

GOVP1200941413

20281413

최 종
연구보고서

숙성 홍어의 안전성 검증 및 암모니아취 저감 기술을 통한
품질 개선

Quality improvement using a masking technique of ammonia odor
from fermented skate and evaluation of its microbial safety

전남대학교 산학협력단

해양수산부

제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “숙성 홍어의 안전성 검증 및 암모니아취 저감 기술을 통한 품질 개선” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2009년 01월 14일

주관연구기관명 : 전남대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 은 종 방

연 구 원 : Ahmed Maruf

연 구 원 : 강 대 진

연 구 원 : 김 형 주

연 구 원 : 곽 현 정

연 구 원 : 배 수 정

연 구 원 : 천 선 화

연 구 원 : 강 건 희

요 약 문

I. 제 목

국문: 숙성 홍어의 안전성 검증 및 암모니아취 저감 기술을 통한 품질 개선
영문: Development of reductation technique of ammonia odor from fermented skate and evaluation of its safety

II. 연구개발의 목적 및 필요성

숙성 홍어에는 요소와 트리메틸아민 옥사이드(trimethylamine oxide, TMAO)가 효소에 의해 분해되어 암모니아와 트리메틸아민(trimethylamine, TMA)이 생성되는데, 이들의 독특한 향미는 홍어 애호가들에게 선호될 뿐 냄새에 민감한 여성이나 처음 접해보는 청소년이나 어린이들에게는 오히려 거부감을 갖게 한다. 그리고 숙성 홍어의 제조 과정 중 품질 유지를 위한 공정 기술 부족으로 인하여 산패취의 발생이나 물성의 변화 등 제품의 품질 저하가 발생하여 이를 개선해야 할 필요가 있다. 아울러, 저장 및 유통 기간 중 미생물상의 변화가 나타나고 있으나 이에 대한 조사가 제대로 이루어지지 않아, 이에 대한 미생물학적 안전성이 아직까지 입증되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 유기산을 이용한 숙성 홍어의 암모니아취를 저감하는 기술을 이용하여 품질을 개선하고 저장 중 미생물들의 변화를 조사하여 미생물학적 안전성을 확인하고, 아울러 홍어의 강한 암모니아취에 거부감을 나타내는 여성이나 젊은 층의 소비를 늘려 숙성 홍어의 수요 창출에 기여하고자 한다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 숙성 홍어에 처리할 유기산 처리 용액의 조건 탐색

- 시료: 아르헨티나로부터 수입되어 홍어 가공 업체에서 저온 창고에서 숙성시킨 숙성 홍어 제품을 이용하였다.
- 유기산 처리 용액: 초산과 구연산을 이용하여 3, 5, 7%의 용액을 조제하여 시료를 처리하였다.

2. 유기산 처리 용액에 따른 숙성 홍어의 물리적, 화학적, 관능적 특성 분석

- 시료의 처리 방법에 따른 물리적 특성과 화학적 특성 및 관능적 특성을 분석하였다.

3. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 분석

- 상기의 처리 조건에 따라 제조된 숙성 홍어의 중온균, 저온균, 대장균군, 그람 음성균 및 젖산균의 미생물수의 확인을 통한 안전성을 분석하였다.

IV. 연구개발 결과

본 연구는 유기산을 이용하여 숙성 홍어의 암모니아취를 저감하여 품질을 개선하고 저장 중 미생물들의 변화를 조사하여 미생물학적 안전성을 확인하고자 하였다. 물리적 특성으로는 처리한 유기산의 농도가 높을수록 명도가 증가하였으며, 경도 또한 약간 증가하였다. 그리고 화학적 특성으로는 처리한 유기산의 농도가 진할수록 TMA는 줄어들었으나, 저장 9일 째 부터는 유기산의 조건에 따라 유의적인 차이를 보이지 않았다. 또한, 숙성 홍어 특유의 향미를 내는 암모니아태 질소 함량은 증류수 처리한 대조구에 비해 유기산의 농도가 진할수록 적게 나타났으나, 저장 기간이 6일이 지나면 암모니아태 질소의 함량이 다시 상승하는 것으로 보아 요소의 분해가 계속적으로 일어나고 있는 것으로 생각된다. 관능검사 결과, 7% 구연산 처리한 숙성 홍어의 저장 6일 째 전체적인 기호도 측면에서 가장 우수할 것으로 생각되며 숙성 홍어의 미생물 균체수의 변화를 측정했을 때, 특히 구연산 처리한 숙성 홍어의 중온균수가 증류수 처리한 대조구에 비해 2 log CFU/mL 수준 낮았다. 앞의 모든 결과를 종합해보면, 7% 구연산 용액을 처리했을 경우에 다른 유기산 용액을 처리했을 경우보다 암모니아취를 저감하는데 유용할 것으로 생각되고 미생물학적 연구를 통해, 숙성 홍어의 소비를 위한 미생물학적 안전성에 문제가 없다고 판단된다. 아울러, 더욱 객관적인 관능검사 결과를 얻기 위해 연령대별 관능검사를 실시할 필요

가 있을 것으로 생각한다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

1. 숙성 홍어 제품에 대한 연구 개발을 통하여 제품을 다양화할 수 있고 소비자의 기호에 맞는 암모니아취가 저감된 숙성 홍어 가공을 위한 기술을 다른 수산물의 이취 저감 제품 등에 응용
2. 'Chemical and microbiological properties of fermented skate treated with organic acids'에 대해 2009년 2월 24일에 2009 PFT(Pacific Fisheries Technology) Meeting에서 초록 발표 예정
3. '유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감 기술'에 대한 특허 출원 예정
4. '유기산 처리한 숙성 홍어의 저장 중 이화학적, 관능적, 미생물학적 변화'에 관한 논문 투고 예정

SUMMARY

Fermented skate (Raja Kenojei) is a favorite traditional food in the South Western area of Korea. The skate contains urea and TMAO, and their precursors, making ammonia and TMA during fermentation. The fermented skate especially have a unique ammonia-like flavor. The flavor is preferred to only a few lover of skate muscle, but women and young people who are sensitive to the odor from it. Recently, the consumption of fermented skate has decreased. The objective of this study is to reduce ammonia-like odor from fermented skate using organic acids and to evaluate its microbial safety.

Fermented skate muscles were sprayed with 20 mL of acetic acid (3, 5, 7%), and citric acid (3, 5, 7%) for 30 second. All skate muscles were individually placed in Whirl-Pak bags and stored at 4°C. Color value, texture, pH, TMA and ammonia-type nitrogen content were measured and microorganisms (mesophiles, psychrophiles, gram negative bacteria, coliforms and lactic acid bacteria) were counted, and sensory evaluation of fermented skate muscles were conducted during storage. The control, the treated with distilled water showed higher pH value than one treated with organic acid did. L* value and hardness increased with increasing concentration of organic acids. But a* and b* value were not significantly different among the samples. TMA decreased with increasing concentration of organic acids, but it was not significantly different after storage for 9 days. Ammonia-type nitrogen, favoring ammonia-like, decreased with increasing concentration of organic acids, but ammonia-type nitrogen increased with increasing storage time after 6 days. In sensory evaluation, fermented skate treated with 7% citric acid had higher than the others did. Mesophile and lactic acid bacteria counts of the organic acid-treated were lower than control. But psychrophile counts were not significantly different between treatments and control and Gram negative bacteria and coliform counts of control were lower than those of treatments.

In conclusion, 7% citric acid solution among organic acid solutions was the best to reduce ammonia-like odor. And, microbiological study support that there is not any

problems on microbiological safety for consumption of the fermented skate. Sensory evaluation based on ages of fermented skate treated with organic acids might be needed in the future.

Contents

Summary (in Korean)	2
Summary (in English)	5
Contents (in English)	7
Contents (in Korean)	9
Chapter 1. Introduction	12
1. Objectives of the Study	12
2. Necessity of the Study	12
3. Scope of the Study	14
Chapter 2. Literature Reviews for the Study	15
1. Literature Reviews in Korean	15
2. Literature Reviews in the World	16
Chapter 3. Results of the Study	17
1. Experimental Methods	17
2. Results	21
3. Conclusions	55
Chapter 4. Achievement of the Study and External Contribution	56
1. Achievement of the Study	56
2. Contribution from the Study	56
Chapter 5. Utilization Plan with the Result of the Study	58

Chapter 6. References 59

Chapter 7. Appendix 61

목 차

요약문	2
영문요약문	5
영문목차	7
목차	9
제 1 장 연구개발과제의 개요	12
제 1 절 연구개발의 목적	12
제 2 절 연구개발의 필요성	12
제 3 절 연구개발의 범위	14
1. 유기산 처리 용액의 조건 탐색	14
2. 유기산 처리 조건에 따른 숙성 홍어의 물리적, 화학적, 관능적 특성 분석	14
3. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 분석	14
제 2 장 국내외 기술개발 현황 및 과학기술정보	15
제 1 절 국내 기술개발 현황	15
제 2 절 국외 기술개발 현황	15
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	17
제 1 절 연구개발 수행 내용	17
1. 실험재료	17
2. 암모니아취 저감을 위한 유기산 처리 조건 설정	17
3. 유기산 처리한 숙성 홍어의 품질 특성 분석	18
가. 물리적 특성	18

1) 색도	18
2) 조직감 측정	18
나. 화학적 특성	18
1) pH	18
2) TMA(trimethylamine) 함량	19
3) 암모니아태 질소 함량	19
다. 관능적 특성	20
4. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 확인	20
5. 통계처리	21
제 2 절 연구개발수행 결과	22
1. 유기산 처리 숙성 홍어의 품질 특성	22
가. 물리적 특성	22
1) 유기산 처리 숙성 홍어의 색도	22
2) 유기산 처리 숙성 홍어의 조직감	27
나. 화학적 특성 조사	33
1) 유기산 처리 숙성 홍어의 pH	33
2) 유기산 처리 숙성 홍어의 TMA(trimethylamine) 함량	35
3) 유기산 처리 숙성 홍어의 암모니아태 질소(NH ₃ -N) 함량	37
다. 관능적 특성 조사	40
1) 유기산 처리한 숙성 홍어의 관능적 특성	40
2. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물의 변화	48
제 3 절 결론	55
제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도	56
제 1 절 연구개발 목표 달성도	56
1. 유기산 처리 용액의 조건 탐색	56
2. 유기산 처리 조건에 따른 숙성 홍어의 물리적, 화학적, 관능적 특성 분석을	

통한 품질 특성 조사	56
3. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 확인	56
제 2 절 연구개발 대외 기여도	56
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	58
제 6 장 참고문헌	59
제 7 장 부록	61
별첨	
자체평가의견서	63

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

홍어의 숙성 중 발생하는 독특한 향미는 홍어 애호가들은 선호하나, 냄새에 민감한 소비자들에게는 오히려 거부감을 갖게 한다. 그리고 숙성 홍어의 제조 과정이나 유통 과정 중 품질 유지를 위한 공정 기술의 부재로 인해 숙성 홍어 제품의 이화학적 및 미생물학적 품질의 저하가 발생할 수 있다. 따라서 숙성 홍어 제품의 품질을 일정하게 유지하도록 하는 공정의 개발이 필요하고, 또한 미생물학적 안전성에 대한 확인이 필요한 실정이다. 본 연구는 유기산을 이용하여 숙성 홍어의 독특한 향미인 암모니아취를 제어하고, 유기산 처리에 따른 숙성 홍어의 미생물학적 안전성을 확인하고자 한다. 그리고, 숙성 홍어의 강한 암모니아취에 거부감을 나타내는 여성이나 젊은 층의 소비를 늘리는데 기여하고 소비자로 하여금 안전한 숙성 홍어 제품을 섭취토록 하고자 한다.

