

Soybean koji와 Rice koji를 첨가하여 발효한 도루묵(*Arctoscopus japonicus*) 액젓의 상온 저장 중 이화학적 품질변화

전준영 · 임영선 · 이미향 · 김병목¹ · 정인학*

강릉원주대학교 해양식품공학과, ¹한국식품연구원

Changes in the Physiochemical Quality of Sailfin Sandfish *Arctoscopus japonicus* Sauces Fermented with Soybean Koji or Rice Koji during Storage at Room Temperature

Joon-Young Jun, Yeong-Seon Lim, Mi-Hyang Lee, Byoung-Mok Kim¹ and In-Hak Jeong*

Department of Marine Food Science and Technology, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea
¹Korea Food Research Institute, Gangneung 25440, Korea

We investigated changes in the physiochemical quality of sailfin sandfish sauces fermented with two kojis during long-term storage at room temperature. Four fish sauces, including a control, were prepared by salt-fermentation with soybean koji (S-koji) or rice koji (R-koji) after autolysis. During storage, for 12 months, the color and levels of amino acids, total volatile base nitrogen (T-VBN) and organic acids but not moisture, salt or total nitrogen levels or pH differed markedly according to fish sauce type. The total nitrogen level was highest in S-koji, but there was no difference in the rate of increase in amino acid levels among the four fish sauces during storage. The T-VBN, of autolysis and S-koji were significantly higher than those of the control and R-koji during the entire storage period ($P < 0.05$). The initial organic acid level did not differ among the four fish sauces, whereas it was notably higher in R-koji than in the other sauces at the end of storage. Hunter L, a and b values decreased in all fish sauces with increasing storage time. In conclusion, soybean koji may enhance the levels of nitrogen compounds as well as T-VBN in fish sauce, while rice koji reduced the formation of excess T-VBN and increased organic acid levels during storage at room temperature.

Key words: Fish sauce, *Arctoscopus japonicus*, Koji, Physiochemical quality, Storage

서 론

도루묵(*Arctoscopus japonicus*)은 농어목(order Perciformes) 도루묵과(family Trichodontidae)에 속하는 어류로 우리나라 동해를 비롯하여 일본, 캄차카, 사할린, 알래스카 등의 수심 140-150 m의 바닥이 모래나 진흙인 곳에 주로 서식한다(NFRDI, 2004). 도루묵은 비린내가 적고 찌개로 끓이면 시원하고 담백한 맛이 국물에 잘 우려나 겨울철 별미 중 하나이다. 도루묵의 식품영양학적 가치는 한국 수산물 성분표(NFRDI, 2009)상의 도루묵 가식부위에 대한 일반성분 조성을 살펴보면 잘 나타

난다. 수분을 제외하고 단백질 72%, 지질 21%, 회분 5%, 탄수화물 2%로 구성되어 있고 혈압 육이 적고 비교적 비타민 A (32 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, wet basis)가 높은 편이다. 또한, 필수아미노산 및 필수 지방산 등이 골고루 함유되어 있어 종합적으로 영양학적 가치가 높은 식재료인 것을 알 수 있다. 하지만, 산업적인 활용도는 낮은 편이다. 수산연감(KFA, 2015)에 따른 우리나라 도루묵 어획량(2000-2014년, 1,571-6,306 M/T)은 최근 증가 추세이나 일시 다확성인 특징을 나타내어, 일시적으로 도루묵 어획량이 증가하였을 경우 가격 안정화 측면에서 대량으로 처리가 가능함과 동시에 부가가치를 올릴 수 있는 가공제품의 개발이 요구된

<http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2016.0101>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 49(2) 101-108, April 2016

Received 19 February 2016; Revised 21 March 2016; Accepted 5 April 2016

*Corresponding author: Tel: +82. 33. 640. 2341 Fax: +82. 33. 647. 4350

E-mail address: lhjeong@gwnu.ac.kr

다. 수산물 가공방법 가운데 액젓의 제조는 이 같은 원료를 처리하는데 있어 좋은 방법이 될 수 있다.

전통적인 액젓은 소형어류에 20% 이상 다량의 식염을 첨가하여 장기간 발효·숙성시킨 액체조미료이다. 그러나 제조에 과량의 식염을 첨가함으로써 발효에 걸리는 시간이 길어지고 이로 인해 생산비가 높아지며, 또한 제품의 식염농도가 높아 건강과 식품과의 관계를 중요시하는 소비자들로부터 외면 받을 가능성이 높다(Kim et al., 1990). 특히, 현대인의 식생활 패턴 변화와 더불어 젊은 세대들의 전통 수산물식품에 대한 기피현상은 수산물이 가진 비린 냄새와 맛 등이 주요인일 수 있으며, 위의 문제점들을 해결 또는 개선하기 위해 많은 연구자들이 저염발효, 속성발효, 비린내제거 및 향미개선 등을 포함하여 다양한 방법으로 접근하고 있다(Jang et al., 2012; Choi and Kim, 2005).

한편, 속성발효방법의 일환으로 효소첨가법, starter균주첨가법, koji첨가법들이 개발되어 있고(Cha et al., 1994; Kim et al., 1999; Yoshikawa et al., 2010; Nam et al., 2015), 이 가운데 일부 연구에서 koji첨가가 액젓의 발효시간을 단축시키고 품질상에서도 긍정적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 보고된 바 있다. Xu et al. (2008)은 오징어 가공부산물을 이용한 액젓 제조과정에서 soybean koji와 상업적 단백질분해효소 병행첨가가 식염 농도를 낮추면서 발효시간을 단축시킬 수 있다 하였고, Lim et al. (2014)은 홍게를 이용한 액젓 제조과정에서 rice koji첨가가 초기 pH를 낮추고 발효과정 중 과도한 휘발성염기질소의 생성을 억제할 수 있다 하였다. Koji에는 다양한 효소 및 미생물작용으로 인한 대사산물들이 포함되어 있으며, 쓰이는 목적에 따라 탄수화물 또는 단백질을 기질로 하여 선택된 미생물을 접종 후 일정시간 배양하여 제조한다. Soybean koji는 탈지한 콩 단백질에 곡류를 첨가하고 황곡곰팡이 *Aspergillus oryzae*를 접종하여 일정시간 배양하여 제조되며, 단백질 분해 효소활성이 뛰어나 장류 등의 발효에 사용되고 있고(Bechman et al., 2012), rice koji는 쌀에 백곡곰팡이 *Aspergillus luchuensis*를 접종하여 배양 후 얻어지며, 당분해 활성과 유기산 가운데 citric acid 생성능이 높아 양조산업에서 주로 이용되고 있다(Nagamine et al., 2003). 만약, 액젓 제조 시 서로 다른 위 두가지 종류의 koji를 첨가하여 발효한다면 발효과정을 비롯하여 품질적인 측면에서뿐만 아니라 저장성 또는 저장기간 동안의 액젓의 품질변화에서 전통적인 제조방법으로 얻어진 액젓과 상당히 다를 것으로 예상되며, 특히 koji가 첨가된 액젓의 저장성과 관련한 선행연구는 거의 없다.

