

염농도를 달리한 새우젓 발효증 이화학적 특성 변화

목철균 · 이주연 · 송기태 · 김선영 · 임상빈* · 우건조**

경원대학교 식품생물공학과, *제주대학교 식품공학과, **(주)이지 바이오 시스템

Changes in Physicochemical Properties of Salted and Fermented Shrimp at Different Salt Levels

Chulkyoon Mok, Ju-Yeon Lee, Ki-Tae Song, Sun-Young Kim, Sangbin Lim* and Gun-Jo Woo**

Department of Food & Bioengineering, Kyungwon University

*Department of Food Technology, Cheju National University, **Easy Bio System, Inc.

Abstract

This study was performed to examine the effects of salt addition level on the changes in physicochemical properties of the salted and fermented shrimp during fermentation. Amino nitrogen content increased with the fermentation time, and was higher at low salt addition level. Volatile basic nitrogen content in the fermented shrimp with 3 and 8% salt increased rapidly at initial fermentation period, but decreased at 6 week fermentation and remained constant afterward, while that with 18 and 30% salt maintained its initial level through 22 week fermentation. Thiobarbituric acid(TBA) value decreased rapidly in the early stage of the fermentation, but slightly increased after 4-6 week fermentation. The TBA value was higher at lower salt level after 6 week fermentation. Peroxide value of the fermented shrimp with salt content higher than 8% increased rapidly at 2-4 week fermentation and decreased sharply at 6 week, while that with 3% salt showed the maximum value at 10 week fermentation.

Key words : salted and fermented shrimp, salt content, amino nitrogen, thiobarbituric acid, volatile basic nitrogen, peroxide value

서 론

젓갈은 한국의 대표적인 전통 수산 발효 식품으로 어패류에 소금을 가하여 염장함으로써 부패 미생물의 번식을 억제하고 자가 소화효소 또는 미생물이 생산하는 효소작용에 의해 육질을 분해시켜 숙성시킨 식품으로 독특한 감칠맛을 가지고 있어 예로부터 널리 사용되어 왔다⁽¹⁾. 또한 젓갈은 신선한 원료와 소금만으로 손쉽게 가공할 수 있는 제조방법의 단순 용이성 때문에 일시적으로 대량 어획되는 어류의 효과적인 저장수단으로 이용할 수 있다^(2,3).

젓갈류의 연간 생산량은 1980년대 중반으로 1990년 까지는 급격히 증가하여 1991년도 생산량은 20,854톤으로 전년도 19,511톤에 비하여 6.9% 증가하였으나 각 가정에서 자가소비를 목적으로 제조되고 있는 양은 정확히 알려진 것이 없고 산업화와 해가족화에 따라 각

가정에서 제조되고 있는 양은 감소추세에 있다. 젓갈은 새우젓, 멸치젓, 명란젓의 생산량이 전체 젓갈류의 77% 이상을 점유하고 있고 이중 새우젓의 생산량이 약 30%를 차지하고 있다^(1,2).

어류 젓갈의 일반성분은 수분 55~65%, 지방 1~10%, 단백질 11~20%, 염분 15~20%, pH 5.5~6.5이다. 젓갈의 발효는 원료가 되는 근육과 생식소동의 조직 자체가 가지고 있는 자가소화효소와 내장이 가지고 있는 효소작용에 의하여 진행된다. 그 중에서도 가장 관계가 깊은 효소는 근육 또는 내장의 주성분인 단백질을 분해하는 효소이며, 단백질 분해효소도 단일효소가 아니고 각종 효소가 원료 중에 포함되어 있다. 따라서 각 효소의 특성에 따라 단백질에서 아미노산까지 분해되는 동시에 특유한 점조성을 띠고, 촉감이 좋게되어 독특한 풍미를 나타내게 된다⁽⁴⁾. 젓갈의 발효과정 중 가장 큰 변화를 보이는 성분은 질소화합물이다. 원료 어패육 중의 단백질은 일련의 효소적 가수분해 과정을 거쳐 펩타이드, 아미노산, 아민류, 암모니아 등과 같은 각종 저급 질소화합물로 변화되어 젓갈 특유의

