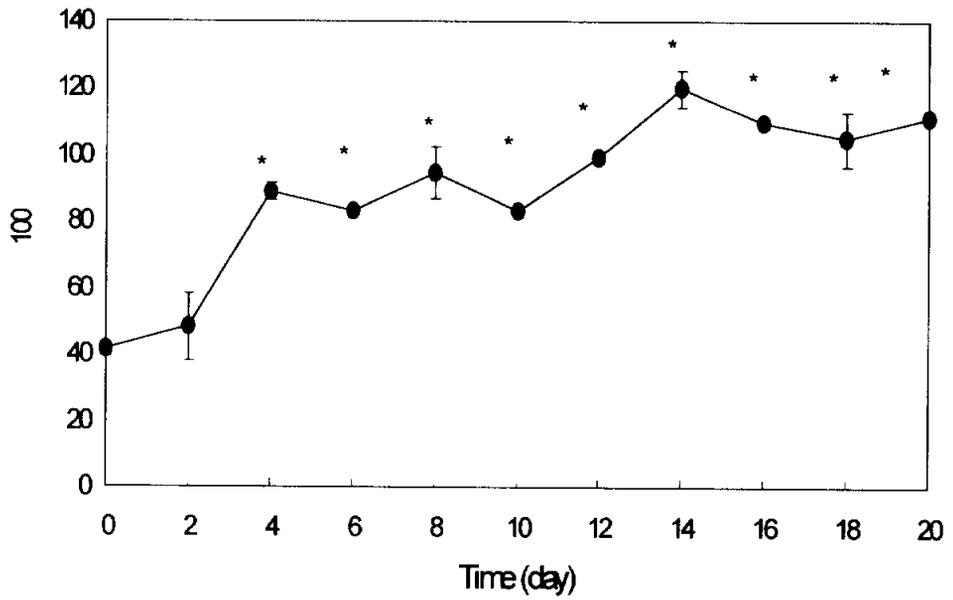


Fig. 3. Changes of amino-nitrogen during the fermentation of the skate. * $p < 0.05$

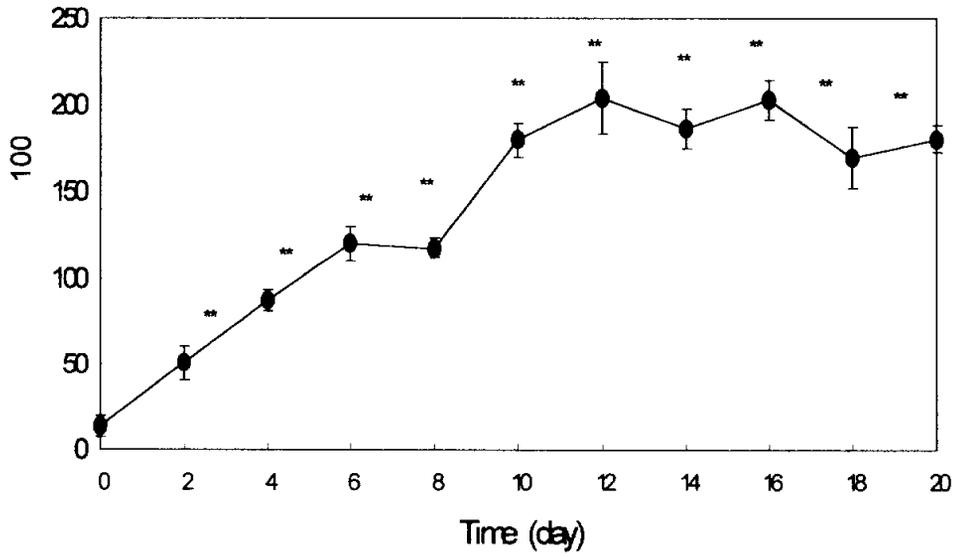


Fig. 4. Changes of ammonia during the fermentation of the skate. ** $p < 0.01$

루어 보면 NH_3 의 농도는 숙성의 진행상황을 알 수 있는 지표가 될 수 있을 것이라 사료되어진다.