따라서, 본 연구에서는 도루묵을 액젓의 원료로 사용하고 soybean koji와 rice koji첨가가 액젓의 품질에 미치는 영향 및 두 종류의 각기 다른 koji첨가가 액젓의 저장과정 중 이화학적 품질 지표상에서 미치는 영향을 알아보기 위해, 전통적인 액젓 제조 방법 및 자가소화처리 후 soybean koji와 rice koji를 각각 첨가하여 발효한 액젓의 이화학적 품질특성, 그리고 12개월 동안 상온 저장 중에 일어나는 이화학적 품질 변화에 대해 조사하였다.

재료 및 방법

원료 및 Koji

원료로 사용된 도루묵(sailfin sandfish, *Arctoscopus japonicus*)은 2013년 7월 강원도 강릉시 연안에서 어획된 것으로 주문진 수협(Gangneung, Korea)을 통하여 구입하였다. 원료는 빙장상태로 실험실까지 옮겨졌으며, 이물질 제거를 위해 수돗물로 가볍게 수세한 후 통째로 마쇄하였다.

Soybean koji (개량 메주)는 강원도 강릉시 소재 전통시장에서 가루가 된 형태를 구입하여 사용하였고, rice koji는 실험실에서 제조하여 사용하였다. 제조방법에 대해 간단히 설명하면, 쌀을 수세 후 하룻밤 불렸고, Autoclave (105°C, 40 min)를 이용하여 증자시켰다. 여기에 최대한 무균적인 환경에서 상업용 *Aspergillus luchuensis* CF1005 포자(Chungmoo fermentation Co., Ltd, Ulsan, Korea)를 약 5 log cell/g wet rice가 되도록 접종하였고, 상대습도와 온도(< 35°C)를 조절하면서 약 48시간 배양하여 제조하였다.

액젓의 제조 및 상온저장

총 4종류의 액젓을 제조하였다: 대조군(C), 마쇄된 원료에 25% (w/w)의 천일염을 가한 것; 자가소화(A), 마쇄된 원료에 5% (w/w)의 천일염을 가하고 24시간 동안 상온(17-22°C)에서 자가소화시킨 후 20% (w/w)의 천일염을 재차 가한 것; soybean koji (S-koji), 자가소화와 동일하게 처리 후 2% (w/w)의 soybean koji와 5% (w/w)의 탈이온수를 첨가한 것; Rice koji (R-koji), 자가소화와 동일하게 처리 후 10% (w/w)의 rice koji를 첨가한 것. 앞서 기술한 방법으로 처리된 시료는 플라스틱용기(polyethylene)에 각각 나눠 넣었고 밀봉한 후 15개월 동안 상온(17-22°C)에서 발효하였다. 발효과정 동안 7 일 간격으로 시료를 섞어 주었다.

15개월이 지난 후 시료는 원심분리(7,000 g, 15 min)하였고 여과지(≤ 1 μm in pore size)를 이용하여 여과한 액은 플라스틱 용기(Polyethylene)에 넣어 완벽히 밀봉한 뒤 12개월 동안 상온(17-22°C)에서 보관하면서 2개월을 주기로 샘플링 하였고, 이것을 이화학적인 품질 특성 조사를 위한 시료로 사용하였다. 즉, 본 연구는 15개월 발효 후 여과한 것을 1년동안 저장하면서 시료로 사용하였다.

수분 및 식염

수분함량은 상압가열건조법(925.45; AOAC, 2005)으로 측정하였고, 식염은 식품공전(MFDS, 2014)에 준하여 측정하였다.

질소화합물

총 질소 함량은 자동화장치를 이용한 Kjeldahl법(976.05; AOAC, 2005)으로 측정하였다. 아미노산질소와 총 휘발성염기질소(T-VBN)는 식품공전(MFDS, 2014)에 준하여 Formol

적정법과 Conway법으로 각각 측정하였다. 유리아미노산은 시료를 탈이온수에 10배 희석한 후 0.20 µm MCE syringe filter unit을 사용하여 여과한 다음 아미노산 자동분석기(L-8800; Hitachi High-Technologies Co., Tokyo, Japan)에서 분석하였다.

pH 및 유기산

pH는 시료를 탈이온수에 10배 희석한 후 pH측정기(SevenEasy S20K; Mettler Toledo International Inc., Columbus, OH, USA)로 측정하였다. 유기산은 diode array detector가 결합된 고속 액체 크로마토그래피(Agilent 1200 HPLC; Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. 컬럼은 µBondapak™ C18 (10 µm, 3.9×300 mm; Waters Co., MA, USA)을 사용하였다. 시료는 별다른 처리 없이 용리액(8 mM Na₂SO₄ 수용액 제조 후 H₂SO₄를 사용하여 pH 2.8로 조절)에 적절하게 희석하였고, 분석 전 0.20 µm MCE syringe filter unit을 사용하여 여과하였다. 분석조건은 시료 10 µL, 컬럼온도 25°C, 유속 1 mL/min(isocratic elution), 파장 210 nm 이었다. 유기산 동정 및 정량을 위해 사용된 표준용액은 tartaric acid, formic acid, pyruvic acid, malic acid, lactic acid, acetic acid, citric acid, pyroglutamic acid, succinic acid, propionic acid 등이었다.

색도

색도는 색차계(CR-300; Konica Minolta Inc., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였고, Hunter값에 따른 명도(L value), 적색도(a value), 황색도(b value)로 나타내었다.

