

유기산 처리 숙성홍어의 저장 중 이화학적 특성

김형주 · 어지현 · 김선재¹ · 은중방*

전남대학교 식품공학과 · 농업과학기술연구소, ¹전남대학교 식품수산생명의학부

Physicochemical Changes in Fermented Skate (*Raja kenojei*) Treated with Organic Acids During Storage

Hyung-Joo Kim, Ji-Hyun Eo, Seon-Jae Kim¹, and Jong-Bang Eun*

Department of Food Science and Technology, Institute of Agricultural Science and Technology, Chonnam National University

¹Division of Food Science & Aquaculture Medicine, Chonnam National University

Abstract Fermented skate has a unique ammonia-like flavor. The flavor is preferred by a few lovers of skate muscle, while women and young people may be sensitive to the odor. Organic acids were used to reduce the ammonia-like odor in fermented skate and to investigate the physicochemical properties. Fermented skate muscles were sprayed with 20 mL of acetic acid or citric acid (3, 5, and 7%) for 30 seconds and stored at 4°C for 15 days. The physicochemical properties of organic acid-treated fermented skate were investigated during storage. The control, which was treated with distilled water, showed a higher pH value than the samples treated with organic acids. The L* value increased with increasing organic acid concentration, while the a* and b* values were not significantly different among the samples. The trimethylamine (TMA) decreased with increasing in the organic acid concentration, but it was not significantly different after 9 days of storage. Ammonia-type nitrogen and ammonia-like flavoring, decreased with increasing in the organic acid concentration, whereas ammonia-type nitrogen increased with a storage period more than 6 days. In conclusion, fermented skate treated with 7% citric acid was the best treatment to reduce the ammonia-like odor.

Key words: fermented skate, organic acids, ammonia-like odor

서 론

홍어(*Raja kenojei*)는 연골, 저서성 어류로써 대부분의 전 세계 해역에 분포하고 있으며(1), 한국의 남서해와 동중국해, 일본 중부이남 해역 등에서 주로 어획되고 있다. 홍어는 우리나라 남부 지방에서 즐겨 애용하는 전통 식품으로, 숙성홍어의 영양성과 기능성이 알려지면서 홍어에 대한 관심이 증가하고 있다. 홍어에는 콜레스테롤을 조절하고 성장 발달에 중요한 기능을 하는 타우린과 필수지방산인 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산 그리고 에이코사펜타노익산(EPA), 도코사헥사노익산(DHA)와 같은 오메가 지방산들을 다량 함유하고 있다(2). 또한, 홍어의 연골에는 뮤코다당단백질인 콘드로이친 황산이 다량 함유되어 있어서 관절염, 골다공증 예방에 도움을 준다. 아울러 홍어의 육에는 요소와 트리메틸옥사이드(TMAO) 성분이 다량 함유되어 있는데, 이들은 홍어의 숙성 기간 중 효소에 의해 분해되어 각각 암모니아와 트리메틸아민(TMA)을 발생시킨다(3). 이 때 생성된 암모니아는 위산을 중화시키거나 장의 잡균을 제거하고 체내에서 유해 세균의 증식

을 억제하는 작용을 하지만(4), 암모니아나 TMA와 같은 홍어의 강한 이취는 일부 홍어를 즐겨먹는 소비자를 제외한 냄새에 민감한 젊은 층이나 현대 소비자들의 기호에 맞지 않은 경향이 있다. 홍어의 숙성 중 또는 홍어 제품의 이화학적 특성에 관한 연구는 이미 수차례 진행된 바 있으나, 현대인의 입맛에 맞추기 위한 홍어 특유의 향미를 제어하는 연구는 진행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는, 우수한 영양 및 기능성을 지닌 숙성홍어를 섭취하는 소비자들의 다양한 기호에 맞추고자, 숙성홍어 이취의 지표라고 할 수 있는 암모니아취를 저감하기 위해 숙성홍어의 육에 유기산을 처리하여, 이의 저장 중 이화학적 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 이용된 홍어(*Raja kenojei*)는 시중의 가공공장서 냉동 홍어를 숙성시킨 숙성홍어 제품(Naju, Korea)을 이용하였다. 5×2×1 cm로 절단된 홍어 육 250 g을 polystyrene 트레이에 놓고 nylon/polyethylene 적층 필름을 이용하여 진공 포장된 상태의 시료를 얼음이 채워진 아이스박스에서 담겨 실험실로 운반하여 사용하였다.

유기산 용액의 제조 및 처리

초산 및 구연산(Daejung Chemicals & Metals Co., LTD, Siheung, Korea)을 각각 멸균된 증류수를 이용해 3, 5, 7% 로 희석시

*Corresponding author: Jong-Bang Eun, Department of Food Science & Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
Tel: 82-62-530-2145
Fax: 82-62-530-2149
E-mail: jbeun@jnu.ac.kr
Received February 11, 2010; revised May 5, 2010;
accepted May 5, 2010

켜 사용하였다. 분무 처리 방법은 Linda의 방법(5)을 응용하여 이
 용하였다. 각 농도별로 제조된 유기산 용액을 숙성홍어 250 g 당
 20 mL 씩 hand sprayer(G-300, KOMAX, Keumchon, Korea)를
 이용하여 30초간 일정한 속도로 시료로부터 20±3 cm 떨어진 거
 리에서 분무 처리하였고, 대조구는 멸균된 증류수를 이용하여 위
 와 같은 조건으로 처리하였다. 위의 모든 시료 처리 과정은 clean
 bench 내에서 수행하였다. 처리가 끝난 시료는 멸균된 Whirl-Pak
 sample bag(7.5×12 inch, NASCO International Inc., Fort Atkin-
 son, WI, USA)에 담아 4±1°C에서 저장하면서 3일 간격으로 15
 일 동안 실험하였다.

pH

시료 10 g에 증류수 40 mL를 가하고 homogenizer(T25 BASIC,
 IKA Works Inc., Wilmington, NC, USA)를 이용하여 13,500 rpm
 에서 2분 동안 균질화 한 후, pH meter(Model 8000, VWR Sci-
 entific, West Chester, PA, USA)를 이용하여 측정하였다.

