

저장 온도가 공장산 고추장의 변색 및 색 기호도에 미치는 영향

김정옥[†] · 이규한*

한국식품개발연구원 표준화연구부

*단국대학교 식품영양학과

Effect of Temperature on Color and Color-Preference of Industry-Produced *Kochujang* during Storage

Joung-Ok Kim[†] and Kyu-Han Lee*

Food Standards Division, Korea Food Research Institute, Seongnam 463-420, Korea

*Dept. of Food Science and Nutrition, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

Abstract

Changes in HMF content, capsanthin content, Hunter tristimulus values, color-preference, and purchasing-intent were investigated during storage of industry-produced *kochujang* packed with polyethylene and nylon complex film at 13, 27, and 37°C. HMF content, which was very low at initial, did not show significant increase during storage at 13°C for 180 days, but the accumulation of HMF was accelerated by higher temperature. Capsanthin content decreased more rapidly at higher temperature. L values decreased up to 60 days of storage and the storage temperature had little influence on the rate. But, after 60 days, L value decreased more slowly at 13 than at 27 and 37°C. a and b values showed linear decrease at 37°C, but increase in a and b values at 13 and 27°C during early storage was followed by decrease. ΔE decreased more rapidly at higher temperature. Color-preference and purchasing-intent for *kochujang* decreased during storage at 27 and 37°C, but did not show significant changes during storage at 13°C for 180 days. L, a and ΔE values of *kochujang* stored at 37 and 27°C showed positive correlation with color-preference, but Hunter tristimulus values of *kochujang* stored at 13°C did not show any significant correlation with color preference.

Key words : *kochujang*, storage, color, color-preference

서 론

고추장은 한국 전래의 조미식품으로 각 가정에서 자가소비를 위하여 제조하여 왔으나, 현재에는 공장산 고추장의 비중이 커져서, 전체 고추장 중 공장산의 비율이 1980년의 27.2%에서 1992년에는 35.9%로 증가하는 추세에 있다¹⁾. 공장산 고추장은 메주 대신 황국균을 주 발효원으로 하고 찹쌀, 밀가루 등의 전분질과 콩, 고춧가루, 물엿 및 소금 등을 원료로 하여 제조한 후 일정 기간 동안 발효 숙성시키고 살균 및 포장을 거쳐 출하된다.

공장산 고추장은 권장 유통기한이 제조 후 1년 6개월로 비교적 장기간의 유통기한을 가지는 식품이며,

제조 후의 살균공정, 높은 당 농도와 염도로 인한 낮은 수분활성도 및 소르빈산칼륨 또는 주정의 첨가 등에 의하여 유통 중 미생물에 의한 변질의 소지는 적다. 반면, 고추장은 유통 중 변색되어 어두운 색을 띠는 경우가 발생하며, 이러한 변화를 일으킨 제품의 상품성은 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있다. 공장산 고추장은 유통기한 설정에 관한 연구를 수행하였던 정 등²⁾에 의하면, 고추장 저장 중 변색의 기작 및 원인은 아직 연구되어 밝혀진 바는 없지만, 아미노태 질소의 감소와 시료의 공기 노출시 심한 변화를 일으키는 것으로 미루어 보아 간장에서와 마찬가지로 마이알반응으로 추정된다고 하며 많은 공장산 고추장은 물엿과 MSG가 원료로 첨가되므로 재래식 고추장에 비하여 초기에 마이알반응이 일어나기 쉬운 조건을 가질 것으로 추측된다. 그러므로, 고춧가루에서 유래하는 capsanthin을

[†]To whom all correspondence should be addressed

포함하는 carotenoids류 및 갈색화 반응의 산물은 공장산 고추장의 색을 구성하는 중요한 요소로 추측되며, 유통중인 고추장에서 이들의 농도는 피폭 온도에 큰 영향을 받을 것이지만, 변색에 미치는 온도의 영향에 대한 연구는 현재까지는 미미한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 공장산 고추장을 상이한 온도에서 저장하며 변색과 HMF 및 capsanthin 함량 변화, 변색에 의한 기호도 및 구매 의사의 변화에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

