보안과제( ), 일반과제(○) 과제번호: GA0743-09019

표면가공기법에 의한 고분산성 고추미립자 제조기술 개발

Development of high disperse red pepper microparticles by surface modification technology

한국식품연구원

농 림 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “표면가공기법에 의한 고분산성 고추미립자 제조기술 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2008 년 4 월 일

주관연구기관명 : 한국식품연구원
주관연구책임자 : 박 동 준
세부연구책임자 : 김 동 만
세부연구책임자 : 김 승 호
연 구 원 : 김 남 수
연 구 원 : 구 경 형
연 구 원 : 김 범 근
연 구 원 : 이 준 수
연 구 원 : 오 주 경
연 구 원 : 이 경 애

요 약 문

Ⅰ. 제 목

표면가공기법에 의한 고분산성 고추미립자 제조기술 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

고추는 남아메리카가 원산지로 임진왜란 후에 일본을 통해 우리나라에 전래되었다고 한다. 따라서 고추가 우리 식생활에 소개된 지는 대략 300년 정도로, 이는 유구한 우리 역사에 비추어 볼 때 그리 오랜 세월은 아니지만, 다른 어떤 식품보다 우리 식문화에 많은 영향을 끼친 식품 중의 하나로 볼 수 있다.

고추는 국내 경종농업에 있어서 쌀 다음으로 높은 생산액 비중을 차지하고 있어 농가의 소득에 중요한 품목이다. 또한, 고추 등 천연물에서 추출하고 정제한 천연색소는 인공 합성색소와는 달리 안전성과 활용도가 높아 다양한 식품에 이용되고 있으며, 특히 신선조리식품에 많이 이용되고 있다.

오늘날 고추는 우리나라에서 생산되는 양념류 중 그 재배 면적이 가장 넓은 채소이며, 한해 약 20만 톤의 고추가 국내에서 소비될 정도로 우리나라의 대표적인 양념으로 자리 잡고 있다.

고춧가루는 식품, 의약품 소재로서 부가가치가 높으며 향신료 (김치, 고추장, 라면, 타바스코, 각국 풍미식품), 색소 (식용색소, 화장품), 보건의약 (진통, 비만해소, 거담, 항균, 항암) 등의 분야에 폭넓게 이용되고 있다. 단고추의 경우 일반 고추에 비해 매운 맛이 거의 없으며 당도 (7~10)가 높고, 각종 비타민(A, C)과 철분이 많이 들어 있어 영양학적으로도 매우 우수한 소재이다.

대표적인 고추 가공제품인 고추장은 현재 미국을 비롯하여 일본, 캐나다, 말레이시아 등 20여개국으로 수출되고 있다. 그러나 전체적 수출 규모면에서 볼 때는 아직 미미한 수준이며 수출 고추장의 주된 소비층은 현지 교민, 한국식당을 중심으로 한 선원 및 관광객, 현지 진출 업체의 근로자 등의 한국

인들로 수출시장 규모가 극히 제한적인 실정이다. 이는 전통고추장의 강한 매운맛, 짠맛, 단맛, 특유의 발효취 (군내), 거친 물성 등으로 인하여 외국인들의 취향에 맞지 않은 것에 기인한다. 그러므로 고추 가공 산업의 발전을 위해서는 세계인들이 선호할 수 있는 새로운 concept의 고추 가공 제품을 개발하는 것이 필요하다.

한편, 고춧가루를 포함하는 식품은 고추가루의 왁스(wax) 성분으로 인해 섭취 후 치아 사이에 남게 되어 좋지 못한 시각적 효과를 주는 문제가 있다. 이런 문제는 표면가공에 의한 왁스층의 제거나 감소를 통하여 식감과 기호성을 개선할 수 있기 때문에 고추입자를 균일하게 미립자화(microparticles)하고 색가 및 신미를 일정하게 제어하게 될 경우, 부가가치가 크게 향상될 수 있다. 이러한 천연색소 제품은 색도, 신미도, 입도 등의 균일성, 그리고 안정성 등이 품질 및 가격을 결정하는 척도가 된다. 따라서 색소 및 신미성분의 안정성, 균일성을 부여한 제품 표준화를 통해서 경쟁력 강화 및 품질 제고가 필요하다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

