

저식염 고추장 양조시 항균물질 혼합첨가의 영향

박선주 · 김동한*

목포대학교 식품영양학과

Effect of Combined Use of various Anti-microbial Materials on Brewing of Low Salted *Kochujang*

Seon-Ju Park and Dong-Han Kim*

Department of Food and Nutrition, Mokpo National University

Received August 31, 2007; Accepted October 2, 2007

Effect of combined use of anti-microbial materials, such as ethanol, mustard and chitosan, on the quality of low salted *kochujang* was investigated during fermentation at 20°C for 12 weeks. Viable cells of yeast increased remarkably during fermentation, but increasing ratio was significantly low in ethanol-mustard added *kochujang*. Activity of β -amylase was high in anti-microbial material added *kochujang*, whereas α -amylase and protease activities were low in those groups. Water activity decreased during fermentation with being low in the control *kochujang* prepared with normal-salt without anti-microbial materials. Hunter L-, a- and b-values of *kochujang* increased during fermentation, and the degree of increase in total color difference (ΔE) was low in ethanol added *kochujang*. Titratable acidity of *kochujang* was decreased in anti-microbial materials added group at late aging period, and oxidation-reduction potential was low in the control *kochujang*. Total sugar and reducing sugar contents of *kochujang* were high in ethanol-mustard added *kochujang*. Ethanol contents of *kochujang* increased at late aging period, with high values in ethanol-chitosan added *kochujang*. Amino nitrogen content increased during middle of fermentation, and ammonia nitrogen content of *kochujang* decreased in ethanol-mustard-chitosan added group during fermentation. After 12 weeks fermentation, sensory results showed that ethanol or ethanol-mustard added *kochujang* were the highest in color and flavor with the highest overall acceptability.

Key words: low salted *kochujang*, anti-microbial materials, physicochemical properties

서 론

고추장은 찹쌀 등 전분질과 고춧가루를 주원료로 하고 *koji*와 소금 등을 혼합하여 발효시킨 우리나라 고유의 전통 발효식품¹⁾으로 고추의 매운맛에 단맛과 구수한맛이 적절히 조화되어 독특한 풍미와 기호성을 가진다. 고추장의 품질은 원료의 종류와 배합비율²⁾, 담금방법³⁾ 등에 따라 차이가 있으나 메주나 *koji*의 첨가비율⁴⁾과 발효균주⁵⁻⁷⁾, 식염의 농도⁸⁾ 따라 품질 특성이 좌우된다. 식생활 양식의 서구화와 핵가족화, 편리성을 추구하는 소비자의 욕구로 각 가정에서 메주를 이용하여 제조하는 전통식 고추장 대신 공장에서 *koji*를 이용하여 제조하는 개량식 고추장의 이용이 증가되고 있어, 고추장의 적정 숙성기간⁹⁾과 표준화¹⁰⁾, 품질지표¹¹⁾의 설정이 필요하다. 고추장에 대한 연구는

고추장 제조시 전분질의 종류^{12,13)}와 발효 숙성중의 이화학적 특성 변화¹⁴⁾에 관한 내용 등이 주로 진행되어 왔다. 한편 고추장이 세계적인 조미식품으로 발전하기 위해서는 식염의 과잉 섭취를 줄이기 위한 저식염화가 바람직하지만, 식염이 미생물에 의한 고추장의 발효숙성을 조절¹⁵⁾하기 때문에 식염농도가 낮을 경우에는 숙성·저장 중에 이상발효가 진행되어 품질저하의 원인이 된다. 그러나 고추장 제조시 항균활성이 있는 부원료를 이용하면 숙성·저장 중에 미생물을 효과적으로 조절할 수 있어 저식염 고추장의 제조가 가능하다. 고추장의 저식염화에 관한 연구로는 고추장 담금시 알코올¹⁶⁾이나 양념류¹⁷⁾, 키토산¹⁸⁾, 겨자와 고추냉이¹⁹⁾ 등을 첨가하는 방법 등이 부분적으로 연구 보고 되었다.

따라서 본 연구에서는 고추장 제조시 식염의 일부를 알코올 또는 겨자, 키토산의 첨가로 대체한 저식염 고추장의 발효특성²⁰⁾에 이어서 저식염 고추장의 저장성 향상을 위한 기초 자료로 활용하기 위하여 이들 항균물질을 첨가농도와 혼합비를 달리하여 첨가하고, 숙성 중의 발효특성을 비교 검토하였다.

*Corresponding author

Phone: +82-61-450-2524; Fax: +82-61-450-2529

E-mail: dhankim@mokpo.ac.kr

Table 1. Mixing ratio of raw materials for preparation of low salted *kochujang*

(unit: g)

	Glutinous rice	Red pepper	Wheat <i>koji</i>	Soybean	Salt	Malt	Water	Ethanol	Mustard	Chitosan
Con	700	850	300	300	450	20	2380	-	-	-
E	700	850	300	300	300	20	2180	200	-	-
EM	700	850	300	300	300	20	2180	200	50	-
EC	700	850	300	300	300	20	2180	200	-	50
EMC	700	850	300	300	300	20	2180	200	40	40

Con: control, E: ethanol added *kochujang*, M: mustard added *kochujang*, C: chitosan added *kochujang*

재료 및 방법

재료. 고추장 제조에 사용한 찹쌀과 대두, 고춧가루, 엿기름은 농협 하나로마트에서 구입하였으며, *koji*는 토박이순창식품(주)에서 제조한 밀가루 *koji*를 이용하였다. 식염은 재제염(NaCl 88%, 오복), 알코올은 무수알코올(순도 99.8%, Merck), 겨자는 분말겨자(겨자 100%, 오푸기), 키토산은 탈아세틸화도 82.2% 이상인 키토산 분말(10 cp, 바이오테크)을 사용하였다.

