

시판 홍어 김치의 이화학적 및 미생물학적 특성

김경희 · 조희숙*

목포대학교 생활과학부 식품영양학전공

Physicochemical and Microbiological Properties of Skate (*Raja kenoeji*) Kimchi on the Market

Kyung-Hee Kim, Hee-Sook Cho*

Major in Food and Nutrition, Division of Human Ecology, Mokpo National University

Abstract

In this study, the physicochemical and microbiological properties of market-available skate (*Raja kenoeji*) kimchi were evaluated in comparison to long-term fermented *Baechu* kimchi. The comparative results for the skate (*Raja kenoeji*) and *Baechu* kimchi products are as follows: salt concentrations = 3.40% and 3.95%, respectively; pH and acidity values = 4.01 and 3.90, and 0.65% and 0.82%, respectively; redox potential Eh values = 119.82 mV and 123.08 mV respectively; reducing sugars levels = 15.51 mg% and 13.23mg%, respectively; ascorbic acid levels = 24.21mg% and 22.18mg%, respectively; color L-values = 46.86 and 44.54, a-values = 15.46 and 12.28, and b-values = 29.94 and 28.36, respectively; hardness properties = 11.36 kgf and 10.23 kgf, respectively; hot water soluble pectin (HWSP) contents and sodium hexametaphosphate soluble pectin (NaSP) contents = 15.23% and 17.35%, and 32.51% and 29.64%, respectively; hydrochloric acid soluble pectin (HCISP) contents = 55.1% and 53.2%, respectively; total viable cell counts = 4.78×10^8 and 1.35×10^8 , respectively; lactic acid bacteria counts = 5.18×10^5 and 1.32×10^5 , respectively; and yeast levels = 8.52×10^5 and 5.23×10^5 , respectively.

Key Words : physicochemical and microbiological properties, skate (*Raja kenoeji*) Kimchi, hardness, redox potential, pectin

1. 서 론

김치는 한국인의 식생활에 있어서 중요한 위치를 차지할 뿐만 아니라 급증하는 국제 교류의 영향으로 점차 세계적인 식품으로 인식되고 있으며, 최근에는 21세기의 건강 기능 식품으로 주목받고 있다. 영양학적으로도 당과 지방 함량이 낮은 저열량 식품이며, 비타민 C, β -carotene, 페놀성 화합물과 같은 생리활성 물질들로 인하여 고혈압 예방, 항암 작용, 항산화 효과와 같은 여러 가지 생리 기능을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다(Bang 등 2005). 또한 식이섬유소 함량이 높아 변비를 예방하고 대장암 예방 효과가 크며 기타 장 질환이나 당뇨병 등의 대사성 질환의 회복에 효과적이다. 또한 김치의 다양한 무기질에 의한 빈혈 예방, 항노화, 다이어트 효과 등 그 우수성과 기능성은 많은 연구를 통해 입증되고 있다(Bang 등 2005; Shin 등 2007). 김치에 첨가되는 부재료는 당근, 미나리, 갓 등의 채소류와 과일류, 곡류, 동물성 재료 등 약 50여종이 포함되어지며 김치의 종류는 분류하는 방법에 따라서 약간의 차이는 있으나

200여종 이상 있는 것으로 알려져 있고, 같은 이름의 김치라 하더라도 지방에 따라 사용되는 재료의 종류와 양이 조금씩 달라 김치의 종류가 다양해진다(Chang 2007).

최근에는 소비자들이 식품에 대한 건강 지향적 욕구가 증가하여 화학적 합성보존료에 대한 기피현상이 강하게 일어나고 있기 때문에 인체에 무해한 천연재료를 사용함으로써 김치 고유의 맛과 색에 영향을 주지 않으면서 저장성을 향상시키는 천연물 대체 보존료 개발에 대한 연구가 필요하게 되었다(Moon 등 2003; Shin 등 2007). 또한 사회구조와 경제성장에 따른 식생활의 서구화로 순환계 질환과 암 발병률이 증가하여 사회적 문제로 부각되면서 이들 질환의 예방과 치료에 도움이 되는 다양한 건강 기능성 김치의 개발이 이루어지고 있다(Ryu 등 1996; Park 등 2001; Lee 등 2003; Moon 등 2003; Kim 2003; Park 등 2004; Ko & Lee 2006; Park 등 2006; Han & Jang 2006).

홍어(*Skate(Raja kenoeji)*)는 생물학적인 측면에서 볼 때 가오리 과에 속하는 연골 어류로서 우리나라의 흑산도 근해와 동중국해, 일본 중부이남 해역에 많이 분포하고 있으며, 흑산도

*Corresponding author: Hee-Sook Cho, Mokpo National University, Muan, Chonnam 534-729, Korea
Tel: 82-61-450-6446 Fax: 82-61-450-2529 E-mail: hscho61@hanmail.net

