

연구노트

인산염과 가스흡수제 첨가 된장의 저장 중 이화학적 변화

이정석[†] · 송경빈¹

(주) 진미식품, ¹충남대학교 식품공학과

Change in the Physicochemical Properties of *Doenjang* Treated with Phosphate and Gas Absorber during Storage

Jung-Suck Lee[†] and Kyung-Bin Song¹

Jinmi Foods Co., Daejeon 305-363, Korea

¹Department of Food Science & Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract

Browning of commercial *Doenjang* product during storage and marketing is a main concern in the industry. There have been many studies on the improvement on the quality of *Doenjang* during storage. In this study, phosphate and gas absorber treatment was introduced in manufacturing of *Doenjang* to improve the color of commercial *Doenjang* during storage. *Doenjang* treated with phosphate and gas absorber (sample C), *Doenjang* treated with phosphate only (sample B), and the control (sample A) were prepared and their physicochemical and sensory properties were determined during storage at 30 °C for 28 days. Sample C was the best in terms of color as well as sensory evaluation, resulting in preventing browning of *Doenjang* during storage. These results suggest that commercial production of *Doenjang* should introduce phosphate and gas absorber treatment to improve the quality of *Doenjang*, and to prevent undesirable browning reaction during storage and marketing.

Key words : *Doenjang*, quality, phosphate, storage

서 론

한국의 대표적인 장류로써 된장은 오랜 기간 동안 우리의 삶과 함께 해온 전통 발효 식품이다. 전통 채래식 방법으로 만들어지는 전통 된장과는 달리 대량으로 제조되는 개량식 된장의 제조방법은 증자된 대두에 미생물을 접종시켜 일정기간 발효, 숙성시켜 된장을 만든다. 이러한 과정에서 미생물은 많은 종류의 효소를 생성하며, 대두단백질과 전분 등은 각각 구성 아미노산과 유리당으로 분해됨에 따라 된장의 구수한 맛을 가지게 된다. 또한 된장의 숙성 과정에서 일어나는 amino-carbonyl 반응에 의해 생성되는 갈색 색소인 melanoidin이 된장 색상을 진한 갈색으로 만드는 단계이기도 하다(1,2). 된장의 갈변은 숙성기간만 진행되는 것이 아니라 저장, 유통과정에서도 진행되는 데 이러한 된

장의 갈변반응은 비가역적 반응으로 아미노산 및 유리당의 종류, 온도, 산소, pH 등의 존재 유무에 따라 영향을 받는다(3).

된장의 갈변 반응으로 생성되는 melanoidin에 대해서는 많은 연구가 진행되었는데, 항산화성, 항암효과 등 여러 기능성이 보고 되었다(4). 그러나 된장의 품질을 평가하는 기호도에 있어서는 이러한 갈변현상이 부정적인 요인으로 작용되어, 유통중이던 된장이 갈변으로 버려지는 수량은 해마다 증가하고 있다(5). 따라서 된장의 품질을 향상시키기 위한 된장의 갈변 억제에 관한 연구로 유기산 첨가(6,7), 탈산소제 사용(8) 등의 연구가 보고되었지만 공장 현장에서 적용하기 위한 연구가 더 많이 필요하다. 또한 된장의 갈변 억제 방법으로는 저온저장이 가장 효과가 좋지만 현재 국내 유통 체계 측면에서는 현실적으로 저온 유통이 어려운 상황이다.

따라서 본 연구에서는 된장 갈변을 억제시키는 방법을 더 모색하고자 인산염과 가스첨가제 사용을 통한 공장식

[†]Corresponding author. E-mail : mm4589@empal.com,
Phone : 82-42-543-5507, Fax : 82-42-543-0233

된장의 저장 중 이화학적 변화를 연구하여 이에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

재료

된장 제조에 사용된 콩은 시중에서 구입하였고 중국균으로는 *Aspergillus oryzae*를 사용하였다. 인산염으로는 diammonium phosphate, tricalcium phosphate, sodium hexametaphosphate, sodium tripolyphosphate, tetrasodium pyrophosphate가 조합된 것으로 향원스파이스(주)(Seongnam, Korea), 가스흡수제(TPG-HY)는 (주)티피지(Gimpo, Korea)로부터 각각 구입하여 사용하였다.