고추장. 고추장 제조는 찹쌀가루에 엿기름과 물을 혼합하여 가열 호화시킨 후 식염농도 9%인 일반고추장을 대조구로 하였다. 저식염 고추장은 식염농도를 6%로 줄인 후 식염의 일부를 알코올(4%), 알코올에 겨자(1%) 또는 키토산(1%)을 혼합하거나 알코올에 겨자와 키토산을 각각 0.8% 혼합첨가하고, 나머지 원료는 Table 1과 같이 첨가하여 제조한 고추장을 5l의 플라스틱 용기에 담아 20°C에서 12주간 숙성시켰다.

생균수. 생균수 측정은 고추장 1g을 멸균 생리식염수로 10진법에 따라 희석한 후 진보¹⁸⁾와 같이 호기성 세균은 tryptic soy agar, 통성 혐기성 세균은 APT agar에 평판 도말한 후 1.5% agar를 덮어 증충하였고, 효모는 rose bengal agar 배지를 사용하여 평판 도말법으로 30°C에서 1-3일간 배양한 후 계수하였다.

효소활성도. 고추장 5g을 증류수로 희석하여 100 ml로 정용하고 실온에서 2시간 진탕 추출한 후 동양여지 No. 2로 여과한 것을 조효소액으로 하였다. 효소활성도는 α-amylase의 경우 Fuwa의 blue value 변법²¹⁾에 준하여 측정된 후 활성도는 반응 10분 전후의 흡광도 차이에 희석배수를 곱하여 표시하였고, β-

amylase은 고추장 1g에서 1시간 반응 후 생성되는 환원당을 DNS법으로 정량하여 glucose량(μmole)으로, protease는 Anson 등의 방법²²⁾에 준하여 pH 3.0, 7.2(편의상 산성, 중성 protease로 함)로 구별하여 측정된 후 고추장 1g에서 30분에 생성하는 tyrosine량(μmole)으로 활성도를 나타냈다.

일반성분. 고추장의 일반성분은 기준미증분석법²³⁾에 준하여 수분은 105°C 건조법, 식염은 Mohr법, pH는 시료 10g을 동량의 증류수로 희석하여 pH-meter로 직접 측정하였고, 적정산도는 pH를 측정된 시료에 0.1N NaOH를 가하여 pH 8.3이 될 때까지 적정하여 그 소비 ml수로 표시하였다. 총당은 가수분해 후 환원당과 같이 Somogyi변법으로, 알코올은 산화법, 아미노태질소는 Formol적정법, 암모니아태질소는 Folin법으로 정량하였다.

색도와 ORP, 수분활성도. 색도는 색차계(Chromameter CR-200, Minolta, Japan)로 Hunter scale에 의해 측정하여 L (lightness), a(redness), b(yellowness)값과 $\Delta E = (L_0 - L_1)^2 + (a_0 - a_1)^2 + (b_0 - b_1)^2$ 값으로 표시하였다. 고추장의 산화환원전위는 고추장을 2배로 희석한 후 ORP-meter(Orion525A+, USA)를 이용하여 측정하였고, 수분활성도는 Rotronic ag hygroskop(BT-RS1, Swiss)를 사용하여 측정하였다.

관능검사. 12주간 숙성시킨 고추장에 대하여 20명의 panel을 대상으로 맛, 향기, 색과 종합적인 기호도 4가지 항목을 최고 7점에서 최저 1점으로 7단계 평점하게 하여 얻은 성적을 SAS package²⁴⁾로 분산분석을 하고 Duncan's multiple range test에 의해 통계 처리하였다.

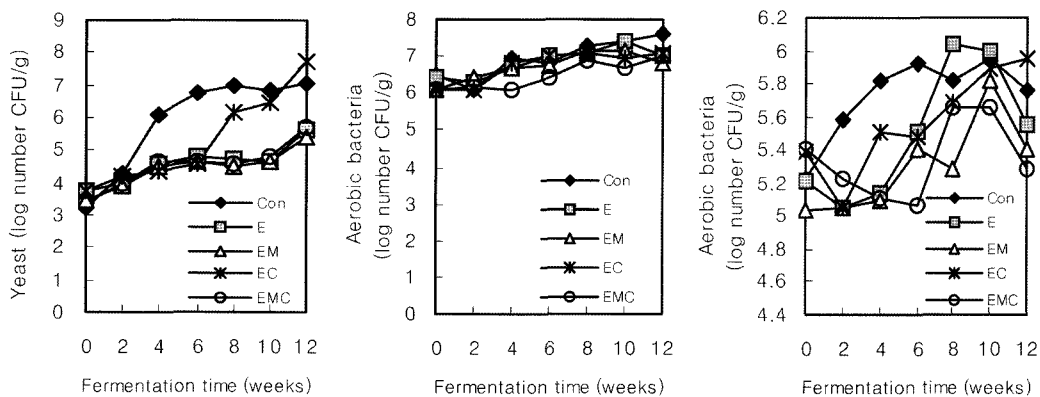


Fig. 1. Changes in viable cell counts of microorganism of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹⁾See footnotes in Table 1.