Corresponding author : Chulkyoon Mok, Department of Food & Bioengineering, Kyungwon University, San 65, Bokjung-dong Sujung-ku, Sungnam, Kyunggi-do, 461-701, Korea

불성, 풍미, 냄새 등을 형성한다. 일반적으로 것같은 가용성 질소와 풍미 관련 아미노산의 함량이 높다. 감칠맛을 내는 glutamic acid, betaine, TMAO, creatinine, 핵산 관련 성분 등의 유기성분 함량이 높으며, TMA, dimethyl sulfide, 암모니아 등은 불쾌한 냄새를 유발한다. 때문에 이러한 성분들의 함량이 낮을 수록 바람직한 향미 특성을 나타낸다⁽²⁾.

숙성발효시 부패를 방지하고, 상온에서 장기간의 유통을 위하여 식염만을 첨가 혼합하여 발효 숙성시키는 전통적인 제조방법은 20% 이상의 고농도의 염을 사용하여 수개월간 숙성발효 시키는 것이 일반적이다. 이와 같은 고염의 어류발효제품은 식미를 저하시키고 다량 섭취시 고혈압, 신장병, 간경변증, 만성 신부전증 등의 문제 요인을 내포하고 있어 개인당 소비량을 증가시킬 수 없는 실정이다. 또한 발효 숙성 기간이 길어 상품으로서 상업화에 장애가 되며 위생적인 품질관리도 어렵다.

것같의 제조원리 및 품질특성에 관한 과학적 연구가 본격적으로 이루어지기 시작한 것은 1950년대 후반이다. 기존의 새우젓에 관한 연구로는 새우젓의 합질소 엑스성분에 관한 연구⁽⁵⁾, 육류단백질 분해 특성⁽⁶⁾, 정미성분에 관한 연구^(7,8), 향기성분에 관한 연구^(8,9), 새우젓에서 alkaline protease의 정체 및 특성⁽¹⁰⁾등에 관한 연구가 있었다. 새우젓 숙성발효시 독소 등의 유독한 물질이나 유해 미생물들은 숙성발효온도, 숙성발효기간, pH, 수분활성, 염농도 등에 영향을 받는다. 그러나 기존의 연구결과들은 인위적 조절이 용이한 숙성발효온도와 숙성발효기간, 염농도는 각각 큰 차이가 있었으며 이는 아직 우리나라의 새우젓 제조방법이 확립되지 않음을 입증하고 있다. 이는 과학적 생산기술의 연구개발 및 산업화 방안에 큰 장애가 되고 있다.

본 연구는 이와 같은 제반 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로 식염함량을 줄이면서도 재래식 것같에 비하여 풍미면에서 별 손색이 없는 저염 새우젓 발효기술을 개발하기 위한 기초자료 확립을 위하여 염농도별 새우젓 발효 중에 일어나는 품질특성의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

새우젓 제조

목포산 새우(*Acetes chinesis*)를 3% 식염수로 세척하고 어체 중량의 3, 8, 18, 30% 수준으로 식염(NaCl)을 첨가한 후 500 g 단위로 플라스틱백에 진공 포장하여 20°C에서 발효하였다.

이화학분석

pH: pH는 시료 10 g과 중류수 100 mL를 혼합하여 균질화한 후 pH meter(740P, Isteek Inc., Korea)로 측정하였다.

아미노태 질소(NH₂-N): 아미노태 질소 함량은 포르몰적정법⁽¹¹⁾을 사용하여 측정하였다. 새우젓 5 g에 25 mL의 중류수를 가하여 1시간 동안 교반하여 균질화시킨 다음 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.4로 조정하였다. 여기에 미리 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.4로 조정된 36% 포름알데히드 용액 20 mL를 가하고 pH가 낮아지면 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.4까지 다시 적정하였다. 같은 조작으로 0.1 N NaOH 용액의 바탕시험을 실시하여 다음 식에 따라 아미노태 질소 함량을 계산하였다.

$$\text{Amino nitrogen(mg\%)} = \frac{(A-B) \times 1.4 \times F}{\text{시료량(g)}} \times 100$$

