

다시마와 키토산을 첨가한 전통고추장의 품질특성에 관한 연구

권영미 · 김동한[†]

목포대학교 식품영양학과

Effects of Sea Tangle and Chitosan on the Physicochemical Properties of Traditional Kochujang

Yeong-Mi Kwon and Dong-Han Kim[†]

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

Abstract

In order to improve the quality of traditional *kochujang*, submaterials like sea tangle and chitosan were added to *kochujang* and their effects on microbial characteristics, enzyme activities and physicochemical characteristics were investigated for 24 weeks of fermentation. The activities of α , β -amylase in *kochujang* were higher in sea tangle added at 2% level and chitosan added at 0.1% level. However, acidic protease activity decreased as the ratio of submaterials increased. Viable cells of yeasts in the *kochujang* increased rapidly for 4~8 weeks of fermentation, and bacterial counts decreased in submaterials added groups. Moisture contents of *kochujang* increased until 12 weeks of fermentation, but water activity decreased. As the ratio of sea tangle increased, water activity decreased. Consistency of *kochujang* increased after middle of fermentation, and they increased remarkably by addition of sea tangle. The degree of increase in total color difference (ΔE) of sea tangle added group was lowest. The titratable acidity of *kochujang* decreased after 4 weeks, and they changed a little by addition of chitosan. Amino nitrogen contents of *kochujang* increased as mixing ratio of submaterials increased in the late period of aging. Ammonia nitrogen contents was lower in chitosan added *kochujang* at 24 week of fermentation. Reducing sugar contents of *kochujang* increased rapidly for 4~8 weeks of fermentation, and they increased as the ratio of chitosan increased. Ethanol contents of *kochujang* increased until 12~16 weeks of fermentation, with lower values in sea tangle added group. After 24 weeks of fermentation, the result of sensory evaluation showed that 0.1% chitosan added *kochujang* were more acceptable than sea tangle added *kochujang* in the taste, color and overall acceptability.

Key words: *kochujang*, sea tangle, chitosan, microflora, physicochemical properties

서 론

고추장은 찹쌀, 밀, 대두 및 고춧가루 등을 주원료로 하고 코오지, 소금 등을 섞어 발효시킨 우리나라 고유의 전통 발효식품(1)으로 간장 및 된장과 더불어 옛날부터 그 독특한 맛과 기호성 때문에 식생활에서 빼놓을 수 없는 중요한 조미식품이다.

고추장의 품질은 원료와 배합비율, 담금 방법과 숙성조건 등에 따라 다르고 그 제법도 일정한 기준이 없이 지역과 담그는 사람에 따라 다르다(2). 전통식 고추장은 전분질원으로 찹쌀을 주로 사용하나 특징적으로 보리와 밀을 사용하기도 하며 (3), 메주를 띄우는 과정에서 많은 종류의 곰팡이와 세균이 증식하여 고추장의 숙성과정에서 이들의 발효작용으로 고유의 풍미를 가지게 되며 비교적 숙성기간이 길고(4), 메주에 번식한 세균류의 작용으로 제품에 이취가 생성되기도 한다(5). 반면 개량식은 주로 국균의 효소작용과 효모의 발효작용에 의하여 풍미를 생성하며 숙성기간이 짧다(6).

고추장에 대한 연구로는 고추품종(7), 메주(5), 전분질원의 종류(8) 등에 많은 연구 보고가 있고, 에탄올이나 젤산(9), 청주박(10), 마늘이나 양파(11,12), 고추냉이나 겨자(13) 등을 첨가하여 고추장의 숙성을 조절하는 연구가 있다. 또한 고추장의 기능성 향상을 위하여 저식염화(9)와 다양한 약리효능을 갖는 홍삼(14)이나 해독작용과 이뇨 효과 등 생체 조절기능을 가지고 있는 호박(15)을 고추장에 첨가하거나, 사과·감 등 과즙(16,17)을 첨가함으로써 과실에 함유된 당 및 유기산이 고추의 capsaicin으로부터 기인되는 매운맛과 어우러져 조화된 풍미를 형성케 하는 고추장의 고급화가 시도되고 있다.

본 연구에서는 고추장의 품질 향상을 위하여 기능성을 갖는 식품 소재들 중에서 정미성과 천연식품 보존료로 효용성이 인정되는 다시마(18,19)와 항균성·항돌연변이원성을 갖는 키토산(20,21)을 고추장 담금시 농도를 달리하여 첨가하고 고추장 숙성 중에 미생물상과 효소활성, 이화학적 특성변화와 관능평가를 비교하여 고추장의 품질 특성을 비교하였다.

*Corresponding author. E-mail: dhankim@mokpo.ac.kr
Phone: 82-61-450-2524, Fax: 82-61-450-2529

재료 및 방법

고추장

본 실험에 사용한 고추장은 전라북도 순창군(M고추장)에서 전통식으로 담근 식혜고추장을 사용하였으며 담금 비율은 Table 1과 같다.

키토산은 바이오테크(주)사의 분자량 43,000, 탈아세틸화도 91%인 제품을, 다시마는 전남 완도산(2000년 채취) 건조 다시마를 세척, 탈염하여 열풍건조기로 60°C에서 건조한 후 ball mill로 40 mesh되게 분쇄하여 사용하였다. 고추장에 이들의 첨가비율은 다시마는 2, 4, 6%, 키토산은 0.1, 0.3, 0.5%되게 농도를 달리하여 첨가하고 플라스틱 용기(30 L)에 28.19 kg씩 담아 20°C에서 24주간 숙성시켰다.

일반성분

고추장의 수분, pH, 적정산도, 식염, 총질소, 아미노산 질소, 암모니아태 질소, 총당, 환원당, 알코올은 기준미증분석법(22)에 준하여 측정하였다.

수분활성도와 점조성

수분활성도는 Rotronic ag hygroskop(BT-RS1, Swiss)로, 점조성은 Brook field viscometer(Model DV-II+, USA)를 이용하여 20°C에서 spindle No. 7의 회전속도를 0.3 rpm으로 하고 1분 후 값으로 계산하였다.

색도

색도는 색차계(Chromameter CR-200, Minolta, Japan)로 측정하여 Hunter scale에 의해 L(lightness), a(redness), b(yellowness)값과 $\Delta E = [(L_0 - L_1)^2 + (a_0 - a_1)^2 + (b_0 - b_1)^2]^{1/2}$ 값으로 표시하였다.

