

고추장굴비의 저장성 향상에 관한 연구

신미진 · 강성국 · 김정목[†]

목포대학교 식품공학과

Microbiological Changes and TBARS Values during Storage of Kochujang-Gulbi

Mee-Jin Shin, Seong-Gook Kang and Jeong-Mok Kim[†]

Dept. of Food Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

Abstract

Kochujang-gulbi, a traditional food in Chonnam province of Korea, was prepared with *kochujang* and dried *gulbi* slices. The crude lipid contents of *kochujang* and *gulbi* in the product were 3.08% and 15.6% at 0 day, respectively. After 7 days, the lipid contents were changed to 8.15% and 9.72%. The moisture content and VBN of *kochujang* and *gulbi* in the product were reached to the equilibrium after 7 days. In the *kochujang-gulbi* product, the TBARS value in *gulbi* was reduced because the lipid from *gulbi* permeated into *kochujang*, while the value in *kochujang* was increased. To prevent the growth of microorganisms and lipid oxidation from the *kochujang-gulbi*, 0.5% (w/v) garlic extract, citron essential oil, or ethanol was added to the product. The garlic extract and ethanol were very effective to inhibit the growth of mold and yeast at 20°C. The products treated with the garlic extract and citron oil were shown significantly lower microbial number than control for 30 days storage. The addition of citron oil to *kochujang-gulbi* showed lower TBARS value than other treatment.

Key words: traditional food, TBARS values, *kochujang*, *gulbi*

서 론

고추장굴비란 굴비포를 숙성된 고추장에 담가두면 삼투압 작용으로 고추장이 굴비 체내에 침투되어 특유한 맛을 내는 남도 지방의 전통식품 중의 하나이다. 고추장굴비의 형태는 제조방법에 따라 다양하며 전통적인 방법은 굴비를 고추장 속에서 약 1개월 숙성시킨 후 굴비만을 건져내어 새로운 고추장과 혼합하여 다시 1개월 이상 숙성시킨 후 조미한다 (1). 하지만 개량식은 굴비를 동결 분쇄하여 살만 발췌한 후 배소하여 수분 조절 후 조미 고추장에 혼합하기도 한다. 그러나 고추장 절임 제품은 온도가 높은 여름철의 경우 고추장의 표면에 곰팡이가 제품의 저장과 유통과정 중에 발생하여 품질의 질적 저하를 야기 시키기도 하고, 효모의 성장을 통해 부풀어 오르고 맛의 변화를 일으키는 문제가 발생되기도 한다. 또한 숙성 과정에서 굴비 체내의 지방이 표피로 이동하여 산패를 일으키기도 한다.

따라서 본 연구는 지역 특산품이자 전통 식품인 고추장굴비의 특성과 제품에서의 미생물의 성장을 억제하기 위해 화학방부제가 아닌 친연물질을 첨가하여 그 효과를 살펴보고, 또한 굴비에서 유출되는 지방에 대한 항산화 효과도 살펴보고자 했다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 시료에서 고추장은 전북 순창에서 재래식으로 제조된 것으로 전혀 방부제가 첨가되지 않았으며, 가열처리되지 않은 전통 고추장을 직접 구입하였다. 굴비포는 전남 영광 법성포의 (주)청산유통에서 구입한 것으로서 참조 기를 6개월 이상 묵혀 간수가 제거된 천일염을 이용하여 석간하였다가 물로 깨끗이 씻어서 자연 해풍으로 40 내지 50일 간 건조한 다음 껌질과 가시를 제거하고 기계를 이용하여 순굴비살만 발라내어진 것을 이용하였다.

고추장굴비 제조

고추장과 굴비살을 1:1(w/w)로 잘 섞은 후 5%(v/w)의 마늘 추출액, 유자 추출물 또는 에탄올을 첨가한 고추장굴비를 제조한 후 500 mL 시료병에 담아 20°C와 40°C 항온항습기에 보관하면서 주기적으로 시료를 취해 그 변화를 관찰하였다. 멸균 증류수를 대조구로 사용하였다.