통계분석

수분, 식염, pH, 총 질소, 아미노산질소, 총 질소함량에 대한 아미노산질소의 비율, 색도에 관한 파라미터들의 평균값들 사이 유의적 차이는 IBM SPSS statistics program (Version 23; IBM Co., Amork, NY, USA)을 사용하여 One-way ANOVA 방법에 따라 유의수준 95%에서 Duncan's multiple range test

에 의해 검정하였고, 같은 시기에 샘플링 한 액젓의 종류별 및 한 시료 내 저장기간 동안의 평균값들에 대해 각각 따로 비교하였다. 유기산의 경우 각 시료마다 2회 반복 측정한 결과값에서 모두 표준편차 0.1 mg/100 mL 미만으로 나타나 평균값으로만 나타내었다.

결 과

수분 및 식염

도루묵에 soybean koji와 rice koji를 첨가하여 염장·발효한 후 거른 액젓의 12개월 동안 상온 저장과정 중 수분 및 식염의 변화는 Table 1로 나타내었다. 0개월차 수분은 Control구 66.4%, Autolysis구 66.8%, S-koji구 66.1%, R-koji구 65.7%로 각각 나타났고, 액젓 종류에 따른 평균값들 사이에 유의적인 차이는 없었다(*P*<0.05). 저장기간 동안 수분의 변화는 모든 액젓 시료들에서 공통적으로 없었고, 12개월차 수분(65.4-66.7%)이 0개월차 수분과 거의 비슷한 수준인 것으로 나타났다. 0개월차 식염함량은 21.3-22.9% 범위로 측정되었고 액젓 종류에 따른 평균값들 사이에 유의적인 차이는 없었다(*P*<0.05). 또한, 모든 액젓 시료들에서 12개월 저장기간 동안 식염의 변화는 없었다.

질소화합물

12개월 상온 저장과정 중 액젓 시료 내 총 질소(TN), 아미노산 질소(AN), 총 질소함량에 대한 아미노산질소의 비율(AN/TN) 및 총 휘발성 염기질소의 변화는 Fig. 1과 같다. 0개월차 기준 총 질소는 액젓 종류에 따라 유의적인 차이를 보였고(*P*<0.05), S-koji구(1,487 mg/100 mL) > Autolysis구(1,386 mg/100 mL) = Control구(1,358 mg/100 mL) > R-koji구(1,319 mg/100 mL) 순으로 높게 나타났다. 저장기간 동안 총 질소의 변화는 거의 없었다. 반면, 아미노산질소의 경우, 모든 액젓 시료들에서 저장기간이 늘어날수록 꾸준히 증가하였다. 0개월차 기준 시료간 비교에서, S-koji구(946 mg/100 mL)가 가장 높았고, Control 구(823 mg/100 mL)와 R-koji구(827 mg/100 mL)사이에 차이

Table 1. Moisture and salinity in the sailfin sandfish *Arctoscopus japonicus* sauces fermented with soybean koji or rice koji during 12-month storage Unit: %

| Group | Storage period (month) | | | | | | | |
|----------|------------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | |
| Moisture | Control | 66.4± 0.4 ^{NS1,ns2} | 66.3± 0.7 | 66.7± 0.3 | 66.3± 0.2 | 66.6± 0.8 | 66.3± 0.7 | 66.5± 0.6 |
| | Autolysis | 66.8± 0.6 | 66.6± 0.5 | 66.8± 0.5 | 66.2± 0.7 | 66.7± 0.6 | 66.4± 0.9 | 66.7± 0.5 |
| | S-koji | 66.1± 0.5 | 66.1± 0.4 | 66.0± 0.3 | 66.7± 0.8 | 66.9± 0.2 | 66.8± 0.5 | 66.7± 0.2 |
| | R-koji | 65.7± 0.5 | 66.9± 0.4 | 66.6± 0.4 | 66.2± 0.2 | 66.0± 0.3 | 66.8± 0.8 | 65.4± 0.5 |
| NaCl | Control | 21.3± 0.6 ^{NSns} | 21.7± 0.3 | 21.4± 0.5 | 21.3± 0.5 | 21.6± 0.9 | 21.9± 0.5 | 21.7± 0.8 |
| | Autolysis | 22.9± 0.9 | 21.1± 0.6 | 21.2± 0.5 | 21.4± 0.5 | 21.6± 0.3 | 21.7± 0.7 | 21.2± 0.6 |
| | S-koji | 21.3± 0.6 | 21.0± 0.7 | 21.5± 0.6 | 21.0± 0.6 | 21.3± 0.6 | 21.6± 0.9 | 21.4± 0.7 |
| | R-koji | 21.6± 0.2 | 21.9± 0.2 | 21.4± 1.0 | 21.6± 0.5 | 21.8± 0.2 | 21.1± 0.7 | 20.9± 0.9 |

Data expressed as the mean ± SD. in triplicate. ¹not significant difference within the experimental groups (*P*<0.05). ²not significant difference within the storage period (*P*<0.05).