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 홍어의 육질에는 요소(urea)가 다량 함유되어 있어 숙성 기간 중에 효소에 의해 분해되어 생긴 암모니아에 의해 강한 암모니아취가 발생한다. 이 때 생성된 암모니아는 위산을 중화시키고, 장의 잡균을 제거시키고, 체내에서 유해한 세균의 증식을 억제하는 작용을 하지만, 암모니아와 같은 이취는 현대의 소비자들의 기호에 큰 영향을 미치게 되므로(1) 숙성 홍어의 소비층을 늘리기 위해 암모니아를 제어하는 공정 기술이 필요하다.
2. 우리나라의 홍어 수입량은 해마다 조금씩 증가하고 있는 추세이며, 국내 어획량 또한 꾸준히 증가하고 있다. 이는 종전의 오프라인 판매 형태에서 벗어나 온라인 쇼핑몰까지 판매 영역을 넓힘으로써 홍어 소비량의 대부분을 차지하였던 전라도에서 전국적, 또는 해외로 그 범위가 확대되었기 때문이다. 판매 영역이 넓어질수록 제품의 위생적인 측면이 더욱 강조되므로 더욱 안전한 제품을 제공하기 위해 미생물학적 안전성에 대한 확인이 필요하다.

3. 숙성 홍어는 세계 시장의 95%가 우리나라에서 소비되고 있고 그 만큼 냉동 저장하고 있는 양이 많은데, 이들은 냉동 저장 중에도 단백질의 변성 및 숙성이 점점 진행되고 있어서 최상의 품질 유지가 힘들고 심한 경우 폐기하는 문제가 발생한다. 숙성 홍어의 소비층을 확대하면 소비량이 늘어날 것이고 그만큼 냉동 저장기간이 단축되어 숙성 홍어 제품의 품질 유지에 도움이 될 것이다.

4. 홍어의 소비를 높이기 위하여 타 식품과 함께 혼합하여 사용한 연구가 진행되었는데, 홍어의 숙성 중 발생하는 암모니아가 유해 세균 증식을 억제하는 효과가 있으나 암모니아로 인하여 원래의 식품은 관능적으로 좋지 않은 결과를 가져 오게 된다. 홍어의 숙성 중 발생하는 암모니아를 적절히 제어하여 유해 미생물의 억제는 물론 소비자들의 기호에 맞는 제품을 생산하고자 한다.

제 3 절 연구개발의 범위

1. 유기산 처리 용액의 조건 탐색

- 유기산의 종류 및 농도를 달리 하여 유기산 처리 용액의 최적 조건 설정
- 사용 유기산의 종류: 초산(acetic acid), 구연산(citric acid)
- 사용 유기산의 농도: 3, 5, 7%(수용액)

2. 유기산 처리 조건에 따른 숙성 홍어의 물리적, 화학적, 관능적 특성 분석

- 물리적 특성: 색도, 조직감
- 화학적 특성: pH, TMA(trimethylamine) 함량, 암모니아태 질소(NH₃-N) 함량
- 관능적 특성: 외관, 색, 냄새(off-odor, ammonia-like odor), 조직감, 맛

3. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 분석

- 상기의 처리 조건에 따라 제조된 유기산 처리 숙성 홍어의 저장 중 미생물수 조사
- 조사 미생물: 중온균, 저온균, 그람음성균, 대장균군, 유산균

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발 현황

1. '홍어 추출물의 용도'에 대한 특허로써 홍어를 다양한 온도 및 시간동안 발효시켜 성분, pH 및 암모니움 이온의 변화를 조사한 후 최적 발효온도를 정하고 홍어의 각 부위별 열수추출물을 얻고 이들의 항균효과, 항산화성 및 항암성을 평가한 특허임(출원번호: 10-2005-0093479)
2. 멸치를 함유한 고추장 및 이의 제조 방법(출원번호: 10-2006-0088246)
3. '홍어 처리 방법 및 처리된 홍어를 이용한 음식물 부패 지연방법'에 대한 특허로써 발효된 홍어를 막걸리와 양파즙을 일정 비율로 배합한 혼합물로 양념하여 0 ~ 1 °C에서 일정 시간 동안 숙성시킨 후 수분을 제거하고 다시 0 ~ 1 °C에서 일정 기간 동안 저장함으로써 암모니아를 제거하는 홍어의 처리 방법에 관한 특허임(출원번호: 10-2005-0089451)
4. '홍어 첨가에 의한 김치의 숙성 및 저장기간 연장 방법'에 대한 특허로써 홍어를 첨가한 김치의 숙성 및 저장기간을 연장하는 방법에 관한 특허임(출원번호: 10-2001-0009935)
5. 홍어육의 저장 중 품질변화에 대한 연구로써 홍어의 일반성분, pH, VBN, TBA가, 암모니아태 질소 및 일반세균수의 변화, ATP관련 물질의 변화, 염용성 및 수용성 단백질의 변화, 유리아미노산의 변화를 측정(1994)
6. 배추의 소금절임시 유기산 첨가가 김치 숙성에 미치는 영향(1996)
7. 유기산처리 갑오징어갑을 이용한 오이지의 품질개선(2002)
8. 김치양념과 유기산을 이용한 소형 적색육어 조미숙성제품 개발(2001)
9. 유기산 첨가가 닭뼈(대퇴골) 스톡(stock)에 용출되는 무기질량에 미치는 영향(2002)

제 2 절 국외 기술개발 현황

1. Purification and characterization of molecular species of collagen in the skin of skate (*Raja kenojei*) (2007)
2. The effect of processing conditions on the properties of gelatin from skate (*Raja Kenojei*) skins (2006)

3. Kenojeinin I, antimicrobial peptide isolated from the skin of the fermented skate, *Raja kenojei* (2005)
4. Molecular phylogenetic evidence refuting the hypothesis of Batoidea (rays and skates) as derived sharks (2003)

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 연구개발 수행 내용

1. 실험 재료

본 실험에 이용된 홍어(*Raja Kenojei*)는 전남 나주 소재지의 중소기업에서 가공 공정을 거친 아르헨티나산 숙성 홍어를 이용하였다. 5×2×1 cm로 잘라진 숙성 홍어 250 g을 트레이(폴리스티렌, 천연펄프)에 놓고 나일론/폴리에틸렌 적층 필름을 이용하여 진공 포장된 상태로 된 시료를 얼음이 채워진 아이스박스에 담아 실험실로 운반하였다.

2. 암모니아취 저감을 위한 유기산 처리 조건 설정

각각의 유기산은 초산 및 구연산(DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO., LTD)을 각각 멸균된 증류수를 이용해 3, 5, 7% 로 희석시켜 사용하였다. 각 농도별로 제조된 유기산 용액을 숙성 홍어 250 g 당 20 mL 씩 hand sprayer(KOMAX, G-300, Korea)를 이용하여 30초간 일정한 속도로 시료로부터 20±3 cm 떨어진 거리에서 분무 처리하였고, 대조구는 멸균된 증류수를 이용하여 위와 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., USA)에 담아 4±1℃에서 저장하면서 3일 간격으로 15일 동안 실험하였다. 그리고 실험에 사용한 시약들은 모두 특급 또는 시약급을 사용하였다.

3. 유기산 처리한 숙성 홍어의 품질 특성 분석

유기산 처리 조건에 따른 숙성 홍어의 품질 특성을 분석하기 위하여 물리적 특성으로 색도, 조직감을 측정하였다. 화학적 특성으로 pH, TMA (trimethylamine) 함량, 암모니아태 질소(NH₃-N) 함량을 분석하였다. 관능적 특성으로는 외관, 색깔, 냄새, 조직감, 전체적 기호도를 분석하였다.

가. 물리적 특성

1) 색도

숙성 홍어의 색도를 측정하기 위해 홍어 날개살을 2.5×2×1 cm로 시료를 취하여 Color spectrophotometer(CM-3500d, Minolta Co Ltd., Osaka, Japan)를 이용하여 Hunter color value, 즉 L* (명도), a* (적색도), b* (황색도)값으로 나타내었다.

2) 조직감 측정

숙성 홍어의 조직감을 측정하기 위해 홍어 날개살을 2.5×2×1 cm로 시료를 취하여 홍어 날개살의 연골 옆 부분을 조직감 측정기(TA-XT2, Texture Analyser, ENGLAND)를 이용하여 TPA(texture profile analysis)를 측정하였다.

나. 화학적 특성

1) pH

숙성 홍어의 pH 측정은 시료를 10 g 취한 다음 증류수 40 mL 을 가해 준 후 homogenizer(T25 BASIC, IKA[®] Works, Inc., USA)를 이용하여 13500 rpm으로 2분 동안 균질화 한 후, pH meter (Model 8000, VWR scientific, West chester, USA)를 이용하여 측정하였다.

2) TMA(trimethylamine) 함량

Conway unit을 사용하는 미량확산법(2)으로 측정하였다. 숙성 홍어 시료 2 g에 증류수 50 mL를 혼합 후 homogenizer(T25 BASIC, IKA[®] Works, Inc., USA)를 이용하여 13500 rpm으로 2분 동안 균질화 한 후, 원심분리기 (UNION32R Plus, Hanil Scientific Co. Ltd., In-cheon, Korea)를 이용하여 3000 rpm에서 30분간 원심분리한 상정액을 시료액으로 한다. Conway 미량확산 용기를 사용하여 용기의 내실에 0.01 N H₂SO₄ 를 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 곧바로 용기를 밀폐시킨다. 37℃에서 1시간 반응시킨 후 0.2% methyl red와 0.1% methylene blue의 혼합지시약(2:1, v/v)을 1~2방울 적하하여 0.01 N NaOH를 이용하여 적정하였다. 시료를 넣지 않고 증류수를 넣어 동일한 조작을 행하여 blank test로 사용하였고 TMA 함량을 다음의 계산식에 따라 산출하였다.