생균수

생균수 측정은 고추장 1 g을 멸균 생리식염수로 10진법에 따라 희석한 후 호기성 세균은 trypticase soy agar(23), 통성 혐기성 세균은 APT agar(24)를 사용하여 평판 도말한 후 1.5% agar를 덮어 중층하였고, 효모는 rose bengal agar(25)배지를 사용하여 평판 도말법으로 28°C에서 1~3일간 배양한 후 계수하였다.

효소활성도

효소활성도는 전보(11)에 준하여 다음과 같이 측정하였다.

Table 1. The mixing ratio of raw material for the preparation of *kochujang*

Raw materials	Weight (kg)	%
Glutinous rice powder	6.00	21.28
Red pepper powder	5.00	17.74
Malt powder	0.09	0.32
Meju powder	1.80	6.39
Salt	2.30	8.16
Water	13.00	46.12

전분 액화력은 Fuwa의 blue value법(26)에 준하여 측정한 후 활성도는 반응 10분 전후의 흡광도 차이에 희석배수를 곱하여 표시하였다. 전분 당화력은 芳鶴 등의 방법(26)에 준하여 고추장 1 g에서 1시간 반응 후 생성되는 환원당 양을 DNS법으로 정량하여 glucose량(μM)으로, 단백질 분해력은 Anson-荻原法(27)에 준하여 pH 3.0, 6.0(편의상 산성, 중성 protease로 함)으로 구별하여 측정한 후 고추장 1 g에서 30분에 생성하는 tyrosine량(μM)으로 활성도를 나타냈다.

관능검사

24주간 숙성시킨 고추장을 20명의 식품영양학과 학생들을 대상으로 맛, 향기, 색깔과 종합적인 기호도를 각 항목별로 최고 6점 최저 1점으로 6단계 평가하여 얻은 성적을 SAS package (28)로 분산분석을 하고 Duncan's multiple range test에 의해 통계 처리하였다.

결과 및 고찰

효소활성도

전통 고추장은 숙성 중에 메주에서 유래하는 곰팡이와 세균에 의해 생성되는 효소에 의해 전분질과 단백질 등이 분해되어 단맛과 구수한 맛을 내게 된다. 고추장 숙성과정 중의 효소 활성도의 변화는 Fig. 1과 같이 α -amylase는 숙성 8~16주까지 서서히 증가되나 그 이후에는 감소되었다. 첨가물의 농도를 달리한 경우 다시마는 2% 첨가구, 키토산은 0.3% 첨가구에서 조금 높은 활성을 보였다. 그러나 이들의 첨가 농도가 높은 경우 숙성 중 α -amylase 활성이 낮아지는 경향이었다.

β -amylase의 활성은 숙성 12~16주에 급격히 증가하여 최고에 달했고 이후 완만히 감소되어 α -amylase와는 다른 경향을 보였다. 이러한 결과는 순창고추장의 α -amylase가 숙성 90일, β -amylase는 숙성 120일까지 활성이 증가하였던 보고(3)와 유사하였다. 첨가농도 별로는 키토산은 0.1%, 다시마는 4%에서 효소활성이 높았고 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였으며 감소의 정도는 키토산 첨가구에서 심하였다. 한편 전통식 고추장은 개량식에 비해 amylase 활성이 낮았으며(1), Shin 등(4)은 개량식 고추장은 amylase 활성이 높아 전분질의 당화가 숙성초기에 주로 이루어지나 전통식 고추장은 숙성 전 기간에 걸쳐 서서히 진행된다고 보고한 바 있다.

단백질 분해효소의 활성은 담금 초기에는 산성 protease가 중성 protease 활성에 비하여 현저히 높았으며 숙성 4주 이후에 증가하여 12주에 최고에 달했고 이후 감소되는 경향이나 중성 protease는 숙성 후기에 비교적 높은 활성을 유지하여, 전통고추장은 숙성 중기 이후에 중성 protease에 의하여 숙성이 진행된다는 보고(4)와 유사하였다. 또한 산성 protease는 다시마나 키토산의 첨가농도가 증가하면 효소활성도가 감소하나 중성 protease는 이러한 경향이 적었다. 따라서 이들 부원료의 첨가로 고추장 숙성 중 효소 활성도의 뚜렷한 차이는 없었고 첨가농도가 증가하더라도 무첨가구인 대조구 수준의

