

저장온도에 따른 고추장의 품질변화

신동빈 · 박우문 · 이옥숙 · 구민선 · 정건섭

한국식품개발연구원

Effect of Storage Temperature on the Physicochemical Characteristics in Kochujang(Red Pepper Soybean Paste)

Dong-Bin Shin, Woo-Mun Park, Ock-Sook Yi, Min-Seon Koo and Kun-Sub Chung

Korea Food Research Institute

Abstract

To predict quality change of *Kochujang* distributed in the market, physicochemical properties were observed during storage at 13°C, 27°C and 37°C for 240 days. Moisture, crude protein and capsaicin contents were nearly constant for storage at the selected temperatures. Amino nitrogen, value of surface color and pH were decreased during storage while ammonia nitrogen and titratable acidity were increased. Storage temperature affected quality change significantly as higher temperature showed clear increase or decrease phenomena of above factors. Number of total cell count was not changed significantly, and fungi was not detected. From the correlation coefficient among physicochemical properties and sensory evaluation scores, the highest correlation was obtained in amino nitrogen content and sensory score. Degradation of amino nitrogen was a first order reaction, and the Q_{10} value calculated from reaction constant was 2.98. Also, activation energy for the destruction of amino nitrogen calculated from Arrhenius equation was 15.34 Kcal/mole.

Key word: *Kochujang*, physicochemical characteristics, amino nitrogen, activation energy, Q_{10} value

서 론

고추장은 찹쌀, 밀, 대두 및 고춧가루 등을 주원료로 하고 곡자, 소금 등을 섞어 발효시킨 우리 고유의 식품으로 이는 매주 또는 코오자종의 효소에 의해 전분 및 단백질이 분해되어 생성된 당 및 아미노산의 맛과 고춧가루의 매운 맛, 소금의 짠맛 등이 서로 조화되어 그 어느 식품에서도 맛 볼 수 없는 독특한 맛을 지니고 있다.

과거에는 가정마다 각기 고유의 방법으로 고추장을 제조하였으나 요즈음은 주거환경의 변화 및 여성의 사회참여로 인하여 공장산 제품이 시중에 많이 유통되고 있는데 이러한 유통제품들은 공장에서 출고되어 소비자의 손에 들어가기까지는 많은 유통단계를 거치므로 유통기간중 품질 변화가 일어날 가능성이 크다.

고추장에 관한 지금까지의 연구는 주로 제조방법에 관한 연구^(1~7), 원료대체에 관한 연구^(8~10), 성분변화에 관한 연구^(11~13) 등이며 숙성이 완료된 고추장 제품의 저장 및 유통중 품질열화에 관한 연구는 매우 미약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 고추장 유통 중의 품질열화인자 및 열화정도를 알아보기 위하여 숙성이 완료된 공장산 고추장을 일정 온도 조건하에 저장하면서 고추장의 일반성분, 캡사이신, 표면색도 및 미생물의 변화를 조사하여 품질열화인자를 도출하였다. 이 결과는 고추장의 효율적인 저장 및 유통에 관한 자료로서 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

재료 및 방법

시료 및 저장조건

본 실험에 사용한 고추장은 공장에서 60일간 숙성한 출하단계의 제품을 폴리에틸렌과 나이론 복합필름으로 된 봉지에 500g 단위로 밀봉, 포장하였다. 저장은 13°C, 27°C 및 37°C로 고정된 항온기에 각각 240일간 저장하였다.

이때 고추장의 원료배합비는 찹쌀 17%, 소맥 17%, 대두 2%, 고추가루 13%, 물엿 12%, 설탕 8.5%, 소르빈산칼륨 0.1%, 종국 0.04%, 물 30.4%이었다.