A : 0.1 N NaOH 용액의 시료 적정량(mL)

B : 0.1 N NaOH 용액의 공시험 적정량(mL)

F : 0.1 N NaOH 용액의 농도계수

휘발성 염기질소(VBN): 휘발성 염기질소(VBN)는 Conway unit을 사용하는 미량화산법⁽¹²⁾으로 측정하였다. 즉 시료 5 g에 중류수 25 mL와 20% TCA를 5 mL를 가하여 잘 혼합한 후 30분간 침출 여과한 후 여액에 2% TCA 용액을 가하여 50 mL로 정용한 용액을 시험용액으로 하였다. Conway unit 미량화산 용기의 뚜껑과 접착부에 glycerine을 바르고 외실에 시험용액을 1.0 mL 가하고, 내실에 붕산흡수제(H₃BO₃ 용액)를 1 mL 가하였다. 외실 상단에 K₂CO₃ 포화용액 1 mL를 가하고 즉시 덮개를 덮어 클립으로 고정하고, Conway 미량화산용기를 수평으로 교반하여 외실의 시험용액과 K₂CO₃ 포화용액을 외실의 용액과 내실의 용액이 섞이지 않도록 주의하며 섞어 25°C에서 2시간 정치한 후 덮개를 열고 내실의 붕산흡수제를 microburette을 사용하여 0.01 N HCl 용액으로 적정하였다. 이와는 별도로 시험용액 대신에 중류수를 사용하여 같은 방법으로 공시험을 행하고 휘발성 염기질소를 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{휘발성 염기질소(mg\%)} = \frac{(A-B) \times C \times 0.14 \times F}{\text{시료량(g)}} \times 100$$

A : 0.01 N HCl 용액의 시료 적정량(mL)

B : 0.01 N HCl 용액의 공시험 적정량(mL)

C: 2% TCA로 정용한 양(mL)
F: 0.01 N HCl 용액의 농도계수

Thiobarbituric acid (TBA): Thiobarbituric acid는 수증기증류법⁽¹³⁾을 사용하여 측정하였다. 시료 10 g(wet basis)을 취하여 kjeldahl flask에 넣고 HCl 25 mL를 가하고 증류수로 100 mL로 정용하여 증류한 후 여과하고 여액 5 mL를 취하여 test tube에 넣고 TBA 시약 5 mL를 넣고 혼합한 후 water bath에서 30분간 끓이고 실온에서 10분 동안 냉각하여 후 531 nm에서 O.D.를 측정하였다.

$$TBA = \frac{(A-B) \times 3 \times 100}{시료량(g)}$$

A: 실제 측정치
B: 공시험 측정치

과산화물가(POV): 과산화물가는 AOAC방법⁽¹⁴⁾으로 측정하였다. 새우젓과 에테르를 혼합하여 지방을 추출한 후 에테르를 40°C water bath에서 휘발시키고 추출된 유지에 초산과 클로로포름을 3:2로 혼합한 용액을 넣어 용해하여 포화 KI용액 1mL를 가하고 가볍게 흔들어 섞은 후 어두운 곳에 10간 방치한 다음 증류수 30 mL를 가하여 세차게 혼합한 후 지시약으로 전분시약 1mL를 가하고 0.01 N 티오황산나트륨으로 적정하였다.

$$\text{과산화물가(meq/kg)} = \frac{(A-B) \times F}{시료량(g)} \times 10$$

A: 0.01 N 티오황산나트륨의 시료 적정량(mL)
B: 0.01 N 티오황산나트륨의 공시험 적정량(mL)
F: 0.01 N 티오황산나트륨의 농도 계수

결과 및 고찰

새우젓 발효 중 이화학적 특성 변화

새우젓의 염농도를 3, 8, 18, 30%로 조절하여 22주간 발효하면서 품질을 평가하기 위하여 pH, 휘발성 염기질소, 아미노태 질소, TBA, 과산화물가를 조사하였다.