색도

홍어 육을 2.5 cm×2 cm×1 cm로 절단한 뒤 Color spectropho-
 tometer(CM-3500d, Minolta Co. Ltd., Osaka, Japan)를 이용하여
 Hunter color value, 즉 L*(명도), a*(적색도), b*(황색도)값으로 나
 타내었다.

조직감 측정

숙성 홍어의 조직감을 측정하기 위해 홍어 날개살을 2.5×2×1
 cm로 시료를 취하여 지름 12.5 mm의 cylindrical probe가 부착된
 texture analyzer(TA-XT2, Stable Micro Systems Ltd., Surrey,
 UK)를 이용하여 TPA(texture profile analysis)를 측정하였다. 측정
 조건은, test speed는 2 mm/s로 하고 60% 가압 하였으며, 2회 가
 압(two-cycle compression) 간격은 2초로 설정하여 이용하였다.

TMA(trimethylamine)

Conway unit을 사용하는 미량확산법으로 측정하였다(6). 시료
 2 g에 증류수 50 mL를 가한 후 homogenizer(T25 BASIC, IKA
 Works Inc., Wilmington, NC, USA)를 이용하여 13,500 rpm으로
 2분 동안 균질화 한 후, 원심분리기(UNION32R Plus, Hanil Sci-
 entific Co. Ltd., Incheon, Korea)를 이용하여 1,500×g에서 30분간
 원심분리한 상정액을 시료액으로 하였다. Conway 미량확산 용기
 의 내실에 0.01 N H₂SO₄를 1 mL 넣은 후 외실에 각각의 시료액
 1 mL씩 넣고, 10% formalin 용액 1 mL를 먼저 시료와 반응시킨
 후, 1 mL 포화 K₂CO₃을 넣은 직후 시료와 반응시켰다. 37°C에서
 1시간 반응시킨 후 0.2% methyl red와 0.1% methylene blue의 혼
 합지시약(2:1, v/v)을 1-2방울 적하하여 0.01 N NaOH를 이용하여
 적정하였다. 시료를 넣지 않고 증류수를 넣어 동일한 조작을 행
 하여 blank test로 사용하였고 TMA 함량을 다음의 계산식에 따
 라 산출하였다.

$$TMA (mg\%) = \frac{0.14 \times (b-a) \times D \times F \times 100}{\text{Sample 채취량}(g)}$$

- a: 본실험실에서의 0.01N NaOH 적정량
- b: Blank test에서의 0.01N NaOH 적정량
- F: 0.01N NaOH의 factor
- 0.14: 0.01N NaOH 1mL에 상당하는 질소량(mg)
- D: 희석배수

암모니아태 질소

암모니아태 질소 함량은 Kim 등의 방법(7)을 이용하여 측정하
 였다. 시료 10 g을 100 mL의 열수로 용해한 후 1분간 약하게 끓
 이고 250 mL가 되도록 증류수로 세척하고 이를 잘 혼합하여 여
 지(Whatman, No. 2)로 여과한 후, 그 여액을 시료액으로 하였다.
 각각의 시료액 0.1 mL에 A용액과 B용액을 각각 2 mL씩 넣어 37
 °C에서 20분간 반응시킨 후, 630 nm에서 흡광도를 측정하였다.
 표준곡선은 ammonium sulfate를 0-200 µg으로 단계적으로 희석하
 여 위와 같은 방법으로 흡광도를 측정하여 작성하였다.

A 용액: Phenol 10 g과 sodium nitroprusside dihydrate 0.05 g을
 증류수를 이용하여 1,000 mL로 정용

B 용액: Na₂HPO₄ · 12H₂O 9 g, NaOH 6 g 그리고 NaOCl 10
 mL를 증류수를 이용하여 1,000 mL로 정용

통계처리

측정된 결과는 세 번 반복에 대한 평균과 표준편차로 나타내
 였다. 유의성 검정은 통계분석용 프로그램인 SPSS(Statistical pack-
 age social science, version 12.01)를 이용하여 분산분석에 의해 집
 단간 평균 차이를 알아보고, 신뢰수준 p<0.05에서 Duncan의 사
 후검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

pH

유기산 처리한 숙성홍어를 4°C에 저장하면서 측정한 pH는 Table
 1에 나타내었다. 증류수 처리한 숙성홍어의 pH는 저장 초기 9.17
 이었으나, 3, 5, 7% 초산 처리한 숙성홍어의 pH는 각각 9.07,
 9.05, 9.03, 그리고 3, 5, 7% 구연산 처리한 숙성홍어의 pH는 각
 각 9.06, 9.05, 9.04로 증류수 처리한 숙성홍어에 비해 유기산 처
 리했을 경우 더 낮은 pH를 보였다. 또한, 처리한 초산과 구연산
 의 농도가 높아질수록 pH는 각각 9.07에서 9.03, 9.06에서 9.04으
 로 점차적으로 낮아지는 경향을 보였으며, 초산과 구연산간에는
 큰 차이를 보이지 않았다. 저장 기간이 길어짐에 따라 대조구의
 pH는 9.17에서 9.14로 감소하는 경향을 보였고, 나머지 모든 처
 리구에서도 마찬가지로 저장 기간이 길어짐에 따라 점차 감소하
 는 경향을 보였다. 특히 저장 15일 째, 7% 초산 처리구와 7% 구
 연산 처리구에서 다른 처리구들에 비해 더 큰 감소율을 보였다.
 Cho(8)에 의하면 홍어의 숙성 중 pH는 숙성 8일 째에 9.52로 가
 장 높았으며, 숙성 20일 까지 거의 일정하게 유지되었다고 보고
 하였다. 본 실험의 대조구의 pH와는 약간의 차이를 보였지만, 마
 찬가지로 숙성 기간이 경과하여도 pH는 크게 변하지 않고 일정
 하게 유지됨을 알 수 있었다. 홍어의 pH가 비교적 높은 수준을
 유지하는 것은 홍어가 숙성 중에 삼투압 조절을 위해 체내에 요
 소 및 요소 전구체를 함유하고 있던 것이 발효가 진행됨에 따라
 체외로 유출되었기 때문이다(9). Kim 등(10)은 냉장 광어에 초산
 과 구연산 등을 처리한 결과, 유기산 처리한 처리구의 pH는 5.26-
 5.47로 대조구의 pH인 6.84에 비해 낮은 pH를 보였다고 보고하
 였으며, Masniyom 등(11)은 green mussel에 초산과 구연산 등을
 처리한 결과, 마찬가지로 처리구가 대조구에 비해 낮은 pH를 보
 여, 본 연구와 유사한 경향을 보였다.