<건식 분쇄에 의한 가공공정 개발>

○ 왁스층의 미립자화를 통한 점성 부여 및 치아부착성 경감
○ 미립자화를 위한 전처리로서 세포조직 연화 공정 개발
○ 건식 공정에 의한 고춧가루의 분쇄
○ 공기 분급 (Air-classification)에 의한 색가 및 신미 함량의 분획별 제어
○ 효율적 분쇄와 수율제고를 위한 전처리기술 개발
○ 분쇄에 따른 물성 변화 분석
○ 전처리 및 분쇄 조건에 따른 성분 변화 분석
○ 처리 조건에 따른 색소, 신미 성분에 대한 기능성 평가

<습식 분쇄에 의한 가공공정 개발 및 기능성 부여>

○ 습식공정에 의한 분쇄
○ 분쇄에 따른 물성 변화 분석
○ 생고추 원료에 대한 세척, 선별, 마쇄 등의 전처리 공정 개발
○ 색소, 신미성분 등의 분리, 농축 및 안정화 기술 개발
○ 고추 기능성 성분의 안정화제로서의 다공성 전분(porous starch)의 제조
○ Hybridization system에 의한 고추-다공성전분 복합분체(composite) 제조
○ 추출성분의 관능평가 및 저장 안정성 평가
○ 분말 및 페이스트의 성분 분석 및 물성 개선
○ 용도별 소재의 규격화

<분말 및 페이스트 제품의 개발 및 응용>

○ 고품질 수출용 고추 가공제품 개발
○ 복합분체의 기능성 부여 및 검증
○ 고품질 수출용 고추 가공제품 개발
○ 산업용 소재화를 위한 응용기술 연구
○ 국내외 산업재산권 출원 및 학술 발표
○ 가속 저장실험을 통한 유통기한 설정
○ 모델제품의 관능평가 및 저장성 평가
○ 기술이전을 위한 보완실험 및 산업화추진

Ⅳ. 연구개발결과

1. 습식 분쇄 공정에 의한 고추미립자의 제조 기술 개발

가. 습식분쇄 공정

조분쇄를 목적으로 쵸퍼를 이용하여 조분쇄 하였으며, PUC 콜로이드밀(삼보계량시스템(주))과 연속식 콜로이드밀을 이용하여 청양고추, 홍고추, 파프리카 등에 대해서 습식 분쇄를 수행하였다.

씨가 적고 수분함량이 많은 파프리카는 비교적 분쇄가 용이하게 이루어졌으나, 고추 및 홍고추는 분쇄가 용이하지 않아 과량의 열이 발생하였다. 또한 모든 고추분쇄물의 입도가 예상한 결과보다 크게 나타났다. 따라서 효소처리 등의 공정이 필요할 것으로 판단된다. 파프리카는 고추미립자의 색소의 보완이나 점성의 제어용도로 일부분 활용하기 위하여 별도의 실험을 수행하였다.

PUC 콜로이드밀을 이용하여 미세하게 분쇄한 고추 페이스트의 경우 씨의 형태가 그대로 남아있으며 왁스층이 존재하는 외피의 형태가 그대로 있는 것을 확인하였다.

반면, 콜로이드밀(colloid mill)에 의해서 분쇄를 수행한 경우 씨의 분쇄도 완벽하게 이루어졌으며, 씨의 유무에 따른 분쇄물의 색깔의 차이도 뚜렷이 나타났다. 이로 인해 발생되는 물성 및 성분의 변화도 두드러지게 나타날 것으로 예측된다.

콜로이드밀 처리한 고추페이스트를 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 2차분쇄를 하였다. 연속식 습식분쇄 공정 시간에 따라 입도가 감소되었으며, 씨를 50% 제거한 시료는 10시간이 지난 후부터 D_{90}이 100㎛ 이하의 입자를 가지고 평균입도가 33.12㎛를 가지는 미립 고추 페이스트가 되었다. 씨를 제거하지 않고 처리한 시료는 씨를 제거한 시료에 비해 입도감소가 현저하게 나타났으며, 약 4시간 처리부터 D_{90}이 100㎛ 이하가 되는 시료를 제조할 수 있었다.

