

초임계 이산화탄소로 처리된 목초액 첨가 장류의 품질향상효과 및 보존성

¹윤 선 경 · ¹이 승 진 · ¹윤 성 옥 · ¹박 선 영 · ²김 학 경 · † ¹전 병 수
부경대학교 식품공학과, ¹(주)썬트바이오, ²(주)고센바이오텍
(접수 : 2003. 2. 20., 게재승인 : 2003. 4. 22.)

Effect of Quality Improvement and the Preservation on Soybean Sauce and Paste by Adding Pyrolygneous Liquor Treated with Supercritical Carbon Dioxide

Sun-Kyoung Youn¹, Seung-Jin Lee¹, Sung-Ok Yoon¹, Sun-Young Park¹, Hack-Kyung Kim², and Byung-Soo Jun^{1†}
Faculty of Food Science & Biotechnology/Institute of Sea Food Science, Pukyong Nat'l Univ., Busan 608-737, Korea
¹Dept. of Extraction & Analysis, Sunt Bio Co. Ltd., Pukyong Nat'l Univ., Busan 608-737, Korea
²Dept. of Extraction & Analysis, Goshenbiotech Inc., Kyoungki-do 472-900, Korea
(Received : 2003. 2. 20., Accepted : 2003. 4. 20.)

The study was carried out to determine the effect of storage property and qualities on soybean sauce and paste by adding different amount of pyrolygneous liquor obtained by supercritical fluid extraction(SFE). Purified pyrolygneous liquor obtained by SFE at 40°C/110 bar contained p-cresol, o-cresol and m-cresol food sterilizers, but no toxic substances such as tar, scorched, furfuraland and monophenol. Thus pyrolygneous liquor was considered to be suitable as natural food preservative. In case of soybean sauce, pyrolygneous liquor was tested to determine the potential of natural food preservative to prevent film formation on soybean sauce 15days at 30°C. Increasing amounts of purified pyrolygneous liquor added to soybean sauce prevented film forming yeasts. In case of paste, pyrolygneous liquor was tested to determine the potential of natural food preservative to inhibit browning on paste 60 days at 30°C. Purified pyrolygneous liquor added to paste inhibited brown pigment. As a result, purified pyrolygneous liquor offered a promising way of improving the quality and storage property of soybean sauce and paste.

Key Words : Supercritical fluid extraction(SFE), pyrolygneous liquor, p-cresol, the film forming yeasts, furfuraland

서 론

목초란 나무로 만든 초로란 뜻으로 살균효과가 뛰어나 예로부터 천연농약으로 많이 사용되어왔다.

목초액은 나무를 숯가마에 넣고 500-700°C로 탄화시킬 때 발생하는 연기와 수증기를 냉각, 응축시켜 만든 것으로 이를 30일 이상 상온에 방치하면 상층부는 경유질과 불, 하층부는 타르와 이물질, 중간층 부분은 목초액으로 분리된다. 목초액의 주성분은 80%이상 수분으로 전 용액 중 초산은 약 3% 정도이며 다른 유기산까지 합치면 3.12%의 산이 함유되어 있다. 그 외에도 알코올류, 페놀류, 카보닐 화합물, 중성 성분 그리고 염기성 성분, 비타민류, 미네랄 성분인 칼슘이 약 39 ppm이 함유되어 있으며, 200여종의 합성물질로 구성되어 있

어 매우 우수한 자원으로 활용될 수 있다(1).

그러나 현재 국내에서 생산되고 있는 목초액은 재래식 증류공정을 통하여 추출되어 주로 농업 및 공업용으로 사용되고 있으며, 1차 정제된 목초액에는 고환암, 폐암 등을 일으키는 발암물질이 함유되어 있어 식품 천연보존제로서의 기능이 크에도 불구하고 국내 분리·정제 기술의 낙후성으로 인하여 식품 보존제로서의 적용에 어려움을 겪고 있다. 탄화공정에서 추출된 목초액은 타르 같은 유해물질을 함유하고 있어 식품, 의약품, 향장 산업 분야의 적용이 불가능한 상태이며, 이를 제거하기 위해 증류를 반복할 경우 목초액 내의 유용성분이 소실된다. 따라서 목초액 내의 유용성분의 소실 없이 탄화취와 타르성분을 제거하기 위한 분리·정제 기술이 요구된다. 또한 정제된 목초액은 많은 종류의 유기물이 다량으로 함유하고 있어 미생물 번식에 양호한 생육조건을 갖추었음에도 불구하고 목초액 자체가 균의 성장을 억제한다(2, 3).