저장 온도별로 색도변화를 분석하기 위한 공시용 고추장은 현재 유통량이 많은 7개 제조업체를 조사하여 대표적인 공정과 배합비를 결정하였으며, 이에 준하여 1사의 도움을 받아 제조하였다. 공시 고추장의 원료배합비는 중량비를 기준하여 밀쌀 5.4%, 밀가루 16.5%, 국자 0.04%, 대두 3.0%, 고춧가루 11.5%, 물엿 25.0%, MSG 0.5%, 탈지대두박 0.9%, 식염 7.56%, 주정 3.0%, 그리고 물 26.6%였다. 고춧가루, 분엿 및 주정을 제외한 원료를 혼합하여 실온에서 74일간 숙성한 후 고춧가루와 물엿을 첨가하고 70°C에서 60분간 살균한 후 주정을 가한 제품을 나이론복합필름(Polyethylene 45 μ m + Nylon 15 μ m + Polyethylene 40 μ m)으로 500g 단위로 포장하여 암소에서 27°C, 37°C와 한국 연평균 기온인 13°C에 저장하면서 일정 간격으로 시료를 채취하였다.

5-Hydroxymethylfurfural(HMF)

HMF의 분석은 Fernandes와 McLellan¹⁰⁾의 방법을 일부 변경하여 사용하였다. 즉, 고추장 약 10g을 정확히 취하여 메탄올 50ml를 가하고 30분간 진탕, 교반하여 여과지(Advantec, No.2)로 여과한 후, 다시 잔사에 메탄올 40ml를 가하여 여과하였다. 여액을 합하고 메탄올을 가하여 100ml로 정용하고 이를 공경 0.45 μ m인 membrane filter로 여과하여 이 여액을 시료로 하여 HPLC(Jasco Corporation)를 이용하여 다음의 조건으로 분석하였다. 사용한 칼럼은 μ -Bondapak(C18 Column, 3.9 mm \times 300mm, Waters)이었으며, eluent는 Methanol : Water(v/v%)=10 : 90, 유속은 0.8ml/min, 주입량은 20 μ l였으며, UV detector(Jasco Corporation, Model 875)를 이용하여 검출하였다. 표준물질은 Sigma Chemical Co.의 제품을 사용하였다.

Capsanthin

Capsanthin은 Davis법¹¹⁾에 따라 정량하였다. 즉, 시료 5g에 벤젠(시약특급) 50ml를 가한 후 균질기(OMNI Homogenizer, Model 5000 ; OMNI International, Inc.)로 15,000rpm에서 2분간 마쇄하여 추출하고 여과(Whatmann No.2)한 후 여액에 벤젠을 가하여 50ml로 정용하고, 이 여액의 460nm에서의 흡광도를 Spectrophotometer(Model DU-7, Beckman Inc.)로 측정하여 capsanthin 함량을 상대 비교하였다.

색도

색도는 색차계(Chromometer CR-200, Minolta)로 측정하였으며, Hunter scale에 의하여 L(명도), a(+ : 적색, - : 녹색), b(+ : 황색, - : 청색) 및 ΔE 값으로 나타냈다. 이 때 사용한 표준백판의 L, a, b값은 각각 97.76, -0.48, 1.91이었다. 포장된 고추장은 균일하게 혼합한 후 색도측정용 시료로 하였다.

관능검사

37, 27, 13°C 저장 고추장의 색에 대한 기호도를 9점 기호척도법에 의하여 untrained panel 30인 이상을 대상으로 관능검사 하였으며, 각 시료에 대한 구매의사를 함께 조사하였다. 고추장의 관능품위의 변화치는 평균과 표준편차로 제시하였으며, 각 시료군 간의 유의성 검정은 $\alpha=0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test를 이용하였다.