5. TMA와 TMAO의 변화

TMA는 신선육에는 거의 존재하지 않으나, 사후 세균의 환원작용에 의해서 TMAO가 환원되어 생성되는 것이다. 일반적으로 그 증가율이 암모니아보다 커서 선도판정의 좋은 지표가 되고 있다. 홍어의 숙성기간에 따른 TMA의 변화는 Fig. 5와 같다. 숙성 첫날에는 61.41 ± 4 mg/100 g였으며, 숙성기간이 지남에 따라 점차 증가하다가 숙성 12일째에 250.2 ± 9 mg/100 g로 최고치를 나타낸 후 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 홍어의 숙성기간에 따른 TMAO의 함량은 Fig. 6과 같다.

TMAO는 어패류의 사후변화시 환원되어 TMA를 형성하는데, 이것이 비린내, 선도저하취의 주요성분이 된다. 숙성 첫날에는 232.1 ± 16.7 mg/100 g, 숙성 20일째에 55.6 ± 43.3 mg/100 g으로 숙성기간이 경과함에 따라서 점차 감소하는 경향을 보였다.

TMAO는 해산어 중에 0.2~0.4 % 정도 함유되어 있으며, 특히 상어, 가오리 등의 판새류에 많이 함유되어 있고, 담수어에는 거의 함유되어 있지 않는다. 안 등(1978), 박 등(1981)의 연구에 의하면 명태를 1~4°C에 저장했을 때, 멸치젓갈의 숙성중의 TMAO, TMA 등의 함량변화는 TMAO가 감소함에 따라서 TMA가 급격히 증가한다고 하였다.

토옥(1962)은 홍어의 TMAO함량을 250~680 mg/100 g 라고 하였는데, 이는 Lee(1996)가 보고한 398 mg/100 g 보다는 함량이 낮은 수치이며,

Dyer(1952), Lee(1999)가 보고한 연골어류의 수치 190~267 mg/100 g와는 비슷한 수준이었다.

6. 색택의 변화

홍어의 숙성기간에 따른 색의 변화를 Hunter 값인 명도(L), 적색도(a), 황색도(b) 및 갈변도(ΔE)로서 나타낸 결과는 Table 4와 같다. 숙성기간의 경과에 따라 명도와 적색도 감소하였고, 황색도와 갈변도는 증가하였다. 초기 명도가 67.85에서 점차 감소하여 숙성16일째는 57.43를 나타내었다. 황색도는 초기 11.93에서 16.85로 숙성기간이 지남에 따라 점점 황색계열에 가까워지는 경향을 보였다. 적색도 및 갈변도는 초기 적색도 7.73에서 저장 8일째에는 3.03으로 감소하여 육안으로도 검붉은 색의 뚜렷한 경향을 보였다. 갈변도는 초기에는 34.43에서 숙성 8일에는 40.31로 숙성 8일 이후에는 다소 높은 차이를 나타내었다.

따라서, 홍어의 숙성시 관능적인 품질을 유지시키기 위해서는 숙성기간이 8일을 경과하지 않도록 해야 할 것으로 판단된다.