한편, 간장의 경우는 살균하여 처리하지만 유통중 공기와 접촉이나 저장 중에 산막효모의 생성 등으로 인하여 품질이 저하되며, 된장의 경우 간장과 달리 가열 살균처리를 하지 않기 때문에 저장, 유통중엔 된장의 표면과 용기에 접촉

† Corresponding Author : Faculty of Food Science & Biotechnology/Institute of Sea Food Science, Pukyong Nat'l Univ., Busan 608-737, Korea
Tel : +82-51-620-6428, Fax : +82-51-622-9248
E-mail : bschun@pknu.ac.kr

된 부분은 수분감소, 광선, 미생물 및 그 효소의 작용에 의한 지질의 산패 및 색도 변화가 쉽게 일어나 품질 저하의 문제점으로 지적되고 있다(4).

따라서 본 연구에서는 초임계 추출장치를 사용하여 타르 및 탄화취 등의 유해물질을 제거한 정제 목초액을 발효식품인 간장 및 된장에 첨가하여 이들의 저장성 및 품질변화에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

재료 및 방법

실험장치

Fig. 1은 타르와 탄화취 등의 유해성분을 제거하기 위한 초임계 추출 장치로 상·하단에 두 개의 viewcell을 부착하여 계면의 상태를 항상 육안으로 확인 가능하게 제작하였으며, 연속식 공정으로서 항상 일정량의 시료와 초임계 유체가 반응기 내부에서 균일한 반응을 일으키도록 설계하였다. 장치 운전 방법은 포화압력 상태인 이산화탄소가 cylinder로부터 냉각기(-20℃)를 통과하여 이산화탄소 내에 존재하는 기포가 제거된 후 고압 metering pump에 의해 일정한 유량으로 유입되어 system내의 설정 압력까지 수행되어진다. 고압펌프로부터 추출탑에 유입되기 전에 추출용매로 작용하는 이산화탄소는 설정된 추출 온도에 따라 항온수조에 의해 예열되고, thermocouple에 의해 감지된 추출탑 내의 온도는 추출온도로 하였다. System내의 전체 압력은 1개의 압력 조절기와 2개의 펌프 유량 조절장치 그리고 반응물 배출장치를 부착시켜 순간 압력변화로 인한 system내의 반응 조건 변화를 방지하였으며, 고압 pump와 압력 조절기 앞에 10 micron filter를 설치하여 추출이 진행되는 동안 용매 이산화탄소와 시료중의 불순물에 의해 system의 흐름이 중단되는 것을 방지하였고, safety valve를 부착시켜 system내의 excess pressure를 제거하였다. 또한 실험 종료 후 system내의 고압으로 인해 압력의

역류가 발생하는데 이로 인한 고압펌프의 손상을 방지하기 위하여 고압펌프 출구에 check value를 설치하였다.

실험재료

경남 양산 소재 (주)동양목초로부터 참나무 목초액을 구입하여 실온에서 60일동안 숙성시켜 5%의 활성탄을 첨가해 3시간 교반하여 여과한 후 초임계추출장치를 이용해 추출조건 40℃, 110 bar에서 타르 및 탄화취 등의 유해성분을 제거한 후 천연보존제로 간장 및 된장에 첨가하였다.

간장과 된장은 (주)오복식품으로부터 제공받았으며, 액체 이산화탄소는 식품용 순도 99.9%를 사용하였다.

GC/MS 분석

GC/MS 시스템(Hewlett Packard, USA)은 HP 5973 Mass Spectral Detector가 연결된 HP 6890 Gas Chromatography를 사용하였다. GC컬럼은 BP-20 (50 m × 0.22 mm × 0.25 μm)를 사용하였고, carrier gas는 He를 사용하였다. 시료는 시료 자동주입기에 1 μl를 on-column 방식으로 주입하였다. 분석시 오븐 온도는 40℃에서 10분간 유지하고 다시 220℃까지 5℃/min으로 온도 프로그래밍 하였으며, 컬럼헤드 압력은 151.4 kPa를 유지하였다. GC/MS 시스템의 ion source 온도는 220℃, transfer line의 온도는 220℃를 유지하였으며, 전격충격이온화법(EI, 70 eV)으로 시료를 이온화 한 후 SIM방법으로 정량화하였다.