결과 및 고찰

미생물상. 고추장의 미생물수는 Fig. 1과 같이 효모수는 대조구의 경우 숙성 4주까지 3 log cycle 이상 급격히 증가하였고 그 이후에는 숙성 중에 서서히 증가하였으나 항균물질을 첨가한 고추장은 식염 농도가 6% 임에도 불구하고 키토산을 혼합첨가(EC)한 시험구를 제외하고는 숙성 중에 대조구에 비하여 2 log cycle 이상 적었다. 고추장 숙성 중 효모수의 조절은 알코올-겨자 혼합 첨가로 가능하지만 알코올에 키토산을 1% 혼합첨가(EC)한 고추장은 숙성 후기에 효모수가 증가하였으며, 이는 키토산을 0.56% 단독 첨가한 경우에 키토산이 효모의 증식을 오히려 촉진하였던 보고²⁰⁾와 유사한 경향이었다. 따라서 알코올이나 겨자의 혼합 첨가로 효모의 증식을 효과적으로 조절할 수 있었으나, 겨자를 0.6-1.2% 첨가한 고추장이 90일 이후에는 효모가 검출되지 않았던 보고¹⁹⁾와는 약간 차이가 있었다. 한편 Jung 등⁷⁾은 고추장 중에 효모는 숙성초기에는 *Candida*속이 40%의 분포비율을 차지하나 2-3주 후에는 *Zygosacch. rouxii*와 *Sacch. cerevisiae*가 높은 비율을 보였다고 보고한 바 있으며, 효모는 숙성 중에 당으로부터 알코올을 생산하고 유기산과 ester화되어 방향성분을 생성하기도 하지만 CO₂ 가스를 발생시켜 숙성·저장 과정에서 껍거나 용기를 파열시키는 원인¹⁸⁾이 된다.

반면 호기성 세균수는 효모와는 달리 숙성 중기 이후에 1 log cycle 정도 증가였고 항균물질을 혼합 첨가하여도 대조구에 비하여 숙성초기에 조금 감소하였을 뿐 중기 이후에는 시험구 간에 큰 차이가 없이 10⁶ CFU/g 이상을 유지하였다. 혐기성 세균수도 숙성 중에 근소하게 증가하였으나 호기성 세균과 같이 숙성중의 변화는 적어 10⁵ CFU/g을 유지하였고 항균물질 혼합첨가의 영향은 적었다. 따라서 이들 항균물질은 세균보다는 효모의 생육을 효과적으로 조절할 수 있는 것으로 판단되었다¹⁹⁾. 이러한 결과는 *Bacillus*속이 고추장의 발효·숙성 과정에서 중요한 균으로 총 세균수 중에서 56-70%를 차지하며⁶⁾, 전통식 고추장의 경우에는 숙성 중기 이후의 고추장 숙성이 *Bacillus*속의 증식에 의해 생성되는 효소의 영향을 많이 받는다고 볼 때 바람직하다고 판단되었다.

효소활성도. 고추장은 코오지와 숙성과정에서 세균의 증식에 의해 생성되는 효소에 의해 전분질과 단백질 등이 분해되어 단맛과 구수한 맛을 내게 된다. α-Amylase의 활성은 Table 2와 같이 숙성이 진행되면서 서서히 감소하다 8주에 2배 이상 급격히 증가한 후 감소하였고, 대조구가 항균물질 첨가 고추장에 비하여 조금 높은 활성을 유지하였다. β-amylase는 α-amylase와는 달리 숙성 6주까지 담금 직후에 비하여 2배 이상 증가다가 그 이후에는 감소하였으며 항균물질 첨가 고추장에서 숙성 후기에 조금 높은 활성을 보였다. 이러한 결과는 겨자나 키

Table 2. Changes in amylase activities of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C

(unit/g)

Kochujang		Fermentation time (weeks)						
		0	2	4	6	8	10	12
α-amylase	Con	7.45	7.92	6.83	6.94	13.24	6.10	7.06
	E	7.52	6.28	5.97	5.12	12.28	6.97	5.43
	EM	7.27	7.02	7.05	5.90	11.89	6.03	5.83
	EC	7.66	6.25	6.05	5.44	10.19	5.74	5.79
	EMC	7.31	7.08	6.22	5.91	11.23	5.95	5.38
β-amylase	Con	55.69	67.81	90.54	115.90	78.35	79.87	60.01
	E	58.76	73.74	73.61	127.91	78.46	93.83	72.58
	EM	56.33	64.88	72.08	144.14	79.98	81.01	88.61
	EC	55.47	70.68	68.85	142.41	73.62	84.56	78.39
	EMC	59.07	60.78	82.41	136.99	75.17	88.50	80.29

¹⁾See footnotes in Table 1.

Table 3. Changes in protease activities of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C

(unit/g)

Kochujang		Fermentation time (weeks)						
		0	2	4	6	8	10	12
Acidic protease	Con	0.99	8.04	9.03	2.32	2.76	4.39	1.83
	E	0.95	6.08	6.90	1.25	1.79	3.98	1.61
	EM	1.22	6.32	5.52	1.68	1.52	5.05	1.79
	EC	1.13	5.89	6.55	2.69	2.44	3.50	2.41
	EMC	0.84	5.58	5.86	1.97	1.68	4.82	2.06
Neutral protease	Con	0.81	6.77	4.55	2.87	1.18	5.62	2.98
	E	0.69	5.78	4.83	2.44	1.02	3.61	3.49
	EM	0.59	5.70	4.75	2.59	1.32	3.77	2.56
	EC	0.62	5.15	4.36	3.12	1.48	3.11	2.54
	EMC	0.68	6.24	5.00	2.67	1.09	4.56	2.09

¹⁾See footnotes in Table 1.

Table 4. Changes in moisture content and water activities of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C

Kochujang		Fermentation time (weeks)						
		0	2	4	6	8	10	12
Moisture (%)	Con	54.85	54.32	54.59	55.15	55.44	55.79	54.82
	E	55.78	55.40	55.31	55.73	55.83	56.10	55.09
	EM	55.21	54.99	54.84	55.37	55.57	55.65	54.33
	EC	55.43	54.81	55.21	55.38	55.73	56.20	56.00
	EMC	55.59	55.36	55.22	55.57	55.58	55.93	54.44
Water activity	Con	0.841	0.843	0.849	0.842	0.832	0.826	0.821
	E	0.842	0.843	0.849	0.847	0.843	0.843	0.833
	EM	0.846	0.843	0.844	0.849	0.841	0.835	0.829
	EC	0.848	0.847	0.848	0.848	0.842	0.840	0.828
	EMC	0.849	0.844	0.845	0.847	0.843	0.842	0.832

¹⁾See footnotes in Table 1.

