

## 키토산을 함유하는 저식염 기능성 고추장의 제조

나상언 · 서규석 · 최정호\* · 송근섭\*\* · 최동성\*\*\*

전북 보건환경연구원 식품분석과, \*화영식품(주), \*\*이리농공전문대학 식품공업과,

\*\*\*우석대학교 생물식품 및 환경화학부

### Preparation of Low Salt and Functional Kochujang Containing Chitosan

Sang-Eon Na, Kyu-Seok Seo, Jung-Ho Choi\*, Geun-Seoub Song\*\* and Dong-Seong Choi\*\*\*

Division of Food Analysis, Public Health Environment Institute of Chollabukdo, Chonju 560-200

\*Hwayoung Foods Co., Sunchang 595-800

\*\*Dept. of Food Engineering, Iri National College of Agriculture and Technology, Iksan 570-110

\*\*\*Division of Food, Environmental and Chemical Engineering and Biotechnology, Chonju 565-701

#### Abstract

In order to manufacture the low salt and functional Kochujang, salt amount was reduced to 6% and chitosan was added to 0.25% to the Kochujang preparation. The contents of ash, moisture, crude fat and crude protein in Kochujang were not affected by the reduced salt concentration and chitosan addition, pH and titratable acidity were not significantly changed by the addition of chitosan. Ethanol content was higher in 6% salt Kochujang than in 9% salt Kochujang and decreased by the addition of chitosan. Reducing sugar content was lower in 6% salt Kochujang than in 9% salt Kochujang and increased by chitosan addition.  $\alpha$ -Amylase activity was slightly inhibited by the addition of chitosan, however,  $\beta$ -amylase, acidic protease and neutral protease activities were not affected. Amino nitrogen and ammonia nitrogen contents were higher in 6% salt Kochujang than in 9% salt Kochujang, but ammonia nitrogen production was significantly decreased by chitosan addition. Also the growth of bacteria and yeasts were slightly inhibited by the addition of chitosan. From the above results we concluded that 0.25% chitosan was the good concentration to prepare the low salt and functional Kochujang.

Key words : Kochujang, low salt, functional chitosan

#### 서 론

고추장은 우리 나라 고유의 전통 발효식품으로서 매운맛, 짠맛, 단맛, 신맛, 구수한 맛 등이 서로 조화되어 독특한 맛을 형성하여 우리의 식욕을 돋구는 조미식품이다. 고추장에는 발효 과정 중 미생물의 활동을 조절하기 위하여 식염이 첨가되는데 예로부터 고추장을 비롯한 된장, 간장 등 장류를 즐겨 섭취하는 우리 민족의 식생활 습관 때문에 식염 1일 섭취량이 서양인들은 6~18g/일<sup>1)</sup>인데 반하여 우리 나라 사람들은 15~25g/일<sup>2)</sup>로 상대적으로 과량의 식염을 섭취하고 있는 실정이다. 일정량의 NaCl은 체내 대사의 균형과 생명 유지에 필수조건인 항상성(homeostasis)을 유지하는데 필요

하지만, 과량의 NaCl 섭취는 고혈압, 심장질환, 혈관질환, 신질환 등과 관계가 있는 것<sup>1~4)</sup>으로 알려져 있다. 우리 나라 사람들의 식염 과량섭취의 한 원인이 되고 있는 장류제품을 저식염화하는 것은 국민건강 측면에서 큰 관심을 가지고 연구해야 할 분야이지만, 지금까지 고추장의 저식염화를 위한 연구로서는 알코올, 젖산, 청주박 등을 첨가한 이 등<sup>5~7)</sup>의 저식염 고추장의 양조 등만이 있어 매우 부족한 실정이다.

키토산은 키틴[poly- $\beta$ (1,4)-N-acetyl-D-glucosamine]을 탈아세틸화하여 얻는 동물성 식이섬유<sup>8)</sup>로서 의약품, 화장품, 공업 및 식품용 소재로 이용하고자 연구되어 왔으며, 키토산을 마우스에 18g/kg을 19일간 계속 투여하더라도 독성을 나타내지 않는<sup>9)</sup> 생체 친화성

Corresponding author : Dong-Seong Choi

을 갖는 소재이기도 하다. 식품분야에서는 키토산이 항균성<sup>10)</sup>, 혈압조절작용<sup>11)</sup>, 콜레스테롤 저하 효과 및 식이 섬유로서의 생리적 기능<sup>12)</sup> 등의 다양한 생리활성과 보수성<sup>13)</sup>, 유화 안정성 및 보형성<sup>14)</sup>을 가져 그 이용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 한편 키토산 및 그 유도체들이 고형압의 증식억제 효과<sup>15)</sup>, 항돌연변이 효과<sup>16)</sup>, 항체 생산 증강<sup>17)</sup> 등 항암 및 면역 증강활성을 나타낸다고 보고되었으며, 키틴, 키토산의 부분 분해물인 oligomer 중에서는 6당체가 마우스 종양에 대해 강한 증식억제 작용을 나타냄이 보고되어 있다<sup>18,19)</sup>.