항산화 작용과 항미생물작용을 알아보기 위해 사용된 마늘은 완도지역에서 생산한 육쪽 마늘로서, 믹서기를 이용하여 잘 분쇄하고 원심 분리(28,000×g, 20 min)한 후 그 상등액

*Corresponding author. E-mail: jmkim@mokpo.ac.kr
Phone: 82-61-450-2427, Fax: 82-61-454-1521

을 여과지(Whatman No. 1)로 거른 후 다시 3 µm membrane filter는 통과시킨 액을 사용하였다. 유자 추출물은 고흥지방에서 생산된 유자의 껌질을 막서기에서 잘 분쇄한 후 중류장치를 이용하여 유자정유를 포집하고 나서 0.2 µm membrane filter를 통과시킨 것을 본 실험에 이용하였다. 에탄올은 95%의 1등급 시약(덕산약품)을 사용하였다.

이화학적 성분분석

시료의 수분함량은 105°C 상압가열건조법(2), 조지방은 Soxhlet 추출법(2), 염분함량은 Mohr법(3)으로 측정하였다. 휘발성 염기질소는 굴비 10 g과 7% TCA용액 90 mL를 3분간 균질화한 후 여과하여 단백질을 제거한 다음, 여과액 1 mL를 취해 Conway unit 내에서 포화 K_2CO_3 용액과 반응시켜 발생되는 질소를 0.01 N HCl 용액으로 적정하여 측정하였다. pH는 시료 5 g에 45 mL(1 : 9 w/v)의 중류수를 넣고 30분간 교반한 후 초고속원심분리기(Ultra Centrifuge, CENTRIKON T-324, Kontron, Italy)를 이용하여 20분간 $10,000 \times g$ 에서 원심분리하여 불용성 단백질을 제거한 후 상동액을 취해서 pH meter(Istek, Model: 730P, Korea)로 측정하였다. 적정산도는 pH를 측정에 이용되었던 시료를 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.3이 될 때까지 적정하여 시료 고추장 10 g당 소비된 mL수로 환산하여 나타내었다. 효소 활성도는 고추장 5 g에 중류수를 가하여 100 mL로 정용한 다음 상온에서 2시간 동안 진탕한 후 여과하여 얻은 조효소액을 이용하여 단백분해력(Protease 측정), 전분액화력(dextrinizing power: α -amylase activity) 및 전분당화력(saccharifying power: β -amylase activity)을 Oh 등(4)의 방법에 따라 측정하였다.

표면색도 검사

고추장의 색도는 색차계(Colorimeter, Model: ColorQuest, Hunter Lab, Virginia, USA)로 측정하여 Hunter scale에 의해 명도(L값), 적색도(a값), 황색도(b값)으로 나타내었다. 이때 사용한 표준 백색판 L, a, b값은 각각 91.3, -0.68, 0.82 이었다.

TBARS (thiobarbituric acid reactive substances) value

TBARS value는 Tarladgis 등(5)과 Rhee(6)의 방식을 약간 변형하여 측정하였다. 먼저 TBA reagent와 표준 TEP(1,1,3,3-tetraethoxy propane: Sigma Chemical Co., USA) 용액을 준비하여 표준곡선을 다음과 같이 하여 작성하였다. 각각의 뚜껑 달린 시험관에 working solution(1×10^{-5} M)을 0, 0.004, 0.008, 0.01, 0.12, 0.016, 0.02 µmoles TEP가 되게 적절한 양의 aliquots와 중류수를 넣어 5 mL가 되게 하고, TBA-reagent 5 mL

를 넣어서 전체 10 mL로 만든 후 끓는 수조관에서 45분간 가열 발색시킨 다음 냉각하여 30분 이내 538 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 TBA값을 구하기 위해서는 측정할 시료 10 g에 중류수 35 mL 정도를 넣고 막서기에서 균질화시키면서 도중에 EDTA와 anti bumping granules를 약간 넣어주었다. 균질화된 것을 둥근 플라스크에 옮기고 중류수를 넣어 시료와 물의 무게가 105 g이 되게 조정하고 나서 질소가스를 주입한 다음 4 N HCl 95 mL를 넣어주었다. 중류장치를 이용하여 정확히 50 mL 중류액을 포집한 후 여기서 5 mL를 취하고 TBA-reagent 5 mL를 넣은 후 상기에 언급한대로 발색시켜 흡광도를 측정하고 TFP 표준곡선에서 시료 kg당 malonaldehyde^양(µmol MA/kg)으로 환산하였다.