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

a: 본실험실에서 0.01N NaOH 적정량

b: Blank test에서 0.01N NaOH 적정량

F: 0.01N NaOH의 factor

0.14: 0.01N NaOH 1mL에 상당하는 질소량(mg)

D: 희석배수

3) 암모니아태 질소 함량

암모니아태 질소 함량 측정은 indophenol-blue법(3)을 사용하여 측정하였다. 시료 10 g을 100 mL의 열수로 용해한 후 1분간 약하게 끓이고 250 mL가 되도록 증류수로 세척하고 이를 잘 혼합하여 여지(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 희석하여 위와 같은 방법으로 흡광도를 측정하여 작성하였다.

A 용액: Phenol 10 g과 sodium nitroprusside dihydrate 0.05 g을 증류수를 이용하여 1000 mL로 정용

B 용액: Na₂HPO₄·12H₂O 9 g, NaOH 6 g 그리고 NaOCl 10 mL를 증류수를 이용하여 1000 mL로 정용

다. 관능적 특성

숙성 홍어의 관능적 특성을 평가하기 위하여 실험에 대한 관심도와 검사원으로 적합성이 인정된 식품공학과 학생 10명을 선발하여 저장 중 관능검사를 실시하였다. 평가원들에게는 평가목적과 평가방법 등을 상세히 설명한 후 7점 기호 척도법(4)에 따라 실시하였으며 평가항목 중 외관(appearance), 색깔(color), 조직감(texture), 맛(taste), 전체적인 기호도(overall acceptability)는 '7: 대단히 좋다, 6: 보통으로 좋다, 5: 약간 좋다, 4: 좋지도 싫지도 않다, 3: 약간 싫다, 2: 보통으로 싫다, 1: 대단히 싫다' 의 점수를 기입하게 하였고, 냄새(off-odor, ammonia-like odor)는 '7: 대단히 강하다, 6: 보통으로 강하다, 5: 약간 강

하다, 4: 강하지도 약하지도 않다, 3: 약간 약하다, 2: 보통으로 약하다, 1: 대단히 약하다'의 점수를 기입하게 하였다.

4. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 확인

숙성 홍어의 미생물 균체수를 측정하기 위해, pour plate 방법(5)을 응용하여 측정하였다. 각각의 처리구에 따라 숙성 홍어 10 g을 멸균된 Stomacher bag(Bagfilter[®] 400 S)에 넣고 0.85% 생리식염수 90 mL으로 희석한 다음 Stomacher machine(Sibata Scientific Technology LTD., Japan)에서 2분간 균질화 하였다. 단계희석법에 의해 시료액을 적당히 희석하여 실험에 이용하였다. 중온균 수(mesophiles)는 plate count agar(Difco, Detroit, USA)를 이용하여 37℃에서 48시간 배양하여 생성된 콜로니를 계수하였으며, 저온균(psychrophiles)은 4℃에서 7일간 배양하여 계수하였다. 그리고 대장균군(coliforms)은 violet red bile agar(Difco, Detroit, USA)를 이용하여 37℃에서 24시간 배양하여 계수하였고, 그람음성균(Gram negative bacteria)은 crystal violet과 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride를 첨가한 tryptic soy agar(Difco, Detroit, USA)을 이용하여 20℃에서 48시간 배양하여 계수하였다. 그리고 유산균(lactic acid bacteria)은 lactobacilli MRS agar(Difco, Detroit, USA)를 이용하여 30℃에서 48시간 배양하여 계수하였다.

5. 통계처리

모든 실험 결과는 세 번 반복에 대한 평균과 표준편차로 계산하여 나타내었다. 유의성 검증은 통계분석용 프로그램인 SPSS package(v.12.01)을 이용하여 일원배치분산분석(One-Way ANOVA)에 의해 집단간의 평균 차이를 알아보았고, 신뢰수준 $p < 0.05$ 에서 Duncan의 사후검정을 실시하였다.

제 2절 연구개발수행 결과

1. 유기산 처리 숙성 홍어의 품질 특성

가. 물리적 특성

1) 유기산 처리 숙성 홍어의 색도

숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하였을 때 측정된 L값은 Table 1에 나타내었다. 증류수 처리한 숙성 홍어와 유기산 처리한 처리구 모두 저장 6~9일째까지는 L값이 점차 증가 및 유지되다가 저장 12~15일 째에 조금씩 감소하는 경향을 보였으며, 저장 중 대조구의 L값은 저장 초기에 64.45 ± 3.01 에서 저장 15일 째 59.83 ± 1.68 로 7% 초산 처리한 처리구의 저장 초기 64.94 ± 1.92 에서 저장 15일 째 64.44 ± 2.35 로 변한 것에 비해 더 큰 감소율을 보였다. 그리고 초산 처리한 처리구와 마찬가지로 7% 구연산 처리한 처리구의 L값은 62.80 ± 3.48 에서 저장 15일 째 62.17 ± 1.83 로 큰 변화를 보이지 않았다. 그리고 처리한 초산의 농도가 높아질수록 숙성 홍어의 L값은 약간 높아지는 경향을 보였고, 처리한 구연산의 농도가 높아질수록 유의적으로 조금씩 높아지는 경향을 보였다. Table 2는 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하였을 때 측정된 a값을 나타내었는데, 대조구의 a값은 저장 초기 0.02 ± 0.79 에서 저장 15일 째 0.06 ± 0.90 으로 저장 기간에 따라서 유의적인 차이를 보이지 않았으나, 3% 초산 처리한 처리구에서는 저장 초기에 -0.14 ± 0.78 에서 저장 15일 째 1.41 ± 0.35 로 조금씩 증가하였으며, 3% 초산 처리한 처리구와 같이 일부 처리구에서 저장 기간이 길어짐에 따라 a값이 조금씩 증가하였다. 그리고 5% 초산 처리한 숙성 홍어의 a값이 다른 농도 및 농도별 구연산 처리구에 비해 더 낮은 값을 나타냈다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하였을 때 측정된 b값은, 증류수 처리한 숙성 홍어는 저장 초기에 11.18 ± 1.56 에서 저장 15일 째 13.77 ± 1.32 로 조금씩 증가하였고, 3, 5% 초산 처리한 처리구와 3% 구연산 처리한 처리구에서도 저장 기간이 길어짐에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였다(Table 3). 그리고 처리한 초산의 농도가 진할수록 숙성 홍어의 b값은 큰 변화를 보이지 않았으나, 처리한 구연산의 농도가 더 진할 경우 숙성 홍어의 b값은 점차 낮아지는 경향을 보였다. 특히 5, 7% 구연산 처리한 처리구에서 더 큰 감소율을 보였다. 색깔은 숙성 홍어 제품이나 기타 모든 식품에서 소비자가 품질을 평가하는 중요한 인

자 중 하나가 되고(6) 숙성 홍어의 명도가 유기산 처리 후 저장 초기에 증가한 것은, 산은 일반적으로 표백 작용을 한다고 알려져 있고 미오글로빈 산화의 원인이 되므로(7) 숙성 홍어의 명도가 증가하였다고 생각된다.

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

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
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 ^{cd}	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}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Table 2. Changes of a* value of fermented skate treated with organic acids during storage at 4 °C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
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	0.06±0.90 ^{bc}
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}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

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

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
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}	13.77±1.32
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 ^{Aab}	9.52±0.72 ^{Bd}	9.32±0.72 ^{Bc}	9.13±0.77 ^{Bc}

AA, acetic acid; CA, citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

2) 유기산 처리한 숙성 홍어의 조직감

숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 측정한 경도는 Table 4에 나타내었다. 증류수 처리한 숙성 홍어의 경도는 저장 초기에 182.47 ± 4.07 이고 저장 15일 째 198.36 ± 8.31 으로 저장 시간이 길어질수록 경도가 약간 증가하였다. 그러나 초산을 처리했을 경우 숙성 홍어의 경도는 유의적인 차이를 나타내지 않았으며, 구연산을 처리했을 경우에는 처리 후 저장 시간이 길어질수록 경도가 증가하는 경향을 보였다. 처리한 초산의 농도가 진해질수록 경도는 높게 나타났으며, 특히 7% 초산 처리한 숙성 홍어의 저장 6일 째의 경도는 331.02 ± 24.72 까지 나타났다. 그리고 초산 처리했을 경우의 숙성 홍어의 경도가 구연산 처리했을 경우보다 높게 나타났다. Table 5는 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하여 측정한 탄성이다. 증류수 처리한 대조구에서나, 유기산 처리한 처리구들에서 저장 기간이 길어질수록 유의적인 차이를 보이지 않았으나, 7% 초산 처리한 숙성 홍어와 7% 구연산 처리한 숙성 홍어에서는 저장 기간이 길어질수록 조금 더 낮은 탄성을 보였다. 그리고 증류수 처리한 숙성 홍어의 저장 초기의 탄성은 0.76 ± 0.07 으로 유기산 처리한 숙성 홍어의 탄성과 유의적인 차이를 보이지 않았으나, 저장 기간이 길어질수록 유기산 처리한 숙성 홍어의 탄성이 증류수 처리한 숙성 홍어보다 좀 더 낮은 값을 보였다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 측정한 응집성은, 거의 모든 처리구에서 저장 기간이 길어질수록 유의적인 차이를 보이지 않았고 거의 일정한 값을 보였다(Table 6). 그리고 처리한 유기산의 농도별로는 큰 차이를 보이지 않았다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 측정한 점성은 Table 7에 나타내었다. 증류수 처리한 숙성 홍어의 점성은 저장 초기에 96.79 ± 13.73 이고 저장 15일 째 92.72 ± 1.84 로 저장 시간이 길어질수록 점성은 유의적으로 차이를 보이지 않았다. 또한, 초산이나 구연산을 처리했을 경우 숙성 홍어의 점성은 모두 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 처리한 초산의 농도가 진해질수록 점성은 높게 나타났으며, 특히 7% 초산 처리한 숙성 홍어의 저장 3일 째의 점성은 1991.63 ± 8.52 까지 나타났다. 그리고 초산 처리했을 경우의 숙성 홍어의 점도가 구연산 처리했을 경우보다 높게 나타났다. Table 8은 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 측정한 저작성을 나타내었다. 거의 모든 처리구에서 저장 기간이 길어짐에 따라서 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 처리한 유기산의 농도별 숙성 홍어의 저작성 또한 유의적인 차이를 보이지 않았다. 산에 의한 단백질

질의 변성은 단백질을 등전점에 이르게 하여 응고시키는 것이라고 할 수 있고, 예를 들어 생선의 초절임시 산으로 그 단백질을 응고시켜 연한 살을 굳히는 것이 있다. 본 실험에서도 마찬가지로 숙성 홍어에 유기산을 처리했을 경우 경도가 증가한 이유는 산에 의한 단백질의 변성 때문에 숙성 홍어의 단백질이 응고되었기 때문이라고 생각한다.