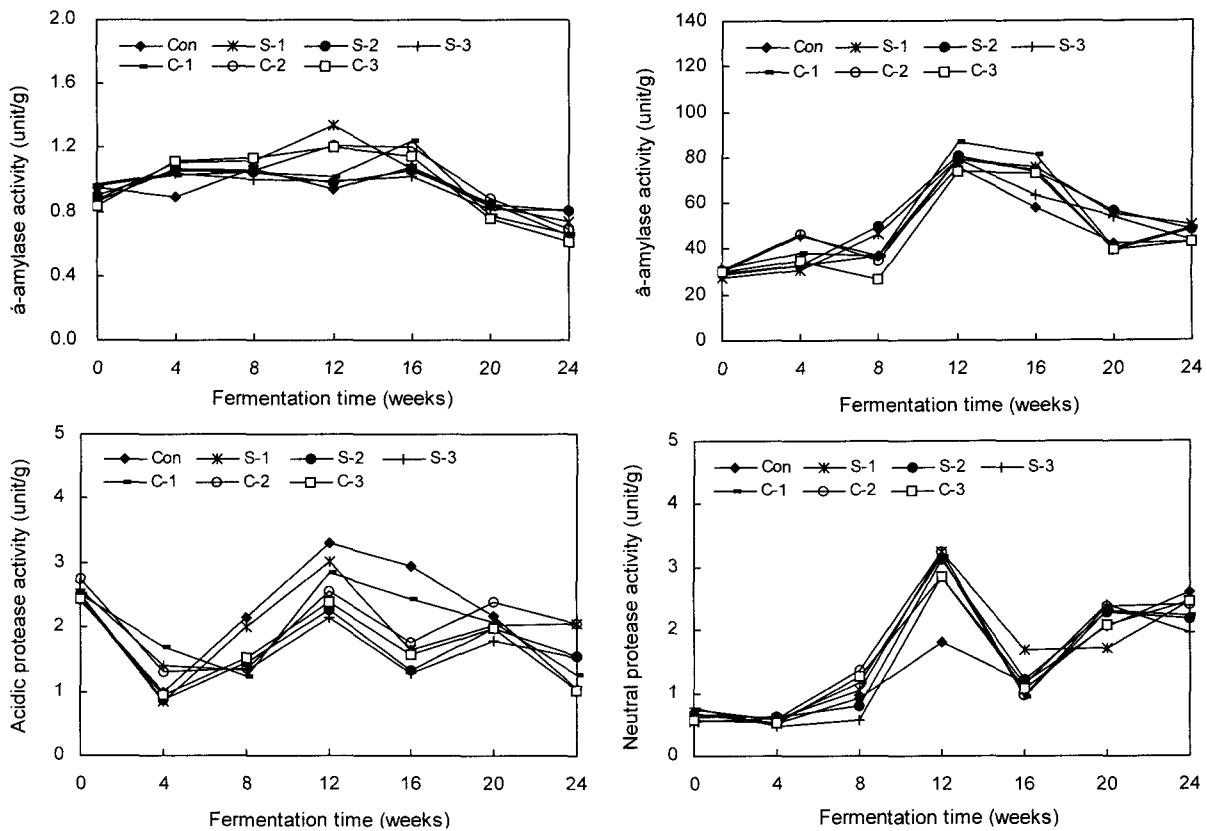


Fig. 1. Changes in enzyme activities of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C.

Con: control, S-1: sea tangle 2%, S-2: sea tangle 4%, S-3: sea tangle 6%, C-1: chitosan 0.1%, C-2: chitosan 0.3%, C-3: chitosan 0.5%.

활성은 유지하였다. 이러한 경향은 고추장에 양고추냉이와 거자를 0.6~1.2% 첨가한 경우 α -amylase와 β -amylase의 활성이 조금 증가하였던 보고(13)와 유사하였다.

미생물상

고추장 숙성 중의 미생물상의 변화는 Fig. 2와 같다. 당류로부터 알콜을 생산하여 고추장 숙성 과정 중에 유기산과 ester류의 향기성분 생성에 관여하는 효모(14)는 숙성 4주 경에 담금 직후보다 2 log cycle 이상 증가하여 $10^5 \sim 10^6$ CFU/g에 달하였고, 8주 이후에는 감소하여 숙성 후기에는 4~8주에 비하여 3 log cycle 이상 감소한 10^3 CFU/g 수준을 유지하였다. 다시 마나 키토산의 첨가량이 증가하더라도 숙성 중기의 효모수가

오히려 증가하였던 결과는 고추장에 마늘을 4~6% 첨가한 경우 효모수는 전 숙성기간 동안 현저히 감소되었으며(11), 숙성 기간 동안 효모수는 $2.2 \sim 8.0 \times 10^5$ CFU/g 수준이었던 보고(29)와는 차이가 있었다.

호기성 세균은 효모와는 달리 숙성 중에 서서히 증가하여 숙성 12주 이후에 $1.31 \sim 10.61 \times 10^8$ CFU/g으로 증가하였다. 혐기성 세균수는 숙성 중의 변화가 미미하나 숙성 12~16주에 조금 증가하는 수준이었고 전 숙성기간을 통하여 10^7 CFU/g 수준을 유지하여 호기성 세균보다는 1~2 log cycle 적은 수준이었다. 다시 마나 키토산의 첨가량이 증가하면 세균수는 조금 감소하는 경향이나 그 효과는 미미하여, 대조구와 비교하더라

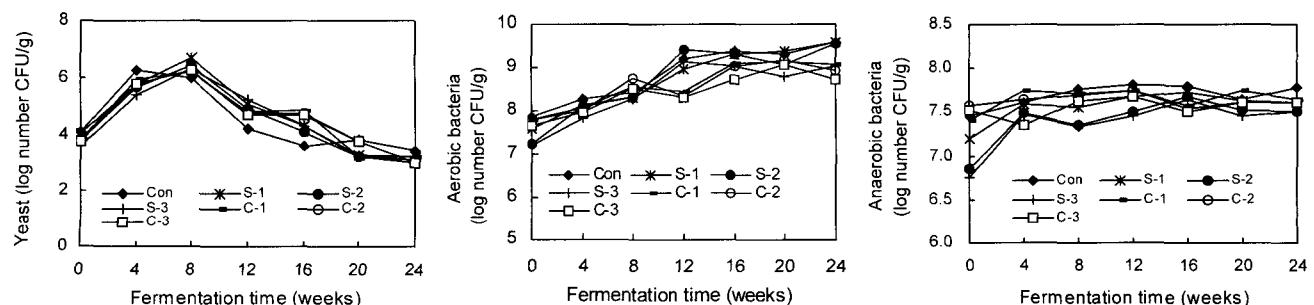


Fig. 2. Changes in viable cell counts of microorganism of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹⁾See footnotes in Fig. 1.

도 키토산 첨가의 경우에만 호기성 세균에서 조금 낮은 수준이었다. 이러한 경향은 수용성 키토산 0.5% 용액에 두부를 침지할 경우 저장성이 2배정도 연장되었던 보고(21)에 비하여 호기성 세균의 생육억제 정도에서 차이가 있었고, Chang 등(19)은 다시마나 미역의 세포막을 구성하는 alginic acid 가수분해물 0.1% 첨가로 어묵의 부폐균인 *Bacillus* sp.의 증식을 억제시킬 수 있었다고 보고한 바 있다. 한편 고추장은 숙성 중기 이후에 주로 *Bacillus*속 등 세균류의 증식에 의해 생성되는 효소가 숙성에 영향을 주는 것으로 추정(11)한 바 있다.

수분, 수분활성도와 점조성

고추장 저장중의 미생물의 생육에 밀접한 관계가 있는 수분 및 수분활성도의 변화는 Table 2와 같이 수분은 담금 직후 48.03~49.57%이었으나 숙성 중에 서서히 증가하여 숙성 12주에서 52.69~54.29%로 증가하였으나 그 이후에는 감소하는 경향이었다. 고추장의 수분은 다시마 첨가구가 키토산 첨가구에 비해 조금 낮았고 숙성 후에도 다시마는 첨가농도가 증가할 수록 고추장의 수분량이 적었으나 키토산의 경우에는 증가하는 경향을 보였다. 일반 가정 고추장의 수분은 평균 46.71%이었다고 보고(30)되었으나 본 실험의 경우 플라스틱 통에 밀폐하여 숙성시킨 관계로 조금 높은 편이었으며, Choi 등(5)은 숙성 중 미생물이 분비하는 여러 효소에 의하여 고분자 물질이 분해됨으로 유리수가 증가하여 고추장의 수분이 증가된다고 추정하였다.