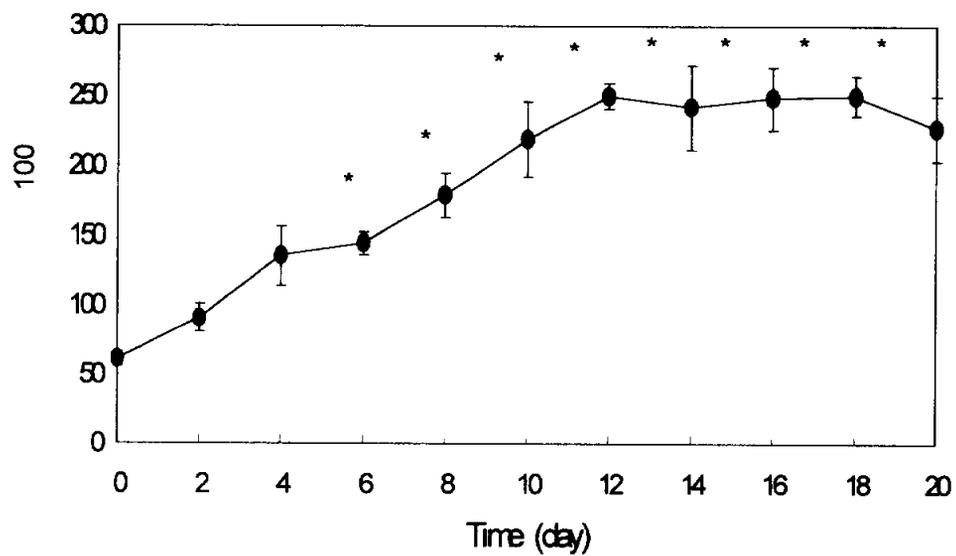


Fig. 5. Changes of TMA during the fermentation of the skate.

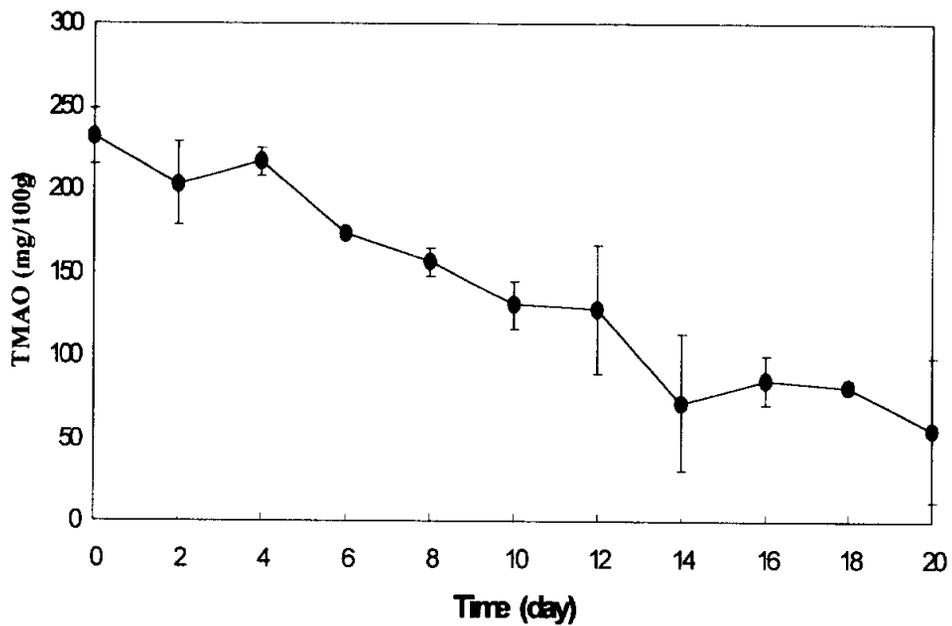


Fig. 6. Changes of TMAO during the fermentation of the skate.

Table 4. Changes of Hunter values during the fermentation of the skate

| Days in fermentation | Hunter values | | | |
|-------------------------|---------------|------|-------|------------|
| | L | a | b | ΔE |
| 0 | 67.85 | 7.73 | 11.93 | 34.43 |
| 2 | 59.94 | 6.13 | 11.24 | 38.58 |
| 4 | 64.26 | 5.41 | 11.92 | 34.65 |
| 6 | 60.32 | 4.51 | 10.23 | 37.68 |
| 8 | 63.38 | 3.03 | 12.73 | 40.31 |
| 10 | 55.52 | 2.63 | 11.01 | 42.30 |
| 12 | 55.58 | 2.99 | 12.55 | 42.71 |
| 14 | 56.99 | 1.57 | 10.04 | 40.78 |
| 16 | 57.43 | 2.82 | 13.36 | 41.20 |
| 18 | 61.88 | 0.80 | 12.06 | 36.47 |
| 20 | 61.89 | 2.37 | 16.85 | 38.42 |