토산을 단독 첨가하였던 고추장의 amylase의 활성이 대조구에 비하여 조금 낮았던 결과^{18,20)}와 β-amylase에서 다소 차이가 있었으나, 고추장의 양조에서 α-amylase보다는 β-amylase가 맛에 관여¹⁾하는 것으로 볼 때 바람직한 현상이었다.

Protease의 경우 Table 3과 같이 숙성 초기인 2~4주에는 산성 protease 활성이 중성 protease에 비하여 높은 수준이었으나 숙성 중기 이후에는 큰 차이가 없었다. 숙성중의 효소활성도의 변화는 심하여 숙성 2~4주까지 담금 직후에 비하여 4.5~9.0배로 급격히 증가하였으나 그 이후 감소하다가 10주에 다시 증가한 후 감소하는 경향을 보여 amylase와는 다른 경향을 보였다. 또한 항균물질을 첨가한 고추장이 대조구에 비하여 protease

활성이 조금 낮았으나 현저한 차이는 아니었고, 시험구간에는 불규칙한 차이를 보였다. 한편 고추장은 숙성 후기에 *koji* 보다는 숙성 중에 세균의 증식에 의해 생성되는 산성 protease에 의하여 숙성이 진행된다고 보고¹⁾된바 있으나, 효소활성도의 변화는 숙성과정중의 세균수(Fig. 1) 변화와 차이가 있었는데 이는 미생물의 종류에 따라 효소 생산이 다르기 때문에 효소활성도의 차이가 있었던 것으로 판단되었다.

수분과 수분활성도. 고추장 숙성 과정에서 미생물의 생육과 밀접한 관계가 있는 수분 및 수분활성도(Aw)의 변화는 Table 4와 같다. 고추장의 수분은 숙성 2~4주까지는 근소하게 감소하나 그 이후에는 서서히 증가하다가 12주에는 54.44~56.00%로

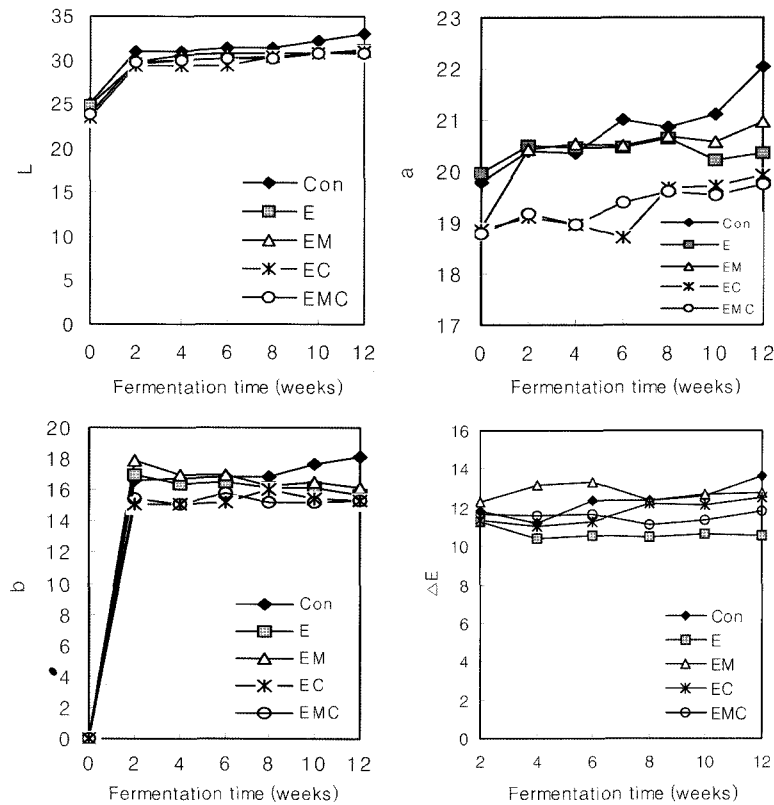


Fig. 2. Changes in Hunter's color value and total color difference value (ΔE) of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹⁾See footnotes in Table 1.

Table 5. Changes in pH and titratable acidity of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C

Kochujang		Fermentation time (weeks)						
		0	2	4	6	8	10	12
pH	Con	5.01	5.01	4.98	4.93	4.90	4.89	4.87
	E	5.10	5.07	5.05	5.02	5.02	5.03	5.01
	EM	5.59	5.08	5.07	5.02	5.00	5.04	4.99
	EC	5.93	5.90	5.82	5.74	5.53	5.45	5.48
	EMC	5.80	5.69	5.65	5.60	5.56	5.54	5.49
Titratable acidity (0.1 N NaOH ml/10 g)	Con	11.2	11.3	11.9	11.9	12.1	12.0	12.0
	E	11.9	11.7	12.1	12.3	12.5	11.1	11.2
	EM	10.7	12.0	12.7	12.0	11.5	11.5	11.7
	EC	10.1	10.5	11.4	11.5	11.7	12.2	11.9
	EMC	10.3	10.8	12.2	12.5	12.5	12.7	12.0

¹⁾See footnotes in Table 1.

감소하는 경향이였다. 수분활성도는 수분이 숙성 중기 이후에 증가하였음에도 불구하고 숙성 중기 이후에도 저하하는 경향을 보여 수분량의 변화와는 차이가 있었다. 이러한 Aw의 저하는 숙성이 진행되면서 원료성분이 가수분해 되어 용질의 물분율이 증가하기 때문이다¹³⁾. 시험구간에는 대조구 고추장이 수분량에 비하여 Aw가 낮은 편이었고 알코올 첨가 고추장(E)이 숙성 후기에 높은 편이었다. 이는 대조구가 숙성과정 중에 호기성 세균이나 효모수가 현저히 많아(Fig. 1) 미생물의 증식에 의한 원료성분의 분해가 상대적으로 많았기 때문이며, 숙성 후기의 Aw 저하가 미생물의 증식을 조절하는 것으로 판단되었다.