수분활성도는 담금 직후 0.825~0.837이었으나 숙성 중에 수분량이 증가하였음에도 불구하고 감소하여 숙성 8~12주에 0.801~0.813으로 저하하였고 그 이후에는 불규칙한 증감을 하였다. 수분활성도는 다시마 첨가군이 키토산 첨가군에 비하여 낮았다. 고추장중의 수분이 숙성 8~12주 사이에 증가하였음에도 불구하고 수분활성도가 감소하였던 것은 담금 원료 성분이 분해되어 저분자화됨에 따라 용질의 몰 비율이 증가하기 때문이다(12).

점조성은 Fig. 3과 같이 숙성 12주 이후에 증가하는 경향을 보였다. 시험구간에도 차이가 심하여 다시마는 첨가량이 증가할수록 다시마에 함유된 alginic acid 등 해조 나당류의 영향으로 점조성은 현저히 증가하였으며, 키토산 0.3%, 0.5% 첨가구도 대조구에 비해 조금 높게 나타났다. 고추장의 점조성은 Table 2에서 수분량이 숙성 12주까지는 증가함에 따라 감소하나 그 이후에는 수분량의 변화와는 차이가 있었는데, Shin 등(8)은 고추장의 점조성은 전분질 원의 분해과정에 의한 변화라기보다는 원료성분의 구조적인 차이에 의한 것으로 추정하였다.

색도

소비자가 고추장의 품질을 평가할 때 중요한 인자의 하나인 색도의 숙성 중 변화를 Hunter 색차계로 측정한 결과는 Table 3과 같다. 색도의 변화는 일정하지 않아 숙성 4주에 L값은 조금 증가하고 b값은 감소한 경우를 제외하고는 숙성 중에 큰 차이가 없이 불규칙한 증감을 보였으나, a값은 숙성 8주에서 조금 증가하나 숙성 중에 서서히 낮아졌다. 시험구간에는 다시

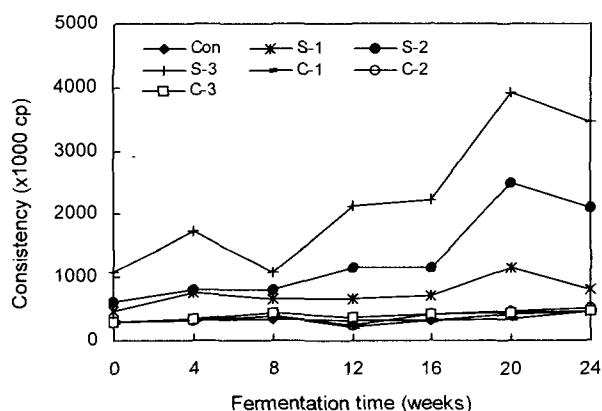


Fig. 3. Changes in consistency of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹¹See footnotes on Fig. 1.

Table 2. Changes in moisture content and water activity of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C

Parameter	Fermentation time (weeks)	Kochujang ¹¹						
		Con	S-1	S-2	S-3	C-1	C-2	C-3
Moisture (%)	0	49.22	48.97	48.51	48.03	49.57	49.12	49.38
	4	48.70	49.00	48.86	48.32	49.49	49.51	49.43
	8	53.22	53.20	52.12	51.93	53.08	53.35	53.32
	12	54.02	53.68	52.73	52.69	53.99	53.98	54.29
	16	53.15	53.06	52.71	52.51	53.34	53.39	53.59
	20	53.75	53.50	53.06	52.13	53.90	53.86	54.19
	24	53.06	53.04	52.64	51.11	53.18	53.04	53.73
Water activity	0	0.837	0.835	0.827	0.825	0.834	0.834	0.834
	4	0.816	0.811	0.810	0.806	0.819	0.818	0.819
	8	0.812	0.809	0.806	0.803	0.809	0.812	0.811
	12	0.813	0.810	0.805	0.801	0.808	0.811	0.813
	16	0.819	0.816	0.811	0.806	0.812	0.811	0.812
	20	0.819	0.817	0.812	0.808	0.809	0.812	0.813
	24	0.816	0.814	0.809	0.802	0.811	0.809	0.811

¹¹See footnotes on Fig. 1.

Table 3. Changes in color values of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C

Fermentation time (weeks)		<i>Kochujang</i> ¹⁾						
		Con	S-1	S-2	S-3	C-1	C-2	C-3
0	L	31.82	30.74	28.76	28.67	31.07	30.87	30.95
	a	23.41	17.19	14.52	11.78	23.28	22.82	22.47
	b	17.91	13.37	11.70	9.79	16.54	16.14	15.94
4	L	33.29	32.24	30.67	29.58	33.59	33.97	33.41
	a	20.72	14.71	12.67	10.96	21.04	20.12	20.23
	b	14.48	11.35	10.43	9.05	14.80	13.69	13.87
8	L	31.56	32.04	29.88	29.36	31.26	32.11	32.14
	a	22.23	15.47	13.93	11.52	21.88	21.39	21.31
	b	16.59	13.05	11.93	10.38	15.98	15.60	16.33
12	L	31.43	30.59	30.25	29.88	31.58	31.46	31.57
	a	21.75	16.60	12.82	11.08	21.37	21.04	21.33
	b	16.86	13.16	10.77	10.10	16.70	16.32	16.76
16	L	31.34	30.93	29.97	29.13	31.85	31.69	31.84
	a	21.72	15.61	12.41	11.15	21.19	20.89	20.84
	b	17.15	13.33	12.84	9.97	16.41	16.45	16.45
20	L	31.60	30.99	29.23	29.12	31.31	31.26	30.81
	a	20.82	15.70	12.35	11.00	20.56	20.34	20.40
	b	17.00	13.72	12.55	10.58	16.45	16.29	16.31
24	L	32.67	29.66	29.36	29.09	31.41	31.74	31.28
	a	19.33	15.81	12.37	10.77	19.87	20.24	20.26
	b	15.99	13.63	12.06	10.15	15.89	16.02	16.26

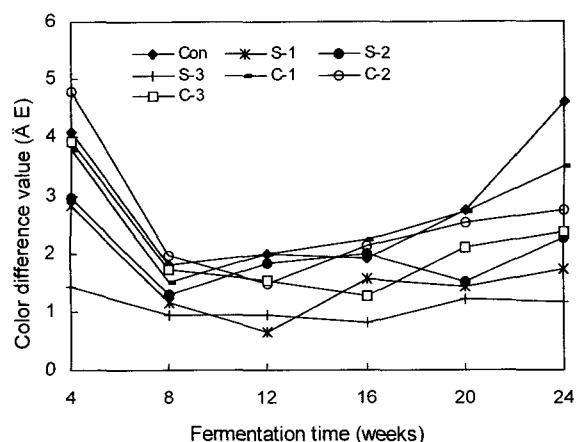
¹⁾See footnotes on Fig. 1.