따라서 본 연구에서는 항균성과 다양한 생체조절 기능을 가진 키토산을 이용하여 첨가하는 식염량을 줄이고 기능성을 부여한 저식염 기능성 고추장 제조를 위한 시도로서 고추장 숙성과정 중의 이화학적 성분변화 및 미생물 동태에 대한 키토산의 영향을 조사하여 약간의 지견을 얻었기에 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

고추장 제조에 사용된 재료는 전북 순창 (주) 화영식품의 고추장 원료를 그대로 사용하였고, 키토산은 전북 김제시 (주) 한국 키토산에서 생산되는 키토산(분자량 약 30,000)을 사용하였다.

### 2. 고추장 담금 및 숙성

고추장 제조는 대조구로서 9% 식염 첨가구, 6% 식염 첨가구 및 6% 식염+0.25% 젖산 첨가구의 3개구와, 키토산 첨가구로서 6% 식염에 키토산을 0.01, 0.05, 0.25% 첨가한 3개구를 제조하였다. 키토산은 5% 젖산 용액에 용해하여 첨가하였으며, 전체적인 배합 비율은 Table 1과 같고 제조된 시료는 분석시 시료의 채취를 용이하게 하기 위하여 500g 고추장 용기(플라스틱)에 나누어 500g씩 포장하였다. 고추장 숙성실(30~35℃)에서 저장 숙성하면서 1주일 간격으로 각각의 시료당 2개씩의 용기를 채취하여 -20℃ 및 4℃에 보관하면서 분석을 실시하였다.

### 3. 성분 분석

#### 1) 일반성분 분석

수분, 회분, 조지방, 조단백질의 분석은 식품공전<sup>20)</sup>의 시험방법에 준하여 고추장 담금 직후와 최종 숙성 후(4주 숙성) 2회 실시하였다.

**Table 1. The mixing ratio of raw materials for the preparation of Kochujang (%)**

Materials	Control			Chitosan added		
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
Wheat flour	43.08	46.69	46.69	46.69	46.69	46.69
Glutinous rice	1.70	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78
Liquefying enzyme	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Koji <sup>1)</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Salt	9.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Red pepper powder	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
MSG	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Water	32.36	31.67	31.42	31.17	31.37	31.41
Lactic acid	-	-	0.25	0.25	0.25	0.25
Chitosan	-	-	-	0.25	0.05	0.01

<sup>1)</sup> Koji of cultivated *Aspergillus oryzae*

#### 2) pH 및 적정산도

시료 10g에 50ml의 증류수를 가하여 60분간 진탕시키고 pH를 측정한다. 이를 여과하여 여액 20ml를 취하였다. 여기에 증류수 20ml를 가하여 0.1N NaOH 용액으로 pH 8.4가 될 때까지 적정하여 이 액의 소비량을 적정산도로 하였다.

#### 3) 환원당

시료 0.8g에 증류수 100ml를 넣어 200rpm에서 2시간 교반하고 200ml로 정용하였다. 이 액 50ml를 취하여 10% lead acetate 5ml와 3.2% sodium oxalate 5ml를 넣어 제단백하고 여과한 다음 100ml로 정용하고, 그 중 2ml를 취하여 Somogyi-Nelson법<sup>21)</sup>에 따라 포도당 표준곡선과 비교 정량하였다.

#### 4) 알코올

시료 10g에 증류수 200ml를 가하여 균질화시키고 직화 증류하여 100ml로 정용하였다. 이 액 3ml를 취하여 0.2N 중크롬산칼륨 3ml와 conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3ml를 가하여 냉각한 후 5~10분 이내에 570nm에서 흡광도를 측정하여 에탄올 표준곡선과 비교 정량하였다<sup>22)</sup>.

#### 5) 효소 활성

$\alpha, \beta$ -Amylase는 시료 10g에 100ml의 증류수를 가하고 150rpm에서 2시간 진탕한 후 200ml로 정용 여과하여 검액으로 하였다.  $\alpha$ -Amylase는 식품공전<sup>20)</sup> 및 식품첨가물 공전<sup>23)</sup>의 방법을 일부 변형하여 측정하였다. 즉 1% 전분용액 5ml, 0.2M sodium acetate 완충액(pH 5.0) 3ml, 0.1% CaCl<sub>2</sub> 1ml를 시험관에 취하여 37℃에서 10분간 예열한 후 37℃에서 10분간 예열시킨 검액

1ml를 가하여 37℃에서 30분간 반응시켰다. 이 반응액 0.2ml를 취하여 1/3,000N 요오드 용액 10ml가 들어있는 시험관에 넣어 발색시킨 다음 660nm에서 흡광도를 측정하였다. 30분에 10mg의 전분을 분해시키는 것을 1unit로 하여 고추장 1g당으로 표시하였다.  $\beta$ -Amylase는 1% 가용성 전분이 포함된 0.016M sodium acetate 완충액(pH 4.8) 0.5ml를 시험관에 취하여 30℃에서 5분간 예열시킨 후 30℃에서 5분간 예열된 검액 0.5ml를 가하고 30℃에서 30분간 반응시켰다. Dinitrosalicylic acid 법<sup>24)</sup>으로 535nm에서 흡광도를 측정하였고 maltose 표준곡선을 이용하여 환산하였으며, 30분에 10mg의 maltose를 생성하는 것을 1unit로 하여 고추장 1g당으로 표시하였다.