간장과 된장의 보존성

정제 목초액을 농도별로 첨가한 간장 및 된장을 30℃에 각각 저장하며 정기적으로 검체를 채취하여 세균수를 측정하였다. 세균수의 측정은 각 시료 1 ml를 무균적으로 채취하여 멸균한 phosphate buffered saline 용액 (pH 7.4) 9 mL을 넣어 교반한 다음, 10배 희석법으로 희석하여 nutrient agar에 도말

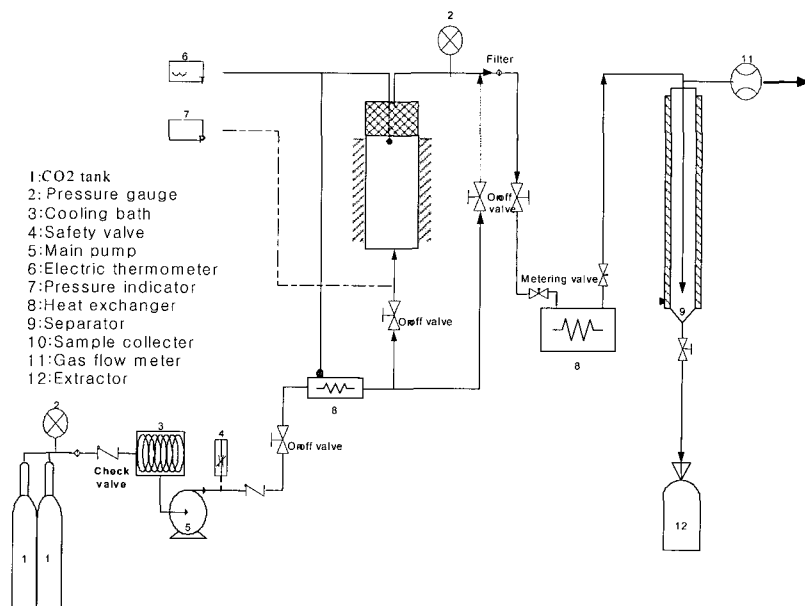


Figure 1. Schematic diagram of supercritical fluid extraction.

하고 30°C에서 24시간 배양 후 colony 수를 측정하였다.

색도 측정

정제 목초액을 첨가하여 30°C에서 저장한 된장과 간장을 색차계(Color techno system Co., Japan JC801)를 이용하여 색도 변화를 측정하였다. 색도는 L*(명도), a*(적색도), b*(황색도)값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

GC/MS 분석

목초원액과 40°C, 110 bar 조건에서 초임계 추출장치를 이용해 정제된 목초액과 원액성분을 GC/MS로 분석하여 Fig. 2에 나타내었고, 그 성분함량을 Table 1에서 비교하였다. Furfural은 유색의 독성물질로서 목초원액에 20% 정도 함유되어 있으며, 포유동물의 간과 콩팥에 생리적 변화를 일으키고, 생장을 지연시키고, 뇌 hormone에 변화를 초래하며, 미생물에 대해서 돌연변이를 유발하는 물질로 알려져 있다(5). 반면 초임계 추출장치를 이용해 정제된 목초액의 경우 furfural이 전혀 나타나지 않았다. 또한 상쾌한 방향성을 가지는 물질인 acetoin과 peppermint향과 유사한 cyclo-pentenone의 경우 목초원액 중의 함량인 6.15%보다 높은 8.23%의 함량을 나타내었고, 정제된 목초액에는 식품에 사용되고 있는 살균제의 일종인 phenol 계열의 p-cresol과 o-cresol, m-cresol등이 존재하여 정제전의 원료에서와 같은 항균력과 방부력은 가지면서도 인체에 유해한 성분을 선별적으로 제거할 수 있음을 보여 주었다(6, 7).

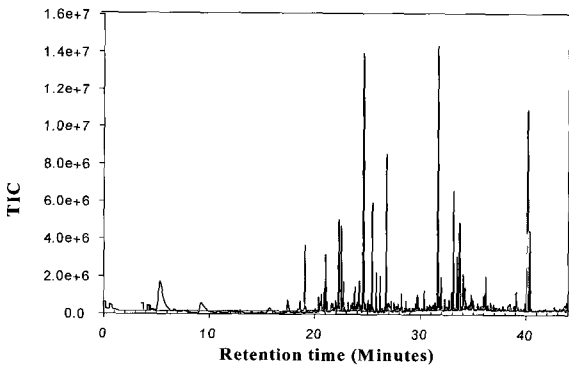


Figure 2. Chromatogram of GC/MS for Volatile compounds of control pyroligneous liquor and purified pyroligneous liquor (black peak: control pyroligneous liquor, red peak : purified pyroligneous liquor).