결과 및 고찰

저장온도에 따른 HMF의 변화

저장온도에 따른 고추장의 HMF 함량의 경시적 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 0일차 시료에서는 HMF가 0.21ppm 검출되었으며, 저장 90일 경과 후 37°C와 27°C 저장품에서 각각 20.56ppm과 0.71ppm이 검출되었으나, 13°C 저장품의 경우에는 저장 180일 까지도 증가하는 경향을 보이지 않았다. 이는 Lee와 Nagy¹²⁾가 자몽주스 저장에서 저장온도가 HMF 생성경향에 미치는 영향에 대한 연구 결과 및 Cerrutti 등¹³⁾이 모델 시스템하에서 온도에 따른 HMF 생성속도를 연구한 결과와 유사하며, 고추장의 경우도 저장온도가 HMF의 잔존량에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

한편, furfural은 반응성이 큰 물질로 실온에서도 공기와 접촉된 상태에서는 쉽게 자동산화에 의하여 산화, 중합되어 흑색 또는 흑갈색의 착색물질을 만든다

고 알려져 있으며, 고추장은 당 함량과 아미노산 함량이 큰 식품이므로, 마이알 반응에 의한 HMF 및 그 산화, 중합체가 고추장의 변색에 일부 기여할 것으로 판단된다.

저장온도에 따른 capsanthin의 변화

저장온도에 따른 고추장의 capsanthin 함량의 경시적 변화는 Fig. 2와 같다. Capsanthin 함량은 저장기간

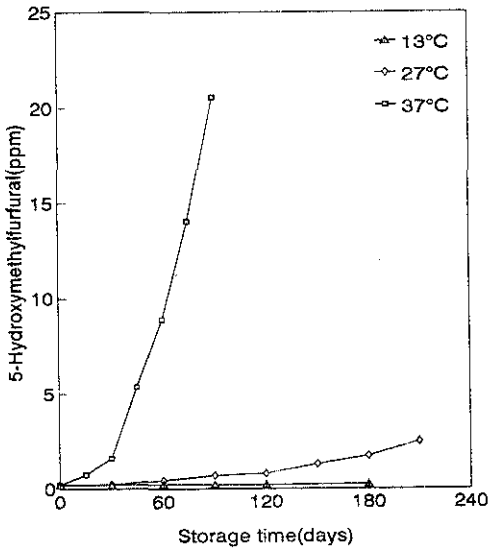


Fig. 1. Changes in HMF content of *kochujang* during storage at 13, 27 and 37°C.

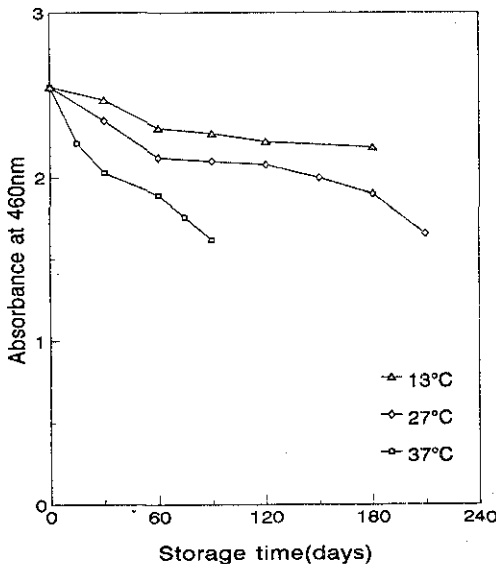


Fig. 2. Changes in capsanthin content of *kochujang* during storage at 13, 27 and 37°C.

경과에 따라 계속적으로 감소하는 경향을 보였으며, 온도상승에 따라 감소속도가 증가하는 경향을 보였다.

한편, 김⁷⁾에 의하면 capsanthin을 포함하는 carotenoid류는 불포화도가 매우 크기 때문에 자동산화, 가열산화 및 화학약품에 의한 산화가 가능하다고 하며, 산화에 의한 carotenoid류의 파괴에 기인하는 식품의 퇴색이 건조식품에서는 심하다고 한다. 그러므로, 본 실험에서 사용된 조건으로 미루어 보아, 고추장 저장 중 관찰된 capsanthin 함량 감소는 자동산화에 의한 것으로 추정된다.

저장온도에 따른 색도의 변화

13, 27, 37°C에서 저장 중 고추장의 색도를 측정 한 결과는 다음의 Fig. 3~6과 같다.