근해에서 어획되는 홍어를 최고의 품질로 인정하고 있다(Cha 2003). 홍어의 육질에는 요소(urea)와 trimethylamine oxide (TMAO)의 성분이 다량 함유되어 있으며, 발효 기간 중에 강한 암모니아취가 나는데, 이는 요소와 TMAO가 미생물에 의해 분해되어 생긴 암모니아 때문이며, 이때 생성된 암모니아는 위산을 중화시키고, 장의 잡균을 제거시키고, 체내에서 유해한 세균의 증식을 억제하는 작용을 한다(Sato 등 1986). 홍어의 영양학적 가치는 홍어의 맛과 밀접한 관계가 있다. 함질소 엑스성분과 유리아미노산의 함량, 지방산의 함량, EPA, DHA 등의 함량이 영양학적 우수성을 입증한다(Park 2003). 홍어에 함유되어 있는 taurine, anserine 및 alanine과 같은 우수한 아미노산은 발효 중에 더욱 많이 생성되어지는데(Kang 2003), 세포막 안정화 작용과 혈관 질환 및 심부전증의 예방효과가 높으며, 성장 발달에 중요한 기능을 수행하고, 감칠맛을 증가시켜주며 근육의 완충 역할을 한다(Cho 1994; Kang 2003). 또한 홍어에는 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산 등의 필수지방산이 다량 함유되어 있어서 혈청 콜레스테롤을 감소시키며 두뇌성장발달과 인지 기능을 향상시켜준다(Lee 1996). 뿐만 아니라 홍어의 연골에는 뮤코다당 단백질인 콘드로이틴이 다량 함유(Park 2002) 되어 건강 및 강장식품으로 알려져 있다(Heo 1991). 한편 이러한 홍어육을 첨가하여 제조된 홍어 김치가 판매됨으로써 소비자들의 좋은 반응을 얻고 있다(Kang 2006).

최근까지 김치를 각 가정에서 직접 제조하여 개인의 기호에 따라 숙성되기 이전의 생김치를 먹거나 적당히 발효시켜 상쾌한 신맛을 내는 숙성김치를 즐겨 먹었으나, 김치 전용냉장고가 상품화되면서 갓 담긴 김치, 숙성 김치, 묵은 김치별로 소비자의 기호가 다양하게 차별화 되었다. 실제로 과숙 김치를 선호하는 소비자들이 생겨나면서 가정에서 뿐만 아니라 김치공장에서도 의도적으로 묵은 김치를 상품화하고 있는 실정이다(Yoo 등 2001; Kim 등 2006).

묵은 김치와 같은 장기저장 김치에 관한 연구는 이화학적 및 미생물학적 특성 변화(Yoo 등 2001), 품질 특성(Park 등 2003), 텍스처 및 관능적 특성변화(Chung 등 2005), 휘발성 성분 특성(Kim 등 2006) 등에 관하여 이루어졌으나 기능성 물질을 첨가하여 제조된 묵은 김치에 관한 연구는 거의 수행된 바가 없는 실정이다.

본 연구에서는 여러 기능성을 가진 홍어를 첨가하여 제조한 묵은 홍어 김치의 품질 특성을 조사하기 위하여 홍어 김치와 비교적 많이 섭취되고 있는 묵은 배추김치를 일부 지역에서 구입하여 이들의 품질 특성을 비교 연구함으로써, 향후 건강 기능성 김치 개발에 활용될 수 있는 기초 자료로 제시하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료 수집

국내에서 유통되고 있는 묵은 홍어김치는 (주)YS사 제품

(제조 년월일; 2006년 7월 20일, 숙성기간; 1년 2개월, 저장온도; $-1\pm 1^{\circ}\text{C}$, 유통상태; 폴리에틸렌 포장)을 목포지역 마트를 통해 구입하여 냉장 보관($4^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$)하였다가 사용하였다. 묵은 배추 김치는 소비자들의 반응이 좋은 CG사 제품(제조 년월일; 2006년 8월 10일, 숙성기간; 1년 1개월, 저장온도; $-1\pm 1^{\circ}\text{C}$, 유통상태; 나일론+적층필름 포장)을 목포지역 마트를 통해 구입하여 홍어 김치와 같은 방법으로 보관하였다. 홍어 김치와 배추 김치는 전체 부분을 마쇄하여 냉동 보관하면서 분석용 시료로 사용하였으며, 일부는 김치 줄기 부분을 채취하여 texture를 반복적으로 조사하였다. 구입한 홍어 김치와 묵은 배추 김치의 재료구성, 성분조성 및 영양성분분석표는 <Table 1, 2> 및 <Table 3>에 제시하였다.

2. 염도 및 산화·환원 전위 측정

염도는 Mohr(AOAC, 1990)법으로 측정하였으며, 산화·환원 전위는 platinum redox electrode를 ion analyzer (EA 920, Orion Research INC., USA)에 연결하여 김치액의 산화·환원 전위를 측정하였다(Park 등 2003).

3. 총 산도 및 pH 측정

홍어 김치와 배추김치의 총 산도와 pH를 측정하기 위해

<Table 1> Ingredient composition and constituents composition analysis of Skate (*Raja kenoei*) and long-term fermented Kimchi

Ingredient composition (g)	Long-term fermented Kimchi	Skate (<i>Raja kenoei</i>) Kimchi
Korean cabbage	100.0	100.0
Powdered red pepper	4.1	4.0
Garlic	2.8	2.8
Ginger	0.8	0.9
Fermented anchovy sauce	5.6	5.6
Green onion	2.1	2.0
Sugar	0.7	0.7
Fermented shrimp sauce	3.5	3.5
Watercress	1.4	
Onion	2.8	2.8
Welsh onion	1.4	
Skate (<i>Raja kenoei</i>) meat		4.2

<Table 2> Constituents composition analysis of Skate (*Raja kenoei*) and long-term fermented Kimchi

Constituents composition	Long-term fermented Kimchi	Skate (<i>Raja kenoei</i>) Kimchi
Moisture (%)	88.51	86.33
Ash (%)	2.57	2.52
Mg (mg)	18.54	23.43
Na (mg)	447.25	436.12
K (mg)	295.11	357.23
Mg (mg)	18.54	34.25
Capsaicin (mg)	1.16	1.55

<Table 3> Nutrition components analysis of Skate (*Raja kenoeji*) and long-term fermented Kimchi (Per 100 g of edible portion)