Table 4. 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 ^{Ae}	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 represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Table 5. 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 ^{ab}	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 ^{Bab}	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 ^{ab}	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 represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Table 6. 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 represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Table 7. 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	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
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	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
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 represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Table 8. 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 represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

나. 화학적 특성 조사

1) 유기산 처리한 숙성 홍어의 pH

유기산 처리한 숙성 홍어를 4℃에 저장하면서 측정한 pH를 Table 9에 나타내었다. 조 등(9)에 의하면 홍어의 숙성 중 pH의 변화는 숙성 8일 째에 9.52로 가장 높았으며, 숙성 20일 까지 거의 일정하게 유지되었다고 보고하였다. 홍어의 pH가 비교적 높은 수준을 유지하는 것은 홍어가 숙성 중에 삼투압 조절을 위해 체내에 요소 및 요소 전구체를 함유하고 있던 것이 발효가 진행됨에 따라 체외로 유출되었기 때문이다(10). 본 연구에 이용된 증류수를 처리한 숙성 홍어의 pH는 저장 초기 9.17에서 저장 15일째 에는 9.14이었고, 초산 처리 및 구연산 처리한 숙성 홍어의 pH는 각 처리 유기산의 농도가 높아질수록 낮아지는 경향을 보였으며, 7% 초산 처리한 처리구에서 가장 낮은 pH 8.92를 보였다. pH는 모든 식품의 저장성에 큰 영향을 미치는 인자 중 하나인데, 숙성 홍어의 pH는 다른 숙성 제품에 비해 비교적 높은 알칼리성 식품으로 미생물이 생육하기 힘든 범위인 pH 9~10를 보이고 있어서 미생물의 번식으로부터 비교적 안전하다고 볼 수 있다.

Table 9. 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 ^{CDd}	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 represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

2) 유기산 처리한 숙성 홍어의 TMA(trimethylamine) 함량

숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 측정한 TMA 함량은 Table 10에 나타내었다. 이(11)에 의하면 홍어의 TMA 함량은 숙성 8일째 되는 날이 250 mg%로 가장 높게 나타났고 15일 이후에는 점차 감소하는 경향을 보였는데, 본 연구에서 이용한 증류수 처리한 숙성 홍어의 TMA 함량은 저장 초기에 142.80 ± 5.22 mg%이었다. 그리고 저장 15일째 157.81 ± 2.05 mg%로 저장 중에 TMA 함량이 약간 높아지는 경향을 보였다. 처리한 초산의 농도가 진해질수록 TMA 함량은 낮아지는 경향을 보였고, 저장 9일째부터는 모든 초산 처리구에서 유의적인 차이를 보이지 않았다. 그리고 처리한 구연산의 농도가 진해질수록 TMA 함량이 낮아지는 경향을 보였고, 특히 7% 구연산 처리한 숙성 홍어의 TMA 함량은 14.67 ± 3.70 mg%로 가장 낮았다. 저장 12일째부터는 모든 구연산 처리구에서 유의적인 차이를 보이지 않았다. Stanby에 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(12). 따라서 유기산에 의하여 점막의 pH가 중성 내지 약산성으로 되어 TMA에 의한 비린내를 느끼지 못하는 것으로 생각된다.

Table 10. Changes of TMA of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	142.80±5.22 ^{CDa}	145.04±5.60 ^{Da}	146.16±3.56 ^{BCDa}	147.95±1.69 ^{BCa}	150.64±1.40 ^{Ba}	157.81±2.05 ^{Aa}
3% AA	77.84±4.72 ^{Cb}	111.44±4.95 ^{Bb}	134.96±3.31 ^{Ab}	131.60±1.69 ^{Ac}	133.62±2.10 ^{Abc}	133.50±2.13 ^{Ade}
5% AA	22.96±3.38 ^{Cc}	57.68±2.54 ^{Bc}	133.84±6.41 ^{Ab}	132.05±2.69 ^{Ac}	133.84±3.18 ^{Abc}	135.41±1.34 ^{Accd}
7% AA	16.24±3.70 ^{Cc}	35.28±3.56 ^{Bd}	129.36±6.06 ^{Abc}	128.46±3.31 ^{Ac}	129.36±3.08 ^{Ac}	129.36±2.42 ^{Ae}
3% CA	82.43±1016 ^{Cb}	107.86±2.42 ^{Bb}	133.84±4.77 ^{Ab}	137.42±0.67 ^{Ab}	136.98±2.54 ^{Ab}	142.35±3.70 ^{Ab}
5% CA	20.72±4.11 ^{Dc}	55.89±7.12 ^{Cc}	129.136±5.04 ^{Bb}	130.70±2.02 ^{ABc}	136.08±1.78 ^{ABb}	137.87±1.03 ^{Ac}
7% CA	14.67±3.70 ^{Dc}	33.94±3.56 ^{Cd}	120.176±3.94 ^{Bc}	128.24±1.40 ^{Ac}	132.27±3.03 ^{Abc}	132.94±2.72 ^{Ade}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

3) 유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아태 질소(NH₃-N) 함량

숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하였을 때 측정된 암모니아태 질소 함량은 Fig. 1과 2에 나타났다. 암모니아태 질소는 숙성 홍어 제품의 중요한 품질인자로 작용하고 있는데, 특 쏘는 듯한 홍어 특유의 향미를 부여하는 성분으로 조(9)에 의하면 홍어의 암모니아태 질소는 알큰하고 아리한 맛의 주성분으로 홍어의 숙성 초기에는 검출되지 않다가 숙성 16일 쯤에 1080.4 mg%로 최고치를 보였다고 보고하였다. 본 연구에 이용된 숙성 홍어의 대조구의 초기 암모니아태 질소 함량은 1041.24±72.21 mg%로 거의 최고치를 보이는 시기임을 알 수 있다. 3, 5, 7% 초산 및 구연산 처리한 숙성 홍어의 암모니아태 질소는 처리 후 3일 동안 급격히 감소하였고, 특히 가장 큰 감소율을 보인 처리구는 7% 초산 처리한 처리구로써 774.94±33.49 mg%로 나타났다. 그리고 구연산에 비해 초산 처리한 처리구에서 더 큰 감소율을 보였다. 저장 3일 이후부터 암모니아태 질소 함량이 다시 증가해서 저장 15일 쯤에서, 특히 구연산 처리한 처리구의 경우 대조구와 거의 유사한 암모니아태 질소 함량을 보였다. 이는 홍어가 숙성할 때 홍어가 함유하고 있는 요소(urea)가 물과 반응하여 암모니아와 이산화탄소를 생성하는데 (13), 유기산을 처리했을 경우 암모니아와 중화될 뿐 요소는 계속적으로 암모니아를 생성시키기 때문이라고 생각된다(10).

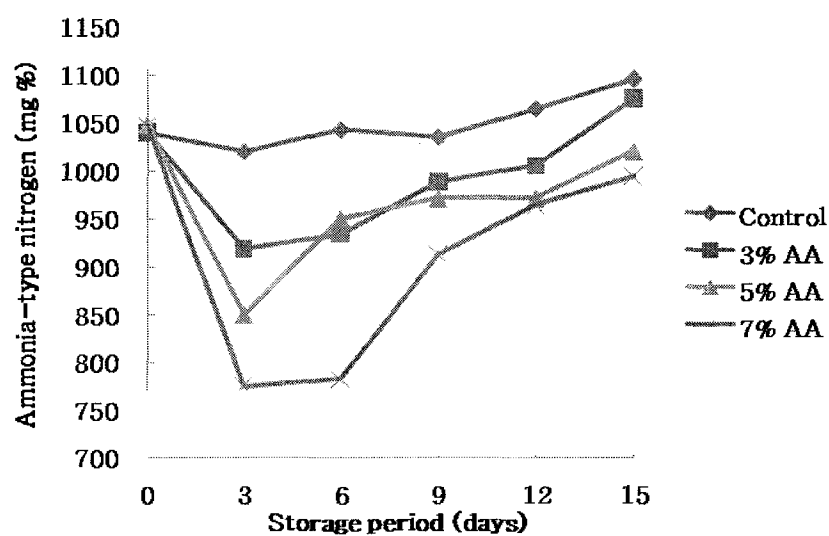


Fig. 1. Changes of ammonia-type nitrogen content of fermented skate treated with acetic acid during storage at 4°C

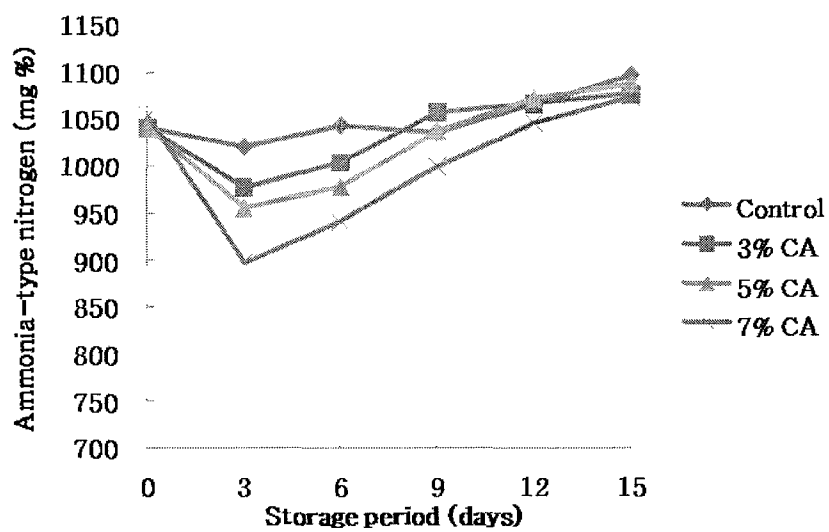


Fig. 2. Changes of ammonia-type nitrogen content of fermented skate treated with citric acid during storage at 4°C