Protease는 시료 5g에 100ml의 증류수를 가하고 150rpm에서 2시간 진탕한 후 250ml로 정용 여과하여 검액으로 하고 정 등<sup>25)</sup>, 김 등<sup>26)</sup>의 방법에 따라 측정하였다. 산성 protease의 경우 0.4M sodium lactate 완충액(pH 3.0)에 용해된 1% milk casein을 기질로 하였고, 중성 protease는 0.5M 인산염 완충액(pH 6.0)에 용해된 1% milk casein을 기질로 사용하였다. 먼저 기질용액 1ml와 증류수 1ml를 혼합하여 시험관에 넣고 30℃에서 5분간 예열한 후 30℃로 미리 예열한 조효소액 1ml를 첨가하여 30℃에서 10분간 반응시켰다. 반응 후 0.4M trichloroacetic acid 3ml를 첨가하고 30℃에서 30분간 방치, 반응을 정지시키고 여과하였다. 여액 2ml에 0.55M sodium carbonate 5ml와 3배 희석한 Folin reagent 3ml를 첨가하여 다시 30℃에서 30분간 방치한 다음 660nm에서 흡광도를 측정하였다. Tyrosine 표준곡선을 이용하여 1분간에 1 $\mu$ g을 유리하는 효소량을 1unit로 하여 고추장 1g당으로 표시하였다.

#### 6) 질소화합물 (아미노산성 질소, 암모니아성 질소)

시료 10g에 증류수 100ml를 가하여 200rpm에서 2시간 동안 진탕시키고 250ml로 정용한 후 여과하였다. 아미노산성 질소는 여액 1ml를 취해 아미노산성 질소 분석기(Sumigraph N-300, Japan)를 이용하여 분석하였고 분석조건은 Table 2와 같다. 암모니아태 질소는 여액 20ml를 취하여 식품공전<sup>20)</sup>의 방법에 따라 홀몰태 질소를 구하고 홀몰태 질소에서 아미노산성 질소를 제거하여 암모니아태 질소로 하였다.

#### 7) 생균수 측정

숙성 기간 중 7일 간격으로 채취한 시료 10g에 멸균수 90ml를 가하여 30℃에서 2시간 동안 150rpm으로 진탕하여 균질화시킨 후, plate당 30~300개의 집락이

**Table 2. Instrument and working conditions for amino acid nitrogen analysis by amino acid nitrogen analyzer**

Instrument	Sumigraph N-300 (reactor)	Shimadzu gas Chromatograph GC-8A (detector)
Condition	temp. : 45℃ time : 2.5min He flow rate : 0.3 ( $\ell$ /min, 20℃) sample size : 1ml	column : MX-13x (60~80 mesh, 1m $\times$ 2mm) injection temp. : 120℃ column temp. : 120℃ detector temp. : 120℃ current mA : 160 detector : TCD

되도록 희석하였다. 평판배지에서 세균은 37℃, 2일, 효모는 30℃, 7일간 배양한 후 균수를 계수하였다. 세균용 배지의 조성은 beef extract 0.3%, peptone 0.5%, NaCl 6%, agar 1.5%, pH 6.8이고, 효모용 배지의 조성은 malt extract 3%, peptone 0.5%, sodium propionate 0.25%, NaCl 6%, agar 2%, pH 5.0이다.

## 결과 및 고찰

### 1. 고추장의 일반성분

고추장을 담근 직후와 숙성 4주째의 일반성분을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 숙성 기간중 회분, 조지방, 조단백질의 함량은 큰 변화가 없었으나 대체적으로 모든 실험구에서 수분 함량이 약간 증가하는 경향을 보였고, 특히 6% 식염 첨가구(S-2)에서는 4.23% 증가하였다. 이러한 수분의 증가는 이 등<sup>7)</sup>의 보고와 비슷한 것으로 숙성 중 전분질이 액화효소의 작용으로 액화되고 섬유질 등이 분해효소의 작용으로 분해되어 수분함량이 증가한 것으로 생각된다.

**Table 3. Moisture, ash, crude fat and crude protein contents of Kochujang**

Sample No.	Composition(%)							
	Moisture		Ash		Crude fat		Crude protein	
	0 <sup>1)</sup>	4 <sup>2)</sup>	0 <sup>1)</sup>	4 <sup>2)</sup>	0 <sup>1)</sup>	4 <sup>2)</sup>	0 <sup>1)</sup>	4 <sup>2)</sup>
S-1	39.94	40.94	10.45	10.59	0.71	0.79	8.75	8.63
S-2	39.39	43.62	7.56	7.75	0.66	0.75	9.25	9.44
S-3	40.24	42.30	7.51	7.53	0.64	0.78	9.13	9.39
S-4	39.35	41.43	7.41	7.64	0.62	0.74	9.13	9.26
S-5	40.11	41.82	7.49	7.62	0.61	0.75	9.13	9.41
S-6	39.68	42.86	7.40	7.63	0.66	0.75	8.94	9.26