일반성분 분석

수분은 105°C 진조법⁽¹⁴⁾, 조단백질은 캘달법⁽¹⁴⁾, 아미노산질소는 포르몰법⁽¹⁵⁾으로 측정하였으며 암모니아태질

Corresponding author: Dong-bin Shin, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekyun-dong, Bundang-ku, Songnam-si, Kyonggi-do 462-420, Republic of Korea

소는 이와 고⁽¹⁶⁾의 방법에 따라 고추장 2g에 중류수 50 mL, 30% 수산화나트륨 2 mL 및 실리콘수지 3 mL를 넣고 웰달증류장치에서 증류하여 암모니아를 봉산용액에 포집한 후 0.02 N 염산용액으로 적정하여 구하였다. pH는 중류수로 3배 희석하여 측정하였고, 산도는 0.1 N NaOH으로 pH 8.4까지 적정하여 측정하였다.

캡사이신

고추장 50g을 취하여 한국공업규격 KS H 2120(고추장)의 시험방법⁽¹⁷⁾에 의하여 시료를 처리한 후 추출액 0.4 μL를 Table 1과 같은 조건의 가스크로마토그라피에 주입하였다. 내부표준 물질로는 스케알렌을 사용하였다.

표면색도

표면색도는 색차계(Color and Color Difference Meter Model 600-UC-IV, YASUDA SEIKI SEIKAKUSHO Co.)로 측정하여 Hunter scale에 의해 L, a, b 값으로 나타내었다⁽¹⁸⁾. 이때 사용한 표준백색판의 L, a, b 값을 각각 89.2, 0.921 및 0.78이었다.

미생물

총균수 측정은 plate count agar(Difco)배지를 사용하였으며, 곰팡이 측정은 plate dextrose agar(Difco)배지를 사용하였다. PDA배지 사용시에는 세균의 번식을 억제하기 위하여 멸균한 10% tartaric acid를 첨가하여 pH 3.5로 조정하였다.

관능검사

Table 1. Working condition of gas chromatography for Kochujang capsaicin analysis

Instrument	Hewlett-Packard 5890
Colum	: BP 10(wall coated with 14% cyanopropylphenyl dimethyl siloxane, film thickness 0.5 um, 0.32 mm I.D×25 m in length)
Carrier gas	: N ₂
Detector	: FID
Oven temp.	: 250°C (1 min)-3.0°C /min-280°C (5 min)
Injector temp.	: 300°C
Detector temp.	: 320°C

관능검사는 9점 항목 스케일법에 의해 고추장의 맛, 향, 색 및 종합적 품질에 대하여 대조구(저장초기 시료)와의 차이의 정도를 비교하였다. 즉 품질의 열화가 전혀 없으면 9점으로 하였고 품질열화가 어느 정도 발생하였으나 소비자 구매에는 전혀 문제가 되는 않는 시료를 5점으로 하였으며 품질열화가 심하여 구매에 문제가 되는 것은 그 열화도에 따라 4점에서 1점으로 나타내도록 하였다. 관능검사 요원은 먼저 삼점대비법을 실시하여 고추장의 색, 맛, 향 등에 대한 차이식별능력이 우수한 요원 14명을 선발하여 사용하였다.

결과 및 고찰

일반 성분의 변화

저장조건에 따라 고추장을 저장하면서 이화학적 성분 변화를 측정한 결과 수분, 조단백질 및 캡사이신 함량 변화는 Table 2와 같다. 수분함량은 저장초기 40%이었으나 240일 저장 후에는 약간 감소하는 현상을 나타내었다. 조단백질 및 캡사이신은 저장초기 시료 100g중 각각 6.4g 및 3.78 mg이었으며 저장중의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 손⁽¹⁹⁾과 김 등⁽²⁰⁾의 연구에 의하면 고추장의 매운맛 성분인 캡사이신은 숙성중에도 거의 변화가 없다고 한다.