나. 효소처리 공정

효소는 (주)비전바이오캠에서 제공받은 Rapidase CL, Cytolase PCL5, Rohament TF를 이용하였다. 효소반응온도는 중탕으로 50℃를 유지하였고, 반응시간은 0～24시간까지 수행하였다.

PUC 콜로이드밀의 경우 어느 정도 씨의 분쇄가 이루어지는 것을 볼 수 있으나, 씨의 함량을 낮추고 효소처리를 함으로 인해 분쇄가 더 용이하게 이루어질 수 있음을 확인할 수 있었다.

3가지 효소 모두의 경우 시간에 따라 백색도 값에는 큰 변화가 나타나지 않았으나, 적색도의 경우 0에 가까워지면서 변화의 폭이 컸으며, 황색도는 시간이 경과할수록 감소하는 것으로 나타났다.

Rapidase와 Rohament의 경우 효소처리 시간을 증가시킬수록 점도가 낮아지는 것을 알 수 있었는데, 이는 효소처리에 의하여 견고한 조직이 연화되는 것을 의미하며, 효소처리 후 분쇄를 실시할 경우 입자경의 감소에 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

3종의 효소처리구에서 공통적으로 점도가 감소하는 것으로 나타났다. 습식분쇄한 파프리카의 조직은 고추와 달리 매우 유동성이 크고 점성이 낮은 것으로 나타났으며, 씨가 없으므로 고추페이스트의 조직감을 보완하는데 유효한 소재로 사용할 수 있을 것으로 판단되었다.

회분식으로 분쇄공정을 수행한 경우에 비해서 연속공정을 통하여 분쇄한 경우 평균입도가 약 38% 이상 감소된 것을 알 수 있다. 이는 일반적인 콜로이드밀과는 달리 PUC 콜로이드밀을 이용하여 연속공정으로 분쇄할 경우 효율적인 입도제어가 이루어질 수 있음을 시사한다.

다. 습식 분쇄공정에 의해 제조한 고추 미립자의 성분 분석

캡사이신의 경우 청양고추가 가장 함량이 높았으며, 홍고추, 파프리카 순으로 낮은 것으로 나타났다. 반면 비타민 C는 홍고추에 가장 많이 함유되어 있었으며, 청양고추에는 거의 존재하지 않았다.

시료에 대하여 색도를 측정한 결과 각각의 고유의 색을 나타내었으며, 씨를 제거한 청양고추의 경우 백색도가 감소하였고, 씨를 분리한 시료가 조금

더 녹색값이 높았다. 황색도는 씨를 분리하지 않은 시료가 더 높게 나타났다.

같은 붉은 빛깔을 가진 홍고추와 파프리카에서, 홍고추가 파프리카에 비해 백색도가 파프리카보다 높으며 적색도와 황색도 또한 상대적으로 높은 값을 나타내었다.

청양고추의 입도가 가장 낮은 것으로 나타났으며, 청양고추 및 홍고추는 씨를 제거할 경우 입도가 감소하는 경향을 나타내었다. 습식 분쇄의 경우 본 연구에 사용된 콜로이드밀에 의해서는 고추씨의 완벽한 분쇄가 이루어지지 않는 것을 확인하였으며, 조분쇄 공정을 통해서 씨의 부분적인 파쇄가 요구된다. 따라서 신미성분의 제어를 위해서도 씨의 완전한 파쇄가 이루어져야 한다고 판단되었다.

연속 공정을 20분까지 진행할수록 점차 입도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 연속 공정의 경우 열이 발생함에 따라, 비타민 등 기능성 성분의 파괴가 발생할 우려가 있기 때문에 20분까지만 실시하였다.

