

## 홍어 숙성과 기능성

최명락 · 유은정 · 임현수\* · 박재원<sup>1</sup>

여수대학교 생명공학과  
<sup>1</sup>미국 오레곤 주립대학교 식품공학과 및 Seafood Lab

### Biochemical and Physiological Properties of Fermented Skate

Myeong-Rak Choi, Eun-Jeong Yoo, Hyun-Soo Lim\* and Jae W. Park<sup>1</sup>

*Dept. of Biotechnology, Yosu National University, Yeosu 550-749, Korea*

*<sup>1</sup>Dept of Food Sci. & Technol. and OSU Seafood Lab., Oregon State University, Astoria, 97103, U.S.A*

#### Abstract

This study was conducted to investigate the physiological properties of various parts of skate body after fermentation by measuring compositional properties including pH and  $\text{NH}_4^+$ . Other functional properties, such as antibacterial activities, antioxidative activities and anticancer activities were measured. Effects of fermentation temperature (4, 10, 20°C) did not affect compositional properties of fermented skate. The pH of fermented skate extract at 4°C did not increase as much as that at 10 and 20°C. Particularly at 10°C, the pH increased rapidly after Day 1 and remained unchanged until another increase at Day 5. At 20°C, the pH increased rather rapidly at early stage of fermentation and reached 8.9 at Day 4. The pattern of  $\text{NH}_4^+$  concentration of fermented skate extract was similar to that of pH. Particularly at 4°C fermentation,  $\text{NH}_4^+$  concentration was not affected by fermentation time. The concentration of  $\text{NH}_4^+$  reached approximately 10.2 mg/mL at 10°C for Day 5 and 20°C for Day 4-5, indicating the early stage of fermentation. According to physiological activities of hot water extracts of skate fillet and viscera as affected by fermentation time, antibacterial activity of 2% viscera extract concentration was 43.3% at Day 8, while there was no antibacterial activity from fillet extract. As for the antioxidative activity, fillet extract and viscera extract both at 2% concentration at Day 0 showed 61.2% and 54.4%, respectively. Anticancer activities were highest (52.7% for fillet extract and 58.3% for viscera extract) at 1,000 µg/mL concentration at Day 8. Antibacterial activities and anticancer effects were relatively high as fermentation was progressed, while antioxidative activities were highest before fermentation started. As for the physiological activities of hot water extract from brain and cartilage, antibacterial activities were observed at 41.0% when 2% brain extract was added at 4 hours of incubation, while 35.8% with 2% cartilage extract at 14 hours of incubation. Antioxidative activities were not found in brain extract, but cartilage extract at 2% showed 25.0% of antioxidative activity, which was lower than fillet and viscera extract.

**Key words** – Physiological property, Skate, fillet, viscera

---

\*To whom all correspondence should be addressed  
Tel : 061-659-3306, Fax : 061-653-3319  
E-mail : limbplab@yosu.ac.kr

## 서 론

홍어류(*Skate, Raja kenoeji* Muller et Henle)는 가오리과에 속하는 연골, 저서성 어류로써 대부분의 전세계 해역의 담해에서 수심 약 3000m까지 서식하며, 보존적인 형태적 특징을 가지면서 연골어류 중에서 높은 종다양성을 나타내는 독특한 그룹으로 전세계에 약 280종이 보고되어 연골어류 총 종수(900~1100종)의 약 4분의 1을 차지하는 매우 번성한 그룹이다. 우리나라의 남서해 및 일본의 중부이남해역과 동중국해에 많이 분포하고 있으며, 특히 목포, 영광, 부산 등지에서 많이 어획되고 있다. 홍어의 주식은 오징어류, 젓새우류, 게류, 갯가재류 등으로 홍어 자체의 영양성이 매우 우수하다. 또한, 목포 등지에서 전통 식품으로 발효시켜 즐겨 애용하였으나, 현재는 독특한 향과 맛으로 점차 애용인구가 증가하고 있다. 홍어의 독특한 향은 바다 깊은 곳에서 삼투압조절을 위하여 내부에 요소 및 요소 전구체를 많이 함유하고 있기 때문이다. 또한 발효가 진행됨에 따라 코를 자극하는 향과 특 쓰는 맛이 형성되며 생성된 암모니아가 유해한 세균의 증식을 억제하고 홍어특유의 풍취를 낸다. 홍어 및 그 발효제품에서는 유리 아미노산인 anserine, taurine, alanine, lysin등이 다량 검출되었는데 특히, anserine은 감칠맛을 줄뿐만 아니라 근육의 완충능[20], myrosine ATPase의 부활작용[1]과 cytochrome oxidase의 활성화를 위한 철이온 수송에 관여하는 것으로 알려져 있다. 또한 taurine[6]은 홍어발효 중에 오히려 더 많이 생산되어지는데, 이것은 cholesterol 축적을 예방하는 이외에 여러 가지 생리기능을 갖고 있다고 알려지고 있다. 그러나 현재, 가오리의 풍미성분[7], 고등어, 청어, 연어, 대구, 상어 등의 지방산은 보고[16]된 바 있고 홍어에 관해서는 지방산함량[16] 등이 보고된 바 있으나 홍어발효식품의 생리기능성에대한 연구는 거의 보고 되지 않았다. 또한, 홍어가 수산 전통 발효식품으로 알려져 있기는 하지만 수산물 가공공정에서는 아직까지도 고전적인 방법으로 홍어를 발효시키고 있다. 그러나 발효홍어에 대한 수요가 점점 증가하여 전남지역에서만 대략 월 200억에 달하며, 전국적으로 확산되고 있는 시점에서 홍어 발효식품의 과학화 및 균일화가 매우 필요하다. 따라서 본 연구에서는 홍어 발효 과정 중 pH, 암모니아 농도의 변화 및 일반성분의 변화 등을 관찰하였다. 또한 가식부와는 달리 부산물로 생산되어 폐기