L, lightness; a, redness; b, yellowness; ΔE , brownness

7. 뉴클레오티드의 변화

홍어의 숙성 중 뉴클레오티드의 변화를 HPLC로써 분석한 결과는 Fig. 8과 같다. 숙성 첫날에는 AMP, IMP, hypoxanthine 등의 물질이 검출되었다. 숙성 8일째까지는 AMP, IMP, hypoxanthine이 검출되다가 IMP는 저장 10일까지 검출되었다. 숙성 12일째 부터는 hypoxanthine만 검출되었다. 이 핵산 분해물은 시료어 채취시 육의 피로도, 처리조건 등에 따라 다소의 차이가 있을 것으로 생각된다.

조(1998)에 의하면 첫날에 inosine도 검출되었으나 본 연구와는 전처리 과정에서 차이가 있는 것으로 생각된다. 양 등(1984)에 의하면 핵산관련 물질을 제거한 것은 감칠맛, 단맛이 떨어지고 쓴맛, 떫은맛이 다소 증가하여 전체적으로 맛이 떨어졌다고 보고하였다. 특히 IMP가 없는 경우 감칠맛과 단맛이 떨어졌고 짠맛, 쓴맛, 떫은맛은 증가하였으나 맛의 조화성이 부족하다고 하였다. Jone(1967) 과 Kassems(1963) 등은 hypoxanthine은 쓴맛을 나타내는 물질이라 하였는데 본 실험에서는 hypoxanthine의 함량이 숙성과정 중에 유의적으로 증가함을 보였다 ($p < 0.01$).

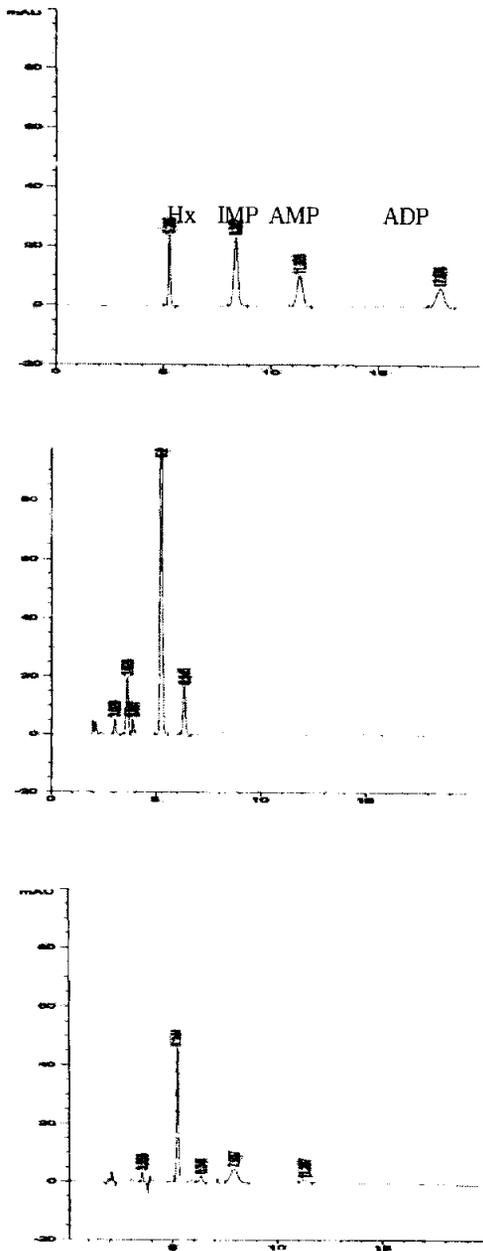


Fig. 7. HPLC Chromatogram of nucleotides during the fermentation of the skate.