Nutrition components	Long-term fermented Kimchi	Skate (<i>Raja kenoeji</i>) Kimchi
Calorie (Kcal)	30	33
Moisture (%)	88.5	86.3
Protein (g)	2.2	15.5
Lipid (g)	0.5	0.6
Carbohydrate (g)	4.1	4.3
Crude fiber (g)	7.2	8.9
Calcium (mg)	40	51
Iron (mg)	28	35
Phosphorus (mg)	0.4	1.6
Vitamin A (R.E)	16	17
Vitamin B ₁ (mg)	0.05	0.06
Vitamin B ₂ (mg)	0.08	0.08
Niacin (mg)	0.5	0.6
Vitamin C (mg)	20	24

여 김치 시료를 Waring blender로 마쇄한 후 20 g을 취하여 증류수 180 mL로 희석하고 여과지(Whatman No. 2)로 여과해서 그 여액을 사용하였다. 총 산도는 여과한 김치액을 0.1% phenolphthalein 지시약을 사용하여 0.05 N NaOH로 적정한 후 lactic acid(%)로 환산하여 표시하였으며(Yoo 등 1998), 김치액의 pH는 pH meter(EA 920, Orion Research INC., USA)로 측정하였다.

4. 환원당 및 Ascorbic acid 함량 측정

환원당 함량은 마쇄한 홍어 김치와 배추 김치의 여과액을 20,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상정액을 시료로 하여 DNS법으로 측정하였다. 50배로 희석한 김치즙 희석액 1 mL에 DNS 시약 3 mL를 가하여 잘 교반한 후 끓는 물에서 5분간 반응시키고 냉각시켜 발색된 용액을 분광광도계(UV-1601, Shimadzu, Japan)를 사용하여 550 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 이 측정치를 glucose로 환산하여 표시하였다(Millers 1959). 총 비타민 C는 혼합 분쇄한 홍어 김치와 배추 김치 10 g에 5% 메타인산용액 100 mL를 가하여 교반하고, 원심분리(12,000 rpm, 4°C, 10분)한 후 상정액을 취하고 여과지(Whatman No. 6)로 여과하여 100 mL로 정용한 후 2, 4-dinitrophenyl hydrazine비색법으로 측정하였다(Park 등 2003).

5. 색도 및 Texture 측정

색도 측정은 색차계(Chromameter CR-200, Minolta, Japan)로 측정하여 Hunter scale에 의해 명도(L, lightness) 적색도(a, redness) 황색도(b, yellowness) 값을 5회 반복 측정하고 그 평균값으로 나타내었다. 이때 사용되는 표준백판(standard plate)은 L값 96.95, a값 -0.03, b값 1.42이었다. 경도는 측정용 시료(배추의 중간잎 줄기 부분의 두께

<Table 4> Condition of Operation of Rheometer

Maximum force	10 kg
Chart speed	120 mm/mim
Table speed	8 mm/sec
Maximum force	Maximum peak force of sample cutting force

0.5 cm)를 3×2 cm 크기로 일정하게 썰어서 Rheometer (Sun Scientific Co., CR-500DX, Japan)로 배추의 절단 변형력을 측정하여 maximum force로 경도를 나타냈으며(Rhee 1995), 측정조건은 <Table 4>와 같다.

6. Pectin 함량 측정

1) 펙틴질의 분획

알콜 불용성인 펙틴질은 Ryu 등(1996)의 방법을 사용하여 김치 30 g 중의 알콜 불용성 고형분(alcohol insoluble solid, AIS)을 추출하였다. AIS 0.5 g으로부터 증류수, sodium hexametaphosphate, HCl 등을 용매로 하여 열수가용성 펙틴질(hot water soluble pectin, HWSP) 염가용성 펙틴(sodium hexametaphosphate soluble pectin NaSP), 산가용성 펙틴(hydrochloric acid soluble pectin, HClSP)을 분획하였다.

2) 펙틴질의 측정

각 분획물은 Carbazole-sulfuric acid법(1952)으로 정량하였다. 즉 추출액 0.1 mL에 진한 황산 6 mL을 가하고 끓는 물에서 10분간 가열한 후 냉각시킨 다음 0.15% carbazole reagent 0.5 mL을 가하고 잘 혼합하여 25분간 방치하고 분광광도계로 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. Anhydrogalacturonic acid 0.001~0.01%용액을 위와 동일하게 처리해서 얻어진 표준곡선으로부터 각 시료의 분획물 함량을 계산하였다. Blank test는 absolute ethanol을 사용하였다.

7. 김치의 미생물 측정

총 균수는 Shin 등(1996)의 방법으로 측정하였다. 즉 무균적으로 김치즙액 1 mL를 취하여 0.1% peptone water로 적당히 희석한 희석액 1 mL를 TGY(tryptone-glucose-yeast extract) agar 배지에 pouring culture method로 접종한 다음 30°C에서 48시간 배양한 후 형성된 colony수를 계수하였고 동일한 실험을 3번 반복하여 평균치를 산출하였다. 유산균수는 MRS medium을 이용하여 측정하였다. 효모 수는 김치즙액 희석액 0.1 mL를 취하여 미리 10% tartaric acid로 배지의 pH를 3.5±0.1로 조절된 potato dextrose agar(Difco)에 도말하고 30±1°C에서 3일간 배양하여 형성된 colony수를 계수하였고(Shin 1994), 동일한 실험을 3번 반복하여 평균값으로 취하였다.