된장의 제조

본 연구에 사용된 된장은 밀가루와 콩이 혼합된 된장으로써 먼저 된장 재료인 소맥분을 연속 증자기에서 증자한 후 *Aspergillus oryzae*를 접종시켜 72시간 동안 제국을 실시한 뒤 대두를 선별, 세척하여 증자기에서 침지시킨 뒤 증자하여 완숙된 대두(30%), 정제염(10.5%), 정수(40%), 밀가루 코오지(19.5%)를 혼합하여 30일간 발효, 숙성을 하였다. 숙성이 완료된 된장에 가스첨가제와 인산염 (1%)을 첨가한 된장(시료 C), 인산염만 첨가한 된장(시료 B), 대조군(시료 A) 등 3가지 시료를 제조하였다. 시료는 폴리프로필렌 용기에 500 g 씩 포장하여 30°C의 항온기에서 28일간 저장하면서 저장 중 아미노태질소 함량 분석, pH 측정, 색도 분석, 관능평가 등을 실시하였다.

아미노태 질소 분석

아미노태 질소 함량은 Formol 적정법(9)에 따라 시료 된장 5 g을 칭량하고 500 mL 메스플라스크에 정용하여 여과한 후 여액 50 mL를 취하여 1% 페놀프탈레인 용액 2-3방울을 넣고 0.1N NaOH로 적정하여 소모된 mL수를 측정하였다.

$$\text{아미노태 질소(mg\%)} = \frac{0.1 \text{ N NaOH 소모 mL수} \times 0.1 \text{ N NaOH F} \times 1.4 \times \text{희석배수}}{\text{시료량}} \times 100$$

pH 측정

저장 중 pH 측정은 시료 5 g을 채취하여 증류수 15 mL를 첨가하여 희석한 뒤 pH meter (TOA-HM20S, HANNA Co., Korea)로 측정하였다.

색도 측정

저장 중 갈변진행 정도를 측정하고자 Hunter 색차계

(Minolta CR-200, Japan)를 사용하여 측정하였다. Hunter L, a, b 값을 5회 측정하여 평균값으로 표시하였다.

관능검사

된장 시료에 대해 저장 중 관능평가를 실시하였다. 관능검사는 14명의 훈련된 panel 요원을 대상으로 28일간 숙성된 3가지 시료에 대해 실시하였으며 시료 50 g의 된장을 각각 채취하여 물 500 mL와 함께 뚜껑배기에 넣고 충분히 풀어 15분간 된장국을 끓인 다음 panel들에게 제공되었다. 된장국의 관능평가 항목으로는 된장국의 색, 향, 종합적인 기호도에 대해 9점 척도법(10)으로 실시하였다. 분석 결과는 SPSS 10.0을 사용하여 다중검정법에 따라 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

일반성분 분석

본 연구에서 제조된 된장 시료에 대한 저장 중 pH 변화는 저장기간이 증가함에 따라 pH가 감소하는 결과를 보였다 (Table 1). 특히, 아무것도 첨가하지 않은 대조군인 시료 A의 경우, 인산염과 가스첨가제를 첨가한 된장 시료 C에 비하여 보다 낮은 pH 값을 가졌다. 일반적으로 된장 등 장류제품의 저장 pH가 낮아지는 이유로는 저장 중 미생물의 작용으로 유기산이 생성되기 때문인데 이러한 변화는 된장의 저장 온도와 관련이 크며, 특히 된장 저장 시 온도가 증가함에 따라서 pH가 더 낮아지는 경향이 보고 되었다 (11). 또한 pH 저하는 된장국을 끓였을 때 된장국의 맛에도 영향을 주기 때문에 pH 변화는 된장 갈변을 나타내는 주요 인자 중의 하나라고 판단된다.