색도. 소비자가 고추장의 품질을 평가 할 때에 중요한 인자가 되는 색도의 숙성중 변화를 Hunter 색차계로 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 고추장의 색도는 숙성 초기인 2주경에 L-값은 5 이상, b-값은 10 이상 급격히 증가하였고 그 이후에는 일정하지는 않지만 숙성이 진행되면서 L-, a-값이 근소하게 증가하였다. 이러한 경향은 Choi 등⁴⁾의 *koji* 고추장은 숙성 120일까지 L-, a-, b-값이 증가되었다는 보고와 유사하였다. 12주 숙성 후에는 대조구가 다른 시험구에 비하여 L-, a-, b-값이 높은 편이었고 알코올-겨자-키토산을 혼합 첨가한 고추장(EMC)에서 제일 낮았다. 그러나 공장산 고추장의 L-, a-, b-평균값이 각각 28.21, 9.37, 4.35이었던 보고¹⁴⁾에 비하여 본 실험 고추장이 밝고 적색도(a)와 황색도(b)가 높은 편이었는데 이러한 차이는 고춧가루의 첨가비율이 높고, 공장산과는 달리 가열살균을 하지 않아 가열에 의한 갈변이 없었기 때문인 것으로 판단되었다. 색도의 변화를 total color difference인 ΔE값으로 비교하면 알코올 첨가 고추장(E)은 숙성 중 ΔE 값의 변화가 적었으나 대조구는 숙성중에 ΔE 값의 서서히 증가하는 경향이였다. 고추장의 색은 주파장 594-597 nm의 orange pink 범위로 숙성이 진행되면서 Maillard 반응에 의한 갈변으로 어둡고 진해지나¹²⁾, 이들 항균물질의 첨가로 갈변이 억제²⁰⁾되는 것으로 판단되었다. 한편 김²⁰⁾ 등은 고추장의 갈변은 미생물의 작용보다는 Maillard 반응, 산화, 효소작용 등과 같은 화학적, 생화학적 작용에 의존한다고 보고한 바 있다.

pH와 적정산도, 산화환원전위. 고추장 숙성 중의 pH와 적정산도의 변화는 Table 5와 같이 pH는 숙성 중에 서서히 저하되어 12주 숙성 후에는 대조구에서 pH 4.87로 제일 낮았고 다음

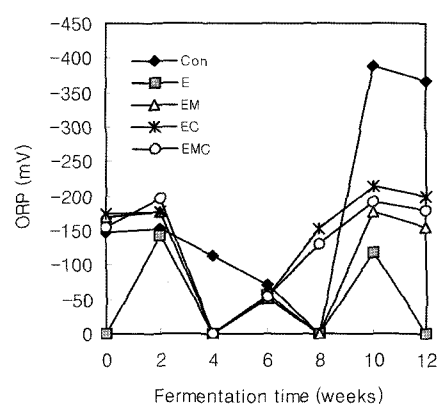


Fig. 3. Changes in oxidation-reduction potential of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹⁾See footnotes in Table 1.

으로 알코올-겨자(EM) 혼합 첨가 고추장에서 pH의 변화가 심한 편이었다. 또한 이들 혼합 첨가구는 키토산이나 겨자를 단독 첨가한 경우 알코올 첨가구에 비하여 pH의 저하가 심하였던 보고¹⁸⁾에 비하여 pH의 저하가 적었는데 이는 이들의 혼합 첨가로 고추장의 숙성이 조절되기 때문인 것으로 판단되었다.

적정산도는 숙성이 진행됨에 따라 조금 증가하나 알코올-겨자 혼합 첨가 고추장(EM)은 pH 변화와는 달리 숙성 2-4주에 산도의 증가가 심하였고 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 따라서 EM 고추장의 경우 대조구에 비하여 숙성이 진행되는 동안 효모수와 세균수(Fig. 1)가 적었음에도 불구하고 pH 변화가 심하여 알코올-겨자를 혼합 첨가하여도 숙성 초기에 유기산 생성균의 생육을 효과적으로 억제하지는 못하였던 것으로 판단되었다²⁰⁾. 이러한 결과는 고추장은 숙성 초기인 30일 까지 산도가 증가하나 그 이후에는 알코올 등과 ester화되어 향기성분으로 전환되기 때문에 산도의 변화가 없거나 감소되었⁵⁾, 고추냉이와 겨자는 고추장의 유기산 생성균을 억제하지는 못하였던 보고¹⁵⁾와 유사하였다.

산화환원전위(ORP)는 Fig. 3과 같이 숙성 6주까지 -51.7 ~ -72.5 mV에 도달하나 그 이후에는 저하하여 10주에 최저치를 보였다. 시험구간에는 식염 9%인 대조구가 숙성 후기에 ORP 저하가 심하여 10주에 -388.4 mV까지 저하하였으나 알코올을 단

Table 6. Changes in total sugar and sodium chloride content of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C (unit; %)

Kochujang	Fermentation time (weeks)				
	0	4	8	12	
Total sugar	Con	37.70	36.61	32.90	30.81
	E	37.70	38.43	36.71	36.61
	EM	38.42	39.96	39.86	37.53
	EC	38.36	38.06	35.90	33.98
	EMC	37.58	39.15	37.80	34.44
NaCl	Con	9.36	9.48	9.59	9.40
	E	6.49	6.57	6.55	6.50
	EM	6.31	6.45	6.69	6.55
	EC	6.32	6.40	6.57	6.50
	EMC	6.36	6.45	6.45	6.41

¹⁾See footnotes in Table 1.