<Table 5> Quality characteristics of long-term fermented and Skate (*Raja kenoei*) Kimchi

Samples	Salinity (%)	Redox potential (mV)	Acidity (%)	pH
Long-term fermented Kimchi	3.95±1.08 ^{a)}	123.08±0.18 ^{a)}	0.80±0.15 ^{a)}	3.90±1.12 ^{a)}
Skate(<i>Raja kenoei</i>) Kimchi	3.40±0.23	119.82±3.12	0.65±1.21	4.01±0.23

^{a)}Mean of three replicates±standard deviation

III. 결과 및 고찰

1. 염도 및 산화·환원 전위

본 연구의 묵은 흥어 김치와 배추 김치는 동일실험조건이 아닌 동일조건하에서 비교한 결과이다. 배추 김치의 최적 염농도는 지역이나 소비자에 따라 다르게 나타나는데, 각 지역의 김치의 짠맛을 조사한 Cho(1991)의 연구에 의하면 서울, 경기 지역의 김치의 특성은 짜지도 싱겁지도 않으며, 충청도 지역은 간이 알맞고 소박한 김치를 담그고, 경상도 배추는 짜게 절여 젓국을 많이 넣고 소를 넣어 담그며, 전라도는 젓갈을 많이 넣어 맵고 짭짤하고 맛이 진하여 감칠맛이 난다고 지적하고 있다. 본 연구에서 묵은 흥어 김치와 묵은 배추 김치의 염도를 비교한 결과 <Table 5>에 제시된 바와 같이, 흥어 김치 3.40%, 배추 김치 3.95%로서 묵은 흥어 김치가 묵은 배추 김치보다 낮게 나타났다. 김치의 염도 변화는 배추 내외의 삼투압 현상이 크게 영향을 미치는 것으로 사료되며 일단 어느 정도 평형이 이루어지면 염도의 감소는 크게 둔화되는 것으로 사료된다(Yoo 등 2001). 국제식품규격인 Codex 규격(Codex 2002)에서 제시한 김치의 염도는 4% 이내에 포함되는 범위이다. 따라서 본 실험에 사용된 묵은 김치는 모두 Codex 규격과 식품공전에 적합한 것으로 나타났다.

산화·환원 전위 값은 묵은 흥어 김치는 Eh₇ 값이 119.82 mV이며, 묵은 배추 김치 123.08 mV였다. Park 등(2006)은 양배추 김치의 초기 산화·환원 전위 값은 230.1~236.9 mV를 나타냈는데, 발효가 진행되면서 급격하게 감소하는 경향이라고 보고하였다. Yi 등(1998)의 부재료를 첨가한 김치 및 Park 등(2001)의 염장 토하 액즙을 첨가한 김치를 발효시켰을 때 산화·환원 전위 값은 발효가 진행됨에 따라 감소되다가 후반기에 다시 증가하는 경향을 보였다고 하였다. 산화·환원 전위가 저하되는 것은 환원성 물질이 에너지원으로 쓰이면서 전자를 내놓고 O₂를 소비하며 미생물들의 생육으로 총 세포질량이 증가, 김치 액 내의 상태가 좀더 환원된 상태로 되기 때문이며, 그 이후 산화·환원 전위가 증가하는 것은 환원성 물질이 없어졌거나 많이 생육했던 세포들이 다시 파괴되어 나타나는 현상으로 본다고 밝힌 바 있다(Park & Cho 2005).

2. 총 산 및 pH

김치는 젓산 발효 식품이므로 총 산을 젓산 함량으로 계산하여 <Table 5>에 표시하였다. 묵은 흥어 김치의 총 산은

<Table 6> Quality characteristics of reducing sugar and ascorbic acid content of Kimchi

Samples	Reducing sugar content (mg%)	Ascorbic acid content (mg%)
Long-term fermented Kimchi	13.23±1.23 ^{a)}	22.18±0.62 ^{a)}
Skate(<i>Raja kenoei</i>) Kimchi	15.51±0.51	24.21±0.86

^{a)}Mean of three replicates±standard deviation

0.65%, 묵은 배추 김치는 0.80%로 흥어 김치가 배추 김치보다 더 낮은 것으로 분석되었고, pH는 흥어 김치가 4.01, 배추 김치는 3.90이었다. 김치의 적숙기로 Mheen & Kwon (1984)이 pH 4.2, 총 산 함량 0.6%, Shin(1994)의 총 산 0.3~0.6% 및 Choi 등(1990)의 최적 총 산도 0.6~0.8%와 비교해보면 묵은 흥어 김치는 가장 맛이 좋은 상태라고 볼 수 있다. Park 등(2003)은 전남 지역 김장 배추 김치의 경우 pH 4.75, 총 산 0.84%라고 보고하여 본 연구의 김치보다 높았다. 총 산도 0.8% 이상에서는 신맛이 강하고 군덕냄새를 내기 시작한다고 알려져 있다(So 1994).

3. 환원당 및 Ascorbic acid 함량

묵은 흥어 김치와 묵은 배추 김치의 환원당 함량은 <Table 6>에 나타난 바와 같이 각각 15.51, 13.23 mg%를 나타내었다. Park 등(2003)은 김장 배추김치의 환원당 함량은 13.25 mg%라고 보고하였고, Yoo 등(2001)은 묵은 김치의 적숙기로 환원당 함량 변화는 21.15~9.5 mg% 폭으로 나타났음을 보고하여, 본 실험에서 흥어 김치의 환원당 함량은 상당히 높은 것으로 사료된다. 환원당 함량이 감소하는 현상은 환원당이 미생물의 작용으로 lactic acid, acetic acid, alcohol, carbon dioxide 및 그 외 여러 가지 물질들로 변하기 때문에 김치가 익어감에 따라 환원당 함량이 적어지며, 김치속의 당을 미생물들이 분해해서 에너지원으로 이용함으로써 발효기간이 지남에 따라 환원당 함량이 감소되는 것으로 사료된다(Yi 등 1998).