새우젓의 pH는 Fig. 1과 같이 발효 전에는 8.02~8.13 정도로 나타났으나 3주 발효까지 7.42~7.50 정도로 낮아진 후 4주째에 7.53~7.78로 약간 증가한 후 비슷한 수준으로 유지되었다. 젓갈의 경우 일반적인 pH는 5.5~6.5이나 게, 새우 등 갑각류의 것은 아민 때문에 pH값이 다소 높은 편이다⁽²⁾.

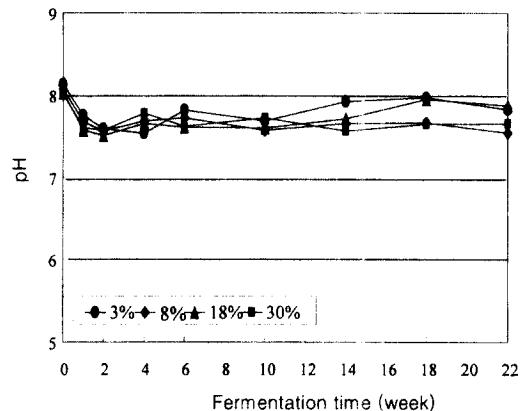


Fig. 1. Changes in pH of salted and fermented shrimp during fermentation at different salt level.

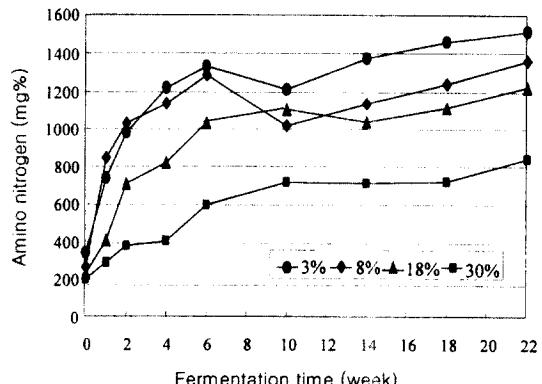


Fig. 2. Changes in amino nitrogen of salted and fermented shrimp during fermentation at different salt level.

아미노태 질소는 Fig. 2와 같이 발효기간에 따라 증가하였고 염농도가 낮을수록 초기 증가율이 높았으며, 발효기간 전반에 걸쳐 낮은 염농도에서 높은 값을 보였다. 염농도 3%와 8%의 경우는 6주 후에 각각 1,332 mg%, 1,285 mg%를 나타낸 반면 염농도 18%에서는 10주 후에 1,105 mg%를 나타내어 염농도에 따라 아미노태 질소의 증가 속도가 다르게 나타났으며, 염농도 30%에서는 22주 후에 840 mg%에 도달하였다. 새우젓에 함유된 질소 화합물은 주로 단백질 및 그 분해산물인데 이 중 수용성 질소와 아미노태 질소는 젖갈 숙성중의 단백질 분해의 중요한 지표가 된다.

산화 트리메틸아민(trimethylamine oxide, TMAO), 트리메틸아민(trimethylamine, TMA), 휘발성 염기질소(total volatile basic nitrogen, VBN), 베타인(betaine)들은 향미 및 부패 관련 성분으로 새우젓 특유의 냄새는 대부분 어육단백질이나 지질이 발효되면서 분해된 저급

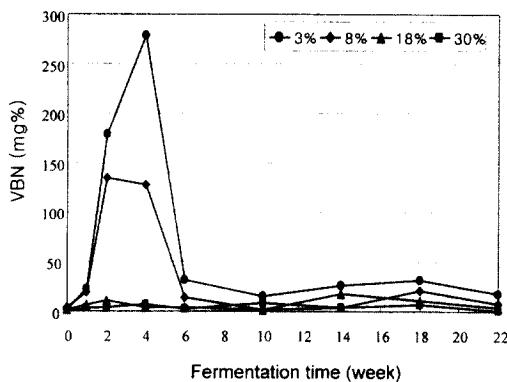


Fig. 3. Changes in VBN of salted and fermented shrimp during fermentation at different salt level.