L값은 초기 60일까지는 온도에 상관없이 비슷한 속도로 감소하는 경향을 보이지만 60일 이후 13°C에서의 L값 저하는 현저히 둔화되며 27°C, 37°C의 경우 60일이 후에도 유사한 기울기로 감소하는 경향을 보였다. 27°C, 37°C 저장 시료에서 HMF 잔존량간에는 큰 차이를 보이는 반면, 명도인 L값은 차이를 보이지 않는 것으로 미루어 보아 고추장의 변색은 마이알반응에 의한 갈색화만으로는 설명이 어려운 것으로 사료된다.

a값은 37°C에서는 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보이는 반면, 13°C 및 27°C에서는 초기에 미약한 증가를 보였으며, 13°C 저장품은 a값 증가 이후 완만

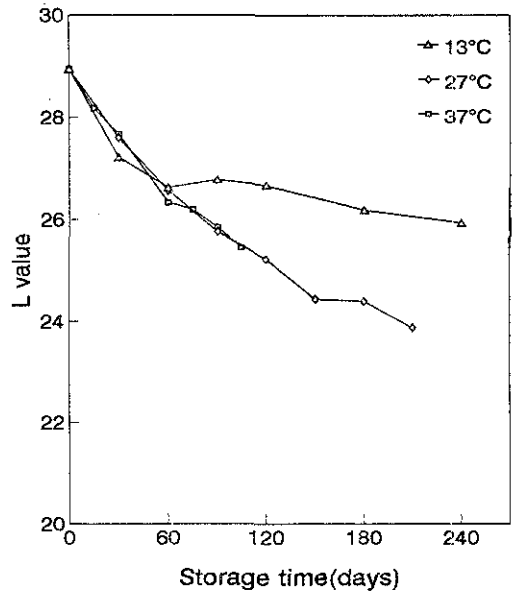


Fig. 3. Changes in color L value of *kochujang* during storage at 13, 27 and 37°C.

히 감소하여 저장 240일 까지도 저장 0일차와 비슷한 a값을 유지하였다. 27°C 저장의 경우 a값은 초기의 증가 이후에 계속적으로 감소하는 경향을 보여서 저장 210일차의 a값은 60일간 37°C에서 저장한 고추장과 비슷한 결과를 보였다.

b값은 37°C 저장품의 경우 거의 직선적인 감소 경

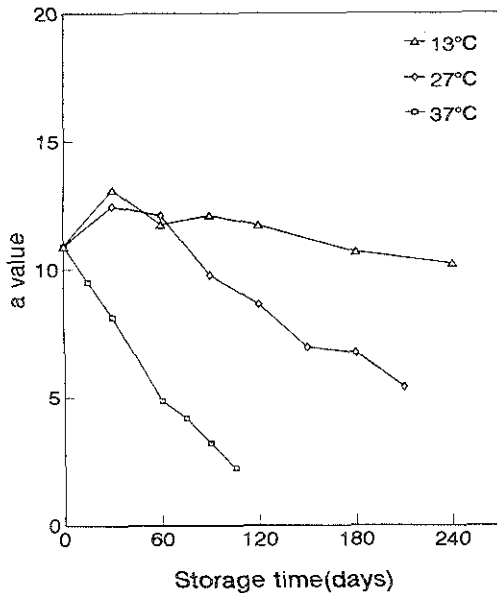


Fig. 4. Changes in color a value of kochujang during storage at 13, 27 and 37°C.

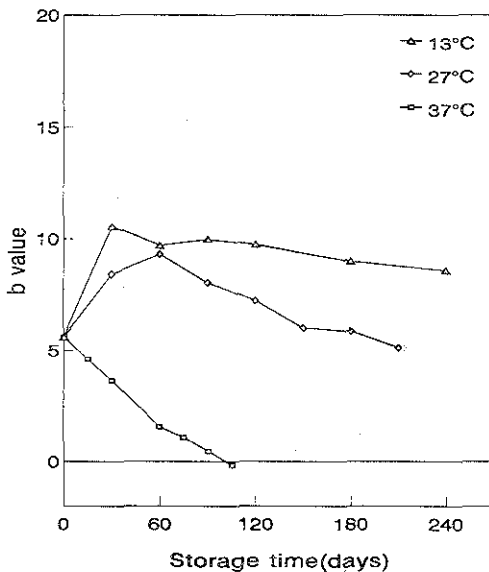


Fig. 5. Changes in color b value of kochujang during storage at 13, 27 and 37°C.