마 첨가구의 경우 다른 구에 비해 첨가 비율이 증가할수록 L, a, b 값 모두 현저히 낮았다. 고추장의 색도는 사용원료의 종류와 배합비 및 숙성도에 따라 각기 다른 특성을 나타내나(16), Maillard반응에 의한 HMF와 그 산화 중합체가 변색의 요인으로 추정하였고(31), 일반 가정에서 제조한 고추장의 색도는 L, a, b값이 각각 16.03, 20.42, 9.71이었던 보고(30)에 비하여 L과 b값이 현저히 높았는데 이는 본 실험의 경우 낮에 햇볕을 쪄이지 않고 밀폐하여 숙성시켰기 때문에 상대적으로 밝고 선명한 색상을 띠었던 것으로 생각되었다. 또한 과즙을 첨가한 고추장의 L, a, b값이 각각 22.4~23.9, 13.8~17.0, 11.6~13.2 수준이었고(17), 공장에서 제조한 고추장은 평균 28.21, 9.37, 4.35이었던 보고(32)에 비해서도 본 실험 고추장의 L, a, b값은 높은 편이었다.

Total color difference인 ΔE 값은 Fig. 4와 같이 숙성 8주 이후에 증가하는 경향이었다. ΔE 값의 증가는 다시마 첨가군에 비하여 키토산 첨가 고추장에서 심하여 키토산 0.5% 첨가구에서 높았다. 그러나 다시마 첨가의 경우에는 다시마 자체의 색상이 어둡고 진하기 때문에 고추장에 첨가하기 전에 탈색처리를 하는 것이 바람직할 것으로 생각되었다. 또한 이들 부원료를 첨가하면 대조군에 비하여 ΔE 값의 변화가 적어 고추장의 변색방지에 도움이 되는 것으로 판단되었다.

pH와 적정산도

고추장 숙성중 미생물에 의한 발효산물과 밀접한 관계가 있는 pH와 적정산도의 변화는 Table 4와 같이 pH는 실험구에 따라 차이가 있으나 대체적으로 숙성 4~8주까지 감소하였고

Fig. 4. Changes in ΔE value of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C.¹⁾See footnotes on Fig. 1.

그 이후에는 근소한 변화를 보였다. 키토산은 첨가량이 증가할수록 다시마 첨가구에 비하여 pH 감소가 작았다.

적정산도는 pH 변화가 심하였던 숙성 4주에 급격히 증가하나 그 이후에는 완만히 감소하는 경향을 보여 pH 변화와는 다른 양상을 보였다. 키토산을 첨가한 고추장은 첨가량이 증가할수록 적정산도가 낮았으며 다시마의 첨가농도가 높은 구에서 산도가 낮은 경향이었는데 이는 Table 3의 효모와 호기성 세균수가 이들 시험구에 적었던데 기인하는 것으로 생각된다. 또한 숙성 4주 이후에 적정산도가 감소하였던 이유는 생성된 산의 일부가 효모에 의해 ester화되거나 이용되며(33), 키토

Table 4. Changes in pH and titratable acidity of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C

Parameter	Fermentation time (weeks)	<i>Kochujang</i> ¹⁾					
		Con	S-1	S-2	S-3	C-1	C-2
pH	0	4.91	4.94	4.98	5.01	5.02	5.10
	4	4.71	4.76	4.82	4.88	4.78	4.89
	8	4.70	4.75	4.76	4.77	4.76	4.81
	12	4.72	4.76	4.79	4.81	4.79	4.88
	16	4.73	4.78	4.80	4.81	4.80	4.87
	20	4.71	4.74	4.76	4.78	4.74	4.82
	24	4.67	4.73	4.76	4.77	4.72	4.79
Titratable acidity (0.1 N NaOH mL/10 g)	0	15.6	15.7	15.7	15.5	15.2	14.6
	4	19.5	19.7	18.8	18.7	19.8	19.0
	8	18.2	17.9	17.6	17.5	17.7	17.3
	12	17.3	17.4	16.9	16.7	17.0	16.6
	16	17.6	17.0	16.9	16.7	16.9	16.5
	20	17.7	17.2	17.3	17.1	17.6	17.2
	24	17.6	17.2	16.7	16.7	17.5	16.6

¹⁾See footnotes on Fig. 1.

산이나 다시마의 첨가는 고추장 숙성 중에 산생성균의 생육을 일부 억제하는 것으로 생각되었다(12). 일반 가정에서 제조한 고추장의 pH가 4.60이며, 산도는 27.26 mL/10 g이었던 보고(30)에 비하여 본 고추장은 pH가 높고 산도도 낮은 경향이었으며, 전북지방 전통고추장의 pH와 산도가 4.62, 12.89 mL/10 g이었던 보고(2)에 비해 산도가 높은 편이었다. 한편 전통식 고추장은 계량식 고추장에 비하여 pH는 낮고 적정 산도는 높았다고 보고(1)한 바 있다.

총질소와 식염

고추장 숙성 중의 총질소의 변화는 Table 5와 같이 숙성 중 조금 증가하는 경향이었으며, 식염은 숙성 중에 큰 변화가 없었다. 총질소는 다시마 첨가량이 증가할수록 조금 감소하였는데 이는 원료의 질소량 차이 때문이며, 식염의 경우에도 다시마 첨가량이 증가할수록 다소 많았는데 원료 다시마를 수세하여 소금을 제거하여도 상당량의 소금이 남아 있었던 데 기인된 것이다.

이러한 결과는 고추장은 숙성 중기까지 총질소가 증가하나 그 이후에는 단백질의 분해 과정에서 deaminase에 의한 deamination으로 총질소는 감소하는 경향이었다는 보고(32)와는 조금 차이가 있었다. 또한 일반 가정에서 제조한 고추장의

단백질과 소금의 평균함량이 각각 11.77, 15.01%이었던 보고(30)에 비해 본 실험 고추장의 소금함량이 낮은 수준이었으나, Kim 등(33)의 공장산 고추장의 총질소가 1.17%이었던 보고보다는 총질소 함량이 조금 높았다.