독첨가 고추장(E)은 ORP의 변화도 적었고 숙성 전 기간을 통하여 높은 수준을 유지하였다. 또한 키토산을 혼합 첨가한 경우 ORP가 낮아 키토산이 알코올이나 겨자를 첨가한 고추장에 비하여 ORP가 낮았던 보고¹⁸⁾와 유사한 경향을 보였다. 그러나 항균물질을 첨가한 저식염 고추장의 숙성중 ORP는 호기성균의 증식이 억제되고 혐기성균의 증식이 유리한 조건인 -200 mV 보다는 높아 세균의 증식에 직접 영향을 미치는 수준²⁵⁾은 아닌 것으로 판단되었다.

총당과 식염. 고추장의 총당은 숙성과정에서 환원당으로 분해 되어 단맛 성분이 되며 미생물에 의해 알코올 및 유기산 생성의 기질이 되어 감소하게 된다. 숙성 과정중의 총당의 변화는 Table 6과 같이 대조구와 EC구를 제외하고는 4주경에 조금 증가하나 그 이후에는 점진적으로 감소하였고, 감소의 정도는 대조구에서 심하였다. 항균물질 첨가 고추장의 경우 알코올-겨자 혼합 첨가구(EM)에서 총당의 변화가 적었으며, 알코올-키토산 혼합 첨가구(EC)는 숙성 후기에 총당의 감소가 심하여 키토산을 단독으로 첨가한 경우¹⁸⁾와 유사하였다. 이는 이 시기에 효모수가 많아(Fig. 1) 생성된 환원당이 알코올이나 유기산 생성의 기질로 이용되었기 때문인 것으로 판단되었다. 식염은 숙성과정에서 근소한 증가를 보였는데 이는 수분 증발에 따른 상대적인 증가 때문이다.

환원당과 알코올. 고추장의 단맛 성분으로 중요한 환원당은 Fig. 4와 같이 숙성 4~6주까지 증가하였으며 그 이후에는 감소하여 12주 숙성 후 환원당 함량은 항균물질 첨가구는 7.34~9.24%로 대조구의 6.76%에 비하여 높았다. 숙성중의 환원당의 증가는 β -amylase의 활성(Table 2)과 유사하였고, 숙성 후기의 환원당의 감소는 알코올 생성과 적정산도가 높았던 고추장일수록 심하였으며 효모수의 증가와도 상관성이 있는 것으로 사료되었다. 그러나 환원당 함량은 공장산 고추장이 24.19%이었던 보고¹¹⁾에 비하여 현저히 낮았는데 이는 공장산은 대부분 물엿 등 감미물질을 첨가하기 때문인 것으로 판단되었다.

알코올 함량은 고추장 제조시 알코올을 첨가한 경우 숙성 초기에는 휘발에 의해 감소하나 숙성 후기에는 효모에 의한 알코올 생성으로 조금 증가하였다. 시험구간에는 알코올-키토산 첨가구(EC)에서 숙성 후기에 알코올 생성이 많았다. 이는 이시기에 EC구에서 효모수가 많았던데 기인하는 것으로 생각되며, 키토산 0.56% 첨가에서 알코올 생성이 높았던 결과²⁰⁾와 유사하였다. 한편 Jung 등⁷⁾은 고추장 중의 효모수는 숙성이 진행되면서 *Candida*속이 감소하는 대신 알코올 생성능이 있는 *Saccharomyces*속과 *Zygosaccharomyces*속의 분포비율이 증가되었다고 보고한 바 있다.

질소성분. 고추장은 숙성과정 중에 단백질이 아미노산으로 분해되어 구수한 맛을 내게 되는 아미노태 질소의 변화는 Fig. 5와 같이 숙성이 진행되면서 증가하여 4~6주 사이에 0.22~0.25%로 최고에 도달했고 그 이후에는 서서히 감소하여 12주 숙성 후에는 0.13~0.15% 수준이었으며, 시험구간에는 EM구와 EMC구가 숙성 후기에 조금 많았다. 이러한 경향은 고추냉이와 겨자를 첨가한 고추장의 아미노태 질소가 340~510 mg%(dry basis) 수준이었고¹⁹⁾, 식염의 첨가수준이 낮을수록 아미노태 질소함량이 높아지는 경향을 보였던 Oh 등¹⁵⁾의 보고와 유사한 경향이었다. 또한 Cho 등³⁾은 개량식으로 제조한 고추장이 전통식에 비하여 효소활성이 높아 아미노태 질소함량이 높다고 보고한 바 있다. 바람직하지 않은 풍미의 원인이 되는 암모니아태 질소는 숙성 2~4주 까지 조금 증가하나 그 이후에는 서서히 감소하였다. 시험구간에는 알코올-겨자-키토산 혼합 첨가구(EMC)가 숙성 전 기간을 통하여 암모니아태 질소 함량이 낮았고, 다른 첨가구도 12주 숙성 후에는 대조구보다 낮은 수준이

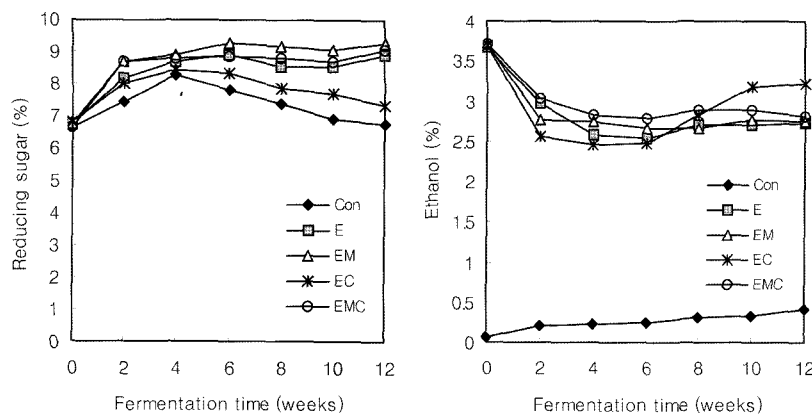


Fig. 4. Changes in reducing sugar and ethanol content of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹⁾See footnotes in Table 1.