총 미생물수 및 효모·곰팡이수

총 미생물수를 위하여 시료는 Butterfield's phosphate buffer(BPB)에 ten-fold dilution으로 단계별 희석한 후 Tryptic soy agar(TSA, Difco)에 0.1 mL 분주하여 도말한 후 35°C 항온기에서 배양하고 24~36시간 후에 colony 수를 세었다. 효모 및 곰팡이수는 총미생물수와 마찬가지로 시료는 멸균 BPB에 ten-fold dilution으로 희석한 후 Dichloran rose Bengal chloramphenicol(DRBC, Difco) 배지에 0.1 mL 분주하여 spread한 후 35°C 항온기에서 배양하여 72~96시간 후에 나타난 colony 수를 계수하였다. 모든 실험은 duplicate로 행해졌으며 6 plates의 평균을 구하여 균수로 표시하였다.

결과 및 고찰

고추장굴비의 이화학적 성분

고추장굴비의 품질에 가장 큰 영향을 미치는 원료 고추장의 속성도를 알아보기 위해 행하여진 이화학적 성분 분석은 Table 1에 나타나 있다. α -amylase의 경우 전분질원을 액화시키는 효소로서 곰팡이와 세균에 의해 분비되고, β -amylase는 당화효소로서 엿기름 및 메주에서 유래된 것으로 액화효소에 의해 생성된 dextrin을 maltose단위로 잘라주는 역할을 한다. 따라서 β -amylase 효소력은 고추장의 환원당 함량과 관능적 품질에 영향을 주는 것으로 사료되어 고추장 속성에 중요한 역할을 담당한다. 본 실험에 사용된 재래식 고추장은 실제 8개월 정도 숙성을 시킨 것으로서 효소 활성도는 acidic protease 34.57 µg/mL, neutral protease 33.26 µg/mL, α -amylase activity 3.85 unit/g, β -amylase activity 9.9 unit/g로서 Shin 등(7)과 Kim 등(8)의 고추장 분석결과와 비교하여 보면 충분히 숙성이 이루어진 것으로 사료된다. 실제 숙성

Table 1. Analysis of moisture, crude lipid, VBN, and salt contents in *kochujang-gulbi* product

<i>Kochujang-gulbi</i>	Moisture		Crude lipid		VBN		Salt	
	day 0	day 7	day 0	day 7	day 0	day 7	day 0	day 7
<i>Kochujang</i>	46.1%	38.1%	3.08%	8.15%	28.52 mg%	139.20 mg%	6.80%	9.89%
<i>Gulbi</i>	30.7%	36.2%	15.60%	9.72%	226.72 mg%	144.63 mg%	11.35%	7.80%

이 잘된 고추장으로 고추장굴비를 제조할 경우는 숙성과정 중에서 곰팡이가 발생하지 않은 것으로 알려져 있으며 본 연구에서도 고추장 굴비 제품을 만들어 20°C와 40°C의 상대습도 80% 항온 항습기에 4주간 보관하였으나 곰팡이가 생기는 현상은 발견되지 않았다. 때때로 일부 생산품에서 발생되는 곰팡이는 미숙성된 고추장의 사용결과로 추론된다.

Table 1에 나타난 바와 같이 원료 고추장과 굴비포의 수분 함량은 각각 46.1%와 30.7%이었으나 함께 섞어 고추장 굴비를 제조한 후 20°C에서 저장하였을 때 2일째 고추장은 43%로 감소하고 굴비 34.2%로 증가하다 7일째는 고추장 38.1%, 굴비 36.2%로 거의 평형에 도달하였고 이후 30일이 지나도 이 같은 큰 변화가 없었다. 조지방 함량은 고추장 3.08%, 굴비 15.6%이던 것이 고추장 굴비 제조 후 7일째는 고추장에서의 지방 함량은 8.15%로 증가되었고 굴비의 지방은 9.72%로 감소되어졌다. 이는 굴비내의 지방이 삼투압 작용으로 유출되어 고추장속으로 스며들었기 때문이다.