김치의 저장 과정 중 커다란 변화중의 하나인 총 비타민 C는 김치의 주재료에 있는 펙틴이 호기적 미생물에 의하여 생성되며 김치 숙성 최적기에 최고에 달한다고 알려져 있는데, 본 연구의 묵은 흥어 김치와 묵은 배추 김치의 총 비타민 C는 각각 24.21 및 22.18 mg%가 함유되어 있었다. Yoo 등(2001)의 결과에서 보면 30주 동안의 묵은 김치발효과정에서 모든 시료김치에 16.0~22.3 mg%의 비타민 C가 함유된 것으로 분석되어 본 연구의 결과가 약간 높은 경향이었

다. 김치의 발효 과정에서 나타나는 비타민 C의 변화는 여러 가지 영향을 받는 것으로 알려지고 있는데 조미료나 향신료가 미치는 영향, 김치 담금 용기의 영향, 전분, 당류 및 아미노산의 첨가가 미치는 영향, 발효 조건에 따른 영향 등의 많은 연구가 수행되어 졌다(Park 등 2006). 젓갈 종류에 따른 김치 숙성에 관한 연구에서 비타민 C 함량은 발효가 진행됨에 따라서 감소함으로써 숙성 적기 이후의 김치는 비타민 C의 주공급원으로 가치가 저하됨은 보고된 바 있다(Park 등 2003).

4. 색도 및 조직감

김치의 색도를 측정된 결과 <Table 7>에서와 같이 묵은 홍어 김치와 묵은 배추 김치의 명도(lightness, L)는 각각 46.86, 44.54를 보였으며, 적색도(redness, a)는 15.46 및 12.28 그리고 황색도(yellowness, b)는 29.94 및 28.36을 나타내 묵은 홍어 김치가 더 밝게 나타났다. Shin 등(1996)은 김치를 온도별로 저장하면서 색상을 관찰하였는데 온도가 높을수록 변화의 정도가 심하고 특히 적숙기까지 L값이 상승하고 적색도와 황색도도 크게 증가하였음을 보고하였다. Yoo 등(2001)은 묵은 김치의 숙성기간에 따른 김치의 색도 변화를 측정된 결과 L값은 적숙기에 이르러 김치의 색깔이 밝아지고 그 이후에도 명도는 계속 높아져 22주째에 55.45로 최고치를 나타내었다고 보고하여 본 결과보다 명도가 높았다. Park 등(1996)의 마산 지역 배추김치의 연구에서 L값은 30.75, a값은 18.03, b값은 17.28을 나타내 본 연구의 김치에 비하여 낮은 수치를 보였는데, 이것은 부재료의 종류 및 사용량의 차이 때문에 일어난 현상이라고 생각된다.

김치의 조직감을 기계적으로 측정된 결과는 <Table 7>에 나타난 바와 같다.

묵은 홍어 김치와 묵은 배추 김치는 각각 11.36 및 10.23 kgf로 높게 나타났는데, 묵은 홍어 김치의 경우 묵은 배추 김치보다 조직이 덜 물러지는 것을 알 수 있었다. 배추 잎의 조직감은 배추의 품종, 잎의 부위, 재배시기 등에 따라 크게 달라지므로(Lee 등 1988) 일정한 배추의 중간 잎의 줄

기부분을 시료로 사용하였다. 김치는 발효 숙성이 경과함에 따라 조직이 연화되어 hardness가 점차 감소하는데 이러한 연화 현상은 protopectinase, polygalacturonase, pectin methyl esterase 등의 효소의 작용에 의해 펙틴질의 성상 변화가 주 요인으로 알려져 있다(Lee 등 1986). No 등(1995)은 소금 절임 시 키토산 첨가 김치의 조직감이 발효 초기에는 대조군에 비해 정도의 향상은 뚜렷하였으며 그 효과는 발효기간을 통해 점차 감소하였다고 보고하였고, Lee 등(1994)은 염장 과정 중 키토산의 첨가가 무의 조직감을 향상시켰다고 보고한 바 있다. Park 등(2001)과 Park 등(2006)에 따르면 토하액젓에는 저분자 chitin oligosaccharide를 함유하고 있어 이러한 성분들이 김치 발효 중 김치조직의 연화를 더 지연시키는 것으로 보고된 바 있다. 본 연구에서도 홍어 김치에 함유된 홍어육이 발효 과정 중 김치 조직이 연화되는 것을 지연시키는 것으로 생각된다.

5. 펙틴질

알코올불용성 고형물(AIS)은 과일이나 채소에서 경도를 유지하는데 큰 영향을 주며 AIS 함량이 높을수록 경도가 높으므로 김치의 숙성이나 마늘 첨가시 AIS의 감소로 인해 김치 텍스처의 경도가 감소되는 것으로 알려져 있다(Kattan 등 1963; Yoo 등 1998; Park 등 2006). 본 실험의 김치 시료로부터 얻은 펙틴 함량은 <Table 8>과 같다. 묵은 홍어 김치와 묵은 배추 김치의 AIS 함량은 6.89와 5.53으로 묵은 홍어 김치가 더 높게 나타났다. 알코올불용성 고형물로부터 분리해 낸 열수가용성 펙틴(HWSP), 염가용성 펙틴(NaSP), 산가용성펙틴(HClSP)의 함량비를 살펴보면 묵은 홍어 김치의 경우, methoxyl group이 비교적 많은 수용성 펙틴인 열수가용성 펙틴(HWSP)은 15.23%, low methoxyl group을 갖고 있는 펙틴질인 염가용성 펙틴(NaSP)은 32.51%, protopectin의 양으로 표시되는 산가용성 펙틴(HClSP)은 55.10%로 나타나 산가용성 펙틴의 함량이 가장 높았다. 묵은 배추 김치에서는 열수가용성 펙틴(HWSP)은 17.35%, 염가용성 펙틴(NaSP)은 29.65%, 산가용성 펙틴(HClSP)은 53.20%로 나타나 산가용성펙틴의 함량이 가장