정제 목초액 첨가 간장의 보존성

Fig. 3는 정제 목초액을 간장에 0%, 0.5%, 1%, 3%, 5%의 농도로 첨가한 후 30°C에 저장하여 그 보존성을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 모든 첨가농도에 있어서 저장기간이 경과함에 따라 대체로 총균수는 증가하였고, 정제 목초액을 첨가하지 않은 것은 첨가한 것에 비해 저장기간이 지남에 따라 총균수가 급속도로 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, Seo 등은 목초액이 미생물의 성장을 억제시킨다는 결과를 보고한 바 있다(2). 따라서 정제 목초액의 첨

가는 간장 내에 있는 미생물이 어느 정도 성장에 저해를 받은 것으로 나타나 간장의 품질향상 및 보존성에 효과가 있음을 보여주었다.

Table 1. Volatile compounds of control pyroligneous liquor and purified pyroligneous liquor by supercritical fluid extraction

compounds	Retention Time	control wooden liquid	wooden liquid by SFE ¹⁾
2,3-Butanedione	9.25	4.89	-
2,3-Dihydrofuran	11.995	0.66	-
2,3-Pentanedione	12.95	0.76	-
2-Propen-1-ol	15.73	1.65	-
Octanal	17.22	0.12	-
Cyclopentanone	17.44	1.80	-
Cyclopentanone, 3-methyl	18.26	0.11	-
3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	19.85	0.07	-
4H-Pyran-4-one, tetrahydro	19.94	0.24	-
2-Propanone, methyl hydrazone	20.31	0.20	-
Furan, tetrahydro-2-methyl	20.55	0.26	-
Acetoin	20.64	1.40	5.62
Acetol	21.04	3.21	27.20
3-Hexyne, 2-methyl	21.59	0.82	-
Cycloheptene, methyl	21.71	0.77	-
2-Cyclopenten-one, 3-methyl	21.99	1.01	-
2-Cyclopenten-one, 3,4-di-methyl	22.15	0.37	-
cyclopentenone	22.27	6.15	8.23
2-Cyclopentene-1-one, 2-methyl	22.50	4.29	-
1-Hydroxy-2-butanone	22.71	1.60	8.52
2H-Pyran-3(4H)-one, dihydro	23.47	0.84	1.55
2-Cyclohexene-1-one	24.05	0.65	-
Acetic acid	24.21	1.71	7.43
Furfural	24.61	21.44	-
2-Ethylisovaleraldehyde	24.81	0.88	-
2-Furanocarboxaldehyde, 5-methyl	25.09	0.54	-
2-Cyclopentene-1-one, 2,3,4-trimethyl-	25.27	0.55	-
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	25.41	4.41	-
2-Cyclopentene-1-one, 2,3-dimethyl	26.17	1.55	-
2-Acetyl, 5-methylfuran	27.51	0.63	-
2-Cyclopentene-1-one, 3-ethyl	27.89	0.44	-
Heptadecane	28.65	0.48	-
Dimethoxytoluene	30.65	0.24	-
Phenol, 2-methoxy	31.64	10.40	1.90
Phenol, 2-methoxy, 3-methyl	31.79	0.91	-
Phenol, 2,3-dimethyl	32.32	0.60	-
p-Cresol	33.12	4.65	4.50
Phenol, 2-methyl(o-Cresol)	33.67	3.48	0.52
Phenol	33.74	3.64	6.82
Phenol, 4-ethyl, 2-methoxy	34.20	1.06	1.06
Phenol, 2-ethyl	34.64	0.47	-
Phenol, 2,4-dimethyl	34.82	0.85	-
Phenol, 3-methyl(m-Cresol)	35.00	0.83	5.33
Octadecanal	39.51	-	1.90
기타		8.37	18.42

¹⁾ SFE : Supercritical fluid extraction

²⁾ SFE condition of control pyroligneous liquor : 40°C, 110 bar

정제 목초액 첨가 된장의 보존성

Fig. 4는 정제 목초액을 첨가하여 제조한 된장을 30°C로 저장하면서 보존성을 관찰하였다. 정제 목초액을 첨가한 것

과 첨가하지 않은 것 모두 저장기간 50일 까지 총균수가 증가하였지만 정제 목초액을 첨가하지 않은 것은 저장 50일째 총균수가 7×10^6 정도로 나타났지만, 1% 첨가한 간장의 총균수는 4×10^6 , 3% 첨가한 간장의 총균수는 3.1×10^6 , 5% 첨가한 간장의 총균수는 2.8×10^6 정도로 나타나 정제 목초액의 첨가로 인해 된장의 보존성이 증가되었음을 보여주었다. Park 등은 발효소시지에 목초액을 첨가하여 항산화 효과를 연구한 결과 2% 목초액을 첨가했을 때 항산화 효과가 있음을 보고한 바 있다(3).