저장 중 아미노태 질소 함량 변화는 된장 시료 모두 저장기간이 증가함에 따라 아미노태 질소 함량이 증가하였는데 (Table 1), 이러한 결과는 다른 보고(12)와도 같은 결과를 나타내었다. 저장 중 아미노태 질소가 증가하는 이유는 된장 제조 시 사용된 *Aspergillus oryzae*의 강력한 protease activity로 인하여 원료 중의 단백질이 아미노산으로 변화되었기 때문이라고 판단된다. 본 연구에서는 대조군인 된장 시료 A가 인산염과 가스첨가제를 첨가한 된장 시료 C에 비하여 높은 아미노태 질소함량을 가지는 것으로 나타났다.

색도 측정

된장 시료에 대한 색도 측정에 있어서, L 값의 경우에서 저장기간이 증가함에 따라 L 값이 감소하였다 (Table 2). L 값은 명도를 나타내는 값으로 저장기간이 증가할수록 된장의 색상이 어두워진 것으로 분석 된다(13). 또한 된장 시료 대조군은 인산염만 첨가한 된장 시료 B와 인산염과

Table 1. Changes in pH and amino nitrogen content of Doenjang during storage

	Storage (days)	pH	Amino Nitrogen (mg%)
Doenjang A ^a	1	5.13±0.17	532.12±18.24
	4	4.89±0.08	590.08±15.33
	8	4.95±0.14	612.06±20.58
	12	4.91±0.06	629.99±14.87
	16	4.85±0.13	637.92±12.92
	20	4.7±0.11	645.85± 9.07
	24	4.63±0.04	658.78±15.62
	28	4.61±0.08	665.71±13.39
Doenjang B ^b	1	5.12±0.06	520.88±22.65
	4	5.07±0.01	580.65±16.82
	8	5.05±0.14	608.78±10.91
	12	4.92±0.06	615.99±14.38
	16	4.97±0.04	623.20±17.62
	20	4.83±0.09	630.41±19.03
	24	4.88±0.03	631.62±17.76
	28	4.87±0.04	632.83±14.28
Doenjang C ^c	1	5.06±0.08	521.88±11.99
	4	5.04±0.07	544.71±18.24
	8	4.93±0.12	605.50±16.77
	12	5.02±0.08	611.99±16.03
	16	4.94±0.06	618.40±17.57
	20	4.91±0.12	624.97±14.79
	24	4.92±0.07	631.46±14.63
	28	4.83±0.04	630.95±16.72

^acontrol.
^b1% phosphate.
^c1% phosphate and gas absorber.

가스첨가제를 모두 첨가한 된장 시료 C보다 L 값이 작아지는 경향이 더 크고 또한 낮은 L 값을 나타내었는데, 이러한 결과는 인산염과 가스첨가제의 투입으로 된장 색상의 갈변 억제에 효과가 있는 것으로 판단된다. 인산염만 첨가한 된장 시료 B에 비하여 인산염과 가스첨가제를 모두 첨가한 된장 시료 C의 경우가 L 값의 변화가 적고 일정기간 동안 색상을 유지하는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 인산염이 된장에 혼합되면 된장의 amino-carbonyl 반응을 억제하기 때문인 것으로 판단되며, 또한 가스첨가제의 경우 포장된 된장 용기 내의 산소를 제거하기 때문인 것으로 판단된다(14). 이러한 인산염과 가스첨가제가 된장의 갈변을 억제하는 원리는 인산염의 경우 금속과 결합하여 안정한 상태의 착염을 만드는 성질이 있기 때문인데, 된장에 함유되어 있는 갈변의 주요 인자인 금속을 인산염이 금속이온의 활동을 불활성 시켜 그 작용을 봉쇄하기 때문이다. 가스첨