<Table 7> Hunter's color value of long-term fermented and Skate (*Raja kenojei*) Kimchi

Parameters		Long-term fermented Kimchi	Skate (<i>Raja kenojei</i>) Kimchi
Hunter's color value	L	44.54±2.46 ^{a)}	46.86±1.24 ^{a)}
	a	12.28±3.96	15.46±2.12
	b	28.36±3.21	29.94±1.11
Texture	Hardness (kgf)	10.23±1.63	11.36±1.32

L: Measurement of lightness and varies from 100 for perfect white to zero for black, a: Measurement of redness when plus, gray when zero, and greenness when minus, b: Measurement of yellowness when plus, gray when zero, and blueness when minus

^{a)}Mean of three replicates±standard deviation

<Table 8> Pectin content in long-term fermented and Skate (*Raja kenojei*) Kimchi

Pectin content	Long-term fermented Kimchi	Skate (<i>Raja kenojei</i>) Kimchi
HWSP (hot water soluble pectin)	17.35±1.41 ^{a)}	15.23±0.52 ^{a)}
NaSP (sodium hexametaphosphate soluble pectin)	29.65±2.02	32.51±1.12
HClSP (hydrochloric acid soluble pectin)	53.20±3.02	55.10±0.21
Alcohol insoluble solids (AIS) content	5.53±1.13	6.89±0.21

^{a)}Mean of three replicates±standard deviation

<Table 9> Total, lactic acid, and yeast counts in long-term fermented and Skate (*Raja kenoeji*) Kimchi (unit: log CFU/ml)

Bacteria	Long-term fermented Kimchi	Skate (<i>Raja kenoeji</i>) Kimchi
Total microbial count	1.35×10 ⁸	4.78×10 ⁸
Lactic acid count	1.32×10 ⁵	5.18×10 ⁵
Yeast counts	5.23×10 ⁵	8.52×10 ⁵

높았다. 이러한 결과는 Yoo 등(2001)의 HWSP 13.10%, NaSP 27.30%, HClSP 59.60% 및 Lee & Rhee(1986)의 12.60%, 27.80%, 59.60%와 비슷한 수준이었다. Ryu 등(1996)은 AIS로부터 분획한 펙틴성분들은 숙성기간이 경과함에 따라 수용성 펙틴질은 증가하고 low methoxyl pectin과 protopetin은 감소하였는데, 멸치젓을 첨가한 김치의 경우 펙틴의 분해를 다소 억제한다고 보고한 바 있고, Ahn 등(1995)도 멸치젓이나 새우젓을 첨가한 김치의 경우 methoxyl group이 비교적 많은 pectin분획인 HWSP는 증가하고 HClSP는 감소하는 경향을 보였다고 보고하여 본 결과와 다소 차이를 나타냈는데 이는 Yoo 등(2001)의 연구에서와 같이 염 절임 시간과 시료 선택에서 오는 차이로 생각된다.

6. 총 균수, 유산균수 및 효모수

미생물수에 관한 조사 결과는 <Table 9>와 같다. 총 균수는 사용 원료와 제조 조건에 따라 다르지만 보통 1×10⁸~10¹⁰ cell/ml인데(Shin 1994), 본 실험의 묵은 홍어 김치와 묵은 배추 김치의 총 균수는 각각 4.78×10⁸ 및 1.35×10⁸이었다. 묵은 홍어 김치가 높은 균수를 보인 것은 첨가한 홍어육이 좋은 단백질 급원으로 젖산균의 생육에 영향을 준 것으로 사료된다. 묵은 홍어 김치와 묵은 배추 김치의 젖산균수는 각각 5.18×10⁵ 및 1.32×10⁵, 총 효모수는 8.52×10⁵ 및 5.23×10⁵이었다. Park 등(2003)과 Yoo 등(2001)의 묵은 김치의 효모수가 각각 8.8×10⁵와 1.20×10⁵~8.52×10⁵에 달했다는 것과 비슷한 결과를 보였다. 김치의 숙성 후기에 효모균수가 높은 것은 숙성과정에서 젖산균에 의해 생성된 산을 소비하기 때문으로 생각된다(Yoo 등 2001). 김치 발효가 젖산균에 의해 주도된다고 알려져 있으나 발효 말기에 김치조직이 연화되거나 부패되는 것은 효모와 깊은 관계가 있다고 알려져 있다(Mheen 등 1984). 한편, 김치의 발효에 관여하는 미생물 집단의 증식양상은 배추의 품종과 발효온도, 염분 등의 영향을 상당히 받지만 온도에 의한 영향도 상당히 클 것으로 사료된다(Yoo 등 2001).