다. 관능적 특성 조사

1) 유기산 처리한 숙성 홍어의 관능적 특성

숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 실시한 관능적 특성 중 외관은 Table 11에 나타내었다. 저장 초기에 증류수 처리한 숙성 홍어와 유기산 처리한 숙성 홍어의 외관에는 유의적인 차이가 없었으며, 저장 3일째 7% 구연산 처리한 처리구에서 가장 높은 결과가 나왔다. 그리고 저장 9일째까지는 거의 유사한 결과를 보이다가 저장 12일째부터 외관은 점차 낮은 결과를 얻었다. Table 12는 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에 저장하면서 실시한 관능적 특성 중 색깔을 나타내었다. 외관과 마찬가지로 저장 12일째부터 낮아지는 경향을 보였으며, 7% 구연산 처리하였을 경우 저장 3일 및 6일째 가장 높은 결과를 얻었다. 각 유기산의 농도별 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 실시한 관능적 특성 중 이취는 저장 기간이 길어질수록 증가하는 경향을 보였다(Table 13). 증류수를 처리한 숙성 홍어에 비해서 7% 초산 및 7% 구연산 처리한 숙성 홍어가 저장 3일째부터 9일째까지 더 낮은 값을 보였으나, 저장 12일째부터는 오히려 이취가 증가하였다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 실시한 관능적 특성 중 암모니아취는 Table 14에 나타내었다. 7% 초산 처리한 숙성 홍어는 저장 초기부터 저장 9일째까지 더 낮은 결과를 보였고, 7% 구연산 처리한 숙성 홍어는 저장 3일째부터 6일째까지 가장 낮은 결과를 보였다. 그리고 증류수 처리한 대조구는 유기산 처리한 처리구에 비해서 저장 기간 중 더 낮은 암모니아취를 보였고 저장 15일째에는 유의적인 차이를 나타내지 않았다. Table 15는 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 실시한 관능적 특성 중 맛에 대한 결과를 나타내었다. 저장 3일째는 7% 초산 및 5, 7% 구연산 처리한 숙성 홍어의 맛에 대한 평가가 더 높았으며, 저장 6일째에는 모든 유기산 처리구에서 증류수 처리한 숙성 홍어보다 더 높은 결과를 보였다. 그리고 저장 9일째에는 7% 초산 및 5, 7% 구연산 처리한 숙성 홍어가 더 높은 결과를 얻었으며, 12일째에는 7% 초산 및 7% 구연산 처리한 숙성 홍어에서 대조구에 비해 더 높은 결과를 보였다. 저장 12일째까지는 처리한 초산 및 구연산의 농도가 높아질수록 맛에 대한 선호도가 더

높았다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하면서 실시한 관능적 특성 중 전체적인 기호도는 Table 16에 나타내었다. 저장 9일 째까지 처리한 초산의 농도가 높을수록 더 높은 결과를 얻었으며, 저장 6일 째까지 처리한 구연산의 농도가 높을수록 더 높은 결과를 얻었다. 그리고 7% 구연산 처리한 숙성 홍어의 저장 6일 째의 전체적인 기호도가 가장 높았으며, 저장 12일 째부터는 증류수 처리한 대조구 및 모든 유기산 처리한 처리구에서 전체적인 기호도가 눈에 띄게 낮아지는 경향을 보였다. 관능검사의 검사원으로 식품공학과 학생 10명을 선정하여 검사를 실시하였는데, 모두 20대 중반으로써 홍어의 이취나 암모니아취에 민감하여 위와 같은 결과를 얻었으리라고 생각된다. 앞으로 보다 다양한 연령층에서 관능검사를 실시하여 좀 더 객관적인 결과를 얻을 필요가 있을 것으로 생각된다.

Table 11. Changes of appearance evaluation scores of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	4.10±1.10 ^{Ans}	4.40±0.84 ^{Aab}	4.50±0.85 ^{Aab}	4.70±0.95 ^{Aa}	2.20±0.63 ^{Bb}	1.90±0.57 ^{Bb}
3% AA	4.10±0.88 ^A	4.10±0.74 ^{Ab}	3.80±0.63 ^{Ab}	3.70±0.67 ^{ABb}	3.60±0.84 ^{ABb}	3.00±0.94 ^{Ba}
5% AA	4.00±1.05 ^{AB}	4.60±1.17 ^{Aab}	4.60±1.07 ^{Aab}	4.10±0.99 ^{ABab}	3.30±1.06 ^{BCb}	2.60±0.97 ^{Cab}
7% AA	4.70±0.82 ^A	4.60±0.97 ^{Aab}	4.90±0.99 ^{Aa}	4.70±0.67 ^{Aa}	2.70±0.82 ^{Bab}	2.70±0.95 ^{Bab}
3% CA	3.90±0.99 ^A	3.80±1.14 ^{Ab}	4.00±0.94 ^{Aab}	4.60±0.52 ^{Aa}	2.70±1.06 ^{Bab}	1.90±0.99 ^{Bb}
5% CA	4.10±0.74 ^{AB}	4.60±0.84 ^{Aab}	4.20±0.92 ^{Aab}	4.60±0.97 ^{Aa}	3.30±1.06 ^{Bb}	2.00±0.94 ^{Cb}
7% CA	4.60±1.26 ^{AB}	5.20±0.63 ^{Aa}	4.20±0.92 ^{BCab}	4.50±0.85 ^{ABa}	3.40±0.97 ^{CDb}	2.80±1.03 ^{Dab}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Table 12. Changes of color evaluation scores of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	3.90±0.99 ^{Aab}	4.30±0.82 ^{Ab}	4.00±1.05 ^{Ab}	4.30±0.95 ^{Aab}	2.10±0.88 ^{Bc}	1.90±0.57 ^{Bns}
3% AA	4.10±0.99 ^{ABab}	3.90±0.74 ^{ABb}	4.00±0.82 ^{ABb}	4.50±0.82 ^{Aa}	3.30±0.95 ^{Bab}	2.30±0.95 ^C
5% AA	3.60±1.07 ^{ABb}	4.40±1.07 ^{Ab}	4.00±0.67 ^{ABb}	3.90±0.99 ^{ABab}	3.20±1.14 ^{BCab}	2.50±0.97 ^C
7% AA	4.70±0.95 ^{Aa}	4.30±0.82 ^{Ab}	4.20±0.79 ^{Ab}	4.20±0.92 ^{Aab}	2.90±0.74 ^{Babc}	2.30±0.95 ^B
3% CA	3.60±1.07 ^{Bb}	4.30±0.95 ^{ABb}	4.10±0.88 ^{ABb}	4.60±0.84 ^{Aa}	2.50±1.08 ^{Cbc}	2.60±0.97 ^C
5% CA	4.30±0.67 ^{ABab}	4.70±0.67 ^{Aab}	4.30±0.67 ^{ABb}	3.60±0.97 ^{BCb}	2.90±1.29 ^{CDabc}	2.40±0.84 ^D
7% CA	4.30±1.25 ^{BCab}	5.20±0.63 ^{Aa}	5.20±0.79 ^{Aa}	4.50±0.85 ^{ABa}	3.60±0.97 ^{Ca}	1.80±0.79 ^D

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Table 13. Changes of off-odor evaluation scores of fermented skate treated with organic acids during storage at 4 °C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	2.20±0.63 ^{Ca}	3.40±0.84 ^{Ba}	3.70±0.95 ^{Ba}	5.00±0.82 ^{Aa}	4.90±0.74 ^{Abc}	5.50±0.85 ^{Abc}
3% AA	2.00±0.67 ^{Eab}	3.30±0.67 ^{Da}	4.00±0.94 ^{CDa}	4.20±0.79 ^{BCbc}	4.90±0.74 ^{ABbc}	5.50±0.85 ^{Abc}
5% AA	2.30±0.67 ^{Ca}	4.10±0.99 ^{Ba}	3.80±0.63 ^{Ba}	3.90±0.74 ^{Bbc}	5.50±0.71 ^{Aab}	5.70±0.67 ^{Aab}
7% AA	1.50±0.53 ^{Db}	2.50±0.85 ^{Cb}	2.70±0.82 ^{Cbc}	3.60±0.70 ^{Bcd}	5.90±0.74 ^{Aa}	6.40±0.70 ^{Aa}
3% CA	2.40±0.52 ^{Ca}	4.00±0.67 ^{Ba}	3.90±0.74 ^{Ba}	4.60±0.84 ^{ABab}	4.60±0.84 ^{ABc}	4.90±0.74 ^{Ac}
5% CA	1.80±0.79 ^{Cab}	3.50±0.85 ^{Ba}	3.40±0.97 ^{Bab}	4.00±0.67 ^{Bbc}	5.50±0.97 ^{Aab}	5.90±0.74 ^{Aab}
7% CA	1.50±0.71 ^{Db}	2.30±0.82 ^{Cb}	2.20±1.03 ^{CDc}	3.10±0.74 ^{Bd}	6.20±0.79 ^{Aa}	6.40±0.52 ^{Aa}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Table 14. Changes of ammonia-like odor evaluation scores of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	6.10±0.57 ^{Aa}	5.80±0.63 ^{ABa}	5.30±0.67 ^{Bab}	5.70±0.67 ^{ABa}	5.70±0.67 ^{ABa}	5.60±0.97 ^{ABns}
3% AA	5.60±0.52 ^{ABab}	5.70±0.48 ^{Aa}	5.80±0.63 ^{Aa}	5.00±0.82 ^{BCab}	4.80±0.79 ^{Cb}	5.70±0.95 ^A
5% AA	5.70±0.67 ^{ABab}	5.60±0.52 ^{ABab}	4.90±0.57 ^{Bb}	5.40±0.84 ^{ABa}	4.80±0.79 ^{Bb}	5.60±0.84 ^A
7% AA	4.20±0.79 ^{Bc}	2.50±0.97 ^{Cd}	2.60±0.84 ^{Cc}	3.10±0.99 ^{Cd}	4.70±1.34 ^{ABb}	5.50±0.97 ^A
3% CA	5.60±0.70 ^{Aab}	4.20±1.14 ^{BCc}	4.80±0.63 ^{ABCb}	4.00±1.15 ^{Ccd}	4.90±0.74 ^{ABb}	5.20±1.03 ^A
5% CA	5.20±0.63 ^{Ab}	4.90±0.74 ^{ABbc}	4.80±0.63 ^{ABb}	4.10±1.29 ^{Bbc}	4.70±0.67 ^{ABb}	5.30±0.95 ^A
7% CA	5.20±0.79 ^{Ab}	2.00±0.94 ^{Bd}	2.00±0.94 ^{Bc}	4.30±1.16 ^{Abc}	4.80±0.92 ^{Ab}	5.00±0.82 ^A