되고 있는 홍어의 내장, 연골 등의 생리기능성을 탐색하여 효율적 이용을 검토하였다. 즉, 홍어 발효기간에 따라 가식부, 내장, 뇌 및 연골로 나누어 항균성, 항암성, 항산화성의 생리기능성을 평가하여 홍어 발효 과학화의 기초적인 자료를 제시하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

본 실험에 사용된 홍어(*Raja kenoeji* Muller et Henle)는 전라남도 나주시 (주) 영산포 식품에서 냉동 보관한 상태로 실험실로 운반하여서 완전해동한 후 표면을 수돗물로 두 번, 증류수로 한 번 세척하였다. 이를 멸균한 거즈로 표면의 물기를 제거한 다음 4, 10, 20℃에서 각 각 습도를 60-90%로 설정하여 냉장 16일 동안 발효시켰다. 발효시간은 낮은 온도일수록 발효의 진행이 느리므로, 4℃는 16일간으로, 10℃는 8일간, 20℃는 6일간 발효하여 부패취가 나기 전까지 발효 하였다. 열수 추출 시료는 발효기간에 따라 부위별(가식부, 내장, 뇌)로 나누어 마쇄하고(HMF-340, Han-Il, Korea), 시료 1g 당 30 mL의 증류수를 넣고[13] 환류냉각기를 부착시킨 후 플라스크에 30분간 100℃로 3회 반복 추출한 액을 여과지(Whatman No.2)로 여과하고, 여과된 액을 다시 동결 건조하여 홍어 각 부위별 열수 추출물(hot water extracts)로 하였으며, 연골은 ㈜영산포식품에서 분말을 직접 가져와 열수추출한 후 실험에 사용하였다.

### 일반성분 분석

발효된 홍어를 동결건조하여 마쇄한 후 일반성분 분석을 실시하였다. 일반성분 분석은 A.O.A.C.방법[2]에 따라 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 micro-Kjeldahl법, 회분은 600℃ 직접회화법으로 분석하였다.

### pH 및 암모니움 농도 측정

온도에 따른 pH 및 암모니움 농도의 측정은, 홍어를 발효시키면서 침출되는 액 20 mL을 취하여 증류수 180 mL로 희석하였다. 시료 액의 pH는 pH meter(Model 735P, Isteck INC, Korea)로 측정하였고, 암모니움의 농도는 ammonium electrodes(Model 735P, Isteck INC, Korea)와 Phenali법[3]으로 측정하였다.

항균효과 측정

항균성 측정을 위한 홍어 각 부위별 열수 추출물의 최종 농도는 0.5%, 1%, 2%가 되도록 각 각 NB(Nutrient Broth, Difco Lab, USA)배지에 첨가한 후 멸균 하였고, 항균효과를 관찰하기 위해 *E.coli*(KCTC No.1039)를 최종농도가  $3.6 \times 10^5$  cfu/mL로 접종하여 37°C, 120 rpm에서 22시간 동안 shaking water bath에서 배양하면서 미생물의 생육정도를 spectrophotometer(UVS-30NP, Sunil optron, Korea)를 사용하여 2시간 간격으로 흡광도(660 nm)를 측정하였다.

항산화성(수소 공여능)측정

$\alpha, \alpha'$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl (DPPH) 16 mg을 100 mL 에탄올에 녹인 후 여기에 100 mL 증류수를 혼합하여 Whatman filter paper No.2로 여과하였다. 이 여액 5 mL에 조제된 시료를 1 mL 혼합한 후 528 nm에서 흡광도의 감소 [5]를 측정하였다. 대조군은 기존의 항산화제로 알려져 있는 BHA(t-butyl hydroxy anisole, Sigma chemical Co. USA)로서 농도는 0.02%로 조제하여 비교하였으며 blank 는 3차 증류수로 하였다.

항암성 평가

MTT assay[19]를 실시하였다. MTT는 (3-[4,5-dimethyl thiazol]-2,5-Diphenyltetra zolium bromode)으로서 오직 살아있는 세포내의 mitochondria 내에 있는 dehydrogenase enzyme에 의해 불용성의 formazan이 생성되므로, 생존암 세포의 효소활성을 측정하는 방법이다. 암세포로는 HepG2 (Hepatocellular carcinoma, human, ATCC) cell을 96 well 에 well당  $1 \times 10^4$  cells이 되도록 분주하고 24시간 동안 부착 시켰다. 홍어 각 부위별 열수추출물의 시료를 최종 농도가 125  $\mu$ g/mL, 250  $\mu$ g/mL, 500  $\mu$ g/mL, 1,000  $\mu$ g/mL 이 되도록 medium에 첨가하고 72시간 배양하였다. 여기에 MTT 용액 20 L를 첨가하고 동 배양조건에서 4시간 더 배양하였다. 4시간 후에 isopropanol 150 L를 넣어 불용성 formazan 을 녹이고 microplate reader(Benchmark, Biorad Co., Germany), 570 nm에서 흡광도를 측정하여 암세포의 사멸 성을 다음과 같이 나타내었다.

Anticancer activity = (대조구의 흡광도-시료 처리구의 흡광도/대조구의 흡광도)×100

결과 및 고찰

발효 온도에 따른 기간별 홍어 열수 추출물의 일반성분 분석

홍어를 4, 10, 20°C에서 습도를 60~90%로 설정하여 각각의 조건에서 발효시키면서 기간별 일정량을 채취하여 동결건조하고, 성분분석을 실시한 결과는 Table 1, 2, 3과 같았다. 4°C의 경우(Table 1)는 성분의 변화가 거의 없었는데 이는 낮은 온도에서 발효되었기 때문인 것으로 사료되어진다.