색도

유기산 처리한 숙성 홍어의 색도는 저장 초기에는 모든 실험
 구에서 유의적인 차이가 없었으나(Table 2), 저장 기간이 길어질

Table 1. Changes of pH of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	9.17±0.00 ^{Aa}	9.17±0.00 ^{Aa}	9.16±0.00 ^{Ba}	9.16±0.01 ^{Ca}	9.15±0.00 ^{Ca}	9.14±0.00 ^{Da}
3% AA	9.07±0.01 ^{Ab}	9.06±0.00 ^{Bb}	9.05±0.00 ^{Cb}	9.05±0.01 ^{Cb}	9.05±0.00 ^{Cb}	9.04±0.00 ^{Db}
5% AA	9.05±0.01 ^{Ad}	9.04±0.00 ^{Bd}	9.02±0.01 ^{Cd}	9.00±0.01 ^{Dde}	9.00±0.01 ^{Dd}	8.98±0.01 ^{Ee}
7% AA	9.03±0.00 ^{Af}	9.02±0.01 ^{Bf}	9.00±0.01 ^{Ce}	8.95±0.01 ^{Df}	8.92±0.01 ^{Ef}	8.92±0.00 ^{Ef}
3% CA	9.06±0.01 ^{Ac}	9.05±0.00 ^{Bc}	9.04±0.01 ^{Cc}	9.03±0.01 ^{Cc}	9.02±0.01 ^{Dc}	9.02±0.00 ^{Dc}
5% CA	9.05±0.01 ^{Ad}	9.05±0.01 ^{Ac}	9.03±0.01 ^{Bd}	9.01±0.00 ^{Cd}	9.00±0.01 ^{Cd}	9.00±0.00 ^{Dd}
7% CA	9.04±0.01 ^{Ae}	9.03±0.01 ^{Be}	9.00±0.01 ^{Ce}	9.00±0.01 ^{Ce}	8.98±0.01 ^{De}	8.98±0.01 ^{De}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$).Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$).**Table 2. Changes of color values of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C**

Color	Treatments	Storage period (days)					
		0	3	6	9	12	15
L*	Control	64.45±3.01 ^{ABns}	64.44±1.85 ^{ABb}	66.54±2.93 ^{Aa}	63.82±1.64 ^{ABbc}	63.33±4.69 ^{ABab}	59.83±1.68 ^{Bb}
	3% AA	62.11±1.41 ^{NS}	59.73±0.23 ^c	60.41±0.62 ^d	61.44±2.34 ^c	62.03±0.39 ^b	61.98±1.20 ^{ab}
	5% AA	63.12±2.92 ^{NS}	63.07±1.62 ^b	63.10±1.17 ^{bcd}	63.37±1.04 ^{Bbc}	64.14±1.33 ^{ab}	62.63±1.40 ^{ab}
	7% AA	64.94±1.92 ^{NS}	63.77±1.73 ^b	64.18±1.02 ^{abc}	64.07±2.13 ^{bc}	67.04±2.11 ^a	64.44±2.35 ^a
	3% CA	62.44±2.73 ^{NS}	62.21±0.46 ^{bc}	62.26±0.26 ^d	63.72±1.96 ^{bc}	61.44±1.28 ^b	62.27±0.34 ^{ab}
	5% CA	63.03±3.08 ^B	67.44±2.29 ^{Aa}	64.20±1.28 ^{ABabc}	65.21±2.27 ^{ABab}	63.52±1.20 ^{Bab}	62.64±0.57 ^{Bab}
	7% CA	62.80±3.48 ^B	63.47±0.50 ^{Bb}	66.36±2.88 ^{ABab}	67.99±1.21 ^{Aa}	65.27±2.18 ^{ABab}	62.17±1.83 ^{Bab}
	a*	Control	0.02±0.79 ^{NSns}	-0.03±0.08 ^{ab}	-1.06±0.74 ^b	-1.08±0.45 ^{cd}	0.02±0.17 ^b
3% AA		-0.14±0.78 ^C	0.37±0.85 ^{ABCa}	0.24±0.31 ^{BCa}	0.44±0.39 ^{ABCa}	1.15±0.33 ^{ABa}	1.41±0.35 ^{Aa}
5% AA		-0.18±0.19 ^A	-2.16±0.76 ^{Bc}	-0.32±0.27 ^{Aa}	-1.41±0.62 ^{ABd}	-0.86±1.06 ^{Ab}	-1.10±0.54 ^{ABe}
7% AA		-0.65±0.53 ^B	-0.55±0.34 ^{Bab}	-0.13±0.43 ^{BCa}	-0.08±0.49 ^{BCab}	0.28±0.70 ^{BCab}	0.56±0.64 ^{Aab}
3% CA		-0.24±0.45 ^{AB}	0.02±0.18 ^{ABab}	0.06±0.34 ^{Aa}	-0.15±0.28 ^{ABab}	-0.69±0.58 ^{BCb}	-0.98±0.31 ^{Cde}
5% CA		-0.28±0.20 ^{AB}	-0.69±0.29 ^{Bb}	-0.20±0.29 ^{Aa}	0.06±0.31 ^{Aab}	-0.07±0.14 ^{Ab}	-0.09±0.13 ^{ABcd}
7% CA		-0.52±0.58 ^{NS}	-0.63±0.55 ^b	-0.22±0.30 ^a	-0.54±0.36 ^{bc}	-0.39±0.56 ^b	-0.40±0.08 ^{cde}
b*		Control	11.18±1.56 ^{Bns}	11.27±0.61 ^{Bns}	12.86±0.59 ^{ABa}	13.54±1.04 ^{Aab}	13.08±0.66 ^{ABab}
	3% AA	11.17±1.12 ^C	10.02±0.25 ^D	10.80±0.48 ^{CDb}	11.84±0.37 ^{BCbc}	12.70±0.33 ^{ABab}	13.04±0.40 ^{Aab}
	5% AA	10.90±0.62 ^B	11.74±1.75 ^{AB}	11.91±1.25 ^{ABab}	14.02±0.99 ^{Aa}	13.61±1.39 ^{Aa}	13.19±1.28 ^{ABab}
	7% AA	12.08±1.16 ^{NS}	11.95±0.76	12.68±0.56 ^a	11.75±0.73 ^c	11.59±1.45 ^b	11.04±1.56 ^{bc}
	3% CA	11.15±1.82 ^{NS}	10.44±0.91	12.54±0.49 ^a	12.11±1.23 ^{bc}	12.57±0.49 ^{ab}	12.44±1.20 ^{ab}
	5% CA	11.75±1.11 ^{NS}	10.75±2.06	10.31±0.76 ^b	9.93±1.13 ^d	9.30±1.23 ^c	9.22±1.34 ^c
	7% CA	10.91±0.78 ^{AB}	11.79±0.84 ^A	11.41±1.55 ^{ABb}	9.52±0.72 ^{Bd}	9.32±0.72 ^{Bc}	9.13±0.77 ^{Bc}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$; NS, not significant).Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$; ns, not significant).