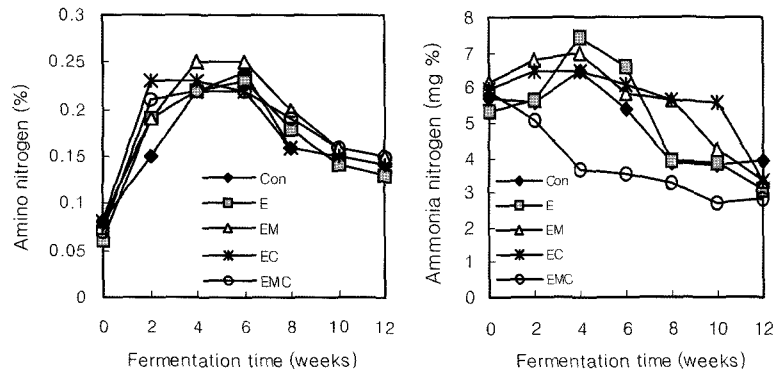


Fig. 5. Changes in amino and ammonia nitrogen content of low salted *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹⁾See footnotes in Table 1.

Table 7. Sensory evaluation of *kochujang* fermented for 12 weeks at 20°C

<i>kochujang</i>	Taste	Color	Flavor	Overall acceptability
Control	2.95 ± 1.39 ^{a)}	3.50 ± 1.10 ^{c)}	4.00 ± 1.69 ^{bc)}	3.35 ± 1.42 ^{c)}
E	4.35 ± 1.53 ^{ab)}	5.45 ± 0.88 ^{a)}	4.50 ± 1.10 ^{abc)}	4.95 ± 1.50 ^{a)}
EM	4.05 ± 1.19 ^{ab)}	5.40 ± 1.39 ^{a)}	4.95 ± 1.00 ^{a)}	4.75 ± 1.16 ^{ab)}
EC	3.60 ± 1.27 ^{bc)}	4.35 ± 1.35 ^{b)}	3.75 ± 1.37 ^{a)}	4.00 ± 1.38 ^{bc)}
EMC	4.75 ± 1.65 ^{a)}	4.25 ± 1.07 ^{b)}	4.65 ± 1.23 ^{ab)}	4.60 ± 1.14 ^{ab)}

¹⁾See footnotes in Table 1.

²⁾Values are mean ± SD

³⁾Means with the same letter in column are not significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$)

었다. 이는 효모를 첨가한 고추장¹⁾의 암모니아태 질소 함량은 90일 경에 34~41 mg%, 전통고추장²⁾의 경우 32 mg%이었던 보고 등과 비교할 때 향균물질을 첨가한 관계로 암모니아태 질소는 적어 저식염 고추장의 제조에 바람직하였다.

관능검사. 숙성이 완료된 저식염 고추장을 관능평가 한 결과는 Table 7과 같이 맛은 알코올-겨자-키토산을 혼합 첨가한 고추장(EMC)이 알코올-키토산 첨가 고추장(EC)과 대조구에 비하여 유의적으로($p < 0.05$) 양호하였고, 다음으로 알코올 첨가 고추장(E)이 좋았다. 색깔은 알코올 또는 알코올-겨자 첨가 고추장(EM)이 다른 시험구에 비하여 유의적($p < 0.05$)으로 양호하였으며 대조구가 좋지 않은 판정을 받았다. 향기는 알코올-겨자 첨가구(EM)가 대조구에 비하여 유의적($p < 0.05$)으로 양호하였고, 알코올-키토산 첨가구(EC)는 대조구보다 낮은 평가를 받았다. 전체적인 기호도는 알코올 첨가구가 제일 좋았고 다음으로 EM 고추장이 대조구보다 유의적($p < 0.05$)으로 좋은 평가를 받았다. 그러나 알코올-키토산 첨가구(EC)는 다른 첨가구에 비하여 맛과 향기, 전체적인 기호도에서 낮은 평가를 받았는데 이는 EC구가 환원당 함량이 낮고 숙성 후기에 효모수가 많았던 점으로 미루어보아 이상발효가 원인인 것으로 판단되었다. 이는 부원료를 단독 첨가한 경우에 알코올을 첨가한 고추장이 겨자나 키토산 첨가보다 관능적으로 양호하였던 결과¹⁸⁾와 Oh 등¹⁵⁾의 겨자 첨가 고추장이 맛과 색, 향기, 전체적인 기호도 모두 무첨가구에 비하여 우수하였던 보고와 유사하였다. 따라서 저식염 고추장을 제조하기 위해서는 식염 농도를 낮추고 키토산 보다는 겨자와 알코올을 혼용하여 제조하는 것이 관능적으로 바람직한 고추장을 제조할 수 있는 방법이라고 사료되었다.

초 록

소금농도를 9%에서 6%로 줄이고 향균물질로 알코올과 겨자, 키토산을 혼합첨가 하여 제조한 저식염 고추장의 숙성중의 효소활성도와 미생물상 및 이화학적 특성을 비교하였다. 숙성 중 수분활성도의 저하는 식염 9%인 대조구에서 심하였고, 숙성 중에 효모수는 증가하였으나 알코올-겨자 혼합 첨가로 효모수를 조절할 수 있었다. 고추장 숙성 중 β -amylase 활성은 향균물질 첨가시 증가하였으나 α -amylase와 protease 활성은 조금 감소하였다. 고추장은 숙성이 진행되면서 L-과 a-, b-값이 증가하였으며 알코올을 첨가 고추장이 ΔE 값의 변화가 적었다. 적정산도는 향균물질의 첨가로 숙성 후기에 저하되었으며, 산화환원전위의 저하는 대조구에서 심하였다. 고추장 숙성 중 총당의 감소는 알코올-겨자 혼합 첨가구(EM)에서 적어 환원당량이 많았으며, 숙성 후기의 알코올의 생성은 알코올에 키토산을 혼합 첨가한 고추장(EC)에서 높았다. 고추장 숙성 중기까지 아미노태 질소는 증가하였고, 숙성중 암모니아태 질소의 생성은 알코올-겨자-키토산 혼합 첨가구(EMC)에서 적었다. 12주 숙성된 고추장을 관능 평가한 결과 색과 향기에서 알코올(E) 또는 알코올-겨자 혼합 첨가구(EM)가 좋아 저식염 고추장 제조시 알코올 또는 알코올-겨자를 혼합 첨가하는 것이 전체적인 기호도에서 양호하였다.