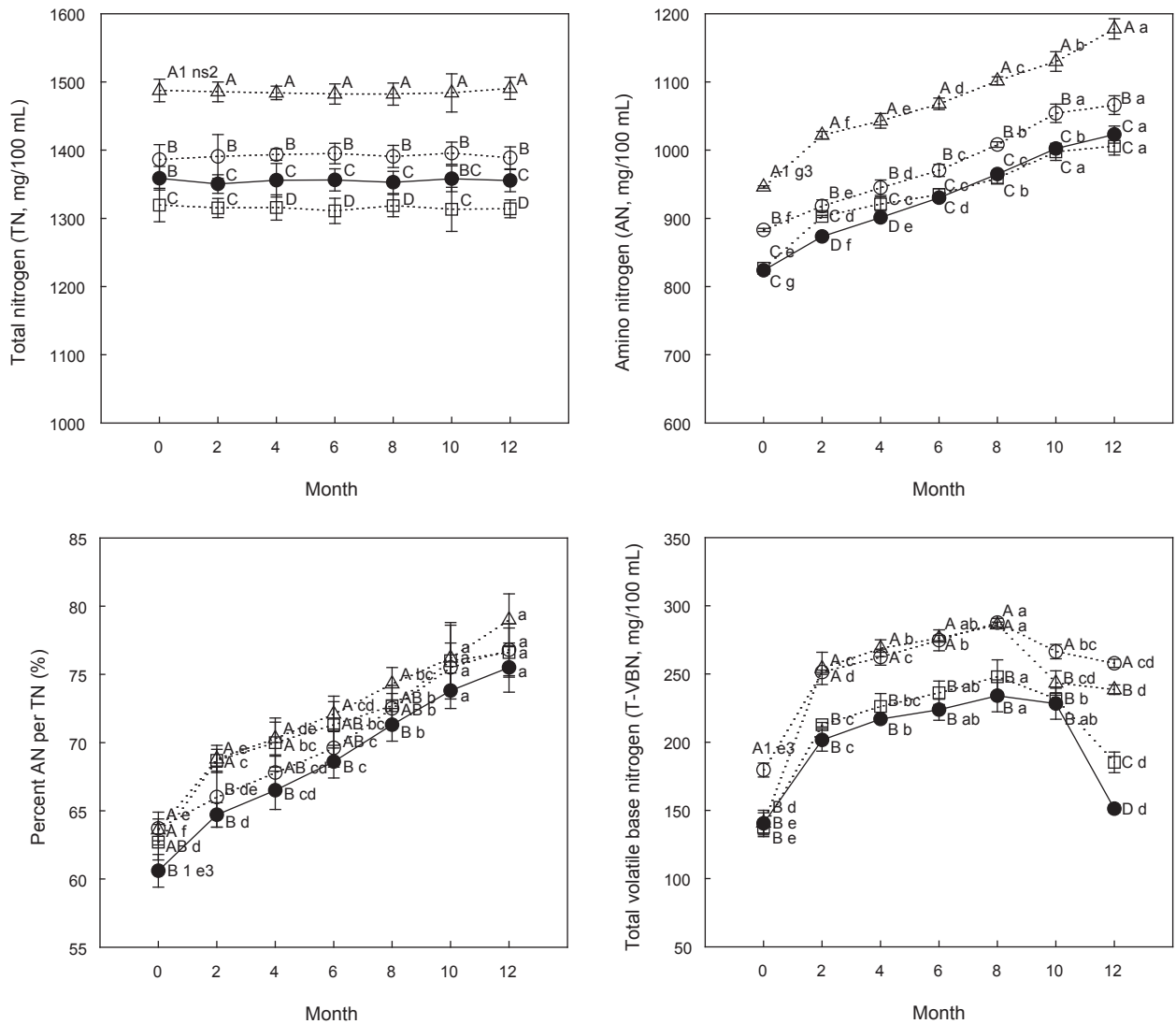


Fig. 1. Total nitrogen (TN), amino nitrogen (AN), percent AN per TN and total volatile base nitrogen in the sailfin sandfish *Arctoscopus japonicus* sauces fermented with soybean koji or rice koji during 12-month storage. ●, control; ○, autolysis; △, S-koji; □, R-koji. Data expressed as the mean ± SD. in triplicate. ¹Different types of capital letters indicate significantly different values within the experimental groups ($P < 0.05$). ²not significant difference within the storage period ($P < 0.05$). ³Different types of small letters indicate significantly different values within the storage period ($P < 0.05$).

가 없었으며, 이러한 시료들 사이의 차이는 저장 12개월까지 유지되었다. 총 질소에 대한 아미노산질소의 퍼센트 비는 0개월차 기준 Control구(60.6%)가 다른 액젓 시료(62.7-63.7%)에 비해 유의적으로 낮았지만, 저장 10개월 이후 액젓 종류에 따른 평균 값들 사이에 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다($P < 0.05$). 12개월차 총 질소에 대한 아미노산질소의 퍼센트 비는 모든 실험 구에서 75.5-79.0% 범위로 나타나 0개월차와 비교 시 약 15% 이상 증가된 것을 알 수 있었다.

0개월차 휘발성염기질소는 Autolysis구가 179.6 mg/100 mL

로 나타나 다른 액젓 시료들(137.6-140.7 mg/100 mL)에 비해 유의적으로 높았다($P < 0.05$). 저장기간 동안 휘발성염기질소는 지속적으로 증가하여 저장 8개월차에서 최고 값을 나타내었고, 10개월차부터 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 모든 액젓 시료들에서 공통적으로 일어났지만, 액젓 종류에 따라 현저한 차이가 있었다. 자세히 말하면, 저장 2개월부터 8개월까지 Autolysis구와 S-koji구는 비슷한 수준으로 Control구와 R-koji구 보다 높게 나타났고, 저장 10개월과 12개월사이 휘발성염기질소가 감소하는 구간에 있어서 Control구와 R-koji구가 Au-

tolysis구와 S-koji구보다 더 큰 폭으로 감소하였다.

Table 2에 저장 0개월과 12개월차 액젓 시료 내 유리아미노산 조성을 정리하였다. 총 18종의 정미성 유리아미노산이 검출되었고, 모든 액젓 시료들에서 공통적으로 glutamic acid, alanine, leucine, aspartic acid, lysine 등이 주요아미노산인 것으로 나타났다. 제한아미노산은 asparagine, threonine, glutamine, tryptophan 등이었다. 총 유리아미노산 함량은 0개월차 S-koji구가 7,320 mg/100 mL로 가장 높았고, Autolysis구(6,462 mg/100 mL), R-koji구(5,898 mg/100 mL), Control구(5,246 mg/100 mL) 순으로 나타났다. 저장 12개월차에서 공통적으로 tyrosine 이 검출되지 않은 것을 제외하고 전체 유리아미노산의 함량은 모든 액젓 시료들에서 증가하였고, 특히 glutamic acid, cystine, leucine 등은 눈에 띄게 증가하였다. 액젓 시료간 비교에서 저장 12개월 기준 Autolysis구는 aspartic acid가 다른 액젓 시료보다 다소 낮았고 alanine은 비교적 높았으며, S-koji구의 경우 alanine과 leucine이 다른 액젓 시료 보다 높았다.