IV. 요약 및 결론

묵은 홍어 김치와 묵은 배추김치의 이화학적 및 미생물학 특성을 비교함으로써, 향후 건강 기능성 김치 개발에 활용

될 수 있는 기초 자료로 제시하고자 하였다. 염도는 묵은 홍어 김치 3.40%, 묵은 배추 김치 3.95%를 나타내었고, 총 산은 홍어 김치가 0.65%, pH는 4.01, 배추 김치는 0.82%, pH는 3.90이었다. 산화·환원 전위의 경우 홍어 김치는 Eh₇ 값이 119.82 mV, 배추 김치 123.08 mV였다. 홍어 김치와 배추 김치의 환원당 함량은 각각 15.51, 13.23 mg%를 나타내었다. 총 비타민 C는 홍어 김치와 배추 김치에서 각각 24.21, 22.18 mg%가 함유되어 있었다. 묵은 홍어 김치와 묵은 배추 김치의 명도(lightness, L)는 각각 46.86, 44.54를 보였으며, 적색도(redness, a)는 15.46 및 12.28, 그리고 황색도(yellowness, b)는 29.94 및 28.36이었다. 경도에 있어서 홍어 김치와 배추 김치는 각각 11.36 및 10.23 kgf로 홍어 김치에서 더 높게 나타났다. 펙틴질 함량은 묵은 홍어 김치의 경우, 수용성 펙틴인 열수가용성 펙틴(HWSP)은 15.23%, 염가용성 펙틴(NaSP)은 32.51%, 산가용성 펙틴(HClSP)은 55.10%로 나타나 산가용성 펙틴의 함량이 가장 높았다. 묵은 배추 김치에서는 열수가용성 펙틴(HWSP)은 17.35%, 염가용성 펙틴(NaSP)은 29.65%, 산가용성 펙틴(HClSP)은 53.20%로 나타나 산가용성 펙틴의 함량이 가장 높았다. 총 균수는 묵은 홍어 김치는 4.78×10⁸, 묵은 배추 김치 1.35×10⁸로 조사되었다. 젖산균수는 묵은 홍어 김치와 묵은 배추 김치가 각각 5.18×10⁵ 및 1.32×10⁵, 총 효모수는 8.52×10⁵ 및 5.23×10⁵이었다.

이상의 결과로 홍어를 첨가한 묵은 홍어 김치가 묵은 배추 김치보다 여러 가지 품질이 향상되어 기능적인 면에서 매우 우수한 것으로 나타났는데, 이것은 홍어의 기능성 물질인 taurine, anserine 및 콘드로이친 등이 발효 과정 중에 더욱 많이 생성되어져서 영향을 준 결과라고 생각되며, 이에 대한 더 많은 연구가 필요하다고 생각한다.

감사의 글

This work was supported by the Korea Research Foundation Grant funded by the Korean Government (KRF-2007-321-B00122).

■ 참고문헌

Ahn SC, Lee GJ. 1995. Effects of salt-fermented fish and chitosan addition on the pectic substance and the texture changes of *Kimchi* during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol, 11(3):309-315
 AOAC. 1990. Official Method of Analysis, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA
 Bang BH, Seo JS, Jeong EJ. 2005. Effect of semi-dry red pepper powder on quality of *Kimchi*. Kor J Food Preservation, 18(2):146-148
 Cha ES. 2003. Quality characteristics of *Raja kenoeji* by cooking