10°C 발효 홍어는 건조시료 100g을 기준으로 한 경우 발효 기간동안 회분함량의 변화가 9.59%-14.04% 로서 오히려

Table 1. Proximate composition (%) of fermented skate at 4°C

Fermentation time (day)	Crude protein	Crude lipid	Crude ash
0	88.15±0.92* <sup>1)</sup>	2.24±0.47	9.63±2.05
1	88.09±1.89	2.82±0.21	9.89±2.63
2	88.20±2.49	2.35±0.23	9.59±1.04
4	88.12±0.21	2.08±0.09	9.75±2.12
6	87.87±1.19	2.20±1.02	9.99±0.02
8	87.41±2.18	2.13±0.42	10.35±3.04
10	86.85±0.36	2.01±0.18	10.86±2.81
12	87.07±1.25	2.01±0.79	10.97±3.02
14	87.04±0.25	2.04±0.17	10.97±1.02
16	87.04±2.45	2.02±0.64	10.97±0.02

\*Values are means±Standard deviations.

<sup>1)</sup>Experiments were performed in triplicate.

Table 2. Proximate composition (%) of fermented skate at 10°C

Fermentation time (day)	Crude protein	Crude lipid	Crude ash
0	87.71±2.82* <sup>1)</sup>	2.82±0.01	9.56±0.08
1	85.49±0.08	2.82±0.02	10.51±2.69
2	86.88±3.25	2.81±0.09	11.03±4.25
4	86.43±3.04	2.53±0.02	11.03±4.02
6	86.51±2.02	1.93±0.05	11.60±2.03
8	84.97±6.81	1.08±0.04	14.04±3.16

\*Values are means±Standard deviations.

<sup>1)</sup>Experiments were performed in triplicate.

Table 3. Proximate composition (%) of fermented skate at 20°C

Fermentation time (hrs)	Crude protein	Crude lipid	Crude ash
0	88.09±2.68* <sup>1)</sup>	2.29±0.03	9.55±0.24
1	87.27±4.79	2.65±0.28	9.97±0.02
2	86.89±0.58	2.28±0.06	10.87±0.08
4	83.32±3.51	2.57±0.08	14.24±0.90
6	86.04±6.11	2.72±1.06	11.31±0.80

\*Values are means±Standard deviations.  
<sup>1)</sup> Experiments were performed in triplicate.

약간 증가하였다. 이는 발효가 진행됨에 따라 침출액의 유출로 인해 주요 고형분인 단백질 및 지방함량이 감소되고 상대적으로 회분함량이 증가한 것으로 사료되며 발효전 홍어 보다 발효된 제품의 홍어에서 회분함량이 약간 높았다는 결과[12]와 일치하였다. 또한, 지방 함량은 발효가 진행됨에 따라 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 단백질 함량도 87.71-84.97%로 큰 변화는 없었으나 약간 감소하였는데, 이는 발효하는 동안 홍어육질의 분해로 인한 결과라고 사료된다. 20°C 발효 홍어는 건조시료 100 g을 기준으로 발효 기간에 따라 단백질의 함량이 평균 88.09-86.04%, 지방 2.29-2.72% 정도로 비교적 비슷하였고, 회분함량은 9.55-11.31% 정도로 10°C 발효 홍어와 비슷하였다. 따라서 발효 온도 및 기간에 따라 일반성분의 변화에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

pH 및 암모니움 농도 측정

홍어를 4, 10, 20°C에서 발효시키면서 채취한 유출액의 pH 변화는 Fig. 1과 같다. 4°C의 경우 발효 4일까지 약간 증가한 듯하나 10, 20°C에 비해 매우 pH의 상승폭이 낮았는데, 이는 낮은 온도에서 발효하는 관계로 암모니움의 생성 또한 적어서 pH의 상승이 낮은 것으로 사료된다. 10°C의 경우는 pH가 초기에 6.3에서 하루 만에 7.65까지 급격하게 증가한 후 발효 5일까지 일정하게 유지되었으나 그 이후에 2차적으로 증가, 발효 8일에 최대로 pH 9.05를 나타내었다. 20°C의 경우는 발효 초기부터 pH가 급격하게 증가하다가 발효 4일에 8.93을 나타내어 이후 완만하였다. 또한 20°C는 10°C 보다 발효가 빠른 것으로 보아 높은 온도에서 발효 진행속도가 빠른 것으로 나타남을 알 수 있었

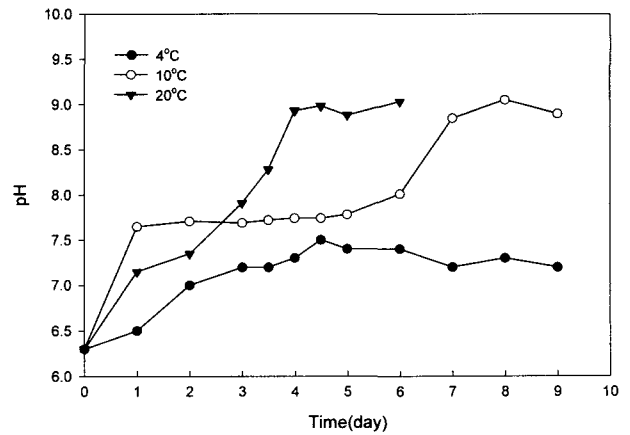


Fig. 1. Changes of pH in drip of skate according to various fermentation temperature.