pH 및 유기산

pH의 변화는 Fig. 2로 나타내었다. 0개월차 기준 모든 액젓 시료들 사이의 pH는 5.3-5.8범위로 나타났고, 액젓 종류에 따른 평균값들 사이에 유의적인 차이는 없었다($P < 0.05$). 비록 통계상의 유의성은 없었지만, R-koji구가 다른 액젓 시료들에 비해 낮았다. 저장기간 동안의 pH변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 그에 반해, 유기산은 저장 12개월차 값이 0개월차 값에 비해 적게는 약 1.3배(Control구) 많게는 약 1.7배(R-koji구)가량 증가하였다(Table 3). 공통적으로 검출된 유기산은 0개월차

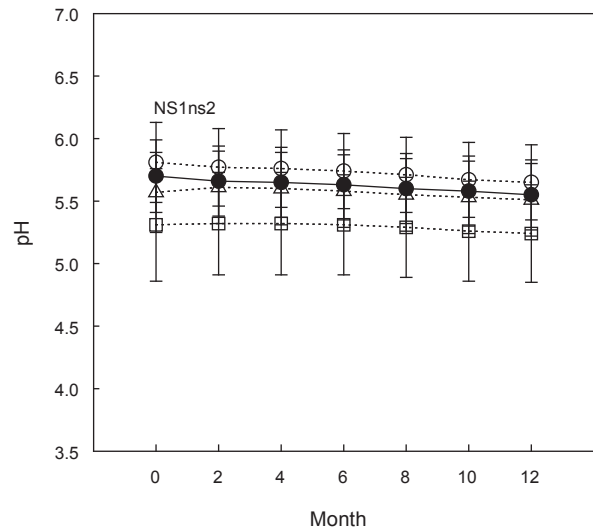


Fig. 2. pH of the sailfin sandfish *Arctoscopus japonicus* sauces fermented with soybean koji or rice koji during 12-month storage. ●, control; ○, autolysis; △, S-koji; □, R-koji. Data expressed as the mean ± SD. in triplicate. ¹not significant difference within the experimental groups ($P < 0.05$). ²not significant difference within the storage period ($P < 0.05$).

기준 malic acid, citric acid, tartaric acid, pyruvic acid 등이었고, 그 가운데 malic acid가 가장 높았다. 액젓 종류에 따른 유기산 조성의 특징은 0개월차 기준 Control구에서 acetic acid와 succinic acid가 검출되었고, R-koji구에서 lactic acid가 비

Table 2. Free amino acids in the sailfin sandfish *Arctoscopus japonicus* sauces fermented with soybean koji or rice koji at 0 and 12 months storage Unit: mg/100 mL

| | Control | Autolysis | S-koji | R-koji |
|---------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| | 0 /12 month | 0 /12 month | 0 /12 month | 0 /12 month |
| Taurine | 136.5 /243.0 | 180.8 /313.2 | 138.5 /244.1 | 151.9 /168.5 |
| Aspartic acid | 494.6 /699.7 | 224.4 /371.9 | 533.6 /677.5 | 660.0 /777.9 |
| Threonine | 251.3 /320.8 | 126.6 /204.6 | 222.1 /243.6 | 304.5 /288.5 |
| Serine | 253.0 /380.8 | 99.6 /182.6 | 229.2 /295.8 | 345.6 /417.1 |
| Glutamic acid | 933.0 /1234.2 | 1166.1 /1490.6 | 1389.1 /1539.2 | 1158.4 /1257.8 |
| Proline | 123.3 /182.8 | 180.2 /224.3 | 221.6 /263.3 | 173.6 /186.9 |
| Glycine | 313.6 /411.2 | 483.6 /541.7 | 486.3 /562.2 | 362.9 /384.3 |
| Alanine | 513.6 /772.0 | 1065.7 /1190.7 | 547.1 /1144.3 | 513.6 /676.0 |
| Cystine | nd ¹ /98.6 | nd /70.4 | nd /72.6 | nd /54.6 |
| Valine | 318.5 /314.5 | 405.5 /383.4 | 498.2 /424.5 | 318.5 /313.6 |
| Methionine | 118.9 /nd | 204.9 /100.7 | 230.9 /209.4 | 118.9 /146.9 |
| Isoleucine | 256.5 /310.8 | 351.4 /355.7 | 427.5 /448.8 | 256.5 /315.4 |
| Leucine | 497.0 /719.2 | 638.0 /786.6 | 798.9 /1021.9 | 497.0 /727.5 |
| Tyrosine | 237.0 /nd | 245.9 /nd | 285.2 /nd | 237.0 /nd |
| Phenylalanine | 209.0 /311.3 | 272.9 /341.3 | 340.1 /434.4 | 209.0 /199.4 |
| Histidine | 77.4 /89.3 | 109.5 /122.0 | 114.3 /160.0 | 77.4 /108.0 |
| Lysine | 513.4 /463.8 | 693.3 /699.9 | 827.6 /873.3 | 513.4 /584.0 |
| Arginine | nd /6.5 | 14.3 /8.1 | nd /7.8 | nd /43.4 |
| Total | 5246.7 /6558.5 | 6462.8 /7387.4 | 7320.2 /8622.7 | 5898.2 /6749.8 |

¹not detected.

교적 높게 검출되었다. 저장기간에 따른 유기산의 가장 큰 변화는 propionic acid가 생성된 것으로, 이러한 현상은 모든 액젓 시료들에서 관찰되었다. 12개월차 기준 유기산 함량은 R-koji 구가 816 mg/100 mL로 가장 높았고, 그 밖의 액젓 시료에서는 약 609-661 mg/mL범위로 검출되어 비슷한 수준으로 인 것으로 나타났다.

색도

Hunter의 L값(명도), a값(황색도), b값(적색도)을 색도에 대한 파라미터로 하였다(Table 4). 0개월차 기준 L, a, b값은 Control 구가 유의적으로 가장 높았고($P<0.05$), koji첨가구들은 전체적으로 낮게 나타났다. 저장기간에 따라 모든 액젓 시료들의 색도에 대한 파라미터 값들은 같은 경향을 보였으며, a값은 증가, L

값, b값은 감소하였다.