Table 2. Hunter color L, a, b of Doenjang during storage

	Storage (days)	L value	a value	b value
Doenjang A	1	55.43±1.77	6.34±0.26	18.41±0.63
	4	49.85±1.29	7.56±0.35	21.67±0.57
	8	46.68±0.85	8.99±0.41	18.75±0.81
	12	44.38±1.14	8.56±0.26	15.63±0.35
	16	42.77±0.91	8.22±0.54	13.29±0.49
	20	39.88±0.88	7.93±0.28	10.43±0.55
	24	35.71±0.52	7.02±0.43	8.18±0.74
	28	33.29±0.68	5.93±0.37	7.99±0.33
Doenjang B	1	55.26±0.43	5.99±0.19	18.67±0.73
	4	52.87±0.67	7.62±0.44	20.91±0.51
	8	50.48±1.34	9.66±0.32	20.23±0.68
	12	48.09±1.18	10.12±0.36	17.81±0.65
	16	47.51±0.72	10.67±0.45	16.88±0.46
	20	45.03±0.55	11.02±0.27	13.66±0.39
	24	44.62±0.84	10.55±0.21	13.27±0.28
	28	41.27±1.08	10.73±0.38	11.42±0.54
Doenjang C	1	55.34±1.16	6.51±0.43	18.33±0.57
	4	55.11±0.82	7.47±0.39	21.15±0.66
	8	54.87±0.57	8.66±0.16	20.57±0.94
	12	54.58±0.43	10.58±0.27	19.99±0.72
	16	52.79±0.81	11.63±0.38	18.48±0.39
	20	52.47±0.78	11.22±0.22	16.89±0.53
	24	50.84±1.07	10.66±0.36	16.55±0.44
	28	49.81±0.89	10.88±0.32	16.17±0.31

가제의 경우 식품포장 내에 존재하는 산소 및 이산화탄소를 포장 내부에서 제거하기 위하여 만들어진 소재로, 일반적으로 철, 수산화칼슘 등에 촉매제가 혼합된 형태이다. 가스첨가제에 들어있는 철이 산소를 산화시켜 산화제일철로 되면서 산소를 제거하며, 수산화칼슘은 이산화탄소와 반응하여 탄산칼슘을 생성시켜 포장 후 잔존해 있는 이산화탄소를 제거하여 갈변 진행을 억제한다.

색차계에서 a 값의 경우 redness를 나타내는 것으로 초기에는 된장 시료 모두 a 값이 거의 같은 수준으로 증가하였으나 저장기간이 증가함에 따라 a 값이 점차 변화되고 있음을 보였다(Table 2). a 값은 L 값의 변화와는 달리 된장 시료 A의 경우 8일 이후 저장기간이 증가함에 따라 감소되는 것을 나타낸 반면, 된장 시료 B와 C의 경우 저장기간이 증가함에 따라 a 값이 지속적으로 증가함을 보여주었는데 이것은 인산염과 가스첨가제를 첨가한 된장 시료 B와 C의 경우, 저장 중 갈변 진행을 억제하면서 된장의 redness를 증가시킨 것으로 판단된다(15). 또한 b 값은 색차계에서 황색도를 나타내는 표현으로 저장 중 모든 된장 시료의 b 값이 감소되고 있음을 보여 주었다(Table 2). 인산염과 가스첨가제를 첨가하지 않은 대조구인 된장 시료 A가 인산염과 가스첨가제를 첨가한 된장 시료 B와 C보다는 저장기간이 증가함에 따라 더 많이 감소되는 것을 보여 주었는데, 이것은 저장 중 된장 시료 A의 갈변이 진행되면서 황색이

감소되는 것을 나타냈는데 이와 같은 결과는 된장 갈변 억제에 대한 다른 보고와도 일치하는 결과를 보여주었다 (16).

관능평가

된장 시료 3 종류에 대해 저장 중 된장 국의 색에 대한 관능평가를 실시한 결과, 저장 초기에는 된장 시료들의 된장국 색상에 있어 차이가 없었으나 저장기간이 증가하면서 3 종류 된장국 시료들 간에 관능검사 상 유의적인 차이(유의수준 $p < 0.05$)가 있는 것으로 분석되었다(Table 3). 저장기간이 증가함에 따라 된장국 색에 대한 panel들의 평가 중 가장 좋지 않은 것은 대조구인 된장 시료 A였으며, 그 다음은 인산염만 첨가한 된장 시료 B이었다. 된장 시료 C의 경우 저장 실험 종료까지 된장국 색에 있어서 꾸준한 선호 결과를 보였다. 된장 시료 A와 B의 경우, 저장기간 16일 전후까지는 된장 시료 C와 비교하여 된장국 색상에서 별 차이를 보이지 않았으나 그 이후에는 된장 갈변이 진행되어 색상이 어두워짐과 더불어 된장국 색에 대한 평가가 좋지 않은 것으로 분석되었다. 위와 같은 결과는 색차계를 이용한 Hunter L 값과 동일한 결과를 보였다.