Key words: 저식염 고추장, 향균물질, 이화학적 특성

참고문헌

1. Lee, T. S. (1979) Studies on the brewing of *kochujang* (red papper paste) by the addition of yeasts. *J. Korean Agri. Chem. Soc.* **22**, 65-90.
2. Cho, H. O., Kim, J. G., Lee, H. J., Kang, J. H. and Lee, T. S. (1981) Brewing method and composition of traditional *kochujang* (red pepper paste) in junrabook-do area. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* **24**, 21-28.
3. Cho, H. O., Park, S. A. and Kim, J. G. (1981) Effect of traditional and improved *kochujang koji* on the quality improvement of traditional *kochujang*. *Korean J. Food Sci. Technol.* **13**, 319-327.
4. Choi, J. Y., Lee, T. S. and Noh, B. S. (2000) Quality characteristics of the *kochujang* prepared with mixture of *meju* and *koji* during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**, 125-131.
5. Oh, H. I., Shon, S. H. and Kim, J. M. (2000) Physicochemical properties of *kochujang* prepared with *Aspergillus oryzae*, *Bacillus licheniformis* and *Saccharomyces rouxii* during fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**, 357-363.
6. Lee, J. M., Jang, J. H., Oh, N. S. and Han, M.S. (1996) Bacterial distribution of *kochujang*. *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**, 260-266.
7. Jung, Y. C., Choi, W. J., Oh, N.S. and Han, M. S. (1996) Distribution and physiological characteristics of yeasts in traditional and commercial *kochujang*. *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**, 253-259.
8. Lee, K. S. and Kim, D. H. (1985) Trial manufacture of low-salted *kochujang* (red pepper soybean paste) by the addition of alcohol. *Korean J. Food Sci. Technol.* **17**, 146-154.
9. Kwan, D. J., Jung, J. W., Kim, J. H., Park, J. Y., Yoo, J. Y., Koo, Y. J. and Chung, K. S. (1996) Studies on establishment of optimal aging time of Korean traditional *kochujang*. *Agric. Chem. Biotech.* **39**, 127-133.
10. Yeo, Y. K. and Kim, Z. U. (1978) Studies on the standardization of the processing conditional of Ko-Choo-Jang (red pepper paste). *J. Korean Agric. Chem. Soc.* **21**, 16-21.
11. Kim, Y. S., Cha, J., Jung, S. W., Park, E. J. and Kim, J. O. (1994) Changes of physicochemical characteristics and development of new quality indices for industry-produced *koji kochujang*. *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**, 453-458.
12. Moon, T. W. and Kim, Z. U. (1988) Some chemical physical characteristics and acceptability of *kochujang* from various starch sources. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* **31**, 387-393.
13. Shin, D. H., Kim, D. H., Choi, U., Lim, M. S. and An, E. Y. (1997) Physicochemical characteristics of traditional *kochujang* prepared with various raw materials. *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**, 907-912.
14. Kim, Y. S. (1993) Studies on the changes in physicochemical characteristics and volatile flavor compounds of traditional *kochujang* during fermentation. Ph. D. thesis, University of King Sejong, Seoul, Korea.
15. Oh, J. Y., Kim, Y. S. and Shin, D. H. (2002) Changes in physicochemical characteristics of low-salted *kochujang* with natural preservatives during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* **34**, 835-841.
16. Yamamoto, Y., Higashi, K. and Yoshii, H. (1984) Inhibitory activity of ethanol on food spoilage bacteria. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* **31**, 531-535.
17. Kim, D. H. and Lee, J. S. (2001) Effect of condiments on the physicochemical characteristics of traditional *kochujang* during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**, 353-360.
18. Kim, D. H. and Yang, S. E. (2004) Fermentation characteristics of low salted *kochujang* prepared with sub-materials. *Korean J. Food Sci. Technol.* **36**, 97-104.
19. Shin, D. H., Ahn, E. Y., Kim, Y. S. and Oh, J. A. (2000) Fermentation characteristics of *kochujang* containing horseradish or mustard. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**, 1350-1357.
20. Kim, D. H. (2005) Fermentation characteristics of low salted *kochujang* prepared with mixture of sub-materials. *Korean J. Food Sci. Technol.* **37**, 449-455.
21. Fuwa, H. A. (1954) A new method for microdetermination of amylase activity by the use of amylose as the substrate. *J. Biochem.* **41**, 583-588.
22. Anson, M. L. (1938) Estimation of pepsin, trypsin, papain and cathepsin with hemoglobin. *J. Gen. Physiol.* **22**, 79-89.
23. Institute of Miso Technologists. (1968) *Official methods of miso analysis* Tokyo, Japan. pp. 1-34.
24. SAS Institute. (1992) *Inc. SAS User's Guide*. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA.
25. James, M. J. (2000) *Modern Food Microbiology* (6th ed.) APAC. Nevada, USA. pp. 45-47.
26. Kim, D. H., Yook, H. S., Youn, K. C., Sohn, C. B. and Byun, M.W. (2001) Changes of microbiological and general quality characteristics of gamma irradiated *kochujang* (fermented hot pepper paste). *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**, 72-77.