수육 대조구에 비해 유기산 처리구에서 L값이 점점 높아지는 경향을 보였다. 저장 15일째 대조구의 L값은 59.83으로 61.98에서 64.44의 범위를 보인 초산 처리구와 62.17에서 62.64의 범위를 보인 구연산 처리구에 비해 더 낮게 측정되었다. 또한, 처리한 유기산의 농도가 진해질수록 처리구의 L값은 약간 높아지는 경향을 보였다. 대조구의 a값은 저장 초기 0.02에서 저장 15일째 0.06으로 저장 기간에 따라서 유의적인 차이를 보이지 않았으나, 3, 7% 초산 처리구는 저장 초기에 각각 -0.14, -0.65에서 저장 15일째 1.41, 0.56으로 조금씩 증가하였으며, 다른 처리구에서는 유의적으로 변하지 않아 일정한 경향을 나타내지 않았다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하였을 때 측정된 b값은, 증류수 처리한 숙성

홍어는 저장 초기에 11.18±1.56에서 저장 15일째 13.77±1.32로 조금씩 증가하였고, 3, 5% 초산 처리구와 3% 구연산 처리구에서도 저장 기간이 길어짐에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 그리고 초산의 농도가 진할수록 숙성 홍어의 b값은 큰 변화를 보이지 않았으나, 구연산의 농도가 더 진할 경우 숙성 홍어의 b값은 점차 낮아지는 경향을 보였다. 특히 5, 7% 구연산 처리구에서 더 큰 감소율을 보였다. 유기산의 농도가 높아질수록 L값이 높아지는 경향을 보이고 있는데, 이는 홍어에 유기산을 처리함으로써 홍어 육의 색소가 침출되고, 미오글로빈이 산화되기 때문에 발생한다(12). 또한 Lin 등(13)은 pH가 더 높은, 유기산을 처리하지 않은 근육의 근원섬유단백질의 구조는 유기산을 처리

Table 3. Changes of hardness of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	182.47±4.07 ^{Cd}	186.28±7.15 ^{BCd}	185.05±6.73 ^{Ce}	191.84±8.34 ^{ABCe}	199.43±2.96 ^{Ac}	198.36±8.31 ^{ABd}
3% AA	291.13±8.14 ^{Bb}	295.72±8.23 ^{ABb}	295.27±3.34 ^{ABb}	300.50±4.73 ^{ABb}	302.71±4.04 ^{Ab}	301.33±3.38 ^{ABa}
5% AA	306.09±5.51 ^{NSab}	304.44±8.87 ^b	298.28±9.65 ^b	301.76±3.56 ^b	304.92±1.81 ^b	305.74±6.48 ^a
7% AA	324.87±24.01 ^{NSa}	326.61±15.92 ^a	331.02±24.72 ^a	324.37±11.83 ^a	328.31±3.73 ^a	316.79±5.64 ^a
3% CA	180.43±8.09 ^{Bd}	183.39±5.84 ^{Bd}	195.89±13.89 ^{Be}	228.64±21.14 ^{Ad}	221.75±12.16 ^{Ad}	222.47±15.76 ^{Ac}
5% CA	183.46±20.46 ^{Cd}	190.23±11.32 ^{BCd}	221.40±16.31 ^{Ad}	220.45±16.30 ^{Ad}	207.45±6.07 ^{ABCe}	209.65±2.25 ^{ABcd}
7% CA	221.00±8.68 ^{Cc}	228.22±6.94 ^{BCc}	248.16±7.53 ^{ABc}	262.89±8.04 ^{Ac}	246.94±11.26 ^{ABc}	252.71±19.70 ^{Ab}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$; NS, not significant).

Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$).