다. 일반적인 식품에서는 발효가 진행될수록 미생물의 작용이나 부패세균에 의해 pH가 낮아지는 것과는 반대로 홍어에서는 pH가 증가하였다. 이는 홍어가 삼투압 조절을 위해 체내에 요소 및 요소 전구체를 함유하고 있던 것이 발효가 진행됨에 따라 체외로 유출되었기 때문이라고 사료되어진다. 홍어의 발효 온도별, 기간별로 암모니움 이온 농도 변화는 Fig. 2와 같다. 4°C 발효 온도에서는 시간별 암모니움 이온 농도 함량에 큰 차이를 나타내지 않았는데 이는 10, 20°C에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 발효시킨 결과로 적숙기에 도달하는 시간이 15일 이상 소요되는 것으로 나타났다. 홍어 발효의 최적숙기는 과학적으로 밝혀진 자료는 없으나 본 연구실의 연구원을 대상으로한 관능평가결과(자료 미제시) 암모니움 농도 10.0 mg/mL 부근에서

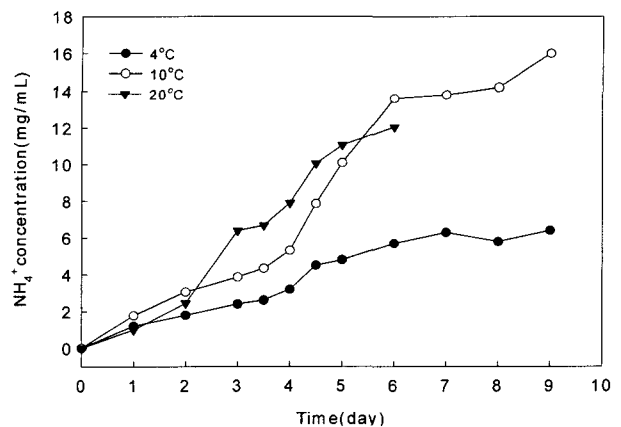


Fig. 2. Changes of ammonium ion in drip of skate according to various fermentation temperature.

매우 우수한 결과를 나타내었으므로 이를 표준으로 삼았다. 10℃에서 발효시킨 경우 5일부터 급격하게 증가하기 시작하여 8일에 14.2 mg/mL을 나타낸 후 약간 증가하였다. 따라서 10℃ 경우에서 5일이 발효 진행 초기, 6일이 적숙기 초기이며 9일이 적숙후기인 것으로 사료된다. 20℃ 경우 4.5일에 암모니움 이온 농도가 10.3 mg/mL에 도달하여 10℃에 비해 발효 진행 초기에 도달하는 시간이 12시간 더 빨랐다. 그러나 홍어 발효 온도에 따른 발효특성은 4℃의 경우 발효기간이 너무 오래 걸리고 경제성도 떨어지는 것으로 사료되며, 20℃의 경우 짧은 시간에 발효가 진행되었으나 높은 온도에서 발효시켜 조직이 물러지고 맛과 냄새가 10℃에 비하여 떨어지는 것으로 나타났다. 따라서 홍어 발효는 10℃에서 발효시키는 것이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이상의 결과로 미루어 보면, 홍어 유출액의 pH와 암모니움 이온 농도 측정을 통하여 발효진행 정도를 추정할 수 있었으며 이를 이용하여 발효 정도를 제어할 수 있을 것으로 사료된다.

홍어 숙성에 따른 항균성

홍어 가식부 열수 추출물의 항균효과는 거의 없는 것으로 나타났다(자료 미제시). 이는 동·식물의 조직에 소량으로 존재하는 탄수소 12~18개의 중쇄지방산(medium-chain fatty acids)과 단백질의 변성에 의해 항균효과가 매우 낮게 나타난 것[4,8]으로 사료되어진다. 숙성에 따른 홍어 내장 열수 추출물의 항균성은 0.5% 첨가한 경우(Fig. 3(a)), 발효 0일(대조군)의 경우는 배양 10시간에 36.6%였으며 이후부터 배양 18시간 까지 항균효과가 조금씩 낮아졌다. 발효 4일째에는 균 배양 8시간째 11.9%이었고, 이후 균 성장 저해 효과가 점차 감소되는 것으로 나타났다. 또한 발효 8일에는 배양 8시간부터 18시간까지 15.5% 정도의 항균효과를 나타내었고 발효 10일된 시료는 배양 8시간에 40.5%로 가장 높게 나타났으며, 배양 18시간까지 일정한 항균효과를 나타내었다. 1% 농도의 첨가에서(Fig. 3(b)) 발효 0일, 18시간 배양후에 29.2%, 발효 4일에는 32.0%, 발효 8일에는 38.0%, 발효 10일에는 35.0%의 항균효과를 나타내었다. 시료 농도 2% 첨가한(Fig. 3(c)) 군에서는 발효 0일 시료는, 최대 35.5%의 항균효과를, 발효 4일의 경우는 최고 23.4%로 낮은 항균효과를 나타내었다. 8일된 시료에서는 최대 43.3%를 나타내었으며, 발효 10일된 시료에서는 최고