2. 건식공정에 의한 고추 미립자 소재 제조 공정 개발

가. 건식 분쇄 공정

영양군 고추종합처리장에서 구입한 절단 고추 (홍고추)의 초미세분쇄를 하기 위한 전처리 공정으로서 홈밀을 이용하여 1차 조분쇄를, 해머밀(hammer mill)을 이용하여 2차 조분쇄를 수행하였다. 해머밀에 의해 조분쇄한 고추분말의 경우 평균입도도 매우 크고 입도 역시 균일하게 분포되어있지 못한 것을 확인하였다.

해머밀(Hammer mill)에 의해 조분쇄된 고추분말에 비해서 고속(250rpm)에서 planetary mill로 분쇄하였을 경우 평균입도가 약간 증가하거나 큰 변화를 나타내지 않는 반면, 저속(100rpm)에서 분쇄하였을 경우 평균입도가 감소한 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 전단력(shear stress)에 의해 판상형 구조를 갖는 고추분말이 형성되는 것에 따른 현상으로 파악되었다. 저속인 경우 전단력보다는 충격력이 크게 작용하여 분말의 파쇄가 일어나는 반면, 고속인 경우 충격력보다 전단력이 크게 작용하여 넓게 퍼진 구조를 갖는 분말이 형성되는 것이라고 판단된다.

무정형 실리카(Amorphous silica)를 첨가하여 혼합분쇄한 경우 평균 입도도 감소하였으며, 상대적으로 고른 입도분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 분쇄 시간이 2시간이 경우에 비해서 1시간인 경우 더 현저하게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

해머밀에 의해 조분쇄한 시료를 이용하여 jet mill에 의해 초미세분쇄한 경우 평균입도가 크게 감소하였다. 특히 분급기의 회전속도를 6,000rpm까지 증가시킬수록 입도가 계속적으로 감소하였으며 더욱 미세한 입도분포를 갖는 고추분말을 제조하기 위한 전처리로서 65℃에서 3시간 동안 추가적인 건조를 실시하였으며, 추가적인 건조에 따른 수율의 증가를 도모하고자 하였다.

나. 효소처리에 의한 다공성 전분의 제조

옥수수, 감자 전분의 표면을 가공하기 위하여 효소처리(glucoamylase, amylase)에 의해 부분적으로 전분의 표면과 내부가 분해된 상태인 다공성 전분을 제조하였다.

쌀전분을 glucoamylase의 기질로 사용하였을 경우 약 6시간까지는 효소반응이 거의 발생하지 않았으나, 12시간이 지나면서 공극이 형성되기 시작하였다. 쌀전분의 경우 glucoamylase에 대한 기질로 과연 적합한지의 여부에 관해서는 보완연구가 필요하다고 판단된다.

옥수수전분의 경우 위의 쌀전분이나 감자전분의 경우와 달리 다공성을 가진 전분입자가 생성되었으며 효소 반응농도를 증가시킬 경우, 입자 고유의 형태가 파괴되는 것을 확인하였다.

다. 복합분체의 제조

Hybridization system (NHS-0, Nara Machinery, Japan)에 의해 고추미립자-전분의 물리적 처리에 의한 분체복합화 공정을 수행하였다.

고추분말-무정형 실리카 복합분체를 제조한 경우 고추분말만을 이용하여 Hybridization system으로 처리한 시료와 비교하였을 때, 표면특성에 있어서는 그다지 큰 차이점을 나타내지 않았다. 일반적으로 Hybridization system 처리에 의해서 복합분체가 효율적으로 만들어지기 위해서는 두 물질간의 입도

차이가 매우 중요하게 작용한다. 따라서 두 물질간의 입도 차이를 최적화하기 위하여 두 가지 실험을 추가적으로 수행하였다.

커팅밀(Cutting mill)로 처리한 무정형 실리카를 이용하여 복합분체를 제조한 경우에 비해서 해머밀로 처리한 고추분말을 이용하여 복합분체를 제조하였을 때, 더 분체복합화의 효율이 더 높은 것을 확인하였다.