Table 5. Changes in nucleotides during the fermentation of the skate

($\mu\text{mol/g}$)

| Days fermentation | AMP | IMP | Hypxanthine |
|----------------------|------|------|-------------|
| 0 | 0.62 | 2.64 | 8.11 |
| 2 | 0.33 | 2.59 | 17.78** |
| 4 | 0.36 | 2.31 | 21.49** |
| 6 | 0.25 | 2.00 | 21.27** |
| 8 | 0.20 | 2.12 | 21.48** |
| 10 | - | 1.56 | 21.90** |
| 12 | - | - | 22.96** |
| 14 | - | - | 23.75** |
| 16 | - | - | 24.05** |
| 18 | - | - | 30.36** |
| 20 | - | - | 33.01** |

Abbreviations used : ATP, adenosin 5'-triphate; ADP, adenosin 5'-diphosphate; AMP, adenosine 5'-monophosphate; IMP, inosine 5'-monophosphate; Ino, inosine; Hyp, hypoxanthine.

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$

8. 휘발성 성분의 동정 및 변화

숙성기간을 각각 달리한 홍어의 휘발성 성분을 canister system을 이용하여 농축한 후 GC/MSD를 이용하여 동정하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

총 휘발성 성분은 26개를 얻을 수 있었으며, 가장 많은 수를 차지하고 있는 것이 아민류로써 26종류 중 9종을 차지하였고, 그 다음으로 알콜류가 3종 동정되었다. 각각의 숙성기간으로 판단해볼 때 숙성기간이 18일 경과시의 휘발성 성분이 가장 많은 수를 차지하고 있었다.

어류의 신선도 저하로 인해 발생하는 aldehyde류의 휘발성 성분은 그다지 나타나지 않았고 trimethylamine은 숙성 전에는 검출되지 않았으나 시간이 지날수록 그 함량이 증가함을 알 수 있었다. 특히 terpene류의 일종으로 신선하고 산뜻한 약초냄새가 나는 향으로 표현할 수 있는 3-methyl-2-butanone의 함량이 두드러지게 높았다. 숙성 전에는 그다지 많은 수의 peak가 나타나지 않았으나 숙성이 경과함에 따라 점차 그 종류가 증가하였다.

모든 실험구에서 두드러지게 나타난 것은 dimethyl sulfide로써 odor description으로 rotten onion과 cabbage를 나타내는 물질이다. 홍어의 신선도 저하로 인해 발생하는 대표적인 물질로 알려져 있다. 숙성 전에 가장 많은 양을 차지하는 물질은 2-amino-1-butanol과 dimethyl sulfide였다. 그리고 숙성 12일째의 결과에서도 비슷한 패턴을 보였다. 하지만 숙성 18일째에는 2-amino-1-butanol이 검출되지 않았으며 오히려 숙성 전과 숙성 12일째에 나타나지 않았던 methyl pyrazine, 2-heptanone

그리고 2-ethyl-5-methyl furan등이 18일째에 나타나는 결과를 보였다. 숙성 이전에는 나타나지 않거나 함량이 낮았던 amine류 들이 숙성기간이 늘어남에 따라 그 함량이 증가함을 보였다. 전반적인 동정 결과, 숙성기간이 경과할수록 휘발성 성분의 양은 증가하지 않았으나, 그 종류는 증가하였다.