아미노태 질소는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 저장중 감소하였으며 이러한 감소 현상은 저장온도가 높을수록 커다. 즉 저장초기 고추장 100g당 214.5 mg이었던 아미노태질소는 120일 저장 후 13°C, 27°C 및 37°C에서 각각 207.6 mg, 187.0 mg 및 144.1 mg으로 감소하였다. 암모니아태질소는 저장기간의 증가와 더불어 증가하였으나 저장온도에 따른 의존성은 없는 것으로 나타났다. 시료 100g당 암모니아태질소는 저장초기 67.4 mg이었으나 60일 저장 후에는 6~7 mg 정도 증가한 73.0~74.8 mg을 나타내었으며 240일 후에는 13°C 및 27°C 저장구에서 각각 76.2 mg와 80.7 mg이었다. 아미노태 및 암모니아태질소는 고추장과 같은 발효식품에 있어서 숙성 및 품질변화의 정도를 나타내는 지표로 주로 사용되고 있다. 전⁽²¹⁾은 방사선처리가 고추장의 저장에 어떠한 영향을 주는 가를 알아보기 위하여 숙성이 완료된 고추장을 30°C에 저장하면서 아미노태질소의 함량을 측정한 결과 아미노태질

Table 2. Changes in chemical compositions of Kochujang during storage

Storage time(days)	Moisture(%)			Crude protein(%)			Ammonia nitrogen(mg%)			Capsaicin(mg%)		
	13°C	27°C	37°C	13°C	27°C	37°C	13°C	27°C	37°C	13°C	27°C	37°C
0	40.0	40.0	40.0	6.4	6.4	6.4	67.4	67.4	67.4	3.78	3.78	3.78
60	39.7	39.3	39.2	6.4	6.4	6.4	74.8	73.8	73.0	4.34	4.11	4.50
120	40.3	39.8	39.3	6.7	6.6	6.7	74.9	76.0	74.9	3.71	5.35	4.97
180	39.2	38.8	ND*	6.7	6.7	ND	75.8	77.2	ND	5.54	5.72	4.18
240	39.1	38.7	ND	6.7	6.7	ND	76.2	80.7	ND	4.46	4.23	ND

*ND: not determined.

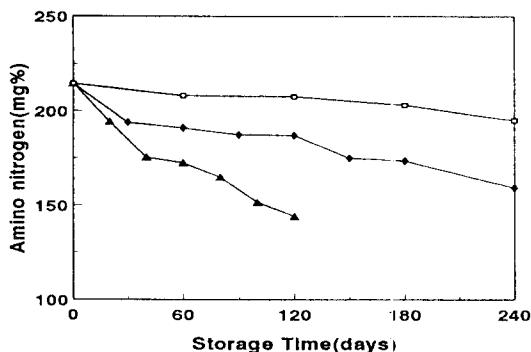


Fig. 1. Changes in amino nitrogen of *Kochujang* during storage
□—□; 13°C, ◆—◆; 27°C, ▲—▲; 37°C

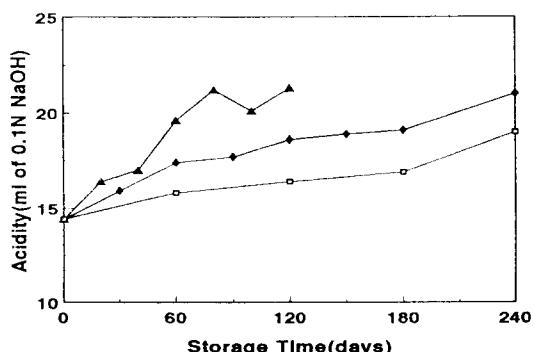


Fig. 3. Changes in titratable acidity of *Kochujang* during storage
□—□; 13°C, ◆—◆; 27°C, ▲—▲; 37°C

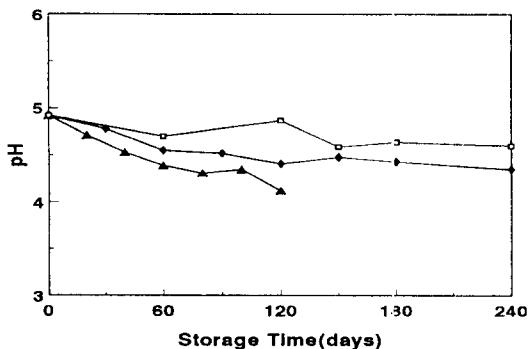


Fig. 2. Changes in pH of *Kochujang* during storage
□—□; 13°C, ◆—◆; 27°C, ▲—▲; 37°C

소는 방사선조사에 관계없이 모두 감소한 것으로 나타났다.