본 실험에서 사용된 굴비의 VBN값은 평균 226 mg%으로 다소 높은 값을 보여주었다. 이는 고추장 굴비에 제조되는 원료 굴비는 제조과정에서 장기간 전조되기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 고추장굴비 제조 후 휘발성의 저급 염기성 질소화합물들이 굴비에서 고추장으로 이동함에 따라 굴비에서는 144.63 mg%로 감소한 반면 고추장에서의 VBN값은 139.2 mg%로 급격한 증가를 보였다. 원료 굴비의 회분 함량은 10.72 %이었고, 원료 고추장의 염도는 6.8%, pH는 4.67, 적정산도는 13.9 mL를 나타내었다.

색도

고추장굴비를 20°C와 40°C에 저장하면서 고추장 부분의 색상 변화를 살펴본 결과, 20°C 저장제품은 L, a 및 b값에서 30일 동안 시간이 경과함에 따라 다소 감소하긴 하나 큰 변화를 보이지 않았지만, 40°C 제품은 그 값의 감소가 뚜렷이 나타났으며 특히 적색도의 감소가 뚜렷이 나타났다(Table 2).

일반 미생물의 변화

고추장굴비의 원료 고추장에서 초기 총미생물수는 1.74×10^7 CFU/g이고 효모 및 곰팡이 수는 3.43×10^5 CFU/g 이었다. 마늘, 에탄올, 유자를 각각 5% 첨가한 제품을 20°C와 40

Table 2. Color changes of *kochujang-gulbi* products stored at 20°C and 40°C for 0, 8, 20, and 30 days

Storage temperature	Storage day	Color parameters		
		L (lightness)	a (redness)	b (yellowness)
20°C	0	14.05	16.51	8.33
	8	13.43	15.36	7.73
	20	13.72	15.23	7.64
	30	14.13	14.80	7.80
40°C	0	14.05	16.51	8.33
	8	11.78	12.39	6.56
	20	9.83	9.85	5.26
	30	9.66	6.73	4.31

°C에 약 4주간 보관하면서 고추장에서의 미생물 변화를 측정하였다. Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 고추장굴비 대조구는 숙성기간중 고추장에서 총생균수는 두 온도 모두에서 큰 변화를 나타내지 않았다. 처리구 또한 저장기간에 따른 변화는 크지 않았으나 대조구와 비교하여 총균수는 적게 나타났다. 특히 효모 및 곰팡이의 수에 있어서는 마늘추출물이 첨가된 고추장굴비가 뚜렷한 감소를 보여 주었으며, 다음으로 에탄올이 성장 억제 효과를 보였다. 40°C에 보관한 고추장굴비 경우 4일 만에 대조구와 처리구 모두에서 2 log의 효모 및 곰팡이수가 감소되었고 14일째에서는 거의 4 log가 감소되었다. 20°C와 비교하여 40°C에서 더 큰 감소는 이들 추출물을 또는 에탄올의 효과와 더불어 온도의 영향이 더 큰 탓으로 보여진다. 또한 20°C에서 제품을 보관하였을 때 마늘 추출액을 첨가한 제품이 가장 우수한 효모·곰팡이의 성장 억제 효과를 보였고 다음이 에탄올, 유자 추출액의 순서로 나타났다. 실질적으로 완전 숙성된 고추장에서 이미 그 환경에 잘 적응되어 있는 상태의 자연 미생물의 숫자를 감소시키는 것은 상당히 어려움에도 불구하고 마늘 추출액이 20°C에서 2 log 이상의 효모 및 곰팡

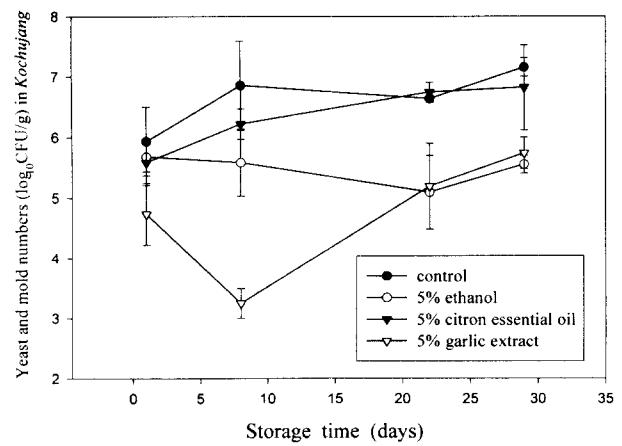
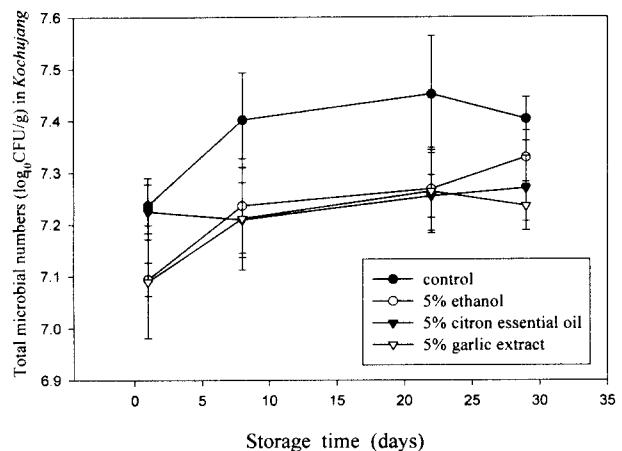