Table 3. Sensory evaluation on color of Doenjang soup during storage

Storage (days)	Doenjang A	Doenjang B	Doenjang C
1	7.62 ^a ±0.41	7.78 ^a ±0.32	7.54 ^a ±0.44
4	7.55 ^a ±0.33	7.63 ^a ±0.47	7.33 ^a ±0.21
8	7.97 ^a ±0.28	7.11 ^a ±0.17	7.25 ^a ±0.32
12	8.04 ^a ±0.46	7.94 ^a ±0.25	7.51 ^b ±0.34
16	7.05 ^b ±0.21	8.02 ^a ±0.37	7.65 ^a ±0.46
20	6.21 ^b ±0.17	7.65 ^a ±0.19	7.94 ^a ±0.18
24	5.41 ^c ±0.25	6.23 ^b ±0.25	7.47 ^a ±0.34
28	4.33 ^c ±0.22	5.64 ^b ±0.41	7.02 ^a ±0.21

^{a-c}Means ± SD. Any means followed by the same letter are not significantly ($P < 0.05$) different by Duncan's multiple range test.

저장 중 된장국 향의 관능평가 결과에서는 저장기간이 증가함에 따라 된장국을 끓였을 때 된장국 향에 유의적인 차이가 있는 것으로 분석되었다(Table 4). 3 종류의 된장 시료 중 인산염과 가스첨가제를 첨가한 된장 시료 C가 된장 시료 A와 B보다는 된장국 향에 있어서 좋은 향을 갖는 것으로 분석되었으며, 인산염만 첨가한 된장 시료 B가 대조구인 된장 시료 A보다는 좋은 것으로 분석되었다. 이와 같은 결과는 저장기간이 증가함에 따라 된장 갈변이 진행되면서 된장의 향에도 영향을 미친 것으로 판단된다.

된장국 맛에 대한 관능평가에서는 된장국의 색이나 향과 유사한 결과를 보였다(Table 5). 인산염과 가스첨가제를 첨

가한 된장 시료 C가 인산염만 첨가한 된장 시료 B, 대조구인 된장 시료 A보다 된장국의 종합적인 맛에서 유의적 차이를 가졌다.

Table 4. Sensory evaluation on Doenjang soup odor during storage

Storage (days)	Doenjang A	Doenjang B	Doenjang C
1	5.94 ^a ±0.57	6.17 ^a ±0.39	6.08 ^a ±0.52
4	6.55 ^a ±0.63	6.22 ^a ±0.47	6.35 ^a ±0.41
8	6.21 ^a ±0.27	6.06 ^a ±0.63	6.38 ^a ±0.34
12	5.48 ^b ±0.43	5.58 ^b ±0.52	6.07 ^a ±0.39
16	5.23 ^b ±0.65	5.33 ^b ±0.48	5.95 ^a ±0.20
20	4.96 ^b ±0.44	5.02 ^b ±0.19	5.84 ^a ±0.66
24	4.63 ^b ±0.38	4.97 ^a ±0.37	5.34 ^a ±0.42
28	4.21 ^b ±0.56	4.51 ^b ±0.42	5.57 ^a ±0.55

^{a-b}Means ± SD. Any means followed by the same letter are not significantly ($P < 0.05$) different by Duncan's multiple range test.

Table 5. Sensory evaluation on overall preference of Doenjang soup during storage

Storage (days)	Doenjang A	Doenjang B	Doenjang C
1	6.47 ^a ±0.21	6.04 ^a ±0.41	6.35 ^a ±0.27
4	7.84 ^a ±0.35	6.98 ^b ±0.36	7.48 ^a ±0.16
8	7.21 ^b ±0.26	7.01 ^b ±0.52	7.89 ^a ±0.31
12	7.99 ^a ±0.16	7.69 ^a ±0.17	7.36 ^b ±0.22
16	6.14 ^b ±0.43	7.81 ^a ±0.26	8.14 ^a ±0.45
20	5.68 ^c ±0.31	7.05 ^b ±0.24	8.05 ^a ±0.38
24	5.04 ^c ±0.33	6.61 ^b ±0.35	7.64 ^a ±0.14
28	4.64 ^c ±0.24	6.08 ^b ±0.29	7.24 ^a ±0.32

^{a-c}Means ± SD. Any means followed by the same letter are not significantly ($P < 0.05$) different by Duncan's multiple range test.