Table 4. Changes of springiness of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	0.76±0.07 ^{NSns}	0.79±0.10 ^a	0.74±0.10 ^a	0.77±0.10 ^{ns}	0.76±0.07 ^a	0.74±0.08 ^{ns}
3% AA	0.71±0.01 ^{NS}	0.69±0.09 ^{ab}	0.68±0.06 ^b	0.72±0.04	0.70±0.09 ^{ab}	0.67±0.06
5% AA	0.73±0.07 ^{NS}	0.65±0.08 ^{ab}	0.68±0.03 ^{ab}	0.69±0.08	0.64±0.03 ^b	0.66±0.05
7% AA	0.76±0.05 ^A	0.67±0.06 ^{Bab}	0.66±0.05 ^{B^{ab}}	0.65±0.06 ^B	0.69±0.04 ^{ABab}	0.70±0.02 ^{AB}
3% CA	0.70±0.11 ^{NS}	0.69±0.09 ^{ab}	0.68±0.02 ^{ab}	0.67±0.06	0.70±0.06 ^{ab}	0.67±0.04
5% CA	0.72±0.03 ^{NS}	0.68±0.04 ^{ab}	0.69±0.06 ^b	0.65±0.06	0.66±0.03 ^{ab}	0.70±0.01
7% CA	0.72±0.05 ^A	0.63±0.02 ^{Bb}	0.62±0.01 ^{Bb}	0.68±0.06 ^{AB}	0.68±0.06 ^{ABab}	0.68±0.03 ^{AB}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$; NS, not significant).

Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$; ns, not significant).

한 근육에 비해 더 촉촉한 배열을 하고 있어서, pH가 낮은 근육은 상대적으로 더 많은 빛이 통과한다고 하였다. 이는 다양한 육에 유기산을 처리한 다른 연구들과 유사한 결과를 보였다(14). Woolthuis 등(15)은 산에 의해 a, b값이 유의적으로 변하지 않는다고 보고하였고, Arganosa 등(16)은 대조구보다 유기산 처리구의 a값이 더 낮게 측정되었다고 보고하였다. 따라서 유기산의 종류 및 농도에 따라 숙성홍어 육색의 변화가 야기될 수 있다고 판단되었다.

조직감

숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4°C에서 저장하면서 측정된 hardness는 Table 3에 나타내었다. 증류수 처리한 숙성 홍어의 hardness는 저장 초기에 182.47이었고 저장 15일째 198.36으로 저장 기간이 길어질수록 hardness가 약간 증가하였다. 그러나 초산 처리구는 숙성 홍어의 hardness는 저장 기간에 따라 유의적인 차이를 나타내지 않았으며, 구연산 처리구의 경우 저장 기간이 길어질수록 hardness가 증가하는 경향을 보였다. 초산의 농도가 진해질수록 높게 나타났으며, 특히 7% 초산 처리한 숙성 홍어의 저장 6일째의 hardness는 331.02까지 나타났다. 그리고 초산 처리한 숙성 홍어의 hardness가 구연산 처리했을 경우보다 높게 나타났다. Table 4는 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4°C에서 저장하여 측정된 springiness이다. Springiness은 시료가 주어진 힘에 의하여 변형되었다가 그 힘이 제거되는 경우 다시 복귀되는 정도를 나타낸 값이다. 증류수 처리한 대조구에서나, 유기산 처리구들에서 저장 기간이 길어질수록 유의적인 차이를 보이지 않았

으나, 7% 초산 처리한 숙성 홍어와 7% 구연산 처리한 숙성 홍어에서는 저장 기간이 길어질수록 조금 더 낮은 springiness을 보였다. 그리고 증류수 처리한 숙성 홍어의 저장 초기의 springiness는 0.76으로 유기산 처리한 숙성 홍어의 springiness와 유의적인 차이를 보이지 않았으나, 저장 기간이 길어질수록 유기산 처리한 숙성 홍어의 springiness가 증류수 처리한 숙성 홍어보다 좀 더 낮은 값을 보였다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4°C에서 저장하면서 측정된 cohesiveness는, 거의 모든 처리구에서 저장 기간이 길어질수록 유의적인 차이를 보이지 않았고 거의 일정한 값을 보였다(Table 5). 그리고 처리한 유기산의 농도별로는 큰 차이를 보이지 않았다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4°C에서 저장하면서 측정된 gumminess는 Table 6에 나타내었다. Gumminess는 반고체 식품을 삼킬 수 있을 때까지 파괴하는데 드는 힘으로, 증류수 처리한 숙성 홍어의 검성은 저장 초기에 96.79이고 저장 15일째 92.72로 저장 시간이 길어질수록 gumminess는 유의적으로 차이를 보이지 않았다. 또한, 초산이나 구연산을 처리했을 경우 숙성 홍어의 gumminess는 모두 증가하였고, 특히 초산 처리구에서 더 큰 변화를 보였다. 처리한 초산의 농도가 진해질수록 gumminess는 높게 나타났으며, 특히 7% 초산 처리한 숙성 홍어의 저장 3일째의 gumminess는 199.63까지 나타났다. Table 7은 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4°C에서 저장하면서 측정된 chewiness를 나타내었다. Chewiness는 고체 식품을 삼킬 수 있을 때 까지 씹는데 드는 힘으로 거의 모든 처리구에서 저장 기간이 길어짐에 따라서 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 처리한 유기산의 농도에 따라 약간의 차이를 보였지만, 일정한 경향을 나타

Table 5. Changes of cohesiveness of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	0.51±0.02 ^{NSns}	0.52±0.05 ^{bc}	0.50±0.03 ^{ns}	0.50±0.03 ^b	0.49±0.02 ^{ns}	0.50±0.01 ^{bc}
3% AA	0.50±0.03 ^{NS}	0.57±0.05 ^a	0.51±0.05	0.53±0.03 ^a	0.50±0.09	0.55±0.07 ^a
5% AA	0.52±0.05 ^{NS}	0.59±0.03 ^{bc}	0.52±0.12	0.57±0.05 ^{ab}	0.59±0.05	0.58±0.03 ^{ab}
7% AA	0.51±0.07 ^B	0.61±0.00 ^{ABb}	0.57±0.02 ^A	0.60±0.04 ^{ABab}	0.57±0.04 ^{AB}	0.59±0.03 ^{ABab}
3% CA	0.48±0.03 ^{NS}	0.58±0.06 ^{bc}	0.60±0.04	0.59±0.09 ^b	0.59±0.05	0.56±0.07 ^{abc}
5% CA	0.47±0.06 ^{NS}	0.56±0.01 ^b	0.61±0.07	0.57±0.02 ^b	0.61±0.03	0.54±0.04 ^{ab}
7% CA	0.47±0.10 ^{NS}	0.52±0.03 ^c	0.54±0.04	0.53±0.02 ^b	0.55±0.01	0.54±0.04 ^c

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$; NS, not significant).

Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$; ns, not significant).

Table 6. Changes of gumminess of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	75.43±6.84 ^{NSd}	75.24±7.76 ^d	74.99±6.70 ^d	71.23±4.32 ^d	78.23±0.99 ^e	76.26±3.61 ^d
3% AA	174.04±3.45 ^{NSb}	173.21±3.52 ^b	173.54±4.11 ^b	172.52±1.65 ^b	172.80±2.34 ^b	174.59±5.80 ^b
5% AA	180.36±11.68 ^{NSb}	181.19±14.07 ^b	182.97±7.70 ^b	176.75±5.86 ^b	179.62±9.87 ^b	178.56±6.47 ^b
7% AA	196.43±6.77 ^{NSa}	199.63±8.52 ^a	197.06±7.14 ^a	195.45±5.91 ^a	195.89±5.44 ^a	199.83±3.51 ^a
3% CA	96.79±13.73 ^{NSc}	93.80±5.75 ^c	96.79±13.73 ^c	93.98±7.65 ^c	95.46±4.38 ^d	97.72±1.84 ^c
5% CA	100.21±7.66 ^{NSc}	103.19±2.70 ^c	100.93±2.10 ^c	100.37±7.51 ^c	100.82±2.90 ^{cd}	98.86±2.95 ^c
7% CA	103.21±8.29 ^{NSc}	104.66±5.77 ^c	103.20±8.14 ^c	103.41±7.57 ^c	106.32±4.19 ^c	102.61±5.75 ^c

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$; NS, not significant).

Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$).

내지 않았다. 산에 의한 단백질의 변성은 단백질을 등전점에 이르게 하여 응고시키는 것이라고 할 수 있다(17). 본 연구에서도 마찬가지로 숙성홍어에 유기산을 처리했을 경우 유기산의 농도가 진해질수록 hardness 및 gumminess가 증가하였는데, 산에 의한 단백질의 변성에 의해 숙성홍어의 단백질이 응고되었기 때문이라고 여겨진다. 또한 springiness 및 cohesiveness는 대조구와 처리구들 사이에 유의적인 차이가 없는 것으로 보아, 유기산 처리에 의한 큰 영향을 받지 않는다고 생각되며, chewiness 또한 일정한 경향을 나타내지 않았다.

TMA(Trimethylamine)

TMA는 trimethylamine oxide(TMAO)가 TMAO reductase를 생성하는 미생물이나 자가효소에 의한 환원에 의해 생성된다(18). 대조구의 TMA 함량은 저장 초기 715.12 mg/100 g solid에서 저장 15일째 157.81 mg/100 g solid로 저장 중 TMA 함량이 약간 높아지는 경향을 보였다(Table 3). 3, 5, 7% 초산 처리한 처리구의 저장 초기 TMA 함량은 각각 399.28, 121.52, 73.36 mg/100 g solid로 초산의 농도가 진해질수록 TMA 함량은 낮아지는 경향을 보였고, 구연산을 처리했을 경우에도 마찬가지로 용액의 농도가 진해질수록 TMA 함량은 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 초산 및 구연산 처리구 모두 저장 기간이 길어질수록 TMA 함량은 높아지는 경향을 보였다. 특히 저장 초기 7% 구연산 처리했을 경우 TMA 함량은 71.84 mg/100 g solid로 가장 낮았다. 이는 green mussel에 초산 및 구연산을 처리하였을 때 대조구에 비해 더 낮은 TMA 함량을 보인 Masniyom와 Benjama(11)의 결과와 유사한

결과를 보였으며, 특히 TMAO는 그람음성균에 의해 TMA로 환원되는데, 산 처리한 시료에서 TMA 함량이 더 낮게 측정된 것은 산에 의해 TMA를 생성하는 그람음성균의 성장 저해 때문이다(11). 그리고 Ahn 등(19)에 의하면, TMA에 의한 비린내는 후각기관 점막의 pH가 약한 알칼리성으로 되었을 때 자극되는 단순한 감각(sensation)이며, pH가 어떤 임계값 이상 올라가면 그 감각은 암모니아 기체의 특징인 찌르는 듯한 강력한 냄새로 바뀐다고 하였다. 따라서 유기산에 의하여 점막의 pH가 중성 내지 약산성으로 되어 TMA에 의한 비린내를 느끼지 못하는 것으로 생각된다. 따라서 숙성홍어에 유기산을 처리하였을 경우 비린내와 같은 이취를 감소시켜 관능적 특성을 증진시킬 수 있을 것으로 생각된다.

암모니아태 질소

암모니아태 질소는 숙성 홍어 제품의 중요한 품질인자로 작용하고 있는데, 특 쏘는 듯한 홍어 특유의 향미를 부여하는 성분으로 Cho(8)에 의하면 홍어의 암모니아태 질소는 입안을 알알하게 하는 맛의 주성분으로 홍어의 숙성 초기에는 검출되지 않다가 숙성 16일째 최고치를 나타내었다고 보고하였다. Fig. 1에 유기산 처리한 숙성홍어의 저장 중 암모니아태 질소 함량의 변화를 나타내었다. 대조구의 저장 초기 암모니아태 질소 함량은 5206.22 mg/100 g solid로 거의 최고치를 보이는 시기임을 알 수 있었다. 초산 처리구의 암모니아태 질소 함량은 저장 3일 후 3874.70-4594.30 mg/100 g solid로 급격히 감소하였고, 구연산 처리구의 암모니아태 질소 함량 또한 4486.61-4883.15 mg/100 g solid로 감