- conditions during fermentation period. Department of Food and Nutrition Graduate School of Industry Sejong University
- Cho EJ. 1994. Changes of the quality during storage of *Raja kenoei* meat. Department of Food and Development and Technology Graduate School of Industry Kyungsoo University.
- Chang SK. 2007. Fermentation properties and in vitro anticancer effect of *Kimchi* prepared with potato. Korean J Food Cookery Sci, 23(2):227-234
- Cho EJ, Rhee SH, Kang KS, Park KY. 1999. In vitro anticancer effect of Chinese Cabbage *Kimchi* fractions. J Korean Soc Food Sci Nutr, 28(6):1326-1331
- Choi SY, Kim YB, Yoo JY, Lee IS, Chung KS, Koo YJ. 1990. Effect of temperature and salts of *Kimchi* manufacturing on storage. Korean J Food Sci Technol, 22(6):707-710
- Chung HJ, Kim HR, Yoo MJ. 2005. Changes in texture and sensory properties of low-temperature and long-term fermented *Baechu Kimchi* during the fermentation. Korean J Food Culture, 20(4):426-432
- Codex. 2002. www.codexalimentarius.net/standards_search.asp.
- Han GJ, Jang MS. 2006. Changes in the quality characteristics of storing time of aralia continentalis kitagawa *Kimchi*. Korean J Food Cookery Sci, 23(5):681-689
- Jacob HE. 1970. Redox potential in methods in microbiology. vol.2. Academic Press London and New York.
- Kang KH. 2003. The Worldwide Distribution Skate and It's Physiological Activity. Department of Industrial Engineering (Biotechnology) Yosoo National University Graduate School of Industry and Technology.
- Kang KH. 2006. A story of Skate. Naju Today.
- Kattan AA, Littrell DL. 1963. Pre-and post- harvest factors affecting firmness of canned sweet potatoes. Proc Amer Soc Hort Sci, 83(3):641-649
- Kim JH. 2003. Effect of rosemary leaf on quality and sensory characteristics of *Kimchi*. Korean J Food & Nutr, 16(4):283-288
- Kim JY, Park EY, Kim YS. 2006. Characteristics of volatile compounds in low-temperature and long-term fermented *Baechu Kimchi*. Korean J Food Culture, 21(3):319-324
- Kim OS, Joo NM. 2007. A study on purchasing current status and promotion facts for commercial *Kimchi* of women in Seoul area. Korean J. Food Culture, 22(2):167-175
- Ko YT, Lee SH. 2006. Quality characteristics of *Kimchi* with added purified Licorice (*Glycyrrhiza uralensis*) extract. Korean J Food Cookery Sci, 23(5):609-616
- Lee CH, Hwang IJ, Kim JK. 1998. Macro and microstructure of Chinese cabbage leaves and their texture measurements. Korean J. Food Sci. Technol, 20(6):742-750
- Lee KA. 1999. Extractive Nitrogenous Constituents of Fermented Commercial Skate, *Raja kenoei*. Department of Biotechnology and Chemical Engineering Graduate School Yosoo National University.
- Lee MK. 1996. A study of the Bio-nutritional evaluation of Raja skates caught in Huksando area. -Compare with Raja skates of Huksando and imported-. The J of Kwangju Health College. Vol X XI:253-265
- Lee WC, Kim AJ, Kim SY. 2003. The study on the functional materials and effects of Mulberry leaf. Food Sci. Industry, 36:2-4
- Lee YH, Rhee HS. 1986. The changes of pectic substances during the fermentation of *Kimchis*. Korean J Soc Food Sci, 2(1):54-58
- McComb EA, McCready RM. 1952. Colorimetric Determination of Pectic Substances. Analytical Chem, 24(10):1630-1639
- Mheen TI, Kwon TY. 1984. Effect of temperature and salt concentration on *Kimchi* fermentation. Korean J. Food Sci. Technol, 16(3):443-452
- Millers GL. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. Anal. Chem, 31(3):426-431
- Moon SW, Shin HK, Gi GE. 2003. Effect of xylitol and grapefruit seed extract on sensory value and fermentation of *Baechu Kimchi*. Korean J Food Sci Tech, 35(2):246-253
- No HK, Park IK, Kim SD. 1995. Extension of shelf-life of Kimchi by addition of chitosan during salting. J. Korean Soc. Food Nutr, 24(6):932-936
- Park BH, Cho HS, Yoo MJ. 2003. Quality characteristics of Kimchi prepared for the winter around Chonnam area. Korean J Human Ecology, 6(2):57-65
- Park BH, Cho HS. 2005. Effect of Glue(*Codium Fragile*) on Physicochemical Characteristics of Dongchimi During Fermentation. J of The Korean Soc Food Culture, 20(5):508-515
- Park BH, Cho HS. 2006. Physicochemical characteristics of Cabbage Kimchi during fermentation. Korean J Food Cookery Sci, 23(5):600-608
- Park BH, Oh BY, Cho HS. 2001. The quality characteristics of Kimchi prepared with salt fermented Toha-Jeot juice. Korean J Soc Food Cookery Sci, 17(6):625-633
- Park EJ, Park GS, An SH. 2004. Effect of pheasant and soybean extracts on the characteristics of quality of *Baechu Kimchi*. Korean J Food Culture, 19(6):587-597
- Park YJ. 2003. Compositional Changes of Skate, *Raja nasuta* during Fermentation. Department of Food and Industrial Engineering, Graduate School of Industry Pukyong National University.
- Park WJ. 2002. Physiological Activities of the parts of Skate during Fermentation period. Department of Biotechnology and Chemical Engineering Graduate School Yosoo National University.
- Park WP, Kim JH, Jo JS. 1996. The quality characteristics of Chinese cabbage Kimchi around Masan area. J. Korean Soc. Food

- Nutr, 25(3):535-538
- Park YH, Jung LH, Lee SS. 2001. Physicochemical characteristics of Toha-Jeot added cabbage Kimchi during fermentation. J Korean Soc Food Sci Nutr, 30(3):426-431
- Rhee HS, Lee GJ. 1994. Effects of preheating treatment and chitosan addition on the textural properties of Korean Radish during salting. Korean J Dietary Culture, 9(1):53-59
- Rhee HS. 1995. The Measurement Methods of the Textural Characteristics of Fermented Vegetables. Korean J. Soc. Food Sci, 11(1):83-91
- Ryu BM, Jeon YS, Moon GS, Song YS. 1996. The changes of pectic substances and enzyme activity, texture, microstructure of anchovy added Kimchi. J Korean Soc Food Nutr, 25(3):470-477
- Shin DH, Kim MS, Han JS, Lim DK. 1996. Changes of chemical composition and microflora in bottled vacuum packed Kimchi during storage at different temperature. Korean J Food Sci Tech, 28(1):127-136
- Shin DH. 1994. Physicochemical and microbial properties of market Kimchi during fermentation in different containers. Kimchi Science, 8:2-136
- Shin SM, La SH, Choi MK. 2007. A study on the quality characteristics of Kimchi with Mulberry leaf powder. Korean J Food & Nutr, 20(1):53-62
- So MH. 1994. Identification of lactic acid bacteria from Kimchi, Science of Kimchi. Korean Food Sci Technol Symposium, Seoul. pp62-81
- Yi JH, Cho Y, Hwang IK. 1998. Fermentative characteristics of Kimchi prepared by addition of different kinds of minor ingredients. Korean J Soc Food Sci, 14(1):1-10
- Yoo EJ, Lim HS, Kim JM, Song SH, Choi MR. 1998. The Investigation of chitosan oligosaccharide for prolongating fermentation period of Kimchi, J Korean Soc. Food Sci. Nutr, 27(5):869-874
- Yoo MJ, Kim HR, Chung HJ. 2001. Changes in physicochemical and microbiological properties in low-temperature and long-term fermented Kimchi during fermentation. Korean J. Dietary Culture, 16(3):431-441

(2008년 1월 25일 접수, 2008년 3월 3일 채택)