<sup>1)</sup> Before fermentation

<sup>2)</sup> After fermentation for 4 weeks

2. pH 및 적정산도

고추장 숙성 중 pH는 비교적 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 1). S-1, S-2의 경우 숙성 초기에 pH 5.10이었는데 완만히 감소하여 숙성 4주째에 4.80을 나타내 0.3 정도의 변화를 나타내었고, S-3, S-4, S-5, S-6은 숙성초기의 pH가 4.85로 키토산 용해에 사용된 젖산에 의해서 초기 pH가 낮게 형성되었으며 숙성 4주째에 4.60으로 감소하여 약 0.25 정도의 변화를 나타내었다. pH의 완만한 변화는 *Aspergillus oryzae*로 제조한 공장산 고추장의 pH는 숙성초기 5.04에서 완만하게 감소하여 숙성 300일경에 4.55를 나타내었다고 하는 이<sup>27)</sup>의 보고와 매우 비슷한 경향이였다. 또한 젖산 및 키토산 첨가구의 pH 변화가 약간 적게 나타난 것은 담금시 첨가한 젖산이 고추장 원료와의 완충작용, 젖산과 키토산에 의한 산 생성균의 생육 저해에 기인한 것으로 생각된다. 적정 산도는 pH 변화와 대체적으로 유사한 경향을 나타내었는데, 특히 식염 6% 첨가구(S-2)의 적정산도 증가가 현저하였다(Fig. 2). 이는 고추장의 숙성과정 중 낮은 식염 농도의 영향으로 산 생성균의 급격한 발효에 기인한 것으로 생각되며, 숙성 1주에서 3주 까지의 pH 변화가 완만한데 비하여 적정산도의 증가는 계속되었는데, 이는 숙성과정 중 유기산 발효에 의하여 산생성은

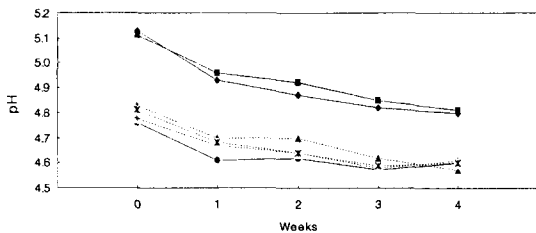


Fig. 1. Changes of pH value during the aging of Kochujang.

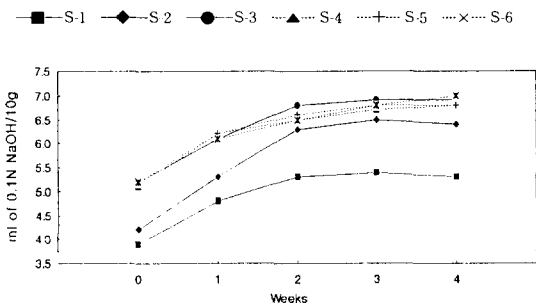


Fig. 2. Changes of titratable acidity during the aging of Kochujang.

계속되나 분해 산물인 아미노산 등의 완충능 때문에 pH 변화가 완만하게 나타난 것으로 생각된다.

3. 알코올

고추장 숙성 중 알코올 함량을 정기적으로 측정할 결과는 Fig. 3과 같다. 숙성 4주째까지 계속 증가하는 경향을 나타내었으며, S-1 시료에서는 최종 알코올농도가 0.35%로 가장 낮았는데 이는 고식염(9%)에 의해 알코올 발효를 일으키는 효모의 생육 억제에 의한 것으로 생각된다. S-4, S-5, S-6, S-3, S-2 시료 순으로 알코올 생성량이 증가되었는데 S-2 시료가 알코올 생성이 가장 높은 것(2.19%)은 저식염 및 젖산, 키토산 무첨가구로서 알코올 발효를 일으키는 효모의 생육이 가장 왕성했던 것으로 생각되며, 젖산 및 키토산 첨가구에서는 키토산 첨가량이 많을수록 알코올 생성량이 적은 것으로 보아 키토산이 효모의 생육을 어느 정도 억제하는 효과가 있었던 것으로 생각된다.

4. 환원당

고추장 숙성 중의 환원당은 Fig. 4와 같이 숙성 2주 까지 급격히 26.1~27.3%까지 증가하다가 다시 감소하였는데, 고추장의 숙성말기 완만하게 감소하였다는 이<sup>27)</sup>와 문 등<sup>28)</sup>의 보고, 고추장 숙성 초기부터 완만하게

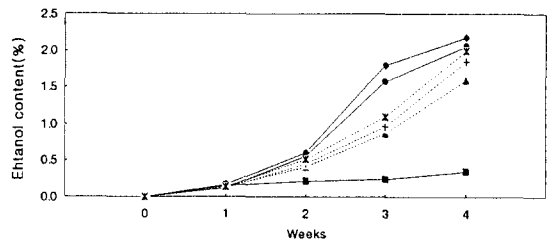


Fig. 3. Changes of ethanol content during the aging of Kochujang.

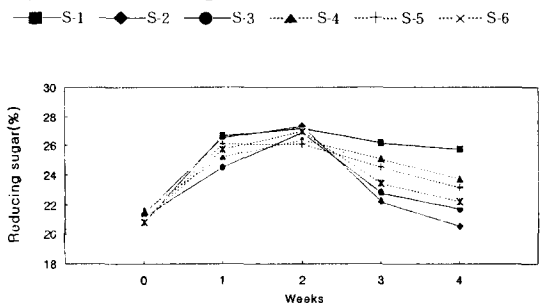


Fig. 4. Changes of reducing sugar during the aging of Kochujang.