Table 7. Changes of chewiness of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	54.24±10.17 ^{NSbc}	63.59±3.24 ^{ns}	59.41±2.36 ^b	63.88±6.56 ^{ns}	63.11±5.76 ^{ns}	60.39±1.02 ^{ns}
3% AA	57.69±6.50 ^{NSabc}	70.93±16.50	68.03±1.90 ^{ab}	61.23±5.76	68.94±7.58	60.49±8.62
5% AA	74.16±6.10 ^{Aa}	68.03±6.39 ^{AB}	72.47±4.69 ^{ABa}	66.06±7.78 ^{AB}	65.81±7.28 ^{AB}	61.48±3.04 ^B
7% AA	62.63±12.74 ^{NSabc}	66.40±3.69	68.28±5.40 ^b	64.25±3.55	67.89±3.55	66.93±8.39
3% CA	51.62±5.81 ^{NSc}	57.24±2.93	59.94±6.70 ^{ab}	57.00±4.48	66.26±4.48	60.91±13.29
5% CA	64.74±11.95 ^{NSabc}	67.68±2.46	67.50±8.94 ^{ab}	66.04±6.14	62.53±6.14	72.53±6.19
7% CA	69.09±2.56 ^{NSab}	65.11±8.27	68.65±10.11 ^{ab}	64.82±2.63	68.91±2.63	63.92±5.14

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$; NS, not significant).

Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$; ns, not significant).

Table 8. Changes of TMA of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

(Unit: mg/100 g solid)

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	715.12±26.10 ^{CDa}	692.72±27.98 ^{Da}	739.13±18.16 ^{BCDa}	754.56±8.62 ^{BCa}	775.80±7.20 ^{Ba}	812.71±10.57 ^{Aa}
3% AA	399.28±23.60 ^{Cb}	557.20±24.77 ^{Bb}	675.73±16.91 ^{Ab}	671.16±8.62 ^{Ac}	688.12±10.57 ^{Abc}	687.55±10.99 ^{Ade}
5% AA	121.52±16.91 ^{Cc}	278.32±12.72 ^{Bc}	663.16±32.69 ^{Ab}	673.44±13.71 ^{Ac}	689.28±16.36 ^{Abc}	697.35±6.92 ^{AcD}
7% AA	73.36±18.51 ^{Cc}	169.68±17.78 ^{Bd}	651.74±30.91 ^{Ab}	655.17±16.91 ^{Ac}	666.20±15.86 ^{Ac}	666.20±12.48 ^{Ac}
3% CA	412.16±50.80 ^{Cb}	539.28±12.11 ^{Bb}	682.58±24.31 ^{Ab}	700.86±3.43 ^{Ab}	705.43±13.10 ^{Ab}	733.11±19.06 ^{Ab}
5% CA	103.60±20.52 ^{Dc}	279.44±35.61 ^{Cc}	658.59±25.72 ^{Bb}	666.59±10.28 ^{ABc}	700.81±9.16 ^{ABb}	710.04±5.28 ^{Ac}
7% CA	71.84±12.15 ^{Dc}	162.96±17.70 ^{Cd}	612.90±20.08 ^{Bc}	654.02±7.13 ^{Ac}	681.20±15.61 ^{Abc}	684.66±13.99 ^{Ade}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values are mean±SD (n=3).

Different capital letters within the same row are significantly different ($p<0.05$).

Different lowercase letters within the same column are significantly different ($p<0.05$).

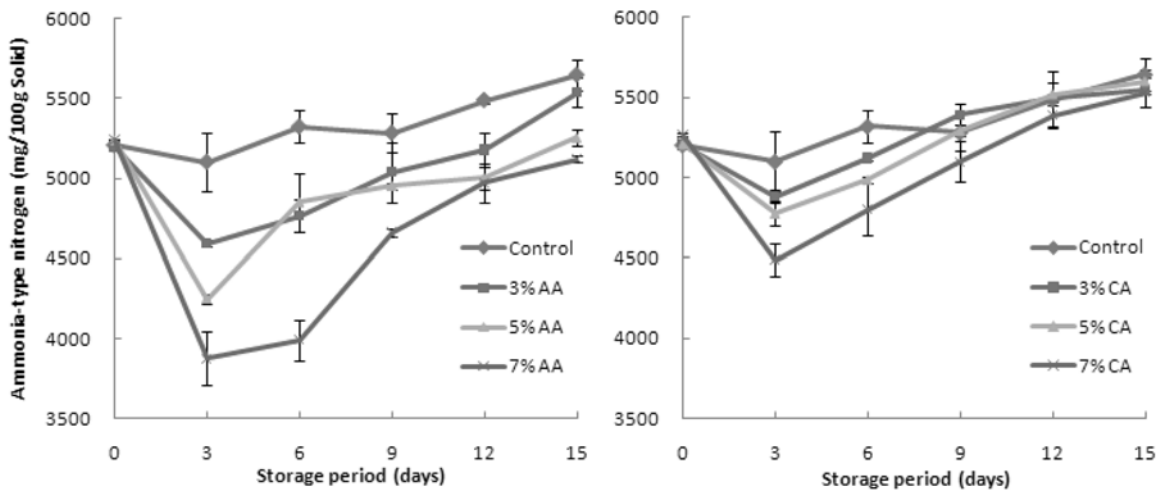


Fig. 1. Changes of ammonia-type nitrogen content of fermented skate treated with acetic or citric acid during storage at 4°C.

소하였다. 특히 7% 초산 처리구의 경우 가장 큰 감소율을 보였고, 또한 구연산에 비해 초산 처리구에서 더 큰 감소율을 보였다. 일반적으로, 높은 농도의 산은 암모니아의 형성을 방해한다고 알려져 있다(11). 저장 3일 이후부터 모든 시료의 암모니아태 질소 함량이 증가하여 저장 15일 쯤, 특히 구연산 처리한 처리구의 경우 대조구와 거의 유사한 암모니아태 질소 함량을 보였다. 홍어가 숙성될 때 홍어가 함유하고 있는 요소(urea)가 물과 반응하여 암모니아와 이산화탄소를 생성하는데(20), 본 실험에서