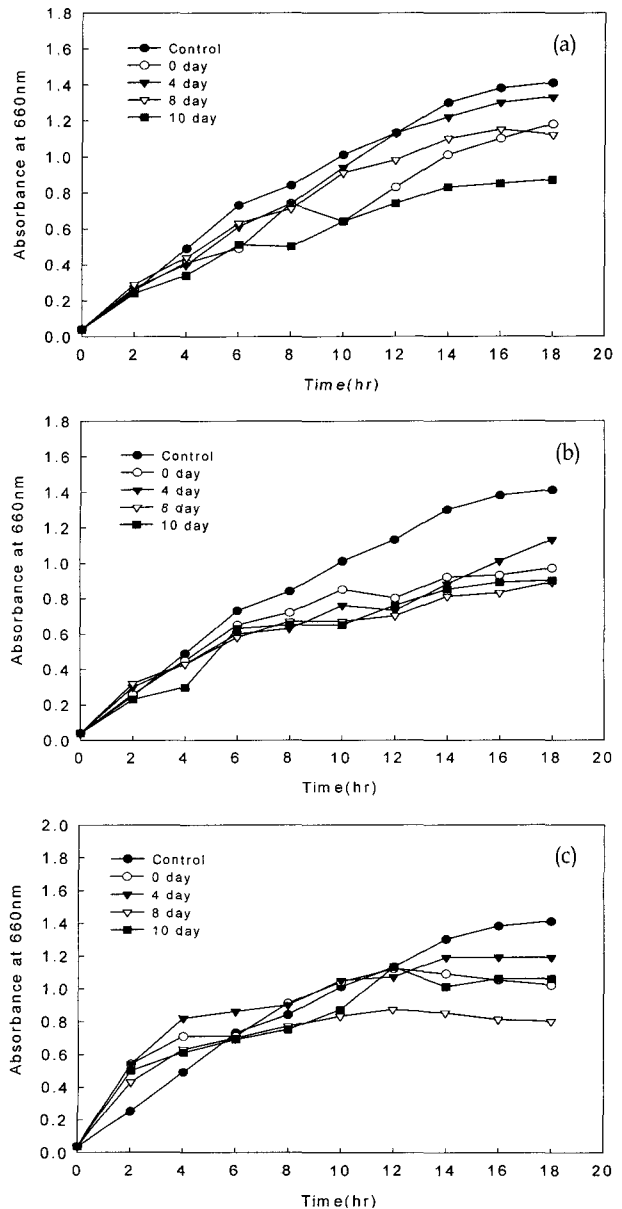


Fig. 3. Antibacterial activity of skate's visceral hot water extracts according to various concentration. (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%

38.3%를 나타내었다. 따라서 홍어 내장의 항균효과는 시료의 농도가 높고, 홍어 내장의 발효가 진행될수록 항균효과가 높게 나타났다. 홍어 뇌 열수 추출물의 농도에 따른 항균효과(Fig. 4(a))에서 시료 0.5%첨가한 군에서 균 배양 4시간째 23.0%였으며 균 배양 12시간째까지는 항균효과가 증가하였으나 이후 약간씩 감소하였다. 시료농도 1%첨가한 군에서는 배양 4시간째에 최대 36.1%의 항균효과를, 시료

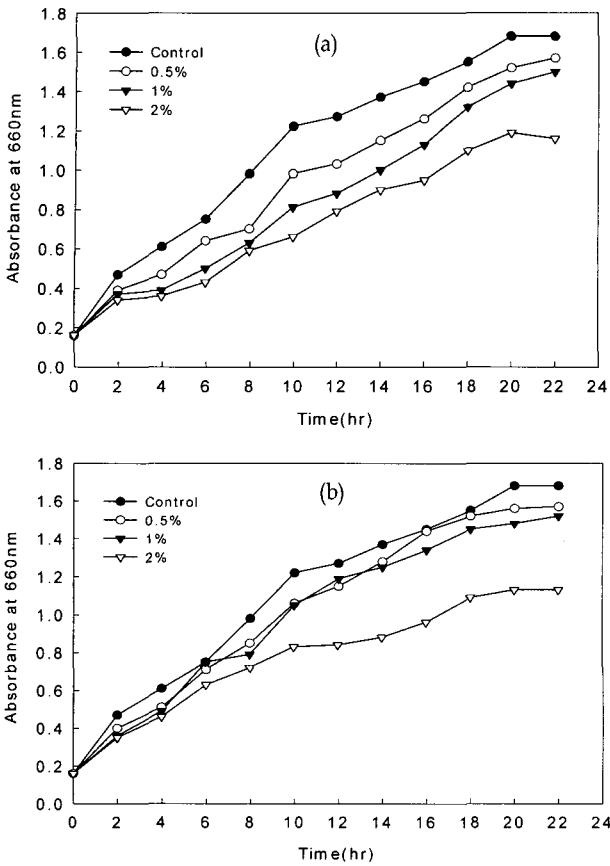


Fig. 4. Antibacterial activity of skate's brain and cartilage according to various concentration. (a) brain, (b) cartilage

2% 첨가한 군에서는 최대 41.0%로 나타났으며, 배양시간 10 시간째까지는 항균효과가 증가하였으나 이후 점차 감소하여 30% 정도까지 감소하였다. 따라서 홍어 뇌의 항균효과는 홍어 내장과 마찬가지로 시료농도가 높을수록 효과가 좋았고, 미생물 배양초기에 균 성장억제효과가 높은 것으로 나타났다. Fig. 4(b)에 나타난 홍어 연골의 항균효과는 시료 0.5% 첨가한 군에서 균 배양 8시간째에 13.3%의 항균효과를 나타냈으며, 이후 점차 감소하였다. 시료 1% 첨가한 군에서는 균 배양 8시간째에 19.4%의 항균효과를 나타냈으며, 0.5%와 마찬가지로 배양시간이 경과함에 따라 점차 항균효과는 감소하는 경향을 나타냈다. 시료 2% 첨가한 군에서는 배양 8시간째에 26.5%의 항균효과를 나타냈으며, 시료 0.5%, 1% 첨가한 군과는 달리 배양시간이 경과함에 따라 항균효과가 증가하여 배양 14시간째에 35.8%까지 증가한 후 일정하였다. 따라서 홍어 연골의 항균효과도 홍어 내장, 뇌

의 열수 추출물과 함께 시료 농도가 높을수록 항균효과는 높게 나타났으며, 항균효과도 지속되는 것으로 나타났다.