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Table 15. Changes of taste evaluation scores of fermented skate treated with organic acids during storage at 4 °C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	4.00±0.82 ^{Aa}	4.30±0.67 ^{Ab}	3.90±0.88 ^{Ab}	4.50±0.85 ^{Aabc}	2.80±0.79 ^{Bc}	2.20±0.79 ^{Bab}
3% AA	3.50±0.85 ^{Babc}	3.60±0.97 ^{Bb}	4.60±0.97 ^{Ab}	4.00±0.82 ^{ABc}	3.20±1.03 ^{Bbc}	2.20±0.63 ^{Cab}
5% AA	3.80±0.79 ^{Aab}	4.00±0.82 ^{Ab}	4.10±0.99 ^{Ab}	4.50±0.97 ^{Aabc}	2.90±0.88 ^{Bbc}	2.40±0.70 ^{Bab}
7% AA	3.90±0.88 ^{Cab}	5.20±0.63 ^{ABa}	5.70±0.82 ^{Aa}	4.90±0.88 ^{Bab}	4.50±0.85 ^{BCa}	1.90±0.74 ^{Db}
3% CA	3.40±1.26 ^{BCabc}	4.10±0.74 ^{ABb}	4.50±0.85 ^{Ab}	4.10±0.88 ^{ABbc}	2.70±1.16 ^{CDc}	2.20±0.63 ^{Dab}
5% CA	2.80±1.03 ^{Cc}	5.40±0.70 ^{Aa}	4.30±0.95 ^{Bb}	5.00±0.67 ^{ABa}	2.90±0.74 ^{Cbc}	2.00±0.94 ^{Dab}
7% CA	3.00±0.82 ^{CDbc}	5.70±0.95 ^{ABa}	5.90±0.74 ^{Aa}	5.00±0.94 ^{Ba}	3.80±1.23 ^{Cab}	2.70±0.95 ^{Da}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Table 16. Changes of overall acceptability evaluation scores of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	4.00±0.67 ^{Ab}	4.10±0.74 ^{Ab}	3.70±0.67 ^{Ac}	4.00±0.67 ^{Ab}	2.80±0.79 ^{Bab}	2.90±0.74 ^{Ba}
3% AA	4.30±0.70 ^{Aab}	4.60±0.70 ^{Aab}	4.60±0.70 ^{Ab}	4.80±0.92 ^{Aab}	2.60±0.70 ^{Bab}	2.20±0.92 ^{Bab}
5% AA	4.20±0.92 ^{Aab}	4.20±0.63 ^{Aab}	4.50±1.08 ^{Ab}	5.00±0.82 ^{Aa}	3.30±0.95 ^{Ba}	2.10±0.88 ^{Cab}
7% AA	5.00±0.94 ^{Aa}	4.70±0.82 ^{Aa}	4.90±0.74 ^{Ab}	4.40±0.84 ^{Aab}	2.90±1.37 ^{Bab}	1.50±0.71 ^{Cb}
3% CA	4.30±0.70 ^{Aab}	4.60±0.70 ^{Aab}	4.80±0.63 ^{Ab}	4.80±0.79 ^{Aab}	2.70±1.34 ^{Bab}	2.30±0.95 ^{Bab}
5% CA	4.40±0.70 ^{Aab}	4.70±0.82 ^{Aab}	4.90±0.74 ^{Ab}	4.80±0.92 ^{Aab}	3.20±0.92 ^{Bab}	2.50±0.97 ^{Ba}
7% CA	5.00±0.82 ^{Ba}	5.80±0.79 ^{Aa}	6.00±0.67 ^{Aa}	4.80±0.92 ^{Bab}	2.20±1.14 ^{Cb}	1.60±0.84 ^{Cb}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

2. 유기산 처리 숙성 홍어의 미생물의 변화

숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하였을 때 측정된 중온균수는 Table 17에 나타내었다. 증류수 처리한 숙성 홍어는 저장 초기에 $6.26 \pm 0.05 \log \text{CFU/g}$ 에서 저장 15일째 $6.50 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$ 으로 큰 변화는 보이지 않았으며, 유기산 처리한 숙성 홍어의 중온균수는 저장 초기에는 큰 변화가 없었으나 처리 후 3일째부터 조금씩 줄어드는 경향을 보였다. 특히 7% CA 처리한 처리구의 중온균수는 저장 초기 $6.25 \pm 0.04 \log \text{CFU/g}$ 에서 저장 15일째에 $4.57 \pm 0.02 \log \text{CFU/g}$ 로 약 2 log CFU/g 감소되었다. 그리고 초산을 처리했을 경우보다 구연산을 처리하였을 때 더 많은 중온균수가 감소하였다. 이는 Propionic acid와 같은 유기산들과 formaldehyde는 세균의 성장을 더디게 하고, 단백질의 분해 속도를 늦추기 때문이라고 생각된다. Muller 등(15)에 의하면, 유기산 처리에 의해 pH가 감소하더라도 중온균 수는 대조구에서나 처리구에서 큰 차이를 나타내지 않았으며, 오히려 유기산의 처리 농도가 높아질수록 더 적은 균체수를 나타낸 것으로 보아 미생물학적으로 안전하다고 생각된다. Table 18은 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장 중에 측정된 저온균 수이다. 증류수 처리한 숙성 홍어의 저온균 수는 저장 초기에 $5.63 \pm 0.03 \log \text{CFU/g}$ 에서 저장 15일째 $5.88 \pm 0.02 \log \text{CFU/g}$ 으로 큰 변화를 보이지 않았으며, 마찬가지로 유기산 처리한 숙성 홍어에서도 저장 중에 큰 변화를 보이지 않았다. 그리고 초산 처리한 숙성 홍어와 구연산 처리한 숙성 홍어의 저온균 수도 큰 차이를 보이지 않았다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장하였을 때, 대장균 수는 증류수 처리한 숙성 홍어는 저장 초기에 $1.54 \pm 0.09 \log \text{CFU/g}$ 에서 저장 15일째 $2.35 \pm 0.04 \log \text{CFU/g}$ 가 되어 저장 기간이 증가함에 따라 조금씩 증가하였고, 모든 유기산 처리구에서도 유사한 경향을 나타내었다(Table 19). 아울러 초산 처리한 숙성 홍어와 구연산 처리한 숙성 홍어의 대장균 수도 유의적으로 차이가 없었다. 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장 중에 측정된 그람음성균은 Table 20에 나타내었다. 증류수 처리한 숙성 홍어의 그람음성균은 저장 초기에 $2.11 \pm 0.00 \log \text{CFU/g}$ 에서 저장 15일째 $3.32 \pm 0.03 \log \text{CFU/g}$ 가 되었고, 유기산 처리한 처리구에서도 모두 저장 기간이 길어질수록 조금씩 증가하여 대장균과 유사한 경향을 보였다. 그리고 초산을 처리했을 경우보다 구연산을 처리하였을 때 더 적은 수의 그람음성균이 측정되었다. Table 21은 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 4℃에서 저장 중에 측정된 젖산균으로, 증류수 처리한 숙성 홍어의 젖산균은 저장 초기에 $2.51 \pm 0.01 \log \text{CFU/g}$ 에서 저장 15일째 $3.64 \pm 0.05 \log \text{CFU/g}$ 로 유의적으로 증가하는 경향을 보였으며, 마찬가지로 초산 및 구연산 처리한 숙성 홍어의 젖산균 수도

한 저장 기간이 증가할수록 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 초산과 구연산 간의 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 식품공전의 규격에 비추어 보았을 때 전반적으로 그 허용 범위를 벗어나지 않고 있어 수산 가공제품으로 판매 및 유통에 있어서 안전하다고 생각된다.

Table 17. Changes of mesophilic counts of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	6.26±0.05 ^{Bns}	6.15±0.00 ^{Ae}	6.37±0.01 ^{Cd}	6.51±0.01 ^{Dd}	6.48±0.01 ^{Dd}	6.50±0.01 ^{Dd}
3% AA	6.25±0.04 ^C	5.02±0.03 ^{Ab}	4.81±0.09 ^{Aa}	5.58±0.03 ^{Bc}	5.59±0.03 ^{Bc}	5.60±0.02 ^{Bc}
5% AA	6.25±0.01 ^C	5.52±0.02 ^{AcD}	5.92±0.03 ^{Ac}	5.10±0.14 ^{Bab}	5.33±0.01 ^{Bb}	5.81±0.72 ^{Bb}
7% AA	6.27±0.01 ^B	5.61±0.08 ^{Ad}	5.45±0.03 ^{Ab}	5.42±0.20 ^{Abc}	5.52±0.01 ^{Ac}	5.48±0.02 ^{Ac}
3% CA	6.22±0.00 ^D	4.04±0.06 ^{Aa}	5.54±0.09 ^{Cb}	5.27±0.05 ^{Bb}	5.35±0.04 ^{Bb}	5.35±0.01 ^{Bb}
5% CA	6.25±0.08 ^C	4.95±0.24 ^{Aab}	5.59±0.11 ^{Bb}	4.48±0.04 ^{Aa}	4.63±0.00 ^{Aa}	4.60±0.02 ^{Aa}
7% CA	6.25±0.04 ^C	5.45±0.04 ^{Bc}	5.46±0.01 ^{Bb}	4.54±0.01 ^{Aa}	4.60±0.02 ^{Aa}	4.57±0.02 ^{Aa}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Table 18. Changes of psychrophilic counts of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	5.63±0.03 ^{Ans}	5.67±0.01 ^{Aab}	5.86±0.00 ^{Ade}	6.47±0.07 ^{Bc}	5.87±0.02 ^{Ad}	5.88±0.02 ^{Ad}
3% AA	5.62±0.13 ^C	5.11±0.30 ^{Aa}	5.21±0.00 ^{ABa}	5.49±0.01 ^{B^{Ca}b}	5.63±0.01 ^{Cb}	5.62±0.01 ^{Cb}
5% AA	5.66±0.01 ^A	5.90±0.15 ^{Bb}	5.89±0.08 ^{Be}	5.91±0.02 ^{Bb}	5.93±0.01 ^{Be}	5.96±0.01 ^{Be}
7% AA	5.61±0.05 ^{AB}	5.90±0.16 ^{Cb}	5.86±0.04 ^{B^{Cde}}	5.45±0.12 ^{Aab}	5.68±0.04 ^{ABbc}	5.64±0.01 ^{ABb}
3% CA	5.62±0.01 ^{NS}	5.66±0.37 ^{ab}	5.66±0.01 ^{bc}	5.48±0.22 ^{ab}	5.73±0.02 ^c	5.74±0.01 ^c
5% CA	5.63±0.01 ^{NS}	5.37±0.32 ^{ab}	5.48±0.01 ^{ab}	5.41±0.18 ^a	5.41±0.02 ^a	5.45±0.01 ^a
7% CA	5.64±0.11 ^{NS}	5.81±0.09 ^{ab}	5.73±0.14 ^{cd}	5.58±0.11 ^{ab}	5.61±0.03 ^b	5.62±0.04 ^b