3. 표면 가공 처리한 고추 미립자의 기능성 평가시스템 개발

가. 고추 페이스트의 색도 및 pH

2가지의 포장 조건 (진공포장, 질소치환포장), 3가지의 저장 온도 조건(상온, 4℃, −20℃)에서 저장한 시료에 대해서 약 3−4주 간격으로 추출하여 비타민 C, 캡사이신 등을 분석하였고, 각각의 색도 변화를 측정하였다.

저장 온도 및 기간에 따라 백색도와 황색도는 큰 변화를 나타내지 않았으나, 상온에서 보관된 시료의 경우 적색도가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 파프리카의 경우 저장기간에 따라 색도의 변화가 나타나지 않았다.

점도의 변화를 측정한 결과, 냉동 및 냉장 온도에서 저장할 경우 점도의 변화가 크게 나타나지 않았고, 상온에서 저장할 경우 점도가 크게 감소하였다. 파프리카의 경우 상대적으로 고추의 점도변화에 비교하면, 큰 변화를 나타내지 않았다.

냉동 저장한 시료의 경우 pH가 저장기간에 따라 미세하게 상승하는 경향을 나타내었으며, 냉장 저장한 시료는 저장기간에 관계없이 pH가 유지되는 것으로 나타났다. 한편, 상온에서 저장한 시료의 경우 저장기간에 따라 pH가 급속히 낮아지는 경향을 나타내었는데, 이는 산패에 따른 영향으로 판단된다.

나. 고추 페이스트의 산가

고추에 비해서 파프리카의 경우 산가가 낮게 나타났다. 저장 온도에 있어서는 냉동 조건에서 저장한 페이스트의 경우 산가가 거의 일정하게 유지되었으며, 온도가 높아질수록 점차 산가가 증가하였으며, 고추씨가 포함된 시료

에서 산가가 조금 더 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 냉동조건에서 저장한 파프리카 페이스트의 경우 산가 값이 거의 0에 가깝게 나타났다.

다. 고추 페이스트의 항산화능

20℃에서 저장한 청양고추S 페이스트의 경우는 저장기간에 따라 항산화 활성이 약간 증가하였으나, 냉장 혹은 냉동 조건에서 저장한 것의 경우 항산화활성이 120일까지 91-93% 수준으로 유지되는 것을 확인하였다. 이 같은 결과는 저장기간 동안 캡사이신 함량의 변화가 없었던 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.

씨를 제거한 홍고추의 경우 대조구인 ascorbic acid에 비해서는 낮은 편이나 82-88%의 비교적 높은 항산화 활성을 가진 것으로 나타났다.

씨를 제거한 시료의 경우와 마찬가지로 씨를 제거하지 않은 시료에 있어서도 저장기간에 따른 항산화능력은 비슷하게 유지되는 것을 알 수 있었다.

라. 고추 페이스트의 비타민C

저장온도 20℃의 경우 비타민 C의 현저한 감소가 보였으며 저장온도 -20℃에서도 비록 감소하기는 하였으나 그 비율은 20℃보다 낮았다. 고추의 가공저장 중 비타민 C는 상당량이 파괴되어 손실되며 재배조건 및 가공저장 조건에 따라 다각도로 영향을 받는다는 보고와 유사한 결과를 보였다.

마. 고추 페이스트의 캡사이신

Capsaicin의 함량은 저장기간(90일), 저장온도(-20℃, 4℃, 20℃)에 따라 일정하게 유지하는 경향을 보였으며, 저장기간이 120일이 경과하면 capsaicin 함량이 감소하였다. 정(1998)에 의하면 저장 4~5개월 이후 생청고추로서의 가치가 인정되지 않을 정도로 감소되고 capsaicin의 함량 또한 감소하는 경향을 보인다고 하였다. 또한 권 등(1990)이 보고한 결과와도 유사하였으며, 따라서 이 실험 결과 생청고추의 풍미와 매운맛을 간직하고 있어 장기간의 저장 가능성을 시사하고 있었다.