#### 홍어 속성에 따른 항산화성

Fig. 5(a)에 나타난 홍어 가식부 열수 추출물의 항산화성은 대조군과 비교했을 때, 시료 1% 첨가한 군에서 발효 0일째 33.6%로 가장 높게 나타났으며, 4일, 8일, 10일째 각각 16.8%, 13.8%, 14.3%로 나타났으며 시료 2% 첨가한 군에서 발효 0일째 61.2%로 가장 높게 나타났고, 10일째 21.3%, 8

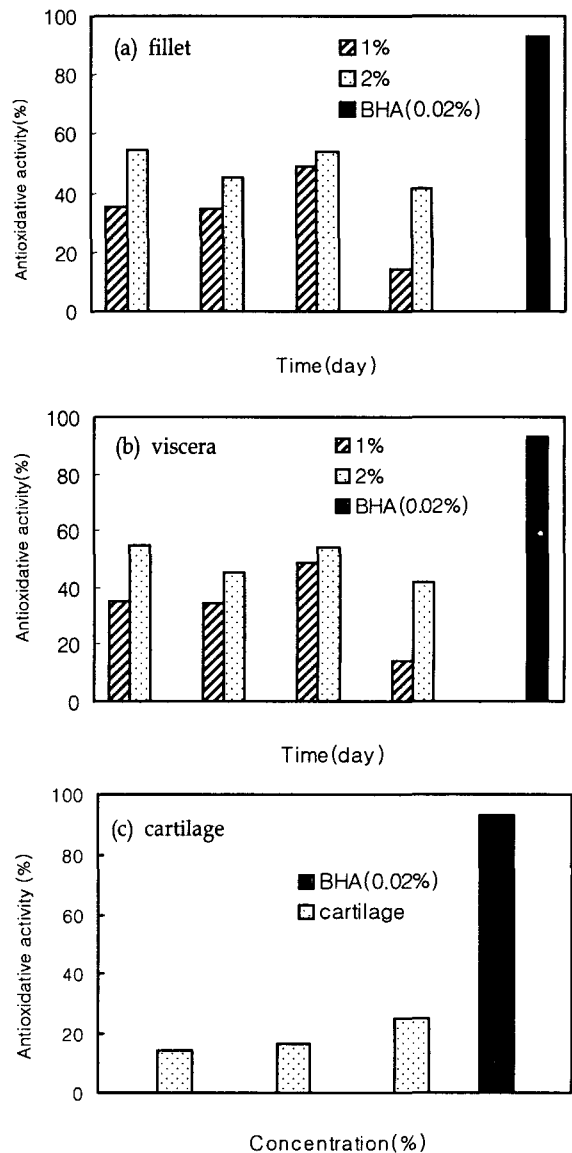


Fig. 5. Antioxidative activity according to parts of skate. (a) fillet, (b) viscera, (c) cartilage

일째 14.8%, 4일째 12.0%순으로 나타났다. 따라서 홍어 가식부 열수 추출물의 항산화성은 발효 0일째에 가장 높게 나타났으나 발효 4일째부터 급격하게 감소하여 10일째까지 낮은 항산화성을 보였다. 요산(urea)은 생체계의 항산화적 보호효과가 인정되고 있는 물질이다[15]. 특히 홍어와 같은 해산연골어의 판새류에 urea의 함량이 높은 것으로 알려지고 있는데, 이는 해산 연골어의 배설양식이 urea 및 TMAO(Trimethylamine oxide)이기 때문이며 삼투압 조절 물질로 이용되기 때문이다[10,18]. 이[11]등의 연구에서 urea의 함량은 발효전 원료에서 532 mg/100g이며, 발효된 시판제품의 평균 함량이 136±298 mg 으로서 발효전 원료에서 4배가량 높다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 발효 0일째의 항산화 효과가 높았다고 사료된다.

따라서 발효 0일째 강한 항산화력을 나타내어 식품의 조리·가공에 천연첨가물 및 식품보존제 또는 기능성 식품 재료로 이용될 때 그 효과가 높을 것으로 보인다. Fig. 5(b)에 나타난 홍어 내장 열수 추출물의 항산화성은 시료 1% 첨가한 경우 발효 8일째에 48.8%로 가장 높았으며, 발효 0일, 4일, 10일째에 각각 35.3%, 34.7%, 14.5%의 항산화효과를 나타내었다. 시료 2%첨가한 경우 발효 0일째에 54.4%로 가장 높았고, 다음은 발효 8일째에 54.2%, 발효 4일째 45.5%, 발효 10일째 41.7%순 이었다. 또한 홍어 내장 열수 추출물의 항산화성은 발효 0일째와 발효 8일째 모두 높게 나타났다. 홍어 뇌 열수 추출물의 항산화효과는 효과가 없는 것으로 나타났다. 이는 뇌의 많은 지질 성분과 단백질이 열수 추출시 가열에 의해 쉽게 변성되고, 산화되었기 때문에 항산화효과가 없는 것으로 생각되어진다. 또한, 이들 성분의 일부는 항산화력이 없거나, 항산화 효과가 있음에도 불구하고 공존하는 다른 물질들의 산패촉진효과가 더 강하여 산패를 촉진하는 쪽으로 작용될 수 있다고 생각되어진다. 따라서 동물성 단백질 등을 효소 분해하여 얻어지는 저분자 펩티드로부터 생리활성의 검토가 이루어져야 할 것으로 사료되어진다. Fig. 4(c)에 나타난 홍어 연골 열수 추출물의 항산화성은 시료 0.5%첨가한 경우 14.4%로 비교적 낮게 나타났다. 시료 1%첨가한 경우 16.7%, 시료 2%첨가한 경우 25.0%로 가장 높게 나타났다.