질소성분

고추장은 숙성 과정에 단백질이 유리아미노산 형태로 분해되어 구수한 맛을 낸다. 질소 성분의 변화는 Table 6과 같이 아미노테 질소는 담금 후 4주까지는 숙성 중 단백질 성분의 분해로 증가하였으며 그 이후에는 감소하나 16주 숙성 이후에는 조금 증가되어 24주 숙성 후에는 0.128~0.144% 수준이었다. 다시마나 키토산 모두 첨가농도가 증가할수록 숙성 후기의 아미노테 질소는 높았으며, 다시마 첨가군의 경우 키토산 첨가군에 비해 다소 높았다. 이러한 경향은 Fig. 1의 산성과 중성 protease 활성이 모두 이를 첨가농도가 증가할 때 증가하지 않았던 점으로 미루어 보아 효소활성도의 영향보다는 미생물상의 차이에 기인하는 것으로 생각되었다.

고추장의 바람직하지 않은 풍미와 연관될 수 있는 암모니아테 질소는 숙성 4~8주까지 증가하였으나 이후 서서히 감소하여 24주 숙성 후에는 7.40~9.20 mg%로 증가되었다. 시험구간에는 키토산 첨가량이 높은 구에서 다소 낮았다. 숙성이 완료된

Table 5. Changes in total nitrogen and sodium chloride contents of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C
(unit: %)

Parameter	Fermentation time (weeks)	<i>Kochujang</i> ¹⁾					
		Con	S-1	S-2	S-3	C-1	C-2
Total nitrogen	0	1.23	1.23	1.20	1.20	1.23	1.21
	8	1.21	1.21	1.23	1.21	1.21	1.23
	16	1.26	1.29	1.25	1.23	1.27	1.27
	24	1.29	1.29	1.26	1.25	1.29	1.31
NaCl	0	8.78	8.89	9.01	9.11	8.78	8.66
	8	8.89	9.01	9.06	9.17	8.89	8.78
	16	8.91	9.01	9.13	9.21	8.80	8.80
	24	8.91	9.01	9.07	9.15	8.93	8.91

¹⁾See footnotes on Fig. 1.

Table 6. Changes in amino and ammonia nitrogen contents of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C

Parameter	Fermentation time (weeks)	<i>Kochujang</i> ¹⁾					
		Con	S-1	S-2	S-3	C-1	C-2
Amino nitrogen (%)	0	0.162	0.164	0.162	0.166	0.166	0.162
	4	0.174	0.174	0.170	0.182	0.184	0.172
	8	0.108	0.114	0.112	0.124	0.110	0.108
	12	0.104	0.110	0.106	0.108	0.102	0.102
	16	0.112	0.118	0.122	0.122	0.110	0.114
	20	0.120	0.126	0.132	0.134	0.128	0.132
	24	0.128	0.134	0.142	0.144	0.130	0.134
							0.136
Ammonia nitrogen (mg%)	0	6.16	6.44	6.16	6.72	6.72	7.00
	4	6.72	6.72	6.72	6.16	6.44	6.44
	8	6.72	5.60	6.72	6.44	6.16	6.72
	12	6.44	6.16	5.88	6.44	6.44	6.72
	16	6.72	6.44	5.80	6.16	6.08	5.88
	20	6.16	6.16	5.88	6.14	5.60	6.16
	24	9.08	9.20	7.56	7.93	8.12	7.72
							7.40

¹⁾See footnotes on Fig. 1.

고추장의 아미노태 질소는 공장산 고추장(33)이 160.1 mg%, 효모를 첨가한 개량식 고추장(6)이 248~269 mg%로 보고된 바 있어 본 고추장이 조금 낮은 수준이었으나 전북지역 전통고추장의 평균치가 123.3 mg%이었던 보고(2)와는 유사하였다. 그러나 암모니아태 질소의 경우 전통고추장에서 32 mg%(2), 50 mg%(3) 수준이었던 보고에 비하여 낮은 수준이었다.

총당과 환원당

고추장의 단맛으로 중요한 당분의 숙성 중 변화는 Table 7과 같다. 고추장의 총당은 숙성 4주 경에 조금 증가하나 그 이후에는 서서히 감소하는 경향이었다. 숙성 중 총당의 감소는 키토산 첨가구에서 심하였으나 첨가 농도가 증가할수록 총당의 감소는 적었다.

환원당은 숙성 4~8주까지 급격히 증가하여 19.73~22.10%에 달하였으며 그 이후에는 서서히 감소하여 24주 숙성 후에는 12.33~14.14%이었다. 또한 다시마 첨가구에서는 일정치 않으나 키토산은 첨가 농도가 높았던 구에서 환원당 함량이

많았다. 환원당이 숙성 중 감소가 심하였던 것은 Fig. 2의 효모와 세균수가 다른 고추장에 비해 많아서, 생성된 환원당이 알코올과 유기산의 발효에 이용되었기 때문인 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 공장산 고추장의 총당과 환원당이 담금 직후 각각 27.30%와 24.19%에서 105일 숙성 후 각각 23.88%와 21.62%로 감소하였고(33), 효모를 첨가한 개량식 고추장에서 총당은 담금 10일에 29.78~33.53%이었던 것이 210일 숙성 후에 17% 이하로 저하하였으며 환원당도 담금 10~20일에 급격히 증가하나 이후 감소하여 210일 숙성 이후에 15% 이하로 감소하였다는 보고(6)와 유사한 경향이었다.

알코올

다시마와 키토산을 첨가한 고추장의 숙성 중 알콜 함량의 변화는 Fig. 5와 같다. 알코올은 숙성 8주까지 급격히 생성되었으며 이후 12~16주까지 점진적으로 증가하나 그 이후에는 서서히 감소하였다. 숙성 중 알코올의 생성은 다시마 첨가구보다 키토산 첨가구에서 많았으며 24주 숙성 후에는 총당과

Table 7. Changes in total and reducing sugar and contents of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C

Parameter	Fermentation time (weeks)	<i>Kochujang</i> ¹⁾					
		Con	S-1	S-2	S-3	C-1	C-2
Total sugar (%)	0	24.54	23.91	23.86	23.84	24.25	24.41
	4	25.25	25.41	25.57	25.48	25.29	25.42
	8	24.88	23.78	25.15	25.00	23.70	24.15
	12	23.61	24.26	25.11	25.11	24.25	24.79
	16	22.33	21.97	22.97	23.33	22.34	23.42
	20	19.80	21.80	22.88	22.80	21.00	22.06
	24	17.67	18.40	19.59	20.02	17.31	18.40
							18.68
Reducing sugar (%)	0	11.69	10.06	9.93	9.70	11.69	11.80
	4	19.73	21.02	20.11	20.02	21.83	21.83
	8	21.29	20.69	21.47	20.93	21.37	21.46
	12	19.29	18.93	18.75	19.29	18.48	21.20
	16	17.02	16.85	17.76	16.74	16.73	17.57
	20	14.58	17.11	16.76	16.31	15.48	16.77
	24	12.58	12.33	12.33	12.42	12.78	13.05
							14.14

¹⁾See footnotes on Fig. 1.