요 약

본 연구에서는 인산염과 가스첨가제를 첨가한 된장 시료군과 첨가하지 않은 된장 시료군 간의 이화학적 분석 결과 및 관능적인 품질 특성에 대하여 연구하였다. 제조된 된장을 28일간 저장하면서 이화학적 분석 및 색상 변화 측정, 관능평가 등 분석을 실시하였는데, 인산염과 가스첨가제를 첨가한 된장 시료 C의 경우가 된장에 인산염만 첨가했을 때의 된장 시료 B, 인산염과 가스첨가제를 첨가하지 않은 된장 시료 A와 비교하여 색상에 있어서 좋은 품질을 유지하였다. 특히 저장 중 된장 시료 C가 다른 두 된장 시료와 비교하여 된장의 갈변억제에 가장 효과가 컸다. 따라서 된

장 색상의 갈변 억제 처리 방법으로 인산염과 가스첨가제를 첨가한 처리가 공장식 된장 제조에 적합하다고 판단된다.

참고문헌

1. Park, J.S., Lee, M.Y., Kim, J.S. and Lee, T.S. (1994) Compositions of nitrogen compound and amino acid in soybean paste prepared with different microbial sources. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 26, 609-615
2. Park, S.K., Seo, K.I., Shon, M.Y., Moon, J.S. and Lee, Y.H. (2000) Quality characteristics of home-made *Doenjang*, a traditional Korean soybean paste. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 16, 121-127
3. Hondo S. (1989) Saccharides of miso during manufacturing. *J. Brew. Soc.*, 84, 594-599
4. Gomyo, T. and Miura, M. (1983) Melanoidin in foods: Chemical and physiological aspects. *J. Japanese Soc. Food Sci. Nutr.*, 36, 331-340
5. Monti, S.M., Ritieni, A., Graziani, G., Randazzo, G., Mannina, L., Segre, A.L. and Fogliano, V. (1999) LC/MC analysis and antioxidative efficiency of maillard reaction products from a lactose-lysine model system. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1506-1513
6. Kwak, E., Park, W. and Lim, S. (2003) Color and quality properties of *Doenjang* added with citric acid and phytic acid. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 35, 455-460
7. Kwak, E. and Lim, S. (2003) Effect of addition time of antibrowning agents on browning and fermentation characteristics in *Doenjang*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 32, 495-500
8. Kim, N.D. (1996) Study on the browning and its inhibition in soybean paste. Ph.D dissertation, Kon-Kuk Univ., Seoul, Korea
9. Kim, M.S., Kim, I.W., Oh, J.A. and Shin, D.H. (1998) Quality changes of traditional *Kochujang* prepared with different Meju and red pepper during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 924-933
10. Leite, J.B., Mancini, M.C. and Borges, S.V. (in press) Effect of drying temperature on the quality of dried bananas cv. prata and dagua. *Lebens. Wiss. Technol.*, 40, 319-323
11. Choi, S.Y., Sung, N.J. and Kim, H.J. (2006) Physicochemical characteristics of traditional *Doenjang* with added *Lentinus edodes*. *Korean J. Food Cookery Sci.*, 22, 69-79
12. Hondo, S. (1993) Browning and color of miso, brightness and darkness. *J. Brew. Soc. Jpn.*, 88, 41-49
13. Lee, S.K., Kim, N.D., Kim, H.J. and Park, J.S. (2002) Development of traditional *Doenjang* improved in color. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 34, 400-406
14. Korea Foods Industry Association. (2001) Food Code. 549-551
15. Korean Food Research Institute. (1997) Technical development for inhibiting browning of *Doenjang*, KFRI, Korea, 15-17
16. Kwon, D.J., Kim, Y.J., Kim, H.J., Hong, S.S. and Kim, H.K. (1998) Changes of color in *Doenjang* by different browning factors. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 1000-1005

(접수 2006년 8월 2일, 채택 2006년 11월 17일)