Fig. 1. Changes in microbial numbers of *kochujang-gulbi* with ethanol, citron essential oil, and garlic extract during 30 days storage at 20°C.

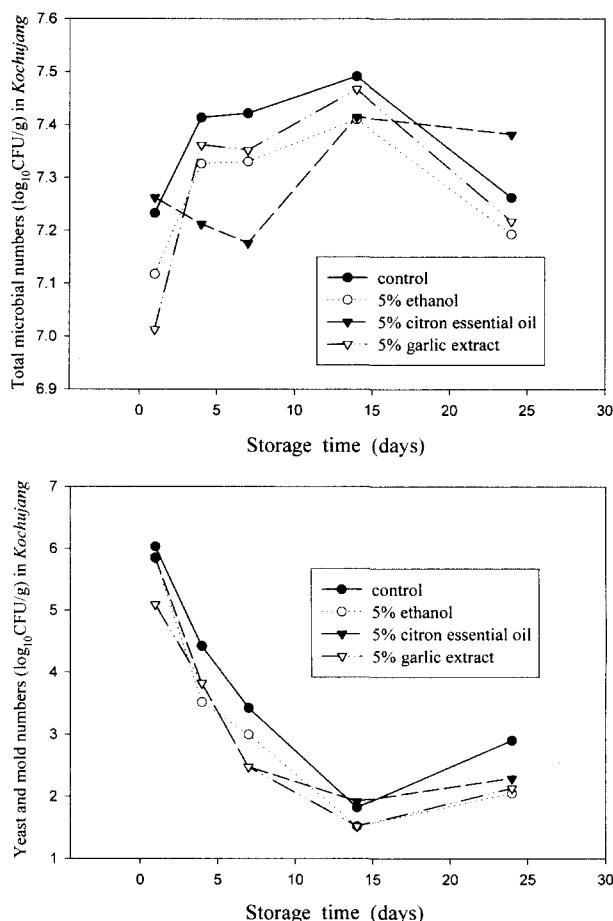


Fig. 2. Changes in microbial numbers of *kochujang-gulbi* with ethanol, citron essential oil, and garlic extract during 30 days storage at 40°C.

이의 수를 낮추었다는 것은 아주 우수한 항미생물적 효과를 보이는 것으로 생각된다. 풍미에 있어서는 마늘 추출액의 가미는 고추장 굴비와 잘 조화를 이루었으나, 유자 추출물은 강한 향 때문에 사용 농도의 조절이 필요할 것 같았다.

TBARS값의 변화

항산화 작용을 살펴보기 위해 마늘 추출액, 에탄올, 유자 추출액이 첨가된 고추장굴비 제품에서 고추장과 굴비를 분리하여 각각의 TBARS 값을 측정하였다(Fig. 3, 4). 원료 굴비의 TBARS 값은 18~20 μmole MA/kg 정도를 보였다. 이는 Park 등(9)의 굴비제조 중 TBA값의 변화에서 25일의 건조 후 보여주는 값과 유사하다. 고추장굴비 제조 8일째에 40°C 보관 제품에서 굴비의 TBARS값은 약 5~8 μmole MA/kg 값을 보였으나 20°C 보관 제품에서는 12~14 μmole MA/kg 값을 보였다. 특히 40°C의 경우 유자나 마늘 추출물이 첨가된 처리구의 제품은 대조구보다 낮은 TBARS 값을 보여 주어 어느정도 항산화 작용을 나타내었다. 하지만 20°C에서는 큰 차이가 없었는데 이는 고추장굴비 속에 굴비의 산패가 40°C에서 빨리 진행된 반면 20°C에서는 고추장굴비가 그렇게 쉽게 산폐가 되지 않기 때문에 이들의 항산화력의 차