다시마 첨가비율이 증가할수록 알코올 함량이 적었다. 고추장 중의 알코올이 숙성 4~8주에 많이 생성되었던 것은 Fig. 2의 효모수가 이 시기에 많았던 데 기인하며, 그 이후에는 효모수의 감소와 Table 4의 적정산도의 감소로 미루어 보아 알코올과 유기산이 ester를 형성하여 고추장의 향미 성분으로 관여하였기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 키토산 0.5% 수준의 첨가로는 고추장 숙성 중의 알코올 생성에 관여하는 효모의 생육을 조절하지는 못하였던 것으로 생각되었다. 이는 고추장의 알코올 생성이 마늘 4% 첨가로 억제되었고(12), 서양고추냉이나 겨자 1.2% 첨가로 90일 이후에는 효모의 생육이 미미하였던 보고(13)와는 상이하였다.

관능검사

다시마와 키토산을 농도별로 첨가하여 24주간 숙성시킨 고추장을 관능 평가한 결과는 Table 8과 같다. 맛은 키토산 첨가구가 다시마 첨가구에 비하여 유의적($p<0.05$)으로 양호하여 키토산 0.1% 첨가 고추장이 좋았고 다시마는 2% 첨가구를 제외하고는 대조구에 비하여 불량하였다. 색은 키토산 첨가구가 다시마 첨가구에 비해 좋았으며 다시마 첨가군의 경우 상당히 낮은 기호도를 보였는데 이는 다시마의 색소 때문에 고추장의 색상이 전체적으로 어두워 보였기 때문인 것으로 여겨진다. 향기는 키토산 0.5% 첨가구가 다시마 첨가구에 비하여 유의적

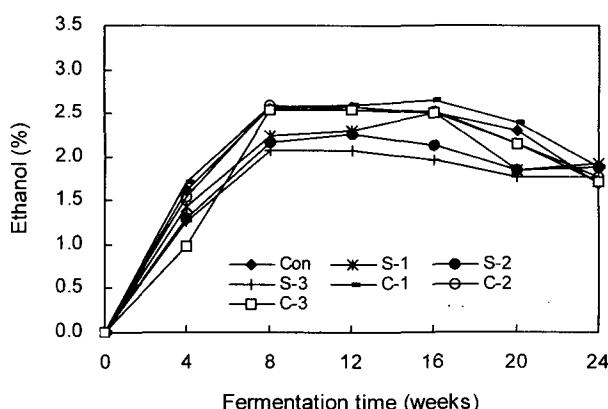


Fig. 5. Changes in ethanol content of traditional *kochujang* during fermentation at 20°C.

¹⁾See footnotes on Fig. 1.

Table 8. Result of sensory evaluation of traditional *kochujang* prepared with the addition of sea tangle and chitosan aged for 24 weeks

<i>Kochujang</i> ¹⁾	Taste	Color	Flavor	Overall acceptability
Control	2.95±0.89 ^{2)bcd3)}	4.15±1.04 ^{ab}	3.55±1.00 ^{ab}	3.70±1.03 ^b
S-1	3.10±1.12 ^{abcd}	2.50±0.61 ^c	2.90±1.12 ^{bc}	2.70±1.17 ^c
S-2	2.80±1.06 ^{cd}	1.90±1.12 ^{cd}	2.70±1.49 ^c	2.30±1.34 ^c
S-3	2.50±0.95 ^d	1.50±0.83 ^d	2.35±1.14 ^c	1.45±0.69 ^d
C-1	3.90±1.33 ^a	4.10±1.12 ^{ab}	3.50±1.00 ^{ab}	4.30±1.13 ^{ab}
C-2	3.65±1.46 ^{ab}	4.00±1.03 ^b	3.60±0.99 ^{ab}	4.20±0.95 ^{ab}
C-3	3.65±0.93 ^{ab}	3.85±1.09 ^b	4.00±1.12 ^a	4.20±1.06 ^{ab}

¹⁾See footnotes on Fig. 1.

²⁾Values are mean±standard deviation.

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

($p<0.05$)으로 높게 나타났으며, 다시마의 경우 첨가 농도가 증가할수록 불량하였다. 전체적인 기호도도 키토산 첨가 고추장이 다시마 첨가 고추장에 비하여 유의적($p<0.05$)으로 양호하였고, 다시마는 첨가 농도가 높을수록 좋지 않은 판정을 받았다. 따라서 고추장에 다시마를 첨가할 경우 탈색 처리와 풋냄새를 제거할 수 있는 방안이 필요하였으며, Jo 등(18)은 해조류의 관능성을 향상시키기 위해서는 가압 가열 후 볶음처리시 효과적이었다고 보고한 바 있다.

요약

고추장의 품질 향상을 위해 다시마와 키토산의 농도를 달리 하여 첨가하고 20°C에서 24주간 숙성시키면서 효소활성도와 미생물상, 이화학적 특성을 비교하였다. 고추장의 α 와 β -amylase는 각각 다시마 2%, 키토산 0.1% 첨가구에서 조금 높은 활성을 보이나 산성 protease 활성은 이들의 첨가농도가 증가하면 감소하였다. 효모수는 숙성 4~8주경에 10^5 ~ 10^6 CFU/g으로 증가하였고, 세균수는 키토산이나 다시마의 첨가로 감소하였다. 수분은 숙성 12주까지 서서히 증가하나 수분활성도는 감소하였고, 다시마 첨가구에서 낮았다. 점조성은 숙성 중기 이후에 증가하였으며 다시마 첨가시 증가되었다. 고추장의 색도는 숙성 중 a값이 낮아졌고, 다시마 첨가량이 증가하면 a와 b값이 낮아졌다. ΔE 값은 고추장 숙성 중 증가하나 다시마 첨가구에서 낮았다. 적정산도는 4주 이후에 감소되었으며, 키토산의 첨가농도가 높을수록 낮았다. 다시마와 키토산의 농도가 증가할수록 숙성 후기의 아미노태 질소는 많았고, 암모니아태 질소는 키토산 첨가구에서 낮았다. 환원당은 숙성 4~8주에 급격히 증가하였으며, 키토산 첨가량이 증가할수록 많았다. 알콜은 숙성 12~16주까지 증가되었으며, 다시마 첨가구에서 낮았다. 고추장의 맛과 색, 전반적인 기호도는 키토산 0.1% 첨가시 좋았고, 다시마는 첨가량이 증가할수록 맛, 색, 향기 모두 낮은 판정을 받았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 목포대학교 산업기술연구센

터(RRC-FRC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드린다.