향을 보인 반면, 13°C 및 27°C 저장품의 경우 초기에 b값이 증가한 이후 저장기간의 경과에 따라 감소하는 경향을 보였다. 고추장의 경우 적색도인 a값과 황색도인 b값은 capsanthin을 포함하는 carotenoid류의 농도에 의하여 크게 영향받을 것으로 추측되며, a값과 b값의 감소는 carotenoid류의 산화에 의한 탈색에 기인할 것으로 추측된다. 한편, 13°C, 27°C 저장품의 저장 초기에 a, b값이 증가하는 경향을 보이는 것은 갈색물질의 형성속도 보다 고추가루 입자로부터 외부로 carotenoid류가 확산되는 것에 의한 영향이 크기 때문으로 추정된다.

Total color difference인 ΔE값은 37°C 저장품의 경우 저장기간의 경과에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보였다. 27°C 저장품의 경우 초기 30일 까지는 ΔE값에 큰 변화가 없으나 그 이후에는 37°C 저장품과 비슷한 속도로 감소하는 경향을 보였다. 13°C 저장품의 경우 30일차에서 ΔE값이 초기에 비하여 다소 증가한 이후 서서히 감소하는 경향을 보였다.

한편, 전분질 원료를 달리하여 제조한 고추장의 색도를 측정하였던 문과 김¹⁰⁾에 의하면 실온에서 담금 초기로부터 60일 까지 숙성의 진행에 따라 고추장의 L, a, b값이 계속적으로 감소하였다고 보고하였으며, 정등²⁾은 폴리에틸렌과 나일론 복합필름에 포장한 공장산 고추장을 13°C에서 120일, 27와 37°C에서 240일

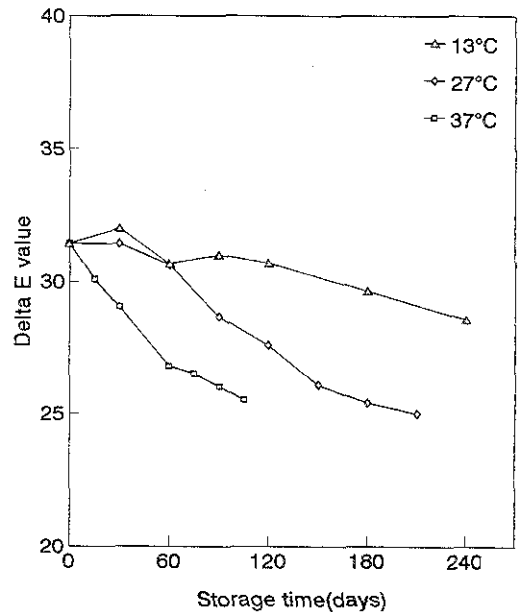


Fig. 6. Changes in color ΔE value of kochujang during storage at 13, 27 and 37°C.

동안 저장할 때 L, a, b값이 계속적으로 감소하였다고 보고하였는데, 본 실험의 결과가 이 결과들과 차이를 보이는 것은 시험에 사용된 고추장의 숙성도 및 배합 비 차이에 따른 특성으로 추측된다.

저장온도에 따른 색 기호도의 변화

온도 구간별 저장 고추장의 색에 대한 관능검사 결과와 구매의사율은 다음의 Table 1 및 2와 같다. 27°C와 37°C 저장 고추장에서 저장기간과 관능품위는 각각 $r = -0.9843$ ($y = -0.0515x + 7.1988$; $x = \text{저장기간}$, $y = 37^\circ\text{C}$ 에서 저장된 고추장의 색에 대한 기호도), $r = -0.9860$ ($y = -0.0211x + 7.2150$; $x = \text{저장기간}$, $y = 27^\circ\text{C}$ 에서 저장된 고추장의 색에 대한 기호도)의 부의 상관관계를 보여 저장 기간의 경과에 따라 관능 품위가 비례적으로 낮아지는 경향을 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 37°C 저장 고추장에서, 0일차와 15일차 시료간에는 유의한 차이가 나타나지 않았으며, 30일차 시료는 기타의 시료와 유의한 차이를 보이므로써, 37°C의 경우 저장기간이 30일 경과 후 품질에 뚜렷한 변화가 발생하는 것으로 보였다. 27°C 저장의 경우 60일 까지는 0일차와 비교하여 유의한 차이가 나타나지 않았고, 90일차와 120일차 시료간에도 유의한 차이가 관찰되지 않았으며, 150일차, 180일차와 210일차 시료간에도 유의한 차이가 관찰되지 않음으로써, 저장기간 60일과 120일을 기준으로 하여 관능적으로 인식될 만큼의 품질변화가 일어나는 것으로 추측된다. 13°C 저장 고추장의 경우에는 저장기간에 따른 품질변화가 관찰되지 않았다. 한편, 37°C 30일 저장품