저장중 pH는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 저장기간 및 온도가 증가할 수록 감소하는 경향이 컸다. 한편 pH와의 변화와 밀접한 관계에 있는 적정산도는 pH와는 반대로 저장기간의 증가와 더불어 증가하였으며 이는 저장온도가 높을수록 더욱 커졌다(Fig. 3). 이러한 pH의 감소 및 산도의 증가는 저장중 미생물의 작용에 의해 유기산이 축적된데 기인한 것으로 사료된다. 정⁽²²⁾은 고추장의 효과적인 저장방법을 알아보기 위하여 고추장을 30°C, 5°C 및 -15°C에 저장하면서 산도와 가스의 발생상태를 실험한 결과 산도는 30°C에서는 저장기간에 따라 증가하였으나 5°C 및 -15°C에서는 거의 변화가 없다고 하였다.

표면색도의 변화

고추장의 표면색도 변화를 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 저장기간이 경과함에 따라 고추장 고유의 색인 적색이 감소하고 불⁺기를 나타내는 L값의 저하, 즉 암갈색으로 변화하였다. 이러한 변화는 저장온도와 비례하였다. 고추장 저장초기의 L, a, b값은

각각 19.6, 16.1, 12.0이었으나 13°C에서 240일 저장한 시료의 L, a, b값은 각각 17.4, 11.9, 10.4였다. 27°C에 60일 정도 저장한 시료의 표면색도는 13°C에서 240일간 저장한 시료의 표면색도와 유사하였으며 37°C에서 60일간 저장한 시료의 표면색도는 L, a, b값이 16.0, 9.4, 9.9로 27°C에서 180일간 저장한 시료와 유사한 값을 나타내었다. 고추장의 변색에 관한 기작과 원인은 아직 확실히 밝혀진 바가 없으나 간장의 경우는 비효소적 갈변화현상⁽²³⁾은 산소나 철이온에 의하여 더욱 촉진되는 것으로 알려져 있다. 간장의 이러한 갈변화현상⁽²³⁾은 산소나 철이온에 의하여 더욱 촉진되는 것으로 알려져 있다. 즉 산소가 있는 조건의 것이 산소가 없는 조건보다 빨리 갈변되었으며, 유리병에 포장한 제품보다는 PET병에 포장한 제품이 갈변화 속도가 빨랐다고 한다. 또한 철분을 세거한 용수를 사용할 경우 갈변화현상이 적게 나타났다고 한다.

저장중 미생물의 변화

고추장의 저장기간중 미생물의 변화는 Table 3에서 보는 바와 같이 큰 변화는 보이지 않았으나 생균수는 저장온도가 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보여주었다. 곱팡이는 저장기간 동안 검출되지 않았다. 김등⁽²⁴⁾은 매주를 이용 전통식 고추장을 제조하고 실온에서 180일간 숙성시키면서 생균수를 측정한 결과 숙성 90일 이후에는 큰 변화를 없는것으로 보고하였다.

관능품질특성의 변화

저장온도가 고추장의 품질에 어떠한 영향을 주는 가를 알아보기 위해 관능검사를 실시한 결과는 Table 4와 같다. 분산분석법에 의해 시료간의 유의성을 검토한 결과 5% 수준에서 유의성이 인정되었다. 따라서 Duncan의 다중검사법(Duncan's multiple range test)으로 분석한 결과 13°C에서 120일간 저장한 고추장은 저장초기의 고추장과 큰 유의적인 차이가 없었으나 27°C에서 60일 이상, 37°C에서 40일 이상 저장한 시료는 유의적인 차