고 찰

식품공전(MFDS, 2014)에 따른 액젓 품질에 대한 기준을 살펴보면, 고유의 색택과 향미를 가지고 이미·이취가 없어야 하며, 총 질소 1%이상(조미액젓 0.5%이상), 아미노산질소 600 mg/100 g 이상(조미액젓 300 mg/100 g이상), 대장균군 음성, 타르색소는 검출되어서는 안되며, 일부 보존 목적을 위한 첨가물(소르빈산으로서 1g/kg이하)에 대한 기준이 설정되어있다. Codex (2012)에 명시되어 있는 액젓(fish sauce)의 기준은 원료에서부터 생물학적 독성과 잔류항생제(양식어류), 미생물학적 위해 및 히스타민(40 mg/100 g)에 대한 세부기준이 포함되

Table 3. Organic acids in the sailfin sandfish *Arctoscopus japonicus* sauces fermented with soybean koji or rice koji at 0 and 12 months storage

| | Unit: mg/100 mL | | | |
|-------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| | Control | Autolysis | S-koji | R-koji |
| | 0 /12 month | 0 /12 month | 0 /12 month | 0 /12 month |
| Tartaric acid | 62.0 /59.0 | 84.0 /57.0 | 84.0 /56.0 | 103.0 /8.0 |
| Formic acid | nd /nd | nd /Nd.0 | nd /nd | 53.0 /nd |
| Pyruvic acid | 9.0 /12.0 | 12.0 /11.0 | 6.0 /11.0 | 7.0 /14.0 |
| Malic acid | 170.0 /161.0 | 247.0 /141.0 | 271.0 /133.0 | 237.0 /183.0 |
| Lactic acid | nd /nd | 21.0 /22.0 | 23.0 /27.0 | 158.0 /154.0 |
| Acetic acid | 29.0 /26.0 | nd /23.0 | nd /15.0 | nd /19.0 |
| Citric acid | 87.0 /88.0 | 104.0 /86.0 | 97.0 /84.0 | 124.0 /113.0 |
| Pyroglutamic acid | 7.0 /2.0 | nd /4.0 | 9.0 /2.0 | 6.0 /8.0 |
| Succinic acid | 77.0 /53.0 | nd /nd | nd /47.0 | nd /62.0 |
| Propionic acid | nd /208.0 | nd /272.0 | nd /286.0 | nd /255.0 |
| Total | 441.0 /609.0 | 379.0 /616.0 | 415.0 /661.0 | 467.0 /816.0 |

¹not detected. Data expressed as the mean in duplicate, the standard deviations in all samples were at below 0.1 mg/100 mL.

Table 4. Hunter L, a, b values and hue angle of the sailfin sandfish *Arctoscopus japonicus* sauces fermented with soybean koji or rice koji during 12-month storage

| | Group | Storage period (months) | | | | | | |
|---------|-----------|--------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| L value | Control | 67.7±0.3 ^{A1a2} | 53.3±1.2 ^{Ab} | 46.4±0.3 ^{Ac} | 42.7±0.3 ^{Ad} | 40.8±0.6 ^{Ae} | 38.6±0.7 ^{Af} | 31.7±0.5 ^{Ag} |
| | Autolysis | 59.8±0.1 ^{Ba} | 48.3±1.7 ^{Bb} | 43.3±0.4 ^{Bc} | 39.3±0.3 ^{Bd} | 38.0±0.6 ^{Be} | 36.2±0.4 ^{Cf} | 30.1±0.6 ^{Bg} |
| | S-koji | 56.1±0.3 ^{Ca} | 45.1±0.5 ^{Cb} | 43.5±0.1 ^{Bc} | 42.8±1.3 ^{Ac} | 39.5±0.2 ^{Bd} | 37.2±0.4 ^{Be} | 31.4±0.6 ^{Af} |
| | R-koji | 53.6±0.7 ^{Da} | 44.6±1.4 ^{Cb} | 42.6±0.3 ^{Cc} | 41.8±1.2 ^{Ac} | 39.6±0.7 ^{Bd} | 37.6±0.2 ^{Be} | 31.0±0.6 ^{ABf} |
| a value | Control | 16.5±0.3 ^{Ae} | 18.4±0.9 ^{Ad} | 19.3±1.7 ^{Ad} | 22.9±0.1 ^{Cc} | 25.9±0.9 ^{BCb} | 27.3±1.0 ^{Cb} | 29.4±0.4 ^{Ca} |
| | Autolysis | 16.5±0.7 ^{Ag} | 18.2±0.8 ^{Af} | 19.3±0.2 ^{Ae} | 25.4±0.3 ^{Ad} | 29.2±0.3 ^{Ac} | 30.7±0.1 ^{Ab} | 32.3±0.1 ^{Aa} |
| | S-koji | 12.5±0.4 ^{Bg} | 14.4±0.6 ^{Bf} | 15.8±0.3 ^{Be} | 23.4±0.3 ^{Bd} | 27.3±1.2 ^{Bc} | 28.8±0.3 ^{Bb} | 30.4±0.6 ^{Ba} |
| | R-koji | 12.5±1.6 ^{Bf} | 14.3±0.9 ^{Be} | 15.1±0.4 ^{Be} | 21.4±0.1 ^{Ad} | 25.6±0.4 ^{Cc} | 26.9±0.2 ^{Cb} | 29.0±0.6 ^{Ca} |
| b value | Control | 26.8±0.6 ^{Aa} | 10.5±0.8 ^{Ab} | 7.1±1.2 ^{ns3c} | 6.1±0.7 ^{AcD} | 5.5±0.9 ^{Ad} | 5.2±1.2 ^{Ad} | 4.7±0.2 ^{Ad} |
| | Autolysis | 22.0±0.2 ^{Ca} | 7.1±0.9 ^{Bb} | 5.7±0.3 ^c | 3.6±0.4 ^{Bd} | 2.1±0.4 ^{Be} | 1.9±0.2 ^{Be} | 1.5±0.2 ^{Be} |
| | S-koji | 24.3±0.4 ^{Ba} | 7.1±0.4 ^{Bb} | 5.9±0.6 ^c | 3.5±0.3 ^{Bd} | 2.2±0.2 ^{Be} | 2.1±0.4 ^{Be} | 1.5±0.8 ^{Be} |
| | R-koji | 20.0±1.2 ^{Da} | 7.4±0.9 ^{Bb} | 5.8±0.6 ^c | 4.0±0.4 ^{Bd} | 2.1±0.7 ^{Be} | 2.0±0.2 ^{Be} | 1.5±0.4 ^{Be} |

¹Different types of capital letters indicate significantly different values within the experimental groups ($P<0.05$). ²Different types of small letters indicate significantly different values within the storage period ($P<0.05$). ³not significant difference within the experimental groups ($P<0.05$).