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Table 19. Changes of coliform counts of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	1.54±0.09 ^{Ans}	2.06±0.03 ^{Bb}	2.11±0.05 ^{Bb}	2.30±0.06 ^{Cb}	2.32±0.00 ^{Ca}	2.35±0.04 ^{Ca}
3% AA	1.53±0.04 ^A	1.54±0.09 ^{Aa}	2.37±0.01B ^{Cc}	2.34±0.08 ^{Ubc}	2.37±0.01B ^{CaB}	2.46±0.06 ^{Cbc}
5% AA	1.59±0.08 ^A	2.46±0.02 ^{Bd}	2.40±0.00 ^{Bc}	2.43±0.02 ^{Bbc}	2.46±0.04 ^{Bbc}	2.47±0.06 ^{Bbc}
7% AA	1.49±0.02 ^A	1.54±0.09 ^{Aa}	1.75±0.07 ^{Aa}	1.74±0.01 ^{Aa}	2.26±0.08 ^{Ba}	2.35±0.01 ^{Ca}
3% CA	1.51±0.02 ^A	2.10±0.02 ^{Bb}	2.39±0.01 ^{Cc}	2.41±0.00 ^{CDbc}	2.46±0.04 ^{Dbc}	2.43±0.02 ^{CDab}
5% CA	1.54±0.12 ^A	2.32±0.03 ^{Bc}	2.47±0.03 ^{Bd}	2.41±0.12 ^{Bbc}	2.46±0.09 ^{Bbc}	2.49±0.00 ^{Bbc}
7% CA	1.55±0.01 ^A	2.49±0.02 ^{Bd}	2.50±0.05 ^{Bd}	2.47±0.06 ^{Bc}	2.51±0.00 ^{Bc}	2.54±0.01 ^{Bc}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Table 20. Changes of Gram negative bacterial counts of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	2.11±0.00 ^{Ans}	2.10±0.02 ^{Ans}	2.31±0.05 ^{Aa}	3.33±0.04 ^{Bab}	3.29±0.05 ^{Ba}	3.32±0.03 ^{Ba}
3% AA	2.10±0.02 ^A	2.06±0.03 ^A	2.48±0.03 ^{Acđ}	3.38±0.09 ^{Bab}	3.51±0.01 ^{Bc}	3.56±0.09 ^{Cbc}
5% AA	2.11±0.05 ^A	2.16±0.02 ^A	2.41±0.05 ^{Abc}	3.47±0.03 ^{Bb}	3.58±0.06 ^{Cc}	3.59±0.02 ^{Cbc}
7% AA	2.16±0.02 ^A	2.36±0.03 ^A	2.38±0.03 ^{Aab}	3.45±0.01 ^{Bb}	3.48±0.03 ^{BCbc}	3.51±0.03 ^{Cb}
3% CA	2.22±0.15 ^A	2.27±0.33 ^A	2.50±0.02 ^{Ad}	3.47±0.01 ^{Bb}	3.52±0.04 ^{Bc}	3.64±0.01 ^{Cc}
5% CA	2.17±0.18 ^A	2.33±0.07 ^A	2.48±0.01 ^{Acđ}	3.32±0.16 ^{Bab}	3.37±0.04 ^{Bab}	3.56±0.02 ^{Cbc}
7% CA	2.24±0.14 ^A	2.23±0.00 ^A	2.38±0.05 ^{Aab}	3.27±0.02 ^{Ba}	3.24±0.09 ^{Ba}	3.37±0.01 ^{Ca}

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different (p<0.05, Duncan's multiple range test).

Table 21. Changes of lactic acid bacterial counts of fermented skate treated with organic acids during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	2.51±0.01 ^{Aa}	2.58±0.05 ^{Aa}	2.32±0.00 ^{Aa}	3.78±0.02 ^{Bd}	3.74±0.01 ^{Bc}	3.64±0.05 ^{Bns}
3% AA	2.64±0.01 ^{Aab}	2.74±0.01 ^{Abc}	3.09±0.04 ^{Bd}	3.65±0.05 ^{Cc}	3.66±0.01 ^{Cb}	3.63±0.01 ^C
5% AA	2.62±0.13 ^{Aab}	2.51±0.16 ^{Aa}	2.33±0.04 ^{Aa}	3.76±0.01 ^{Bd}	3.73±0.02 ^{Bc}	3.70±0.13 ^B
7% AA	2.54±0.05 ^{Aa}	2.66±0.01 ^{Aab}	2.75±0.08 ^{Ab}	3.53±0.03 ^{Bb}	3.65±0.02 ^{Cb}	3.68±0.07 ^C
3% CA	2.66±0.05 ^{Aabc}	2.79±0.00 ^{Ac}	3.01±0.05 ^{Bc}	2.55±0.10 ^{Aa}	3.38±0.02 ^{Ca}	3.59±0.04 ^D
5% CA	2.73±0.03 ^{Abc}	2.59±0.06 ^{Aa}	2.40±0.02 ^{Aa}	3.51±0.02 ^{Bb}	3.58±0.07 ^{Bb}	3.69±0.04 ^C
7% CA	2.77±0.02 ^{Ac}	2.74±0.04 ^{Abc}	2.48±0.01 ^{Aa}	3.41±0.15 ^{Bb}	3.61±0.02 ^{Cb}	3.66±0.01 ^C

AA; acetic acid, CA; citric acid.

Values represent means of three replications±standard deviations.

Dissimilar capital alphabets within the same row are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

Dissimilar small alphabets within the same column are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's multiple range test).

제 3절 결론

본 연구는 유기산을 이용하여 숙성 홍어의 암모니아취를 저감하여 품질을 개선하고 저장 중 미생물들의 변화를 조사하여 미생물학적 안전성을 확인하고자 하였다. 물리적 특성으로는 처리한 유기산의 농도가 높을수록 명도가 증가하였으며, 경도 또한 약간 증가하였다. 그리고, 화학적 특성에 있어서 처리한 유기산의 농도가 진할수록 TMA는 줄어들었으나, 저장 9일 째 부터는 유기산의 조건에 따라 유의적인 차이를 보이지 않았다. 또한, 숙성 홍어 특유의 향미를 내는 암모니아태 질소 함량은 증류수 처리한 대조구에 비해 유기산의 농도가 진할수록 적게 나타났으나, 저장 기간이 6일이 지나면 암모니아태 질소의 함량이 다시 상승하는 것으로 보아 요소의 분해가 계속적으로 일어나고 있는 것으로 생각된다. 관능검사 결과, 7% 구연산 처리한 숙성 홍어의 저장 6일 째가 전체적인 기호도 측면에서 가장 우수할 것으로 생각되며 숙성 홍어의 미생물 균체수의 변화를 측정했을 때, 특히 구연산 처리한 숙성 홍어의 증온균수가 증류수 처리한 대조구에 비해 2 log cfu/mL 낮았다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때, 7% 구연산 용액을 처리했을 경우에 다른 유기산 용액을 처리했을 경우보다 암모니아취를 저감하는데 유용할 것으로 생각된다. 그리고 미생물학적 연구를 통해, 숙성 홍어의 소비를 위한 미생물학적 안전성에 문제가 없다고 판단된다.

제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도

제 1 절 연구개발 목표 달성도

1. 유기산 처리 용액의 조건 탐색

- 숙성 홍어에 유기산을 처리하여 암모니아취의 저감 정도를 저장 기간 중에 확인하고, 그에 따른 품질의 변화를 보고 최적의 유기산 조건 설정을 위한 숙성 홍어에의 처리 조건을 결정하였다.

2. 유기산 처리 조건에 따른 숙성 홍어의 물리적, 화학적, 관능적 특성 분석을 통한 품질 특성 조사

- 물리적 특성으로는 색도, 조직감을 측정하였으며 화학적 특성으로는 TMA(trimethylamine) 함량, pH, 암모니아태 질소(NH₃-N) 함량을 분석하여 최적 유기산 처리 조건을 결정하였다.
- 관능적 특성으로는 외관, 색, 냄새(off-odor, ammonia-like odor), 조직감 및 전체적 기호도로 나누어 7점 기호척도법으로 관능적 특성을 평가하여 최적 유기산 처리 조건을 확립하였다.

3. 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 확인

- 상기의 처리 조건에 따라 제조된 유기산 처리한 숙성 홍어의 중온균, 저온균, 대장균군, 그람음성균 및 젖산균을 저장 기간동안 조사한 결과 안전성이 확인되었다.

제 2 절 연구개발 대외 기여도

1. 홍어에 다량 함유되어 있는 요소(urea)가 분해되어 발생하는 암모니아에 의한 강한 암모니아취는 현대의 소비자들의 기호에 큰 영향을 미치게 되므로 숙성 홍어의 암모니아취를 제어하여 다양한 소비자들의 기호에 맞는 제품을 선 보일 수 있다.

2. 숙성 홍어 가공 업체 중 대부분이 재래식 공정을 유지하고 있어서, 원료의 처리나 가공 중에 위생적인 문제가 발생할 수 있다. 그리고 우리나라의 홍어 소비량이 전라도에서 전국적, 또는 해외로 그 범위가 확대되고 있는데 판매 영역이 넓어질수록 제품의 위생적인 측면이 더욱 강조되므로 미생물학적 안전성에 대해 확인하였고, 이로 인해 소비자들에게 더욱 안전한 제품을 제공할 수 있다.
3. 숙성 홍어의 소비층을 확대하면 소비량이 늘어날 것이고 그 만큼 냉동 저장하는 기간이 단축되어 숙성 홍어 제품의 품질 유지에 기여할 수 있다. 또한, 숙성 홍어 가공 업체에서 홍어의 냉동 저장이 길어지면 품질이 저하되어 폐기하는 문제가 발생하는데 이를 억제하는데 기여할 것이다.
4. 홍어의 소비를 높이기 위하여 타 식품과 함께 혼합하여 사용한 연구가 진행되었는데, 홍어의 숙성 중 발생하는 암모니아가 유해 세균 증식을 억제하는 효과가 있으나 암모니아로 인하여 원래의 식품은 관능적으로 좋지 않은 결과를 가져 오게 된다. 홍어의 숙성 중 발생하는 암모니아를 적절히 제어하여 유해 미생물의 억제는 물론 소비자들의 기호에 맞는 제품을 생산하게 할 수 있을 것을 기대할 수 있다.
5. 국민 소득의 증가와 국민생활의 질적 향상으로 소비자들은 식품의 양보다는 질적인 면을 더욱 선호하게 되어 기호에 맞고 위생적인 공정 기술을 식품가공에 폭넓은 용도로 이용이 가능하다.
6. 유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취의 조절은 다른 수산 제품의 가공 제품 개발 시 처리방법과 기술에 대하여 이용이 가능하다.
7. 우리나라 전통 식품으로서의 숙성 홍어의 역수출 및 재생산을 통하여 홍어 관련 산업의 소득 증대가 기대된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 제품의 다양화와 소비자의 기호에 맞는 숙성 홍어 제품에 대한 연구개발을 통하여 암모니아취를 저감한 숙성 홍어 제품을 위한 기술 및 다른 수산물의 건조 제품 개발 시 선행 연구 자료로 이용
2. 숙성 홍어 가공 업체 중 대부분이 재래식 공정을 유지하고 있고, 원료의 처리나 가공 중에 위생적인 문제가 발생할 수 있지만 위생적인 면에서 미생물학적 안전성에 대한 확인을 통해 소비자들에게 신뢰감을 조성하여 홍어의 소비량을 늘리는데 중요한 자료로 이용
3. 유기산을 이용하여 암모니아취를 저감한 숙성 홍어 제품의 제조에 대한 기술적 토대가 마련될 뿐만 아니라 다른 수산 제품의 가공 제품 개발에 기술 이용
4. '초산 처리에 의한 숙성 홍어의 이화학적·미생물학적 특성'에 대한 2008 수산공동학회에 초록을 발표하였고, 'Chemical and microbiological properties of fermented skate treated with organic acids'에 대해 2009년 2월 24일에 2009 PFT(Pacific Fisheries Technology) Meeting에서 초록 발표 예정
5. '유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감 기술'에 대한 특허 출원 예정이며, '유기산 처리한 숙성 홍어의 저장 중 이화학적, 관능적, 미생물학적 변화'에 관하여 논문 투고 예정