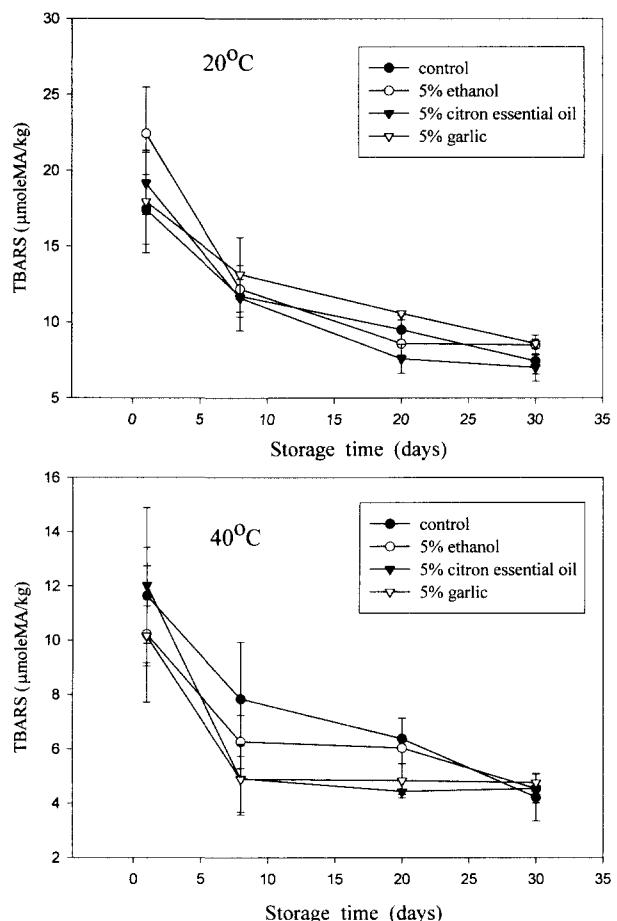


Fig. 3. Thiobarbituric acid-reactive substances (TBARS) values of *gulbi* in *kochujang-gulbi* following treatments during 30 days storage at 20°C and 40°C.

이가 없었던 것으로 사료된다. 40°C에 보관한 고추장굴비 제품이 20°C보다 낮은 TBARS값을 보이는 이유는 높은 온도에서 굴비의 지방유출이 고추장으로 빠져나가서 상대적으로 조지방 함량의 감소에 기인한 것으로 여겨진다. 반면 고추장굴비에서 고추장만의 TBARS값은 저장기간의 경과와 더불어 증가되어 졌다. Fig. 4에서도 보는 바와 같이 고추장굴비의 고추장에서도 마늘과 유자추출물이 가미된 것에서는 다소 낮은 TBARS의 값을 나타내었다. 또한 굴비가 고추장 속에서 담겨 있는 동안 굴비체내 지방이 고추장 속으로 빠져나와 제품의 품질에 영향을 미치므로 최소 1개월 정도의 1차숙성의 기간이 필요하며 그런 후 다시 새로운 고추장에 양념을 가미하여 2차 숙성을 하는 고추장굴비 제품의 제조가 품질면에서 보다 효과적이 되리라 믿는다.

요약

마늘, 유자 추출물, 에탄올이 첨가된 고추장굴비를 제조하여 20°C와 40°C에 제품을 보관하면서 총세균수, 효모·곰팡이수 및 TBARS 값들의 변화를 살펴보았다. 30일간 20°C에