Dihydrocapsaicin의 함량은 capsaicin의 함량과 마찬가지로 저장기간(90

일), 저장온도(−20℃, 4℃, 20℃)에 따라 일정하게 유지하는 경향을 보였으며, 저장기간이 120일이 경과하면 dihydrocapsaicin 함량이 감소하였다.

바. 고추 페이스트의 산가

홍고추에 비해서 청양고추의 경우 산가가 낮게 나타났다. 저장 온도에 있어서는 냉동 조건에서 저장한 페이스트의 경우 산가가 거의 일정하게 유지되었으며, 온도가 증가될수록 점차적으로 값이 증가하였는데, 고추씨가 포함된 시료에서 산가가 조금 더 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 시료의 저장 시간이 30일이 될 때까지 산가가 증가하다가 그 후, 120일까지 일정하게 유지되었다. 청양고추의 경우 씨의 유무에 따라 큰 차이를 보이지는 않지만 홍고추의 경우 씨를 포함한 처리구가 씨를 제거한 홍고추에 비해 좀 더 높은 산가를 나타내었다.

사. 고추 페이스트의 ASTA

ASTA 값은 청양고추나 홍고추의 경우 냉동(−20℃) 저장에서 가장 높은 값을 나타내었고 냉장(4℃)과 상온(20℃) 저장 시에는 비슷한 값을 나타내었다. 온도별로 저장 기간 중, 청양고추의 경우 ASTA 값은 5−20이었고, 홍고추의 경우는 18−36이었다.

Ⅴ. 연구성과 및 성과활용 계획

1. 연구성과

가. 특허출원

- 본 연구결과의 산업재산권 확보차원에서 “연속식 습식분쇄 공정을 이용한 고추 페이스트의 제조방법”을 특허출원하였다(출원번호 : 10−2009−0033125호, 2009. 4. 16). 이 특허가 등록된 이후, 다양한 용도를 갖는 고추 미립자 소재의 실용화를 위한 자료 및 기술이전의 근거로 활용될 수

있게 될 것으로 기대된다.

나. 학술대회 발표

- 혼합분쇄에 의한 고분산성 고추미립자의 제조 및 저장안정성 평가(제74차 학술대회 및 정기총회, 부산 BEXCO, 2007, 6. 20 - 6. 22) 이준수, 김범근, 김동만, 박동준
- 습식분쇄 공정에 의한 고추 미립자의 제조 및 저장안정성 평가(제76차 정기총회 및 국제학술대회, 대전 컨벤션센터, 2009. 5. 27 - 2009. 5. 29) 이준수, 오주경, 김범근, 박동준

2. 활용계획

○ 개발된 고추 미립자 소재의 건·습식 제품의 특허 등록 및 업체와의 협의를 통하여 기술이전할 계획임

○ 본 연구 결과를 토대로 해외 유명 SCI급 저널에 논문 두 편을 투고할 정임

SUMMARY

I. Title of research

Development of high disperse red pepper microparticles by surface modifi cation technology

Ⅱ. The Objectives and Importance of Research

Pepper is a Solanaceous agricultural crop belonging to the Capsicum annum L. species. ealth-promoting, nutritional and sensory attributes make pepper as one of the most worldwide consumed vegetable. Pepper fruits contain a large spectrum of antioxidant compounds. In particular, polyphenols, vitamin C, flavonoids and carotenoids (e.g., capsaicin), with free radical scavenging properties, are essential antioxidants that may protect against the propagation of the oxidative chain. When consumed in the daily diet, these compounds may prevent several human diseases, including several forms of cancer, arteriosclerosis and cardiovascular diseases. The characteristic pungency and aroma, together with the occurrence in a large variety of colours (green, yellow, orange, red and purple), shapes and sizes favour the use of peppers in several food processing. Indeed, peppers are used for the manufacture of dehydrated products, pickled peppers, pastes and sliced peppers to be eaten raw as salads or to be used in pizzas.

Grinding or comminution has been one of the most important unit operations in many fields such as chemical, pharmaceutical and material industries. In recent years, much attention has been paid on fine grinding due to its importance for nano-technology and nano-materials. As a

result, many different types of mills for producing a fine powder have been developed. A planetary ball mill, in which rotating pots are installed on the revolving disk, has the potential to generate a high energy to the powder, therefore, it is used for mechanochemistry, mechanical alloying and the mechanical milling. In addition, there have been many reports for producing composite materials and alloys.