홍어 숙성에 따른 항암성

Fig. 6(a)에 나타난 홍어 가식부 열수 추출물의 항암성은

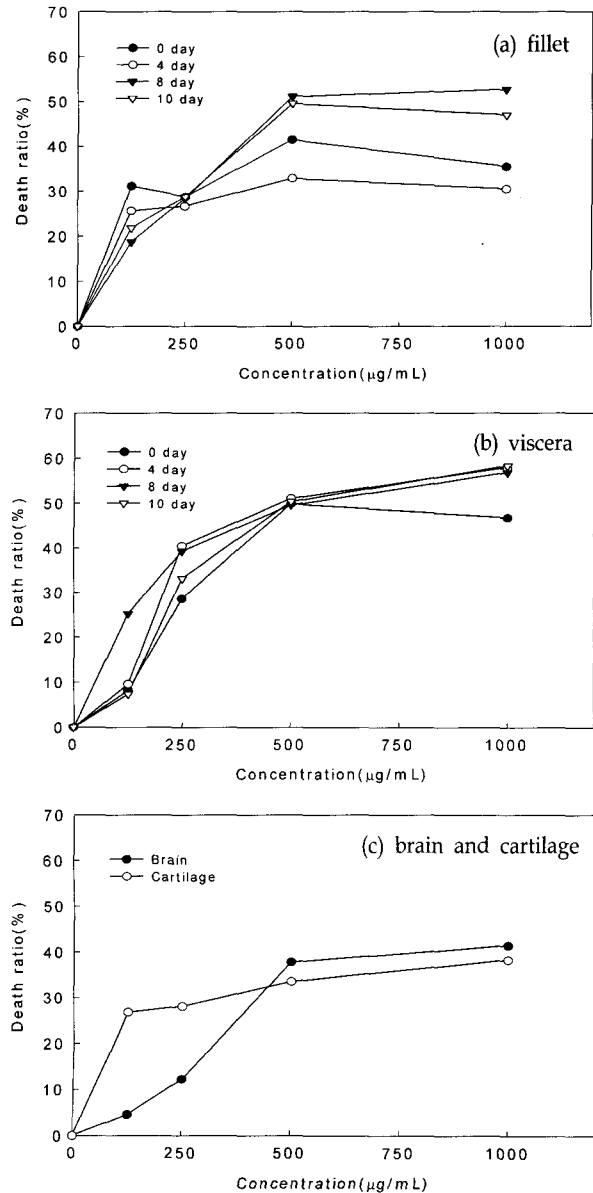


Fig. 6. Anticancer activity according to parts of skate. (a) fillet, (b) viscera, (c) brain and cartilage

시료 500 µg/mL 일 때 발효 0일, 4일, 8일, 10일째에 각각 41.5%, 32.9%, 51.1%, 49.6%로 나타나 발효가 진행될수록 약간 증가하였으며 시료 1,000 µg/mL 일 때 발효 8일째에 52.7%로 가장 높게 나타났다. Fig. 6(b)에 나타난 홍어 내장 열수 추출물의 항암성은 시료 1,000 µg/mL 일 때 발효 10일째에 58.3%, 4일째에 57.9%, 발효 8일째에 56.8%, 발효 0일째에 46.7%로 나타났다. 이는 곰취열수추출물의 동일농도에서 HepG2에 대한 항암성 60%[9]와 비슷한 수준이었다.

따라서 홍어 내장 열수 추출물 시료의 항암성은 모두 높았는데 발효가 진행될수록 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6(c)에 나타난 홍어 뇌 열수 추출물의 항암성은 시료 250 g/mL 에서 12.2%로 나타났으며, 500 µg/mL 에서 37.9%, 시료 1,000 µg/mL 일 때 41.5%로 가장 높게 나타났다. 또한 Fig. 6(c)에 나타난 홍어 연골 열수 추출물의 항암성은 시료 125, 250, 500 µg/mL 에서 각각 26.8%, 28.1%, 33.6%로 나타났고, 1,000 µg/mL 일 때 38.3%로 가장 높았다. 홍어의 연골 및 피부 등에는 chondroitin sulfate가 함유되어져 있는데 chondroitin sulfate는 생물체내의 결합조직에 널리 분포하는 점질성 다당류로서 단백질과 결합하여 chondroitin mucoprotein으로 존재한다. 또한 콘드로이틴 나트륨은 척추동물의 연골과 결합조직, 골등의 지지조직, 대동맥, 심장판막, 힘줄, 피부, 각막등에 존재하며 피부노화방지, 뼈형성, 항종양 및 항동맥경화등의 생리활성 작용이 우수하고 특히 퇴행성 관절염 예방 및 치료에 효과가 좋아서 화장품, 건강보조식품 및 의약품으로 이용되어진다. 또한, D-glucuronic acid, N-acethylgalactosamine과 황산기로 구성되어 황산기의 위치에 따라 A, B, C, D, E, K의 6종류가 보고되고 있다[10]. 해양동물인 해삼의 당단백질과 황산콘드로이틴의 항돌연변이 및 항암효과에 대한 연구에서[14] 추출 황산콘드로이틴과 당단백질의 항돌연변이 및 항암효과가 농도의 증가에 따라 강한 항돌연변이 및 항암효과를 나타내었다고 보고 하였다. 그러나 본 연구에서는 같은 1000 µg/mL 에서 홍어연골 보다는 내장과 가식부의 항암활성이 우수한 것으로 나타났다. 따라서 홍어의 부위별 열수 추출물 중에서 홍어연골 뿐 아니라 가식부와 내장 부분에서도 기능성 단백 성분이 포함되어 있으리라 사료되지만 항암성 물질의 규명을 위해서는 좀 더 깊이있는 연구가 행해져야 한다고 사료된다.