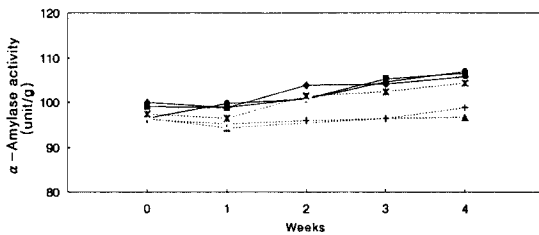
계속 감소하였다는 정 등<sup>25)</sup>의 보고와는 상이하였으나, 숙성초기 서서히 증가하다가 숙성 60일 이후부터 서서히 감소하였다는 이 등<sup>5)</sup>의 보고와는 유사한 경향이였다. 이는 숙성초기 다량의 전분질 원료가 고추장 제조시 첨가된 코지 효소의 작용으로 환원당이 급격히 증가하다가 숙성 2주 이후부터는 S-4, S-5, S-6, S-3, S-2 시료 순으로 알코올 생성이 많을수록 환원당의 감소가 많아지는 것으로 나타났는데, 이는 환원당의 생성량보다 효모에 의해 알코올 발효에 소모되는 환원당의 양이 많아지기 때문인 것으로 생각된다.

**5. 효소활성**

고추장 숙성기간에 따른 amylase 활성의 변화는 Fig. 5, 6과 같다.  $\alpha$ -Amylase의 경우 숙성 초기부터 상당히 높은 활성을 보이며 큰 변화 없이 숙성 4주까지 일정하거나 약간 증가하는 경향을 보였고, 키토산 첨가구인 S-4, S-5, S-6구에서 무첨가구인 S-1, S-2, S-3구보다 약간 낮은 경향을 보였는데 이는 첨가된 키토산에 의해서 효소활성이 약간 저해를 받은 것으로 생각된다.  $\beta$ -Amylase의 경우 초기 효소활성이 급격히 증가하여 1주째 최고치에 도달한 후 서서히 계속 감소하는 경향으로 키토산 첨가에 따른 특별한 유의성은 없었다. 이러한 결과는 숙성 30일까지  $\beta$ -amylase의 활성이 증가하다

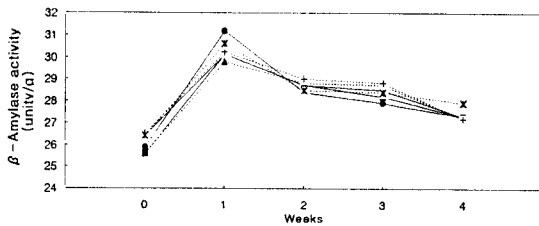
가 30일 이후 감소하였다는 이 등<sup>6)</sup>의 보고와 숙성 초기부터 90일까지 계속 증가하다가 90일 이후 일정 수준을 유지하였다는 김 등<sup>26)</sup>의 보고와는 상이하나, 숙성 7~10일까지  $\beta$ -amylase의 활성이 급격히 증가하다가 그 이후부터 감소한다는 이 등<sup>5,7)</sup>의 보고와는 비슷한 경향을 보였는데, 이러한 결과로 볼 때 키토산 및 젖산의 첨가가  $\beta$ -amylase의 활성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

고추장 숙성 중 protease 활성의 변화는 Fig. 7, 8과 같다. 산성 protease의 경우 숙성 2주까지 활성이 증가되다가 이후 감소하는 경향을 나타내었는데, 이러한 활성도의 변화는 이 등<sup>5)</sup>의 보고에서 10일경 최고치에 도달한 후 계속 감소하였다는 보고와 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 키토산 및 젖산 첨가구가 무첨가구에 비하여 활성이 약간 높게 나타났는데, 이 등<sup>6)</sup>의 보고에서는 고추장 제조시 pH가 3.0이 되도록 젖산을 첨가하였기 때문에 효소 활성의 저해를 가져왔으나, 본 연구에서는 0.25%의 젖산을 첨가하여 초기 pH가 4.8~4.9로 고추장이 제조됨에 따라 산성 protease의 활성을 증가시킨 것으로 생각되며, 키토산 또한 산성 protease의 활성을 저해하지 않는 것으로 생각된다. 중성 protease의 경우 숙성 초기부터 서서히 감소하는 경향을 보였고, 특히 젖산 및 키토산 첨가구의 활성이 낮은 것으로 나타났는데



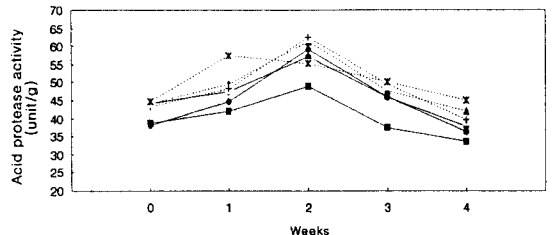
**Fig. 5. Changes of  $\alpha$ -amylase activity during the aging of Kochujang.**

■ S-1    ◆ S-2    ● S-3    ▲ S-4    + S-5    × S-6



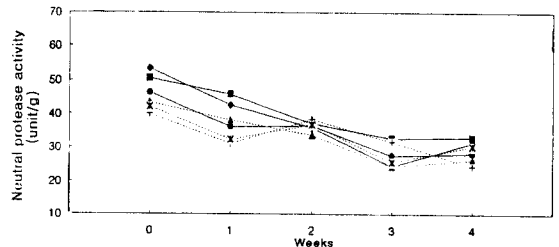
**Fig. 6. Changes of  $\beta$ -amylase activity during the aging of Kochujang.**