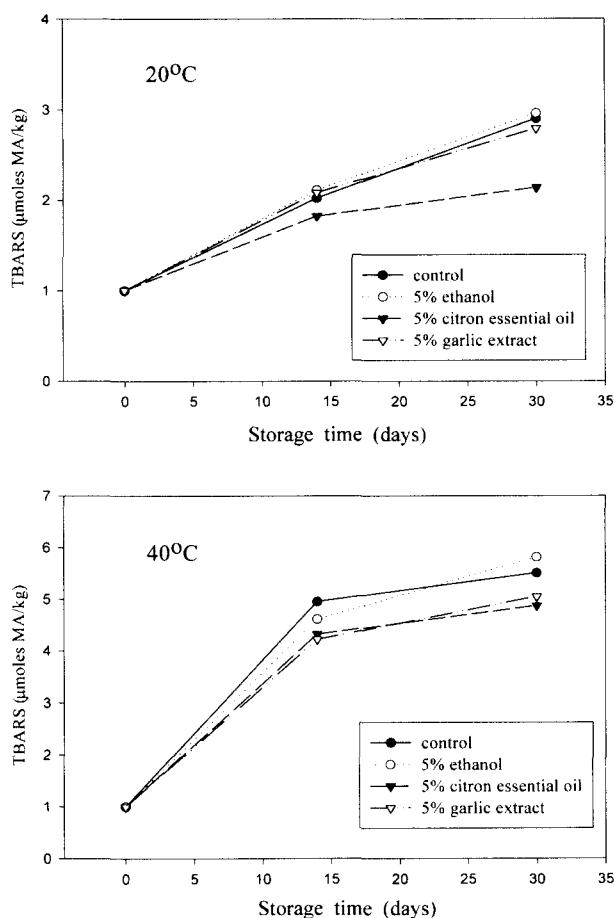


Fig. 4. Thiobarbituric acid-reactive substances (TBARS) values of *kochujang* in *kochujang-gulbi* following treatments during 30 days storage at 20°C and 40°C.

서 제품을 보관하였을 때 5% 마늘추출물의 첨가는 대조구와 비교하여 숙성된 고추장의 효모·곰팡이수가 약 1.5 log 정도 낮게 나타났다. 굴비의 채내 지방은 삼투압 작용에 의해 고추장으로 빠져 나옴으로 인하여 굴비의 TBARS 값은 오히려 상대적으로 조지방의 감소와 비례하여 줄어든 반면, 고추장에서의 TBARS 값은 증가하였다. 제품을 20°C에 저장하였을 때 미생물 성장억제 효과는 마늘추출액, 유자정유, 에탄올 순으로 나타났으며, TBARS값에 있어서는 저장중에는 유자정

유 추출물이 다소 효과적으로 항산화효과를 보였지만 최종적으로 처리구들과 대조구간에는 큰 차이점은 없었다. 본 연구의 결과 마늘 추출액을 첨가한 고추장굴비 제품이 맛 뿐만 아니라 효모 및 곰팡이에 대해서는 좋은 성장 억제 효과를 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 목포대학교 식품산업기술연구센터(RRC-FRC)의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

문 헌

- Choi, J.W.: A processing method of *Kochujang-Gulbi*. *Korean Patent* 4755 (1996)
- Ju, H.K. and Park, C.K.: *Food Analysis*. Yulim-Munhwasa, Seoul, p.220-223 (1990)
- AOAC : *Official Methods of Analysis*. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. (1990)
- Oh, H.I., Shon, S.H. and Kim, J.M.: Changes in microflora and enzyme activities of *Kochujang* prepared with *Aspergillus oryzae*, *Bacillus licheniformis* and *Saccharomyces rouxi* during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 410-416 (2000)
- Tarladgis, B.G., Watts, B.M. and Younathan, M.T.: A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 44-48 (1960)
- Rhee, K.S.: Minimization of further lipid peroxidation in the distillation 2-thiobarbituric acid test of fish and meat. *J. Food Sci.*, **43**, 1776-1778, 1781 (1978)
- Shin, D.H., Kim, D.H., Choi, U., Lim, M.S. and An, E.Y.: Effect of red pepper varieties on the microflora, enzyme activities and taste components of traditional *kochujang* during fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **26**, 1050-1057 (1997)
- Kim, M.S., Kim, I.W., Oh, J.A. and Shin, D.H.: Quality changes of traditional *Kochujang* prepared with different *meju* and red pepper during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 924-933 (1998)
- Park, Y.H., Song, E., Shin, M.S., Jhon, D.Y. and Hong, Y.H.: Studies on the changes of lipid constituents during *Gulbi* processing. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **18**, 485-491 (1986)

(2001년 9월 15일 접수)