Table 6. Volatile compounds identified from the skate during the fermentation

| No. | Chemical names ¹⁾ | RT ²⁾ | Specific odor | Peak area (x 10 ⁶) | | |
|-----|------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------|-------|
| | | | | 0 day | 12 day | 18day |
| 1 | 2-Methyl-2-propanamine | 4.4 | - | 3) ₋ | - | 19.6 |
| 2 | Dimethylamine | 5.0 | fishy | 60.3 | - | - |
| 3 | 2-Amino-1-butanol | 5.4 | wine | 446.3 | 594.7 | - |
| 4 | 2-Methoxy-propane | 5.9 | alkane | - | 13.6 | - |
| 5 | 2-Amino-2-methyl-1-propanol | 6.0 | wine | - | 91.7 | - |
| 6 | 2-Methyl-2,4-pentanediamine | 6.6 | - | - | 2.3 | - |
| 7 | Methylformamide | 6.7 | - | - | 16.1 | - |
| 8 | Acetone | 6.8 | bittery | 62.5 | - | - |
| 9 | Trimethylamine | 7.2 | fishy / ammonia | - | 14.7 | 134.1 |
| 10 | n-Hexylmethylamine | 7.7 | - | - | 7.3 | - |
| 11 | Dimethyl sulfide | 7.7 | rotten onion | 219.5 | 216.7 | 265.9 |
| 12 | Propanamide | 12.1 | - | - | 4.9 | - |
| 13 | Chloroform | 13.3 | - | - | 1.7 | - |
| 14 | 1-Penten-3-ol | 16.2 | - | - | 7.2 | 102.5 |
| 15 | Triethylamine | 16.5 | fishy | - | 15.2 | 28.8 |
| 16 | 2-Octanamine | 18.9 | - | - | 4.1 | - |
| 17 | n-Hexylmethylamine | 19.1 | fishy | - | - | 1.5 |
| 18 | 4-Methyl heptane | 19.1 | alkane | - | 2.7 | - |
| 19 | 2,2,4-Trimethyl hexane | 20.1 | alkane | - | 7.6 | - |
| 20 | 2-Ethyl-5-methyl furan | 20.2 | - | - | - | 11.6 |
| 21 | Methyl pyrazine | 20.6 | roasted / nutty | - | - | 18.9 |
| 22 | 2-Heptanone | 23.1 | soapy | - | - | 20.3 |
| 23 | 2-Isopropyl-1-pyrroline | 32.6 | - | - | - | 3.5 |
| 24 | 2,2,3,4-Tetramethyl pentane | 32.8 | alkane | - | - | 5 |
| 25 | Methylpent-4-enylamine | 32.9 | - | - | - | 0.8 |
| 26 | Decanenitrile | 33.7 | - | - | - | 6.1 |

¹⁾Chemical names stand for the compound ²⁾RT means retention time.

³⁾"-" means that the peak area is not detected or

요 약

홍어의 숙성 중에 일어나는 성분변화를 살펴보기 위하여 일반성분, pH, 휘발성염기질소, 아미노질소, ammonia, TMA, TMAO, 색택, 뉴클레오티드, 휘발성 성분 등의 성분변화를 연구한 결과는 다음과 같다.

수분과 조회분은 숙성기간이 지남에 따라 증가하였으며, 조단백은 숙성기간이 지남에 따라 조금 줄어들었다. 대체로 일반성분은 큰 차이는 없었다. pH는 숙성첫날에 6.3에서 숙성 2일에 8.3으로 급격히 상승하여 숙성 16일에는 일정수준을 유지하였다. 휘발성염기질소는 숙성 첫날에 8 mg/100 g이던 것이 숙성 4일에는 167 mg/100 g으로 상승하여 숙성 16일에는 최대 455 mg/100 g를 나타내다가 숙성 18일부터는 감소하였다. 암모니아는 숙성 첫째 날에 15 mg/100 g 이다가 숙성 12일에 210 mg/100 g의 최고치를 보였다. 아미노질소는 숙성 첫날에 41.5 mg/100 g 이다가 시간이 지남에 따라 증가하여 숙성 2일에는 48.2 mg/100 g, 숙성 12일에는 120 mg/100 g의 최고치를 나타내었다. TMA는 숙성 첫날 61.41 mg/100 g이던 것이 숙성기간이 지남에 따라 증가하였다. TMAO는 숙성첫날 232 mg/100 g 이다가 숙성 20일에는 55.6 mg/100 g으로 감소하였다.