숙성홍어의 암모니아태 질소 함량이 저장 3-6일 쯤 다시 증가한 것은, 숙성홍어에 처리한 유기산이 암모니아와 중화될 뿐 요소는 계속적으로 암모니아를 생성시키기 때문이다(9). 결과적으로, 홍어의 숙성은 저장 중에도 계속 진행되고 있음을 의미한다. 숙성홍어에 유기산 처리 후 저장 3-6일 동안 암모니아태 질소 함량의 감소를 확인할 수 있었으며, 이취에 민감한 현대인들의 다양한 기호에 부합할 것으로 판단된다. 추후 유기산 처리한 숙성홍어의 관능적 특성에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

요 약

숙성홍어에 3, 5, 7% 초산 및 구연산을 처리한 후 4°C에서 15 일 동안 저장하면서 이화학적 특성을 조사하였다. 유기산 처리에 의한 홍어육의 색소 침출 또는 미오글로빈의 산화에 의해 육색의 변화가 발생하였고, 홍어육 단백질의 응고를 초래하여 조직의 경도가 증가하였다. 유기산의 농도가 진할수록 TMA 함량은 감소하였고, 홍어 특유의 향미를 나타내는 암모니아태 질소 함량은 저장 3일 째 가장 낮은 값을 보였다. 이는 숙성홍어에 유기산을 처리함으로써, 어류 특유의 비린내 뿐만 아니라, 홍어 특유의 이취를 감소시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 하지만 저장 6일 째 부터 암모니아태 질소 함량은 다시 증가하였는데, 이는 숙성홍어가 저장 중에도 지속적으로 요소를 분해하여 암모니아를 생성시키기 때문이라고 생각된다. 결론적으로, 숙성홍어에 7% 구연산을 처리하는 것이 홍어의 이취를 감소시켜 현대인의 기호에 부합할 것이라고 생각되며, 관능적 특성에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 국토해양부 호남지역 Sea Grant 사업단 연구개발사업의 연구비지원(2008-1717)에 의해 이루어진 연구의 일부이며, 또한 전남대학교 농업과학기술연구소의 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Cho SH, Lee BD, An H, Eun JB. Kenojeinin I, antimicrobial peptide isolated from the skin of the fermented skate, *Raja kenoei*. *Peptides* 26: 581-587 (2005)
2. Cho HS, Kim KH. Quality characteristics of commercial slices of skate *Raja kenoei*. *J. East Asian Soc. Dietary Life* 18: 214-220 (2008)
3. Smith CP, Wright PA. Molecular characterization of an elasmobranch urea transporter. *J. Am. Physiol.* 45: 622-626 (1999)
4. Lee EJ, Seo JE, Lee JK, Oh SW, Kim YJ. Microbial and chemical properties of ready-to-eat skate in Korean market. *J. Food Hyg. Saf.* 23: 137-141 (2008)
5. Linda JH, Larry RB, Theresa MK, Thomas EW, Charles HT. Efficacy and reproducibility of a produce wash in killing *Salmonella* on the surface of tomatoes assessed with a proposed standard method for produce sanitizers. *Food Protect.* 64: 1477-1482 (2001)
6. Ubonrat S, Romanee S, Vichaya N. An alternative freshness index method for modified atmosphere packaged abalone using an artificial neural network. *LWT-Food Sci. Technol.* 42: 343-349 (2009)
7. Kim JH, Yoo JS, Lee CH, Kim SY, Lee SK. Quality properties of soybean pastes made from *meju* with mold producing protease isolated from traditional *meju*. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 49: 7-14 (2006)
8. Cho EJ. Changes of the quality during storage of *Raja kenoei* meat. Kyungsoong University. MS thesis, Busan, Korea (1994)
9. Choi MR, Yoo EJ, Lim HS. Biochemical and physiological properties of fermented skate. *Korean J. Life Sci.* 13: 675-683 (2003)
10. Kim KH, Kim CR. Physical and chemical evaluations of refrigerated flatfish treated with organic acids. *Korean J. Food Nutr.* (1998)
11. Masniyom P, Benjama O. Effect of lactic, acetic, and citric acids on quality changes of refrigerated green mussel, *Perna viridis* (Linnaeus, 1758). *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 29: 1123-1134 (2007)
12. Mendonca AF, Molins RA, Kraft AA, Walker HW. Microbiological, chemical, and physical changes in fresh vacuum-packaged pork treated with organic acids and salts. *J. Food Sci.* 54: 18-21 (1989)
13. Lin KW, Chuang CH. Effectiveness of dipping with phosphate, lactate, and acetic acid solutions on the quality and shelf-life of pork loin chop. *J. Food Sci.* 66: 494-499 (2001)
14. Forrester PN, Prinyawiwatkul W, Godber JS, Plhak LC. Treatment of catfish fillets with citric acid causes reduction of 2-methylisoborneol, but not musty flavor. *J. Food Sci.* 67: 2615-2618 (2006)
15. Woolthuis CHJ, Mossel DAA, Logtestijn JGV, Kruijff JM, Smulders FJM. Microbial decontamination of porcine liver with lactic acid and hot water. *J. Food Protect.* 47: 220-226 (1984)
16. Arganosa GC, Marriott NG. Organic acids as tenderizers of collagen in restructured beef. *J. Food Sci.* 54: 1173-1176 (1989)
17. Ahmed J, Ramaswamy HS, Raghavan GSV. Dielectric properties of soybean protein isolate dispersions as a function of concentration, temperature and pH. *LWT-Food Sci. Technol.* 41: 71-81 (2008)
18. Connell JJ. Methods of assessing and selecting for quality. pp. 122-150 In: *Control of Fish Quality* (3rd ed). Fishing News Books, Oxford, UK (1990)
19. Ahn JW, Oh KY, Park SY, Lee KH, Kim YH, Kim KH. Characterization of odorous emissions from decaying food samples: A case study on trimethylamine and ammonia. *Korean J. Odor Res. Eng.* 6: 172-182 (2007)
20. Wood CM, Prt P, Wright PA. Ammonia and urea metabolism in relation to gill function and acid-base balance in a marine elasmobranch, the spiny dogfish (*Squalus acanthias*). *J. Exp. Biol.* 198: 1545-1558 (1995)