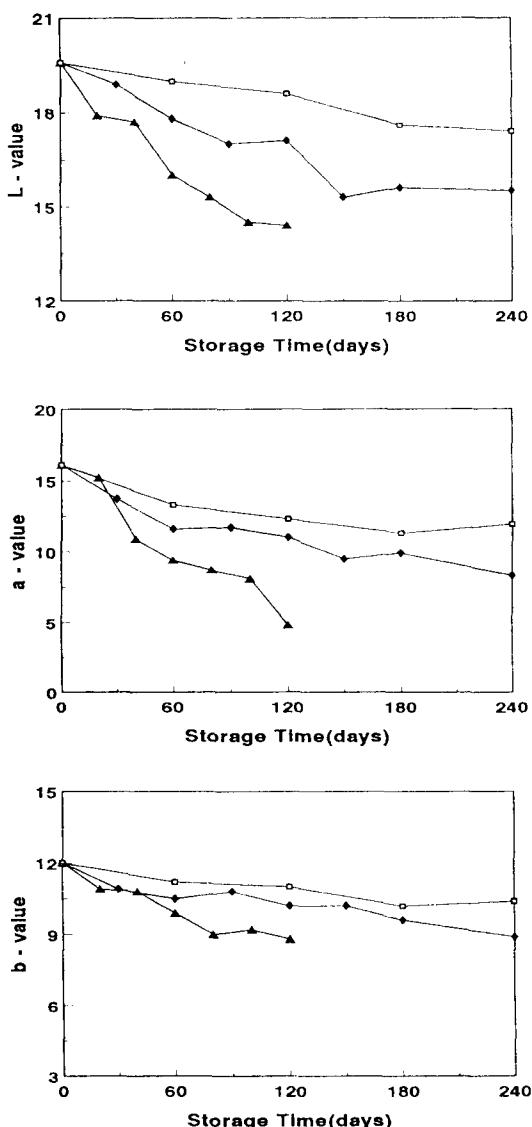


Fig. 4. Changes in surface color values of *Kochujang* during storage
□—□; 13°C, ◆—◆; 27°C, ▲—▲; 37°C

이가 큰것으로 나타났다. 한편 각각의 저장온도별 시료에 대한 구매 여부를 조사한 결과 13°C에서 240일간, 27°C에서 180일간 및 37°C에서 60일간 저장한 시료는 각각 93%, 57% 및 71%를 나타냈으며, 27°C에서 240일간 및 37°C에서 80일간 저장한 시료는 구매력이 각각 42% 및 8%로 떨어졌다. 종합적 관능특성과 색, 맛, 향의 관능 특성치에 대한 상관관계를 분석한 결과 색이 종합적 관능특성에 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

품질지표 선정 및 유통기간 예측

Table 3. Changes in total cell count during storage of *Kochujang* (unit: CFU/g)

Storage time(days)	13°C	27°C	37°C
0	7.4×10^7	7.4×10^7	7.4×10^7
15	5.1×10^7	4.7×10^7	5.4×10^7
30	4.7×10^7	4.9×10^7	4.6×10^7
60	4.9×10^7	3.8×10^7	3.6×10^7
90	4.7×10^7	6.6×10^7	3.0×10^7
150	4.9×10^7	4.1×10^7	ND*
180	5.9×10^7	5.2×10^7	ND
240	4.8×10^7	3.3×10^7	ND

*ND: not determined

Table 4. Changes in sensory score of *Kochujang* during storage

Storage Temp.(C)	Days	Taste	Flavor	Color	Overall
13	0	9.0 ^{a*}	9.0 ^a	9.0 ^a	9.0 ^a
	60	8.6 ^{ab}	8.6 ^a	8.6 ^{ab}	8.6 ^{ab}
	120	8.5 ^{ab}	8.4 ^{ab}	8.0 ^{bc}	8.1 ^{ab}
	180	8.3 ^{bc}	8.4 ^{ab}	7.9 ^c	8.0 ^{bc}
	240	7.8 ^{cd}	7.8 ^{bc}	7.5 ^{cde}	7.5 ^{cd}
27	0	9.0 ^a	9.0 ^a	9.0 ^a	9.0 ^a
	60	7.6 ^{de}	7.9 ^{cd}	7.5 ^{de}	7.1 ^{de}
	120	7.2 ^{de}	7.9 ^{bc}	6.5 ^{ei}	6.8 ^e
	180	5.6 ^g	6.0 ^e	5.1 ^g	5.1 ^{gf}
	240	5.7 ^g	6.2 ^e	4.9 ^f	4.9 ^g
37	0	9.0 ^a	9.0 ^a	9.0 ^a	9.0 ^a
	40	7.1 ^{ef}	7.6 ^{cd}	6.4 ^f	6.6 ^e
	60	6.4 ⁱ	7.0 ^d	5.1 ^g	5.5 ^f
	80	5.2 ^h	5.3 ⁱ	3.5 ^h	3.1 ^h
	120	4.1 ^h	4.7 ⁱ	2.4 ^j	2.4 ⁱ