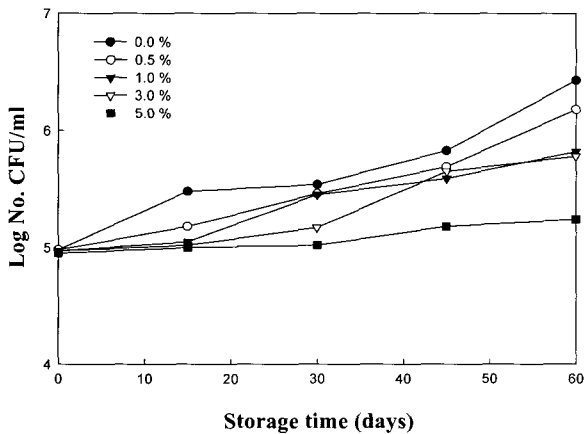


Figure 3. Changes in total microbial count of the soybean sauce by adding various amounts of purified pyroligneous liquor during storage at 30°C.

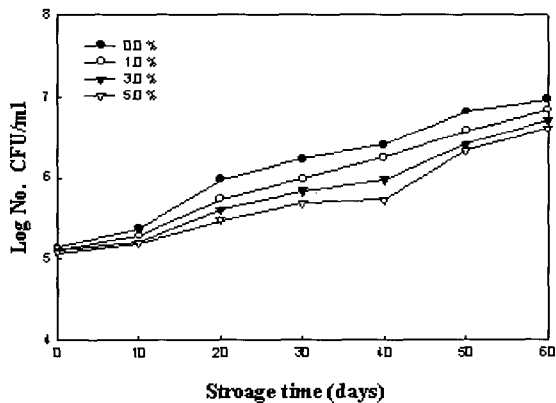


Figure 4. Changes in total microbial count of the paste by adding various amounts of purified pyroligneous liquor during storage at 30°C.

정제 목초액 첨가 된장의 색도

Table 2는 정제 목초액을 된장에 첨가한 경우 첨가하지 않은 것과 비교하여 색도 변화를 나타낸 결과이다. 정제 목초액을 첨가한 된장의 경우 명도와 황색도는 증가하였고, 적색도는 첨가하지 않은 것에 비해 낮아 된장의 갈변이 첨가하지 않은 것에 비해 느리게 진행됨을 알 수 있었다. 한편 정제 목초액을 5% 첨가한 된장과 정제 목초액을 첨가하지 않은 된장을 30°C에서 60일 정도 저장하여 된장의 색도를 비교한 결과(결과에는 나타내지 않음) 정제 목초액을 첨가하지 않은 된장은 갈변현상으로 인해 된장의 고유의 색이 거의 검게 변색되었다. 일반적으로 된장의 갈변은 티로신에 의한 것과 국

균이 생성하는 효소가 금속 및 산소와 작용하며 적갈색 침상 결정인 ferrychrichin의 생성에 의해서 갈변된다고 보고되고 있다(8-11). 된장이 과도하게 변색되면 흑색으로 변하여 외관은 물론 향미까지 변하게 된다. 그러나 정제 목초액을 첨가한 된장은 갈변현상이 거의 없었고, 저장하기 전과 비슷한 색을 나타냈다. 따라서 정제 목초액을 첨가한 된장의 경우 색도의 변화없이 저장기간을 연장할 수 있어, 된장의 품질에 상당히 효과가 있는 것으로 나타났다.