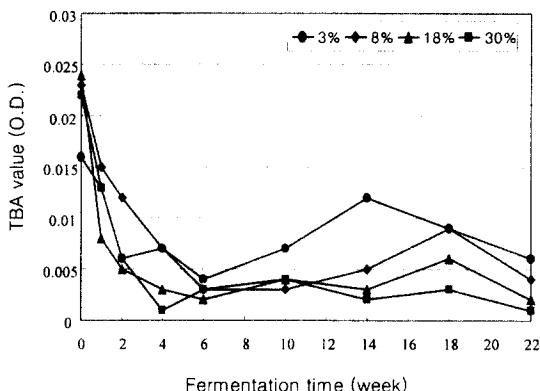


Fig. 4. Changes in TBA of salted and fermented shrimp during fermentation at different salt level.

화합물 중 휘발성 성분에 기인하는 것으로 새우젓의 휘발성 염기질소는 Fig. 3과 같이 염농도 3%에서는 초기에 급격히 증가하여 4주 후 278.7 mg%를 나타낸 후 급격히 감소하여 6주 후 31.0 mg%를 나타내고 이후 비슷한 수준을 유지하였다. 염농도 8%에서는 발효초기에 증가하였다가 발효 6주 후부터는 10.0 mg% 내외로 유지되었다. 염농도 18%에서는 발효 10주까지 10 mg% 이하로 유지되다가 12주에 14.5 mg%, 14주에 17.2 mg%로 약간 증가하다가 다시 낮아지는 경향을 보였다. 염농도 30%에서는 발효기간 전체에 걸쳐 5 mg% 내외의 낮은 값을 보였다. 염농도 3%에서 발효초기 VBN의 급격한 증가는 발효라기보다는 부패에 기인한 것으로 보이며 후반부에서도 높은 VBN함량은 열악한 품질을 의미한다.

저장중의 지방 산화정도를 알기 위하여 TBA와 과산화물가를 측정한 결과 지방의 산패와 관련있는 TBA는 Fig. 4와 같이 발효초기에 급격히 감소하다가 4~6

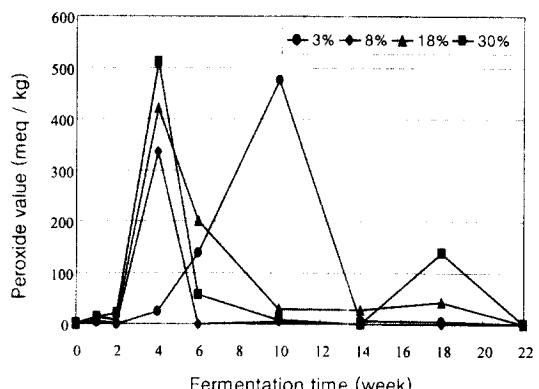


Fig. 5. Changes in peroxide value of salted and fermented shrimp during fermentation at different salt level.

주 발효 후부터 다소 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 젓갈의 발효에서 통상 TBA는 발효기간에 따라 증가하는 것으로 알려져 있으나 발효초기에 감소한 이유는 새우를 진공포장하여 발효하였기 때문으로 사료된다. 발효 중반 이후의 TBA값은 염농도가 낮을수록 큰 값을 보였다.

과산화물가는 Fig. 5와 같이 염농도 8% 이상에서는 2주 발효 후 급격하게 증가하였다가 4주에서 최대치를 보였고 이후 감소하는 경향을 보였으며 최대 과산화물가는 염농도가 높을수록 높은 값을 보였다. 반면에 염농도 3%의 경우는 서서히 증가하기 시작하여 10주 발효 후 최대값을 보이다가 감소하였다. 새우젓의 품질 조건은 원료새우의 자가소화 이외에 관여 미생물의 영향을 받기 때문에 향후 젓갈숙성의 미생물학적 작용기작에 관한 보다 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

식염의 과다섭취를 방지하기 위하여 염함량을 낮추어 발효한 저염 젓갈은 식염농도가 낮아 저장·유통 중 품질변화가 가속화 될 우려가 있으므로, 저염젓갈의 저장성을 증진시키기 위하여 젓갈 중에 존재하는 미생물의 비열살균이나 효소의 불활성화에 관한 연구가 이루어져야 할 것으로 사료되며 본 연구는 그 토대를 마련하고자 하였다.