*Each value was a mean sensory score of 14 trained panel.; 1=very much different with control, 9=same with control; The same letters indicate no significant difference at the 5% level using Duncan's multiple range test

고추장의 품질을 객관적으로 평가할 수 있는 품질지표를 선정하기 위해 저장온도 및 기간에 따라 비교적 변화도가 큰 아미노테질소, pH, 적정산도, 표면색도인 L, a, b값을 관능검사의 종합적 차이도와 회귀분석한 결과 Table 5와 같다.

Table 5에서 보는 바와 같이 아미노테질소와 표면색도가 관능검사의 종합적 차이도와 비교적 높은 상관관계를 가지고 있는 것으로 나타났으나 아미노테질소의 상관계수는 가장 높아 이를 고추장 유통기간예측의 품질지표로 삼았다. 따라서 고추장의 상품성이 없어지는 시점은 관능검사의 종합적 차이도가 5.0에 도달하는 시점으로 할 때 아미노테질소 함량의 하한선은 169.38 mg% 이었다.

한편 저장기간에 따른 아미노테질소의 감소율을 회귀 분석한 결과 아미노테질소의 감소는 1차반응식으로 해석되었으며 각각의 온도에 대한 반응식으로부터 계산된

Table 5. Correalationship between overall difference of sensory valubles of Kochujang

Quality factor	Regression equation*	R**
Amino-nitrogen	$Y = 0.09142X - 10.4846$	0.9549
pH	$Y = 8.36622X - 31.4942$	0.9162
Total acidity	$Y = -0.8596X + 22.0724$	0.9091
Color		
L-value	$Y = 1.24187X - 14.8076$	0.9535
a-value	$Y = 0.69887X - 1.13782$	0.9224
b-value	$Y = 1.92505X - 13.2887$	0.9459

*X: Quality value, Y: overall difference of sensory score

**Correlation coefficients

Table 6. First order rate constants at various storage temperature

Storage temp.(°C)	Rate constant K(day ⁻¹)	R ^{2*}
13	-0.0003566	0.922
27	-0.0010677	0.931
37	-0.0031840	0.971

*Coefficient of determination

고추장의 유통가능기간은 37°C에서는 66일, 27°C에서는 188일 13°C에서는 663일 정도인 것으로 나타났다. 또한 Table 6의 반응상수로 부터 구한 Q_{10} 값은 2.98이었으며 Arrhenius 식⁽²⁵⁾을 이용하여 계산된 활성화에너지는 15.84 Kcal/mole이었다.

요 약

고추장의 유통기간 중 품질변화를 예측하기 위하여 숙성 완료된 고추장을 13°C, 27°C, 37°C에 저장하면서 품질의 변화를 측정하였다.

수분, 조단백질, 캡사이신함량은 저장 중 거의 변화하지 않았으나, 아미노태질소, 표면색도, pH는 감소하는 경향을 나타내었으며 암모니아태질소, 산도는 증가하였다. 이러한 증감현상은 저장온도가 높을수록 더욱 뚜렷하여 저장 온도가 고추장의 품질변화에 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 총균수는 저장온도 및 기간의 증가에 따라 큰 변화는 보이지 않았으며, 진균류는 겹출되지 않았다. 이화학적 품질 특성과 관능검사와의 상관관계를 구한 결과 아미노태질소의 변화가 가장 높은 상관관계를 보였다. 저장기간에 따른 아미노태 질소값의 변화율은 1차 반응식으로 해석되었으며, 반응상수로 부터 계산된 Q_{10} 값은 2.98이었다. 또한, Arrhenius equation을 이용하여 활성화에너지를 구한 결과 15.84 Kcal/mole인 것으로 나타났다.