제 6 장 참고문헌

1. Cho S. H., Micheal L. Jahncke and Eun J. B. Nutritional composition and microflora of the fresh and fermented skate (*Raja Kenojei*) skins. *J. Food Sci. Nutri.*
2. Japanese Ministry of Hygiene. Food Sanitation Indices I. Volatile basic nitrogens (in Japanese), p.30-32 (1973)
3. A.O.A.C. Association of official analytical chemists, 10th de., Washington D.C., (1965)
4. Park J. M., Oh H. I. Changes in microflora and enzyme activities of traditional *kochujang meju* during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27:56-62 (1995)
5. Colony count by the pour plate method. Standards unit, Evaluations and Standard laboratory on behalf of the regional food, water and environmental microbiological forum. 4.1: 1-13 (2003)
6. J. B. Hutchings. *Food Color and Appearance.* 11:492 (1999)
7. A. F. Mendonca, R. A. Molins, A. A. Kraft, H. W. Walker. Microbiological, Chemical, and Physical Changes in Fresh, Vacuum-Packaged Pork Treated with Organic Acids and Salts. *J. Food Sci.* (1989)
8. 최순희, 친구복. 지방대체제를 이용하여 기존의 유화형 소시지와 유사한 조직감을 갖는 고급 지방산 세절 소시지의 개발. *한국식품과학회지.* 34(4):577~582 (2002)
9. 조진호, 장해진, 조승목, 이양봉. 자건대멸의 선택, 어취 및 *in vitro* 칼슘 흡수율에 미치는 주정과 유기산 처리의 효과. *한국식품영양과학회지.* 34(9): 1471~1476 (2005)

10. Choi M. R., Yoo E. J., Lim H. S. Biochemical and Physiological Properties of Fermented Skate. *Kor. J. Life Sci.* 13:675~683 (2003)
11. 이미경. 홍어의 아미노산 함량과 TMA 변화에 관한 조사연구. 광주보건전문대학 논문집. 제 20호 (1995)
12. 최명락, 유은정, 임현수, 박재원. 홍어 숙성과 기능성. *생명과학회지.* 13(5):675~683 (2003)
13. Wood, C. M., Pärt, P. and Wright, P. A. 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)
14. L. D. Muller and J. smallcomb. Laboratory evaluation of several chemicals for preservation of excess colostrum. Dairy Science Department South Dakota State University Brookings 57006
15. Meilgaard M., Civille G. V., Carr B. T. Sensory evaluation techniques. CRC press. Inc. Boca Raton. USA (1987)

제 7 장 부록

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

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	142.80±5.22	145.04±5.60	146.16±3.56	147.95±1.69	150.64±1.40	157.81±2.05
3% AA	77.84±4.72	111.44±4.95	134.96±3.31	131.60±1.69	133.62±2.10	133.50±2.13
5% AA	22.96±3.38	57.68±2.54	133.84±6.41	132.05±2.69	133.84±3.18	135.41±1.34
7% AA	16.24±3.70	35.28±3.56	129.36±6.06	128.46±3.31	129.36±3.08	129.36±2.42

Appendix A.2. Changes of ammonia-type nitrogen content of fermented skate treated with citric acid during storage at 4°C

Treatments	Storage period (days)					
	0	3	6	9	12	15
Control	142.80±5.22	145.04±5.60	146.16±3.56	147.95±1.69	150.64±1.40	157.81±2.05
3% CA	82.43±10.16	107.86±2.42	133.84±4.77	137.42±0.67	136.98±2.54	142.35±3.70
5% CA	20.72±4.11	55.89±7.12	129.136±5.04	130.70±2.02	136.08±1.78	137.87±1.03
7% CA	14.67±3.70	33.94±3.56	120.176±3.94	128.24±1.40	132.27±3.03	132.94±2.72

자체평가의견서

1. 과제현황

		과제코드			
사업구분					
과제구분	(총괄,세부,단위)	(주관,협동)	과제성격	개발	
총괄과제명	해양과학기술연구개발사업 호남지역 Sea Grant 시범대학사업단				
주관기관	전남대학교 산학협력단		주관연구책임자	은종방	
과제명	숙성 홍어의 안전성 검증 및 암모니아취 저감 기술을 통한 품질 개선				
연구기관	전남대학교		연구책임자	은종방	
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차년도	2008.05.01~ 2009.02.28	25,000	8,400	33,400
	계		25,000	8,400	33,400
참여기업	(주) 영산홍어				
상대국	-	상대국연구기관	-		

2. 평가일 : 2009년 1월 16일

3. 평가자(연구책임자)

소속	직위	성명
전남대학교	교수	은종방

4. 평가자(연구책임자) 확인

- 본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본자료가 전문위원회 및 사업조정관 평가시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확약	은종방
----	-----

I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

본 연구팀에서 개발한 암모니아취를 저감화한 숙성 홍어는 시중의 숙성 홍어에 비해 암모니아취의 발생이 적고 미생물학적으로 안전하여 냄새에 민감한 현대의 젊은이들이나 숙성 홍어를 처음 접해본 사람들에게 숙성 홍어의 섭취를 용이하게 하고, 연구 개발 결과 유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감에 있어 7% 구연산을 처리한 숙성 홍어가 저장 6일 째 일때 숙성 홍어의 이화학적, 관능적, 미생물학적 안전성 측면에서 우수하다고 생각된다.

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

유기산을 이용한 숙성 홍어의 암모니아취 저감을 위한 기술적 토대가 마련되었으며, 산업체의 기술 이전 및 다른 이취가 발생하는 수산물에 이용할 수 있다. 차별화된 제품 개발로 숙성 홍어의 소비자 선호도를 높여서 건강 식품인 숙성 홍어의 소비를 촉진시킨다. 아울러 숙성 홍어 가공 업체의 판매량을 증가시켜 새로운 상품으로 가능성이 있을 것으로 생각된다.

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

연구 개발 결과, 유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감을 위한 기술 및 다른 수산물의 이취 저감 기술 개발 수단에 응용 및 안전한 숙성 홍어의 가공 기술을 산업현장에 기술 이전하여 활용, '유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감 기술'에 대한 특허 출원 및 '유기산 처리한 숙성 홍어의 저장 중 이화학적, 관능적, 미생물학적 안전성'에 관하여 논문 투고로 활용할 계획이다.

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

숙성 홍어의 암모니아취 저감 방법을 탐색하기 위하여 최적의 유기산의 종류 및 농도를 설정하였고, 이에 따른 유기산 처리한 숙성 홍어의 품질 분석을 위해 물리적, 화학적, 관능적 특성을 분석하였다. 또한, 미생물학적 안전성을 입증하는 연구 또한 성실히 수행되었다.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 산업재산권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

1. '초산 처리에 의한 숙성 홍어의 이화학적·미생물학적 특성'에 대한 2008 수산공동학회에 초록 발표
2. 'Chemical and microbiological properties of fermented skate treated with organic acids'에 대한 2009 PFT(Pacific Fisheries Technology)에 초록 발표 예정
3. '유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감 기술'에 대한 특허 출원 예정
4. '유기산 처리한 숙성 홍어의 저장 중 이화학적, 관능적, 미생물학적 안전성'에 관하여 논문 투고 예정

II. 연구목표 달성도

번호	세부연구목표 (연구계획서상에 기술된 연구목표)	달성내용	달성도 (%)
1	숙성 홍어의 미생물학적 안전성 확인	숙성 홍어와 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성에 관한 연구에서 숙성 홍어의 중온균, 저온균, 대장균군, 그람음성균 및 젖산균을 저장 기간동안 조사한 결과 미생물학적 안전성이 확인되었다.	100%
2	숙성 홍어의 암모니아취 저감 기술 개발	유기산 처리한 숙성 홍어에 초산과 구연산을 3, 5, 7%로 희석 및 처리하여 저장 중 물리적, 화학적, 관능적 특성을 조사하였다. 물리적 특성으로 색도, 조직감을 측정하였고, 화학적 특성으로 pH, TMA 함량, 암모니아태 질소 함량을 측정하였다.	100%
3	유기산 처리한 숙성 홍어의 관 능적 특성 증진	관능적 특성으로는 외관, 색깔, 냄새 (off-odor, ammonia-like odor), 조직감, 맛, 전체적 기호도를 분석하였을 때, 7% 구연산 처리한 숙성 홍어의 저장 6일 쯤의 기호도가 가장 높은 결과를 얻었다.	100%

Ⅲ. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

위의 연구결과를 통해서 7% 구연산 처리가 숙성 홍어의 암모니아취를 저감하고 미생물학적으로 안전한 최적의 유기산의 조건으로 생각된다. 아울러 더욱 안전하게 유통하기 위해서는 앞으로 포장 방법에 대한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

- 유기산 처리 조건 확립
- 유기산 처리 조건에 따른 숙성 홍어의 물리적, 화학적 특성의 차이 조사
- 유기산 처리 조건에 따른 관능적 특성 개선
- 유기산 처리한 숙성 홍어의 미생물학적 안전성 확인

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

연구 결과를 이용하여 향후에 유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감을 위한 기술 및 다른 수산물의 이취 저감 기술 개발 수단에 응용 및 안전한 숙성 홍어의 가공 기술을 산업현장에 기술 이전할 예정이다. '유기산 처리한 숙성 홍어의 암모니아취 저감 기술'에 대한 특허 출원 및 '유기산 처리한 숙성 홍어의 저장 중 이화학적, 관능적, 미생물학적 안전성'에 관하여 논문을 투고할 예정이다.

IV. 보안성 검토

1. 연구책임자의 의견

본 연구를 수행함에 있어 발생하는 모든 연구 노트 및 결과물을 본 연구와 관련되지 않은 사람 및 기관, 외부에 일체 유출하지 않도록 정기적인 교육 실시 하였으며 모든 기록물은 잘 관리하고 있다.

2. 연구기관 자체의 검토결과

본 연구를 수행함에 있어 발생하는 모든 연구 노트 및 결과물을 본 연구와 관련되지 않은 사람 및 기관, 외부에 일체 유출하지 않도록 정기적인 교육 실시하여 외부 유출되지 않았다.