어 있어 위생학적인 측면에서 조금 더 강화되어 있고 세부적이다. 제품에 대한 품질기준을 나열하면, 성상은 반투명한 액체로 소금결정 이외 침전물이 없어야 하고, 탁하지 않고 제품 고유의 맛과 향을 가지고 있으며, 이물질이 없어야 하고, 화학적 특성은 총 질소 1%이상(국가별 선호도에 따른 개별인정), 총 질소에 대한 아미노산질소의 함량이 40%이상, pH는 5.0-6.5 범위(첨가물이 발효를 돕기위해 사용되었다면, 4.5 보다 낮으면 안된다), 식염은 20%이상으로 설정되어 있다. 앞서 기술한 기준들 가운데 이화학적인 측면에서의 품질 기준은, 성상을 비롯한 수분, 염분, 총 질소, 아미노산질소, pH등이며, 이들은 액젓 품질을 판별할 지표항목이 될 수 있다.

본 연구는 도루묵에 5%가량 식염을 가한 후 24시간 동안 자가소화시킨 원료에 soybean koji와 rice koji를 첨가하여 염장·발효한 후 거른 액젓의 품질특성 및 장기간 상온저장과정 중 이화학적 품질변화를 살펴보기 위해 수행되었으며, 색도와 총 휘발성염기질소를 포함하여 이화학적 품질 지표인 수분, 식염, pH, 총 질소, 아미노산 등의 변화를 관찰하였다. 그 결과, 일부 지표 항목들(수분, 식염, pH, 총 질소)을 제외하고 저장과정 동안 모든 액젓 시료들의 아미노산, 총 휘발성염기질소, 유기산 및 색도 등이 뚜렷하게 변하는 것을 알 수 있었다. 먼저, 저장과정 중에 변화가 없었던 지표 항목인 수분 및 염분에 있어 본 실험에 사용된 액젓 시료들은 모두 플라스틱용기(Polyethylene)에 밀봉한 상태로 보관 및 저장되었고, 가능한 단시간에 이루어졌던 샘플링과정을 제외하고는 시료가 외부와 접촉할 기회가 적었기 때문에 수분의 증발은 거의 없었던 것으로 사료된다. 식염은 부패 미생물의 증식 억제와 동시 염장발효에 관여하는 미생물 증식을 위한 선택적 환경 조성이 주목적(Park et al., 1994)으로 효소 작용을 위한 기질이나 미생물의 증식을 위한 중속 영양분으로서 사용되지 않으며, 실제 액젓의 발효과정 중 식염의 감소가 보고된 사례는 없다.

pH는 저장 또는 발효과정 중 아미노산, 유기산, 염기성질소가 생성됨에 따라 달라질 수 있으며, 이 두 과정에서 pH의 증가는 과도한 염기성질소의 생성을 의미한다(Xu, 2008). 본 실험 결과에서 휘발성염기질소는 시료에 따라 차이를 나타내었지만, 모든 시료에서 공통적으로 저장 8개월까지 증가되었고, 10개월부터 감소하였는데, 그에 반해 저장기간 동안 pH의 변화는 없었다. 이것은 염기성질소가 pH의 변화에 영향을 미칠 수준까지는 생성되지 않았다는 것을 나타내며, 액젓 시료 내 다량으로 함유되어 있는 아미노산에 의한 buffer 작용과 유기산의 생성에 의해 일정하게 pH가 유지되고 있다는 것이 예상되었다. 또한, 12개월차 기준 실험에 사용된 모든 액젓 시료들에서 propionic acid가 208-286 mg/100 mL 범위로 생성되었다. propionic acid의 주 생성경로는 Propionibacteria에 의한 succinic acid의 decarboxylation에 의한 것이며(Johns, 1951), 일반적으로 유기산은 당의 glycolysis, 지방산의 산화 또는 일부 아미노산의 pyruvate, α -ketoglutarate 등으로의 전환 후 citric

acid cycle을 통하여 생성되어질 수 있다(Voet and Voet, 2004). 하지만, 본 연구에 사용된 도루묵의 당함량(0.5 %, wet basis)은 비교적 낮기 때문에 당 보다 지방산 또는 아미노산에 의한 유기산 생성이 더욱 설득력을 가질 것으로 보인다. 발효과정 중 propionic acid 생성은 전통식 된장 발효과정에서도 일어나는 것으로 보고된 바 있다(Oh, 2003).

한편, 액젓 발효과정 중에는 원·부재료 내 자가소화효소 및 호염성 미생물(세균 또는 효모)등에 의해 어체의 분해가 진행되는 것으로 알려져 있으나(Park et al., 1994), 자가소화효소 또는 염내성 미생물에 의해 분비된 효소 가운데 어느 쪽이 주인지에 대해서는 불분명하다. 본 연구에 사용된 액젓 시료들은 액을 거른 이후 열처리를 비롯하여 별도의 살균과정을 거치지 않았기 때문에 상당량의 효소 또는 미생물이 그대로 이행되었을 것으로 사료되며, 아미노산 함량의 증가로 보아 저장 과정 중에도 여전히 분해 및 발효가 진행되고 있는 것으로 나타났다. 흥미로운 점은 저장 전에 비해 12개월차에서 glutamic acid, cysteine, leucine 등이 크게 증가하였는데, 이것은 액젓을 거른 후의 수용성단백질 또는 peptide들이 저장과정 중에 분해되어 생성된 것으로 예상되어질 수 있으며, 이러한 결과는 액젓을 거른 후 일정시간 저장과정을 거치는 것이 특정 아미노산의 생성에 도움을 줄 수 있다는 점을 시사함과 동시에 정미성 아미노산의 발현과 관련해 앞으로 보다 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

색도의 변화는 액젓 내 함유되어 있는 암모니아, 아민, 아미노산, 펩티드 및 단백질과 지질산화에 의해서 생성된 carbonyl화합물에 의한 것으로 알려져 있고(Chung and Toyomizu, 1976), Im et al. (2000)은 시판 액젓에서 갈변 또는 흑변이 비교적 단기간에 일어난다는 점과 일부 첨가물들에 의해 이러한 현상이 가속화 될 수 있다는 부분을 지적하였다. 본 실험결과에서 저장기간 동안 액젓 시료들의 색도와 관련한 파라미터 값들은 모두 같은 경향을 보였으며, a값은 증가, L값 및 b값은 감소하여 어두운 갈색으로 변하고 있다는 것을 알 수 있었다. 부가적으로, 12개월차 기준 모든 액젓 시료들의 유리아미노산 조성에서 공통적으로 tyrosine이 검출되지 않았다는 부분을 감안하면 이 아미노산이 색의 변화에 깊게 관여하고 있는 것으로 예상되었다.