■ S-1    ◆ S-2    ● S-3    ▲ S-4    + S-5    × S-6



**Fig. 7. Changes of acid protease activity during the aging of Kochujang.**

■ S-1    ◆ S-2    ● S-3    ▲ S-4    + S-5    × S-6



**Fig. 8. Changes of neutral protease activity during the aging of Kochujang.**

■ S-1    ◆ S-2    ● S-3    ▲ S-4    + S-5    × S-6

이는 숙성에 따른 pH의 감소와 젖산 첨가에 따른 pH 저하로 중성 protease 활성이 약간 억제된 것으로 생각된다.

6. 질소화합물

아미노태 질소는 담금 직후부터 숙성 4주째까지 계속 증가하는 경향을 보였다(Fig. 9). 식염 9% 첨가구인 S-1은 서서히 증가하여 숙성 4주째에 211.5mg%에 도달하였으나, 식염 6% 첨가구는 젖산 및 키토산의 첨가 여부에 관계없이 급격히 증가하여 숙성 1주째에 230~245mg%로 증가한 후 숙성 4주째에는 287~318mg%까지 증가하였다. 낮은 식염농도가 아미노산성 질소의 증가에 가장 큰 요인으로 작용하는 것으로 나타났으며, 식염농도를 낮출 경우 아미노산성 질소를 현저하게 증가시켜 숙성기간을 상당히 단축시키는 것으로 나타났다. 숙성 초기부터 4주까지 암모니아태 질소는 시료에 따라 60~76.8mg%에서 100~170mg%까지 계속 증가하였다(Fig. 10). 이 등<sup>5~7)</sup>의 보고에서 숙성초기 10~20mg%에서 숙성 4주 20~50mg%까지 계속 증가하였다는 것과 증가 경향은 비슷하였으나, 암모니아태 질소의 함량 수준은 상당한 차이를 나타내었다. 이와 같이 암모니아태 질소 함량이 큰 차이를 나타낸 것은 분석 방법의 차이, 즉 이 등의 보고에서 적용한 분석법<sup>29)</sup>

에서는 홑몰태 질소를 구할 때 pH 8.2~8.5까지의 적정값으로 하였으나, 본 실험에서는 식품공전<sup>30)</sup>의 방법에 준하여 pH 9.1까지의 적정값으로 홑몰태 질소를 구하였으므로 홑몰태 질소량이 높게 분석됨으로써 암모니아태 질소의 함량도 전반적으로 높게 나타난 것으로 생각된다. 한편 식염 9% 첨가구인 S-1에 비하여 식염 6% 첨가구는 암모니아태 질소의 함량이 상당히 높았으나, 젖산 및 키토산 첨가구인 S-3, S-4, S-5, S-6의 암모니아태 질소가 6% 식염첨가구보다 낮은 것으로 보아 젖산 및 키토산이 부패미생물의 생육을 억제하여 아미노산의 탈아미노화를 억제한 것으로 생각된다. 丙田<sup>10)</sup>는 *E. coli*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis*, *S. aureus*의 증식을 저지하는 키토산의 최소 저지농도를 각각 0.025, 0.04, 0.05, 0.05%로 보고한 바 있으며, 양이온으로 하전하고 있는 키토산의 아미노기가 특이적인 화학구조를 갖는 특정 세균의 세포벽에 결합해서 생육을 저해하는 것으로 추정하였다.

7. 미생물상의 변화

고추장 숙성 중 세균군의 변화는 숙성초기 10<sup>8</sup>이던 것이 급격히 감소하여 숙성 1주째 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>으로 감소한 후 숙성 4주까지 일정 수준을 유지하거나 약간 감소하는 경향으로 젖산 및 키토산 첨가구가 무첨가구에 비하여 약간 낮게 나타났다(Fig. 11). 세균군이 숙성 4주까지 증가하다가 감소하였다는 이 등<sup>7)</sup>과 김 등<sup>26)</sup>의 보고는 재래식 고추장 숙성 중의 변화로서 숙성이 서서히 진행됨에 따라 pH 변화가 적었으나, 본 연구에서는 공장산 고추장의 제조방법에 따라 제조하여 숙성이 빠르게 진행되어 pH가 급격하게 저하됨에 따라 세균군의 급격한 감소가 일어난 것으로 생각된다. 고추장 숙성 중의 효모군의 변화는 Fig. 12와 같다. 숙성 초기 10<sup>6</sup>에서 숙성 2주까지 증가하여 5×10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup>으로 최고점에 도달한 후 숙성 4주까지 감소하여 10<sup>6</sup> 정도를 나타내었다. 이러한 효모군의 변화는 이 등<sup>7)</sup>의 보고에서 숙성 4주에 최고점에 도달하였다는 것과 김 등<sup>26)</sup>의 숙성 90~150일에 최고점에 도달하였다는 보고와는 최고점에 도달하는 기간만 상이할 뿐 비슷한 경향이였다. 4주 후 키토산 0.25% 첨가구인 S4는 9% 식염첨가구에 가까운 효모수를 보여 키토산 첨가량과 알코올 생성량 사이에 상관관계가 있음이 시사되었다(Fig. 3).