색택은 명도와 적색도는 숙성기간이 지남에 따라 줄어들었고 황색도와 갈변도는 숙성기간이 지남에 따라 증가하였다. 적색도는 7.73에서 숙성 8일에는 1.03으로 감소하여 숙성 8일 이후로는 육안으로 확인이 가능할 정도로 색이 적갈색으로 나타났다. 뉴클레오티드는 숙성 첫날부터 8일

까지 AMP, IMP, hypoxanthine의 물질이 검출되었다. 숙성 10일에는 IMP, hypoxanthine의 물질이 검출되다가 숙성 12일부터는 hypoxanthine만 검출되었다. 휘발성 향기성분은 26개를 얻었다. 숙성 전에는 2-amino-1-butanol 과 dimethyl sulfide가 많은 양을 차지하다가 숙성 18일째는 2-amino-1-butanol은 검출되지 않았으며 methyl pyrazine, 2-heptanone, 2-ethyl-5-methyl furan 등이 나타났다. 숙성기간이 경과할수록 휘발성 성분의 양은 증가하지 않았으나, 그 종류는 증가하였다.

참 고 문 헌

A.O.A.C. 1995. Official method of analysis. 16th ed., *Assoc. of Offic. Analy. Chem., Washington*, pp. 35.

Arnold, E. G., R. Chairman, T. Rhodes and S. C. Lenore. 1985. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th edition, pp. 382.

Dyer, W. J. 1952. Amines in fish muscle. I. Colorimetric determination of trimethylamine as the picrate salt. *J. Fish. Res.*, 8, 314.

Conway, E. J. 1950. *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error. Crosby Lockwood and Son Ltd., London.*

Jeong, C. H. 2000. Fauna and geographical distribution of batoid fishes (Pisces, Chondrichthyes) from Korea. *J. Korean Soc. Res.*, 3, 97~106.

Jones, N. R. 1967. Flavor Chemistry Symposium, Campbell Soup Company, *Camber, New Jersey*, pp. 62.

Kassemsarn, B., B. S. Perey, J. Murray and N. R. Jones. 1963. *J. Food Sci.*, 28, 28.

Nam, H. K. and M. K. Lee. 1995. Studies on the fatty acids and cholesterol level of Raja Skate. *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 12(1), 55~58.

Spies, T. R. and D. C. Chamber. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.*, 191, 787.

Suyama M. and H. Suzuki. 1985. Nirtogenous constituents in the muscle extracts of marine elasmobranchs. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 41(7), 787~790. (in Japanese)

Yamagata M., K. Horimoto, and C. Nagaoka. 1968. On the distribution of trimethyaamine oxide in the muscles of yellow tuna. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 34(4), 344~350. (in Japanese)

국립수산과학원 남해수산연구소. 2002. 남해안 패류생산 지정해역 위생 정보(통권42호), 188~251.

국립수산진흥원. 1994. 한국연근해 유용어류도감. 국립수산진흥원, pp. 33.

국립수산진흥원 이용가공연구실. 1995. 한국수산물 성분표. 국립수산진흥원, 102~103.

박영호 · 최수안 · 안철석 · 양영기. 1981. 적색육 어류의 저장 및 가공중의 아민류의 변화 (II. 꽁치 · 삼치 보관 및 건조품의 DMA, TMA 함량). *한국수산학회지*, 14, 7~14.

박영호 · 장동석 · 김선봉. 1997. 수산가공이용학. 형설출판사, 377~378.

박원조. 2002. 홍어 발효기간에 따른 부위별 생리기능성. *여수대학교 석사학위논문*.

식품의약품안전청. 2000. 식품공전. *식품의약품안전청*, 212~213.

안철석 · 최수안 · 박영호. 1979. 적색육 어류의 저장 및 가공 중의 아민류의 변화 (I. 고등어 · 전어 · 정어리 보관 및 건조품의 DMA, TMA 함량). *한국수산학회지*, 12, 245~253.

안철석 · 박영호. 1978. 명태육 건조품의 formaldehyde 및 아민류의 변화. *한국수산학회지*, 11, 13~18.

양승택 · 이용호. 1984. 담수어의 정미성분에 관한 연구. *한국수산학회지*,

17(1), 33~39.