Koji첨가 유·무에 있어, 0개월차 기준 S-koji구의 총 질소 및 아미노산의 함량은 다른 액젓 시료들 보다 높았다. 그러나, 저장기간 동안 총 질소에 대한 아미노산질소의 퍼센트 비율에서 액젓 시료들 사이에 차이가 없었고, 휘발성염기질소가 비교적 높게 생성되었다. 반면, R-koji구의 경우 저장 중 pH변화는 없었지만 다른 액젓 시료에 비해 비교적 많은 양의 유기산이 생성되었고 동시에 휘발성염기질소에서 Autolysis구와 S-koji구에 비해 낮게 나타났다. 다시 말하면, 도루묵 액젓 제조시 soybean koji첨가는 총 질소함량을 증가시킬 수 있으나 저장 중 휘발성염기질소가 다소 높게 생성될 수 있고, rice koji첨가는 저장 중 과도한 휘발성염기질소의 생성을 억제할 수 있는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2013년도 강릉원주대학교 장기 해외파견연구 지원에 의하여 수행되었고 이에 감사 드립니다.

References

- AOAC. 2005. AOAC official methods of analysis, 18th ed. AOAC International publishing, Gaithersburg, MD, U.S.A.
- Bechman A, Phillips RD and Chen J. 2012. Changes in selected physical property and enzyme activity of rice and barley koji during fermentation and storage. *J Food Sci* 77, M318-322.
- Cha YJ, Kim EJ and Joo DS. 1994. Studies on the processing of accelerated low salt-fermented anchovy paste by adding koji. *J Korean Soc Food Nutr* 23, 348-352.
- Choi GP and Kim SM. 2005. Quality characteristics of anchovy sauce prepared with sea tangle, ume, tochukaso and chitosan during storage. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34, 291-297.
- Chung CH and Toyomizu. 1976. Studies on the browning of dehydrated food as a function of water activity: 1. Effect of Aw on browning in amino acid-lipid systems. *Nippon Suisan Gakk* 42, 697-702.
- Codex. 2012. Standard for fish sauce, Codex stan 302-2011. Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization. Rome, Italy.
- Im YS, Choi YJ and Cho YJ. 2000. Changes in color value of salt-fermented fish sauces during fermentation and storage. *J Korean Fish Soc* 33, 383-387.
- Jang MS, Park HY and Nam KH. 2012. Desalting processing and quality characteristics of salt-fermented anchovy sauce using a spirit. *Korean J Food Preserv* 19, 893-900.
- Johns AT. 1951. The mechanism of propionic acid formation by propionibacteria. *J Gen Microbiol* 5, 337-345.
- Kim YM, Koo JG, Lee YC and Kim DS. 1990. Study on the use of sardine meal koji and autolysates from sardine meat in rapid processing of sardine sauce. *Bull Korean Fish Soc* 23, 167-177.
- Kim IS, Choi YJ, Heu MS, Cho YJ, IM YS, Gu YS, Yeo SG and Park JW. 1999. Peptide properties of rapid salted and fermented anchovy sauce using various proteases, 1. Hydrolysis of anchovy sauce and actomyosin by various proteases. *J Korean Fish Soc* 32, 481-487.
- KFA. 2015. Korean fisheries yearbook. Korea Fisheries Association. Seoul, Korea.
- Lim JH, Jeong JH, Jeong MJ, Jeong IH and Kim BM. 2015. Effects of preprocessing on quality of fermented red snow crab *Chionoecetes japonicus* sauce. *Korean J Fish Aquat Sci* 48, 284-292. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2015.0284>.
- MFDS. 2014. Korea Food Code. Ministry of Food and Drug Safety. Retrieved from <http://fse.foodnara.go.kr/residue/RS/jsp/main.jsp> on October 7.
- Nagamine K, Murashima K, Kato T, Shimoi H and Ito K. Mode of α -amylase production by the shochu koji mold *Aspergillus kawachii*. *Biosci Biotechnol Biochem* 67, 2194-2202.
- Nam KH, Jang MS, Park HY and Kwak WJ. 2015. Physicochemical characteristics of rapidly processed salt-fermented sandfish *Arctoscopus japonicus* sauce with thermophilic bacillus. *Korean J Fish Aquat Sci* 48, 674-680. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2015.0674>.
- NFRDI. 2004. Commercial fishes of the coastal and offshore waters in Korea. 2nd ed. National Fisheries Research and Development Institute. Busan, Korea.
- NFRDI. 2009. Chemical composition of marine products in Korea. 2nd ed. National Fisheries Research and Development Institute. Busan, Korea.
- Oh GS, Kang KJ, Hong YP, An YS and Lee HM. 2003. Distribution of organic acids in traditional and modified fermented foods. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32, 1177-1185.
- Park YH, Jang DS and Kim SB. 1994. Salted product. In: Fishery processing and utilization. Hyungseul Publishing, Seoul, Korea., 747-790.
- Voet D and Voet JG. 2004. In: Biochemistry 3rd ed. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ., USA., 582, 765, 914, 995.
- Xu W, Yu G, Xue C, Xue Y and Ren Y. 2008. Biochemical changes associated with fast fermentation of squid processing by-products for low salt fish sauce. *Food Chem* 107, 1597-1604.
- Yoshikawa S, Kurihara H, Kawai Y, Yamazaki K, Tanaka A, Nishikiori T and Ohta T. 2010. Effect of halotolerant starter microorganisms on chemical characteristics of fermented chum salmon (*Oncorhynchus keta*) sauce. *J Agric Food Chem* 58, 6410-6417. <http://dx.doi.org/10.1021/jf904548u>.