이상의 결과를 종합할 때 키토산이 고추장의 부패 미생물의 생육을 억제하여 암모니아태 질소의 함량은 낮추는 반면, 고추장의 숙성에 유익한 발효 미생물의 생육과 α-amylase 이외의 효소 활성은 그다지 저해하지 않는 것으로 판단되며, 키토산의 최적 농도는 0.25%가 가

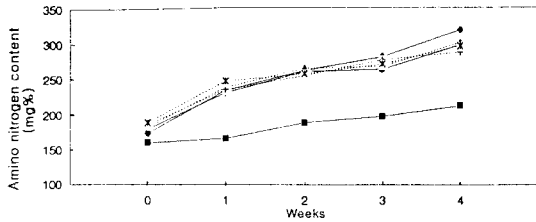


Fig. 9. Changes of amino nitrogen content during the aging of Kochujang.

■—S-1    ◆—S-2    ●—S-3    ▲—S-4    +—S-5    ×—S-6

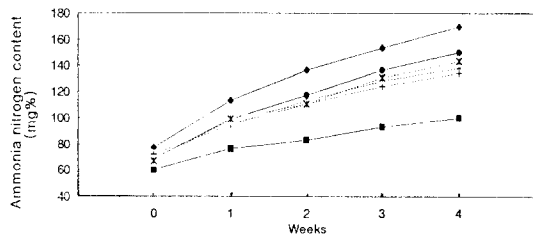


Fig. 10. Changes of ammonia nitrogen content during the aging of Kochujang.

■—S-1    ◆—S-2    ●—S-3    ▲—S-4    +—S-5    ×—S-6

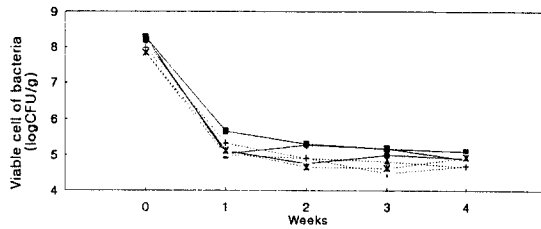


Fig. 11. Changes of viable cell of bacteria during the aging of Kochujang.

■ S-1    ◆ S-2    ● S-3    ▲ S-4    + S-5    × S-6

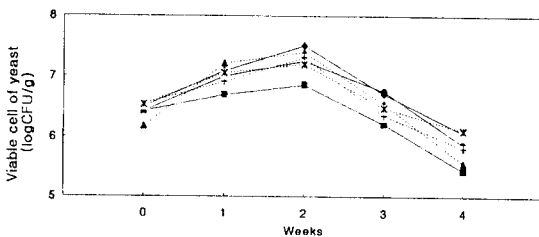


Fig. 12. Changes of viable cell of yeast during the aging of Kochujang.

■ S-1    ◆ S-2    ● S-3    ▲ S-4    + S-5    × S-6

장 우수하였다. 따라서 키토산을 첨가하여 품질의 악화 없이 숙성 기간을 단축시킬 수 있는 저식염 기능성 고추장의 제조가 가능할 것으로 생각된다. 한편 본 연구는 공장산 고추장 제조에 키토산의 적용 실험을 한 결과이므로 전통 재래식 고추장 제조에도 키토산을 적용해 볼 필요가 있다고 생각된다.

**요 약**

키토산을 첨가한 저식염 기능성 고추장을 제조하여 숙성 기간별로 이화학적 성분 변화 및 미생물 변화를 조사하였다. 숙성 기간 중 회분, 조지방, 조단백질은 젖산 및 키토산의 농도에 따라 별 차이를 보이지 않았으나 수분 함량은 전체적으로 증가하였고, 특히 6% 식염첨가구에서 가장 높은 4.23% 증가를 나타내었다. pH와 적정산도는 키토산 농도에 따라 유의성 있는 변화는 없었다. 알코올 농도는 숙성기간 중 계속 증가하여 4주째에는 0.35~2.19%까지 증가하였으나, 환원당은 숙성 2주까지 증가하여 26.1~27.3%에 이른 후 다시 감소하였고 키토산 농도가 높을수록 알코올 생성과 환원당 감소는 억제하는 것으로 나타났다. 키토산의 첨가가 α-amylase의 활성은 약간 저해하였으나, β-amylase, 산성 protease, 중성 protease의 활성에는 큰 영향을 미

치지 않았다. 산성 protease의 경우 9% 식염첨가구에 비하여 6% 식염첨가구 및 6% 식염+젖산, 키토산 첨가구의 효소 활성이 높게 나타났다. 아미노태 질소는 키토산 농도에 관계없이 6% 식염 첨가구들이 9% 식염 첨가구에 비하여 전체적으로 높았으며, 암모니아태 질소는 키토산 농도가 높을수록 억제하는 것으로 나타났고, 특히 6% 식염 첨가구의 경우 숙성 4주째에는 170.2 mg%까지 증가하였다. 세균수는 숙성 초기 급격히 감소한 후 1주 이후부터는 일정 수준을 유지하였고, 효모수는 숙성 2주까지 증가하다가 감소하는 경향이었다. 키토산 농도가 증가할수록 세균 및 효모의 수도 약간 감소하였다. 이상의 결과에서 키토산 첨가의 최적 농도는 0.25%이었다.