우리바다. 1997. 한국의 전통식품(홍탁). 수산업협동조합 중앙회, 2, 52~57.

우리바다. 1997. 신자산어보(홍어). 수산업협동조합 중앙회, 9, 38~41.

이경아. 1999. 시판홍어 발효제품의 합질소 엑스성분에 관한 연구. 여수대학교 석사학위논문.

이미경. 1996. 홍어의 아미노산 함량과 TMA 변화에 관한 조사 연구. 광주보건전문대학 논문 21집.

이미경. 1995. 흑산도산 홍어의 영양 생화학적 가치에 관한 연구. 보건전문대학 논문지.

정약전. 1998. 자산어보. 신안군기획감사실, 71~72.

정문기. 1986. 어류도감. 일지사, 87~88.

정충훈. 1999. 홍어류 어류(연골어강, 홍어아목)의 계통분류학적 연구: 신속의 기재와 함께. 인하대학교 석사학위 논문.

조영제 · 임영선 · 이근우 · 김건배 · 최영준. 1999. 숙성기간에 따른 까나리 액젓의 성분변화. *한국수산학회지*, 32(6), 693~698.

조은정 · 김희숙. 1998. 홍어육의 숙성중 품질변화. *경성대학교 논문집*, 19(2), 1069~1083.

차영준 · 안창범 · 이태훈 · 정영훈 · 이응호 · 김세권. 1985. 마른 가오리의 풍미성분. *한국식품영양학회*, 14(4), 370~374.

한국식품영양과학회. 2000. 식품영양실험핸드북. 도서출판 효일, 식품편, 625~639.

황정희. 1979. 홍어의 정미성분에 관한 연구. *전남대학교 석사학위논문*.

해양수산부 수협중앙회. 2000. 한국수산물 명산물 총람. 해양수산부 수협중앙회, 266~271.

해양수산부. 2002. 해양수산부통계연보. 해양수산부, 158~159.

北田善三, 佐久木美智子, 谷川, 直井, 福田忠明, 加籾善規, 岡本一郎. 1983. 逆相分配クマトグラフイ-による鮮魚のAPT關聯化合物の分析と鮮度調査. *食衛誌*, 24, 225.

감사의 글

늘 아낌없는 지도와 격려로 자상하게 이끌어 주신 김선봉 교수님께 먼저 감사를 드리며, 부족한 논문을 정성껏 다듬어 주신 이양봉 교수님, 안동현 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 항상 따뜻한 마음으로 이끌어 주신 장동석 교수님, 조영제 교수님, 양지영 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

본 실험이 있기까지 도움을 아끼지 않았던 국립수산물품질관리원 김윤 부장님과 민광식 과장님을 비롯한 박민우 연구관님, 강용진 연구관님, 이종문 연구관님, 김광수 연구관님, 김성연 박사님, 조규태 박사님, 정달상 박사님, 안철민 박사님, 김대중 박사님, 윤길하 박사님, 이해영 박사님께 감사드립니다. 또한 가까이에서 항상 격려와 가르침을 아끼지 않으셨던 윤호동 연구관님, 이태식 연구관님, 김지희 연구관님, 목종수 박사님께 진심으로 감사드립니다.

홍어를 제공해주시고 실험에 많은 도움을 주신 (주)영산포식품 강건희 사장님께 깊은 감사드립니다.

가까이서 항상 응원과 조언을 아끼지 않았던 우리실험실 후배님들과 윤영수, 조미라, 최은정, 강성경, 김종성, 정경현, 김준형님께 감사드립니다.

오늘이 있기까지 항상 사랑으로 뒷바라지 해주신 부모님과 늘 돌봐주지 못해 미안해 하는 엄마의 마음을 기쁨으로 채워주는 소중한 주희, 승훈과 그리고 끝까지 변함없는 사랑으로 마음의 힘이 되어 주었던 남편과 기쁨을 나누고자 합니다.