## 요 약

홍어 발효에 따른 부위별 생리기능성을 측정하기 위하여 홍어 발효과정의 일반성분의 변화, pH, 암모니움 이온 농도, 항균성, 항산화성, 항암성을 측정하였다. 발효 온도 (4, 10, 20℃)에 따른 기간별 홍어의 일반성분 분석의 결과 큰 차이를 나타내지 않았다. 홍어 유출액의 pH 변화는 4℃에서 발효한 경우는 pH의 상승폭이 10, 20℃에 비해 낮았

고, 10℃에서는 발효 1일만에 급격하게 증가하다가 5일까지 일정하게 유지한 후 2차 증가를 나타내었다. 20℃에서는 발효 초기부터 급격하게 증가하기 시작하여 발효 4일에 8.9를 나타내었다. 홍어 유출액의 암모니움 이온 농도 변화에서도 pH의 경우와 비슷하였는데, 4℃ 발효 온도에서는 시간별 암모니움 이온 농도 함량에 큰 차이를 나타내지 않았고, 10℃에서 발효시킨 홍어의 경우 5일에, 20℃에서 발효시킨 홍어의 경우 4.5일에 암모니움 이온 농도가 약 10.2 mg/mL로 발효 진행 초기인 것으로 나타났다. 홍어 가식부 및 내장 열수 추출물의 발효기간별 생리기능성을 측정 한 결과 가식부 열수 추출물의 항균성은 거의 없는 것으로 나타났고, 내장은 발효 8일째에 시료 2%첨가한 군에서 43.3%로 가장 높은 항균효과를 나타내었다. 항산화성은 가식부 열수 추출물 2%첨가한 군에서 발효 0일째에 61.2%로 가장 높았고, 내장 동일 농도에서도 발효 0일째에 54.4%로 비교적 높았다. 항암성은 시료 농도 1,000 µg/mL에서 가식부는 발효 8일에 52.7%였고, 내장은 발효 10일에 58.3%로 가장 높게 나타났다. 따라서 항균성과 항암성은 발효가 진행될수록 비교적 높게 나타났고, 항산화성은 발효시키지 않은 원료 자체에서 높은 효과를 나타내었다. 홍어 뇌 및 연골 열수 추출물의 농도별 생리기능성은 항균성은 뇌 시료 2%첨가한 군에서 균 배양 4시간째에 41.0%였고, 동일 농도에서 연골은 균 배양 14시간째에 35.8%를 나타내었다. 항산화성은 뇌 열수 추출물에서는 효과가 없었고, 연골 시료 2%첨가한 군에서는 25.0%로 가식부나 내장에 비해 낮게 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 및 여수대학교 2001년도 학술연구과제 지원비에 의해 이루어진 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Aneva, R. M. and W. J. Brown. 1969. Effects of carosine and anserine on muscle adenosine triphosphatases. *J. Biol. Chem.* **244**, 1600-1604.
2. AOAC. 1995. Official Methods of Analysis. 16th eds.,



- Assoc. Off. Anal. Chem., Washington D.C. pp. 382-383.
3. Arnold E. G., R. Chairman, T. Rhodes and S. C. Lenore. 1985. Standard methods for the examination of water and wastewater, pp. 382-383. 16th eds., APHA, Washington.
  4. Ashton, D. H. and F. F. Busta. 1968. Milk components inhibitory to *Bacillus stearothermophilus* by iron, calcium and magnesium. *Appl. Microbiol.* **16**, 628-632.
  5. Blois, M. S. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* **26**, 1198-1201.
  6. Brown, C. E. 1981. Interaction among carnosine, anserine, ophidine and copper in biochemical adaptation. *J. Biol. Chem.* **88**, 245-256.
  7. Cha, Y. J., C. B. Ahn, T. H. Lee, Y. H. Jung, Y. H. Lee and S. K. Kim. 1985. Flavor component in sun-dried ray. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **14**, 370-375.
  8. Freese, E., C. W. Sheu and S. E. Gallier. 1973. Functions of lipophilic acids as antimicrobial food additives. *Nature* **241**, 321-326.
  9. Ham, S. S., S. Y. Lee, D. H. Oh, S. W. Jung and I. J. Kang. 1998. Cytotoxicity of *Ligularia fischeri* extracts. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **27**, 987-992.
  10. Kang, S.H., H. Shin, S. K. Chang and Y. H. Yoon. 1994. Determination of sodium chondroitin sulfate by enzymatic digestion and HPLC. *Analytical Science and Technology* **7**, 245-251.
  11. Konosu, S. and K. Yamaguchi. 1982. Chemistry & Biochemistry of marine food products. pp. 367-404. AVI Publishing, U.S.A.
  12. Lee, K. A. 1999. Extractive nitrogenous constituents of fermented commercial skate, *Raja kenojei*. p.9. Master thesis of Yosu National University.
  13. Lee, Y. O. 1996. Studies on the antioxidative characteristics and antioxidative substance of Kimchi. p.51. Doctoral thesis of Busan National University.
  14. Moon, J.H., H.S. Ryu, H.S. Yang and J.S. Suh. 1998. Antimutagenic and anticancer effect of glycoprotein and chondroitin sulfates from sea cucumber (*Stichopus japonicus*). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **27**, 350-358.
  15. Nakamura et al. 2000. Functional food chemistry. pp.81-82. 1st ed, Ji-Gu Publishing Co., Seoul.
  16. Nam, H. K. and M. K. Lee. 1995. Studies on the fatty acids and cholesterol of Raja skate. *J. Kor. Oil Chemist's Soc.* **12**, 55-58.
  17. Park, H. Y., C. K. Lee, W. K. Park and E. H. Lee. 1997. Antimicrobial effect of cardina denticulate. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **26**, 54-59.
  18. Shimizu W. and K. Oisi. 1950. Studies on putrefaction of aquatic products. *Nippon Suisan Gakkaishi.* **16**, 31-33.
  19. Sigma Co. 2001. Biochemicals and reagents for life science research. p.1837, Sigma-Aldrich, USA.
  20. Suyama, M. and T. Shimizu. 1982. Buffering capacity and taste of carnosine and its methylated compounds. *Bull. Jan. Soc. Sci. Fish.* **48**, 89-95.

(Received July 8, 2003; Accepted October 10, 2003)