**감사의 말**

본 연구의 동기를 부여해 준 한림기연의 임한진 박사 와 양질의 키토산을 제공해 주어 연구 수행에 도움을 준 한국키토산의 김찬 과장에게 감사를 드린다.

**참고문헌**

1. Meneely, G. R. and Battarbee, H. D. : Sodium and potassium, *Nutr. Rev.*, **34**(8), 225-235 (1976).
2. 서순규 : Sodium 섭취 및 배설과 고혈압, *인간과학*, **4** (12), 45-74 (1980).
3. Dahl, L. K. : Salt and hypertension, *Am. J. Clin. Nutr.*, **25**, 231-244 (1972).
4. Arlene, W. C., Rena, R. W., Mary, P. N., Milas, N. C., Seung, L. and Herbert, L. : The measurement of sodium and potassium intake, *Am. J. Clin. Nutr.*, **42**, 391-398 (1985).
5. 이갑상, 김동한 : 알코올 첨가에 의한 저식염 고추장의 양조, *한국식품과학회지*, **17**(3), 146-154 (1985).
6. 이갑상, 김동한, 문정옥 : 저염 고추장 제조시 에탄올 및 젖산 첨가효과, *원광대학교 논문집*, **20**, 143-165 (1986).
7. 이갑상, 김동한 : 청주박을 이용한 저식염 고추장의 양조, *한국식품과학회지*, **23**(1), 109-115 (1991).
8. Knorr, D. : Use of Chitinous Polymers in Food - A Challenge for food Rresearch and Development, *Food Technol.*, **38**(1), 85-97 (1984).
9. Arai, K., Kinumaki, T. and Fujita, T. : On the Toxicity of Chitosan, *Bull. Tokai Regional Fisheries Research Lab.*, **56**, 89-94 (1968).
10. 内田 泰 : キトサン, *日添協會報*, **7**(8), 9-19 (1988).
11. 坂本廣司 : キトサンの生理機能とその利用, *食品と開發*, **29**(3), 22-24 (1994).
12. Maezaki, Y., Tsuji, K., Nakagawa, Y., Kawai, Y., Akimoto, M., Tsugita, T., Takekawa, W., Terada, A., Hara, A. and Mitsuoka, T. : Hypocholesterolemic effect of chitosan in adult males, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **57**(9), 1439-1444 (1993).

13. Knorr, D. : Dye binding properties of chitin and chitosan, *J. Food Sci.*, **48**, 36-41 (1983).
14. 搞尙之, 小原勝義 : キトサンの食品への應用, *食品工業*, **33**(8), 25-32 (1990).
15. 류병호 : 새우껍질에서 추출한 키토산의 항암 및 면역활성, *한국영양과학회지*, **21**(2), 154-162 (1992).
16. 장현주, 전향숙, 이서래 : Chitosan 가수분해물의 *in vitro* 항돌연변이활성, *한국식품과학회지*, **28**(6), 1065-1070 (1996).
17. Maeda, M., Murakami, H., Ohta, H. and Tajima, M. : Stimulation of IgM production in human-human hybridoma HB4C5 cells by chitosan, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**(3), 427-431 (1992).
18. Suzuki, K., Mikami, T., Okawa, Y., Tokoro, A., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Antitumor effect of hexa-N-acetylchitohexaose and chitohexaose, *Carbohydr. Res.*, **151**, 403-408 (1986).
19. Tokoro, A., Tatewaki, N., Suzuki, K., Mikami, T., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Growth-inhibitory effect of hexa-N-acetylchitohexaose and chitohexaose against Meth-A solid tumor, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**(2), 784-790 (1988).
20. 보건복지부 : 식품공전, pp. 366-367, 637-654 (1995).
21. Somogyi, M. : Notes on sugar determination, *J. Biol. Chem.*, **195**, 19-23 (1952).
22. 연세대 공학부 식품공학과 편저 : *식품공학 실험 I권*, p. 385 (1980).
23. 한국식품공업협회 : *식품 첨가물 공전*, pp. 756~759, 806-810 (1996).
24. Miller, G. L. : Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Anal. Chem.*, **31**(3), 426-428 (1959).
25. 정승원, 김영호, 구인선, 신동빈, 정진섭, 김영수 : 공장산 고추장의 저장 기간 중 이화학적 특성의 변화, *한국식품과학회지*, **26**(4), 403-410 (1994).
26. 김영수, 권동진, 구민선, 오훈일, 강통삼 : 재래식 고추장 숙성 중 미생물과 효소력의 변화, *한국식품과학회지*, **25**(5), 502-509 (1993).
27. 이택수 : 효모 첨가에 의한 고추장의 양조에 관한 연구, *한국농화학회지*, **22**(2), 65-89 (1979).
28. 문태화, 김재욱 : 전분질 원료를 달린 고추장의 화학적·물리적 성질과 기호성, *한국농화학회지*, **31**(2), 387-393 (1988).
29. 全國みそ技術會編 : *基準みそ分析法*, pp. 28-29 (1968).

(1997년 5월 24일 접수)