문 헌

1. 이계호, 이묘숙, 박성오: 재래식 고추장 숙성에 미치는

미생물 및 그 효소에 관한 연구. 한국식품과학회지, 19, 82(1976)

- 이택수, 이석진, 김상순: 고추장 숙성중의 미생물학적 연구(제1보). 한국미생물학회지, 8, 151(1970)
- 김종석: 한국특허공보, 134, 55(1966)
- 김지용: 한국특허공보, 125, 43(1966)
- 진희생: 한국특허공보, 107, 3(1964)
- 조한옥, 김종군, 이현우, 강주현, 이택수: 전북지방 전통 고추장의 제법 조사와 성분. 한국농화학회지, 24, 21(1981)
- 이택수, 신보규, 김종군: 전통 고추장의 품질 개량에 있어서 재래식 및 개량식 고추장 메주의 효과. 한국식품과학회지, 13, 319(1981)
- 이택수, 신보규, 주영하, 유주현: 된장 및 고추장의 원료 대체에 관한 연구. 한국산업미생물학회지, 1, 79(1978)
- 이현우, 박광훈, 민병용, 김준평, 정동효: 고구마 고추장의 숙성기간 중 성분 변화에 관한 연구. 한국식품과학회지, 10, 331(1978)
- 이갑상, 김동한: 알콜 첨가에 의한 저식염 고추장의 양조. 한국식품과학회지, 17, 146(1985)
- 정지근, 조백현, 이춘영: 고추장 성분에 관한 연구. 한국동화학회지, 4, 43(1963)
- 한구동, 이상섭, 최준진: 고추장의 신미성분 capsaicin에 대한 효소화학적 연구(III) 고추장 중 capsaicin 소장에 관한여. 약학회지, 4, 60(1958)
- 김관, 김영자, 최준언: 식품 영양성분에 관한 연구(제1보) 고추장 성숙 기간중의 성분변화에 관하여. 육군기술연구보고, 5, 11(1966)
- 주현규 외 5인: 식품분석법. 유림문화사(1991)
- 今井誠一, 松本伊左尾: みそ技術讀本. みそ工業協同連合會, 日本(1990)
- 이종진, 고한수: 한국 간장의 표준화(제1보) 메주와 개량 국자에 의한 한국 간장 제조시 성분 변화에 관한 연구. 한국식품과학회지, 8, 247(1976)
- 한국산업규격 KS H 2120: 고추장, 공업진흥청(1993)
- 김광우, 이영춘: 식품의 관능검사, 78, 학연사(1989)
- 손성현: *Aspergillus oryzae*, *Bacillus licheniformis* 및 *Saccharomyces rouxii* 혼용에 의해 제조한 고추장의 숙성 기간중 품질변화에 관한 연구. 세종대학교 석사학위논문(1993)
- 김관, 김영자, 최준언: 식품의 영양성분에 관한 연구(제1보) 고추장 숙성 기간 중의 성분변화에 관하여. 육군기술연구보고, 5, 11(1966)
- 전명숙: 담급 방법과 방사선 조사에 따른 고추장의 특성. 세종대학교 박사학위논문(1989)
- 정만재: 고추장의 저장방법에 관한 연구—Plastic film bag에 포장한 제품에 대하여. 충북대학 논문집 제6집, 87
- 倉辰六郎 外 25人: 醬油の科學と技術, 294, 日本醸造協會(1988)
- 김영수, 권동진, 구민선, 오훈일, 강통삼: 재래식 고추장 숙성 중 미생물과 효소력의 변화. 한국식품과학회지, 25, 502(1993)
- Labuzza, T.P.: Shelf-Life Dating of Foods. Food & Nutrition Press, INC., USA(1982)

(1994년 2월 5일 접수)