요약

식염농도를 각각 3, 8, 18, 30%로 달리한 생새우를 20°C에서 발효시켰을 때 발효시간에 따른 품질변화를 조사하였다. 새우젓 발효 중 이화학적 특성변화 중 아미노태 질소는 발효기간에 따라 증가하였고 염농도가

낮을수록 초기 증가속도가 높았으며, 발효기간 전반에 걸쳐 낮은 염농도에서 높은 값을 보였다. VBN은 염농도 3% 및 8%에서 초기에 급격히 증가하다가 감소하여 6주 발효 후부터는 비슷한 수준을 유지하였고 염농도 18%와 30%에서는 발효기간 전반에 걸쳐 낮은 값을 보였다. TBA는 발효초기에 급격히 감소하다가 4~6주 발효 후부터 다소 증가하다가 감소하는 경향을 보였고 염농도가 낮을수록 큰 값을 보였다. 과산화물기는 염농도 8% 이상에서는 3주 발효 후 급격하게 증가하였다가 4주에서 최대치를 보였고 이후 감소하는 경향을 보였으며 최대 과산화물기는 염농도가 높을수록 높은 값을 보였다. 반면에 염농도 3%의 경우는 서서히 증가하기 시작하여 10주 발효 후 최대값을 보이다가 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 특정과제(98-0402-01-01-3) 연구비의 지원에 의하여 수행된 연구과제의 일부로서 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. Min, T.I. Industry and Microorganism. 1st ed. 481-495. Han-Rim press, Seoul, Korea (1998)
2. Kim, Y.M. Quality control and production technique of fishery-fermentation foods. Food Technol. 9: 65-86. (1996)
3. Lee, S.R. and Jun, H.S. Studies on traditional fermentation foods of Korea - Consumption realities and pre-supposition of fermentation foods. The research institute for food culture of Korea, Vol. 1, pp. 137-156 (1998)
4. Cha, Y.J. and Lee, E.H. Studies on the process of rapid fermented anchovy prepared with low salt contents by adapted microorganism, Biochemical characterization

of proteolytic bacteria and their extracellular protease isolated from fermented fish paste. Bull. Korean Fish. Soc. 22: 363-369 (1989)

5. Park, C.K., Kim, W.J., Kim, K.S. and Park, J.N. Extractive nitrogenous constituents in commercial sae-ujeot, a salted and fermented shrimp(*acetes japonicus*). Korean J. Food Sci. Technol. 28: 1135-1141 (1996)
6. Oh, S.W., Kim, Y.M., Nam, E.J. and Jo, J.H. Proteolytic properties of sawoojeot(salted and fermented shrimp) on meat proteins (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 29: 1191-1195 (1997)
7. Chung, S.Y. and Lee, E.H. The taste compounds of fermented Acetes chinensis. Bull. Korean Fish. Soc. 9: 79-110 (1976)
8. Cha, Y.J. and Lee, K.W. Studies on the processing of low salt fermented sea foods, Processing conditions of low salt fermented small shrimp and its flavor components (in Korean). Bull. Korean Fish. Soc. 10: 459-468 (1986)
9. Choi, S.H. Cooked oder components of sergia lucens and its fermented product (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 19: 157-163 (1987)
10. Nam, E.J., Oh, S.W., Jo, J.H., Kim, Y.M. and Yang, C.B. Purification and characterization of alkaline protease from saewoo-jeot, salted and fermented shrimp (*acetes japonicus*). Korean J. Food Sci. Technol. 30: 82-89 (1998)
11. Lee, G.Y., Kim, H.S., Lee, H.G., Han, O. and Chang, U.J. Studies on the prediction of the shelf-life of Kochujang through the physicochemical and sensory analyses during storage. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 26: 588-594 (1997)
12. Ministry of Health & Welfare of Japan. The examination guide for food sanitation - total volatile basic nitrogen. pp. 30-32 (1960)
13. Tarladgis, B.G., Watts, B.M. and Younathan, M.T. A distillation method for the quantitative determination of malonadehyde in rancid foods. J. Am. Oil Chem. Soc. 37: 44-48 (1960)
14. AOAC. Official Methods of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., USA (1985)

(1999년 12월 3일 접수)