Table 2. Changes in color of the paste by adding various amounts of purified pyroligneous liquor during storage period

storage days	Color	0 %	1 %	3 %	5 %
0	L* ¹⁾	58.84	59.12	59.56	60.39
	a* ²⁾	3.13	3.14	2.99	2.94
	b* ³⁾	36.19	36.28	36.28	37.08
10	L*	57.21	58.13	58.64	59.24
	a*	3.25	3.24	3.22	3.15
	b*	38.21	38.67	38.81	39.24
20	L*	57.03	58.07	58.53	59.14
	a*	3.39	3.29	3.23	3.18
	b*	38.58	38.74	39.32	40.21
30	L*	57.21	58.65	58.32	59.01
	a*	3.43	3.31	3.28	3.19
	b*	38.69	38.89	39.89	40.23
40	L*	57.34	58.42	58.40	58.93
	a*	3.46	3.39	3.30	3.24
	b*	38.89	40.03	40.11	41.35
50	L*	56.27	58.16	58.12	58.54
	a*	3.41	3.38	3.36	3.31
	b*	38.96	40.12	40.28	44.23

요약

40°C, 110 bar 조건에서 초임계 추출장치를 이용하여 추출한 목초액을 GC/MS로 분석한 결과 타르, 탄화취 등의 유해 성분이 제거되었다. 이 정제 목초액을 천연보존제로써 간장 및 된장에 첨가하여 보존성을 관찰한 결과, 간장의 경우 정제 목초액의 첨가 농도가 증가할수록 첨가하지 않은 것에 비해 총균수가 적었으며, 간장 내에 있는 미생물이 어느 정도 성장에 저해를 받은 것으로 나타나 보존성 및 품질향상효과를 기대할 수 있었다.

된장의 경우 정제 목초액을 첨가한 것이 첨가하지 않은 것에 비해 대체로 총균수가 적어 보존효과가 있는 것으로 나타났다. 또한, 된장의 색도를 측정하여 정제 목초액을 첨가한 것은 첨가하지 않은 것과 비교하여 명도(L*)와 황색도(b*)는 증가하였고, 적색도(a*)는 낮아 된장의 갈변이 첨가하지 않은 것에 비해 느리게 진행됨을 알 수 있었다. 따라서 초임계 기술로 추출한 목초액은 간장 및 된장의 저장성 향상을 위한 첨가물로서 매우 효과적인 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 보건복지부의 보건의료기술 연구개발 사업의 연구비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Mun, S. P. and C. S. Ku (2002), Analysis of volatile compounds in bamboo and wood crude vinegars by the solid-phase microextraction (SPME) method, *Mokchae Konghak* **30**, 80-86.
2. Seo, K. I., K. J. Ha, Y. I. Bae, and J. K. Jag (2000), Antimicrobial activities of oak smoke flavoring, *Korean J. postharvest Sci. Technol.* **7**, 337-341.
3. Park, W. M., W. H. Choi, I. J. Yoo, J. R. Ji, and D. H. Chung (1998), Effects of pyroligneous liquor and preservatives on the quality of fermented sausages, *Korean J. Food Sci.* **18**, 75-80.
4. Park, S. K., K. I. Seo, M. Y. Shon, J. S. Moon, and Y. H. Lee (2000), Quality characteristics of home-made doenjang, a traditional Korean soybean paste, *Korean J. Soc. Food Sci.* **16**, 121-127.
5. Joseph, A. M. (1987), The flavor chemistry of wood smoke, *Food Reviews International* **3**, 139-183.
6. Daun, H. (1979), Interaction of wood smoke components and foods. *Food Technol.* **33**, 66-71.
7. Donnelly, L. S., G. R. Ziegler, and J. C. Acton (1982), Effect of Liquid smoke on The growth of lactic acid starter cultures used to manufacture fermented sausage, *J. Food Sci.* **47**, 2074-2075.
8. Lee, J. H., M. H. Kim, and S. S. Im (1991), Antioxiadaative materials in domestic meju and doenjang, 1. Lipid oxidation and browning during fermentation of Meju and Doenjang, *J. Korea Soc. Food Nutr.* **20**, 148-155.
9. Kim, G. E., M. H. Kim, and B. D. Choi (1992), Flavor compounds of domestic meju and doenjang, *J. Korean Soc. Food Nutr.* **21**, 557-565.
10. Lee, J. H., M. H. Kim, and S. S. Im (1991), Antioxiadaative materials in domestic meju and doenjang, 2. separation of lipophilic brown pigment and their antioxiadaative activity, *J. Korean Soc. Food Nutr.* **23**, 251-260.
11. Lee, J. H., M. H. Kim, S. S. Im, S. H. Kim, and G. E. Kim (1994), Antioxiadaative materials in domestic meju and doenjang, 3. separation of hydrophilic brown pigment and their antioxidant activity, *J. Korean Soc. Food Nutr.* **23**, 604-613.