과 27°C 90일 저장품의 색에 대한 관능검사 결과가 서로 유사하며, 37°C 60일 저장품과 27°C 150일 저장품이 서로 비슷한 기호도를 나타냄으로써 고추장의 변색은 온도 증가에 따라 촉진됨을 확인할 수 있었다.

고추장에 대한 구매의사율은 Table 3에서 보는 바와 같이 37°C, 27°C에서는 저장기간에 따라 감소하였으나 13°C에서는 저장 90일 까지 증가한 이후 180일까지는 큰 변화가 없었다. 구매의사율이 50% 이하로 떨어진 시점은 37°C에서 150일이었으며 13°C에서는 180일 까지도 92%를 유지하였다. 37°C 및 27°C 저장 고추장의 색에 대한 기호도와 구매의사율과는 각각 $r = 0.9873$ ($y = 19.5204x - 49.0628$; $x = 37^\circ\text{C}$ 저장 고추장의 색에 대한 기호도, $y = \text{구매의사율}$), $r = 0.9772$ ($y = 22.7415x - 59.4084$; $x = 27^\circ\text{C}$ 저장 고추장의 색에 대한 기호도, $y = \text{구매의사율}$)의 상관관계를 보였으나, 13°C 저장 고추장의 경우에는 색에 대한 기호도로서 구매의사를 설명할 수 없었다 ($r = 0.5710$).

한편, 색에 대한 관능검사 결과와 측정된 색도와의 관계는 다음의 Table 3에서 보는 바와 같이 27°C와 37°C에서 저장한 고추장의 L, a, ΔE값과 색에 대한 관능검사 결과는 높은 상관관계를 보인 반면, 13°C 저장품

Table 1. Changes in sensory scores for color of *kochujang* during storage at 13, 27 and 37°C

Storage time (days)	Storage temp. (°C)		
	13	27	37
0	6.50±1.72	7.04±1.22 ^a	7.14±1.61 ^a
15	-	-	6.82±1.37 ^a
30	6.38±1.47	6.46±1.36 ^a	5.68±1.43 ^b
60	6.88±1.36	6.23±1.17 ^a	3.73±1.86 ^c
75	-	-	2.95±1.36 ^{cd}
90	6.69±1.32	5.35±1.50 ^b	2.41±1.10 ^d
105	-	-	2.36±1.18 ^d
120	6.69±1.26	5.12±2.07 ^b	-
150	-	3.65±1.23 ^c	-
180	6.61±1.39	3.35±1.57 ^c	-
210	-	2.81±1.60 ^c	-

All values are mean ± standard deviation
Different superscripts in the same column are significantly different ($p < 0.05$)

Table 2. Changes in purchasing intent ratio of *kochujang* during storage at 13, 27 and 37°C (unit: %)

Storage time (days)	Storage temp. (°C)		
	13	27	37
0	76.92	92.31	89.47
15	-	-	78.95
30	76.92	88.46	73.68
60	84.62	80.77	15.79
75	-	-	5.56
90	92.31	69.23	0.00
105	-	-	0.00
120	92.31	69.23	-
150	-	11.54	-
180	92.31	19.23	-
210	-	3.85	-

Table 3. Correlation coefficients between color and sensory scores

Color indices	Storage temp. (°C)		
	13	27	37
L	0.4915	0.9458	0.9854
a	0.2545	0.9488	0.9926
b	0.2146	0.5816	0.9923
ΔE	0.5624	0.9841	0.9863

에서는 색도와 관능검사 결과간의 상관관계를 찾기는 어려웠다.