문 현

1. Cho HO, Park SA, Kim JG. 1981. Effect of traditional and improved *kochujang koji* on the quality improvement of traditional *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 13: 319-327.
2. Cho HO, Kim JG, Lee HJ, Kang JH, Lee TS. 1981. Brewing method and composition of traditional *kochujang* (red pepper paste) in Junrabook-do area. *J Korean Agric Chem Soc* 24: 21-28.
3. Kim YS. 1993. Studies on the changes in physicochemical characteristics and volatile flavor compounds of traditional *kochujang* during fermentation. *PhD Dissertation*. King Sejong Univ., Seoul, Korea. p 1-116.
4. Shin DH, Kim DH, Choi U, Lim MS, An EY. 1997. Changes in microflora and enzymes activities of traditional *kochujang* prepared with various raw materials. *Korean J Food Sci Technol* 29: 901-906.
5. Choi JY, Lee TS, Noh BS. 2000. Quality characteristics of the *kochujang* prepared with mixture of *meju* and *koji* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 32: 125-131.
6. Lee TS. 1979. Studies on the brewing of *kochujang* (red pepper paste) by the addition of yeasts. *J Korean Agric Chem Soc* 22: 65-90.
7. Shin DH, Kim DH, Choi U, Lim MS, An EY. 1997. Effect of red pepper varieties on the physicochemical characteristics of traditional *kochujang* during fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 1044-1049.
8. Shin DH, Kim DH, Choi U, Lim MS, An EY. 1997. Physicochemical characteristics of traditional *kochujang* prepared with various raw materials. *Korean J Food Sci Technol* 29: 907-912.
9. Lee KS, Kim DH. 1985. Trial manufacture of low-salted *kochujang* (red pepper soybean paste) by the addition of alcohol. *Korean J Food Sci Technol* 17: 146-154.
10. Lee KS, Kim DH. 1991. Effect of sake cake on the quality of low salted *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 23: 109-115.
11. Kim DH. 2001. Effect of condiments on the microflora, enzyme activities and taste components of traditional *kochujang* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 33: 264-270.
12. Kim DH, Lee JS. 2001. Effect of condiments on the physicochemical characteristics of traditional *kochujang* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 33: 353-360.
13. Shin DH, Ahn EY, Kim YS, Oh JY. 2000. Fermentation characteristics of *kochujang* containing horseradish or mustard. *Korean J Food Sci Technol* 32: 1350-1357.
14. Shin HJ, Shin DH, Kwak YS, Choo JJ, Ryu CH. 1999. Sensory evaluation and changes in microflora and enzyme activities of red ginseng *kochujang*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 766-772.
15. Choo JJ, Shin HJ. 2000. Sensory evaluation and changes in physicochemical properties, and microflora and enzyme activities of pumpkin-added *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 32: 851-859.
16. Jeong YJ, Seo JH, Lee GD, Lee MH, Yoon SR. 2000. Changes in quality characteristics of traditional *kochujang* prepared with apple and persimmon during fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 575-581.
17. Park JS, Lee TS, Kye HW, Ahn SM, Noh BS. 1993. Study on the preparation of *kochujang* with addition of fruit juices. *Korean J Food Sci Technol* 25: 98-104.
18. Jo KS, Do JR, Koo JG. 1998. Pretreatment conditions of *Porphyra yezoensis*, *Undaria pinnatifida* and *Laminaria religiosa* for functional alage-tea. *Korean J Food Sci Technol* 27: 275-280.
19. Chang DS, Cho HR, Lee HS, Park MY, Lim SM. 1998. Development of alginic acid hydrolysate as a natural food preservative for fish meat paste products. *Korean J Food Sci Technol* 30: 823-826.
20. Yun YS, Kim KS, Lee YN. 1999. Antibacterial and antifungal effect of chitosan. *J Chitin Chitosan* 4: 8-14.
21. Chun KH, Kim BY, Son TI, Hahm YT. 1997. The extension of tofu shelf-life with water-soluble degraded chitosan as immersion solution. *Korean J Food Sci Technol* 29: 476-481.
22. *Official Methods of Miso Analysis*. 1968. Institute of Miso Technologists, Tokyo. p 1-34.
23. Thomas YD, Lulwes WJ, Kraft AA. 1981. A convenient surface plate method for bacteriological examination of poultry. *J Food Sci* 46: 1951-1952.
24. Merck. 1965. *Handbook of microbiology*. p 66.
25. Martin EP. 1965. Use of acid, rose bengal, and streptomycin in the plate method for estimating soil fungi. *Soil Sci* 69: 215-232.
26. Fuwa HA. 1954. A new method for microdetermination of amylase activity by the use of amylose as the substrate. *J Biochem* 41: 583-588.
27. Anson ML. 1938. Estimation of pepsin, trypsin, papain and cathepsin with hemoglobin. *J Gen Physiol* 22: 79-89.
28. SAS Institute Inc. 1992. *SAS User's Guide*. Statistical Analysis system, Cary, NC. USA.
29. Jung YC, Choi WJ, Oh NS, Han MS. 1996. Distribution and physiological characteristics of yeasts in traditional and commercial *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 28: 253-259.
30. Shin DH, Kim DH, Choi U, Lim DK, Lim MS. 1996. Studies on the physicochemical characteristic of traditional *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 28: 157-161.
31. Kum JS, Han O. 1997. Changes in physicochemical properties of *kochujang* and *doenjang* prepared with extruded wheat flour during fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 601-605.
32. Lee KH, Lee MS, Park SO. 1976. Studies on the microflora and enzymes influencing on Korean native *kochujang* (red pepper soybean paste) aging. *J Korean Agric Chem Soc* 19: 82-92.
33. Kim YS, Cha J, Jung SW, Park EJ, Kim JO. 1994. Changes of physicochemical characteristics and development of new quality indices for industry-produced *koji kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 26: 453-458.