문과 김⁸⁾에 의하면 상온에서 숙성중인 고추장에서는 적색도인 a값이 고추장 색의 육안평가와 가장 높은 상관관계를 나타내었으며, 그 색차를 육안으로는 식별할 수 없었기 때문에 각 시험구에서 색에 대한 평점의 평균간에 유의차가 없었다고 보고하였다. 즉, 작은 색차는 기계적으로는 측정이 가능하지만 육안으로 인식될 수 없는 경우가 발생하며, 이러한 경우로 인하여 기계적으로 측정된 색도와 육안으로 판단된 관능평가치가 높은 상관관계를 유지하는 것은 어려운 것으로 판단되며, 13°C 저장품에서 색도와 관능검사 결과간의 낮은 상관관계는 저온에서 고추장의 변색이 상대적으로 미약하였기 때문으로 설명할 수 있을 것으로 추정된다.

요 약

Nylon 복합필름으로 포장한 공장산 고추장을 13, 27 및 37°C에 저장하며 온도에 따른 변색과 HMF 및 capsanthin 함량 변화, 변색에 의한 기호도 및 구매의사의 변화에 대하여 조사하였다. 초기 시료에서 약간 검출되었던 HMF는 13°C에서는 저장 180일 까지 거의 증가가 없었지만, 저장온도의 증가에 따라 생성속도가 빨라졌으며, capsanthin 함량은 저장온도가 높을수록 빨리 감소하였다. Hunter tristimulus value의 하나인 L값은 60일 까지 저장온도에 상관없이 비슷한 속도로 감소하는 경향을 보였으나, 13°C에서는 저장 60일 이후 L값 저하가 둔화되었다. a값과 b값은 37°C에서는 직선적으로 감소하였고, 13°C와 27°C에서는 초기에 다소 증가한 이후 감소하는 경향을 보였는데 높은 온도에서 빨리 감소하는 경향을 보였으며, ΔE값도 온도증가에 따라 감소속도가 빨라지는 경향을 보였다. 고추장의 색

에 대한 기호도는 37°C와 27°C에서는 저장기간의 경과에 따라 감소하는 경향을 보였으나, 13°C에서는 180일 까지도 큰 변화가 없었다. 고추장에 대한 구매의사는 37°C, 27°C에서는 저장기간에 따라 감소하였으나 13°C에서는 저장 90일 까지 증가한 이후 180일까지는 큰 변화가 없었다. 한편, 색에 대한 관능검사 결과와 측정된 색도와의 관계는 27°C와 37°C 저장 고추장에서는 L, a 및 ΔE값이 관능검사 결과와 높은 상관관계($0.9458 \leq r \leq 0.9926$)를 보인 반면, 13°C 저장품에서는 상관관계를 찾기가 어려웠다($0.2146 \leq r \leq 0.5624$).

문 헌

1. 식품경제연감 : 식품경제신문사(1993)
2. 정건섭, 신동빈, 박우문, 구민선, 이옥숙 : 고추장의 유통기한설정에 관한 연구. 한국식품개발연구원 사업보고서, 1, 1080(1993)
3. Fernandes, L. I. and McLellan, M. R. : Hydroxymethylfurfural accumulation in applesauce packed in multilayer polymer films and glass. *J. Food Sci.*, 57, 530(1992)
4. Davis, G. H., Mathews, S. and Kirk, J. T. : The nature and biosynthesis of the carotenoids of different color varieties of *Capsicum annuum*. *Phytochemistry*, 9, 797(1970)
5. Lee, H. S. and Nagys, S. : Quality changes and nonenzymatic browning intermediate in grapefruit juice during storage. *J. Food Sci.*, 53, 168(1988)
6. Cerrutti, P., Resnik, S. L., Seldes, A. and Fontan, C. F. : Kinetics of deteriorative reactions in model systems of high water activity—glucose loss, 5-hydroxymethylfurfural accumulation and fluorescence development due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, 50, 627(1985)
7. 김동훈 : 식품화학. 탐구당, p.54(1990)
8. 문태화, 김재옥 : 전분질 원료를 달리한 고추장의 화학적 물리적 성질과 기호성. 한국농화학회지, 31, 387(1988)

(1994년 4월 4일 접수)