Ⅲ. The Scope and Contents of Research

1. Physical modification of peppers by dry grinding process

○ Pre-treatment of raw materials

○ Microparticulation of pepper powder by dry process

○ Optimization of microparticulation and pre-treatment

○ Analysis of rheological properties with microparticulation

○ Analysis of functionality pepper powder

2. Physical modification of peppers by wet grinding process

○ Microparticulation of pepper powder by wet process

○ Analysis of rheological properties with microparticulation

○ Preparation of porous starch as stabilizers of functional materials in peppers

○ Preparation of peppers-porous starch composite by hybridization system

○ Sensory analysis of active materials in peppers

○ Analysis of powdered/paste peppers and improvement in rheological properties

3. Development and application of powdered/paste food products

○ Application tests and scale-up plan

○ Search for use of high value added functional materials

○ Storage induced changes and analysis by processing steps

○ Material balance and economical analysis

○ Patent and publication

○ Additional test for technology transfer and industrialization

Ⅳ. Results

1. Physical modification of peppers by wet grinding process

○ Wet grinding process

- In case of paprika, there was no problem in grinding process without heat generation.
- Mean particle size was higher than expected; therefore, there will be in need of additional process, such as enzymatic reaction, for stabilization of pepper particles.
- There was no seed left after grinding process with continuous type colloid mill (After grinding, mean particle size was below 100um.).

○ Enzymatic reaction

- Enzymatic reactions were carried out with rapidase CL, cytolase PCL5, and rohament TF at 55℃ during 0-24 hours.
- Seed could be ground with PUC colloid mill after enzymatic reaction.
- There were few changes in whiteness with enzymatic reaction, in which yellowness decreased with reaction time.
- Paprika, in comparison to pepper, showed high elasticity with low viscosity, indicating it could be useful for improvement in rheological properties.
- When the continuous type grinding system was used, mean size decreased largely, in comparison to that of batch type grinding system.

○ Analysis of pepper paste after wet grinding process.

- Chongyang pepper contained high content of capsaicin; however, there was high content of vitamin C in red pepper.

- When the seed was removed, whiteness decreased and yellowness increased.
- Chongyang pepper showed the lowest mean particle size and, when seed was removed, mean size decreased gradually.
- There was only partial destruction of seed after colloid mill, therefore, it need to pulverlize before colloid mill.
- Mean particle size decreased with continuous type grinding system until 20 minutes, in which there could be inactivation of functional materials after 20 minutes of pulverization.

2. Physical modification of peppers by dry grinding process

○ Dry grinding process

- Pepper powder ground with hammer mill showed high particle mean size with broad size distribution.
- In case of planetary mill, there were changes in mean particle size with speed, in which mean particle size decreased at low speed(100rpm). The reason is that shock force, in comparison to shear force, is dominant in lower speed, and vice verse
- Mean particle size decreased after co-grinding with amorphous silica.
- Mean particle size continuously decreased after grinding with jet-mill until 6,000rpm.

○ Preparation of porous starch by enzyme treatment

- Porous starch was prepared with glucoamylase and amylase.
- In case of rice starch, porous starch was prepared after 12 hours of enzymatic reaction.
- In case of corn starch, original structures were destructed after enzymatic reaction.

○ Preparation of composite by Hybridization system(dry particle coating

system)

- There were no differences in surface morphology between starch-pepper-silica composite and starch-pepper composite.
- Although there are so many factors affecting the effectiveness of dry particle coating, the size difference between host and guest particles has been thought to be the most important.
- When the powders are cohesive, they form agglomerates. In order to mix two constituents, it is required breaking-up of agglomerates. When the constituents differ in size there is an increased tendency of segregation as the size difference becomes larger. However, when the two components are largely different in size (one or two orders of magnitude), then segregation may no longer be a problem. In such cases, the smaller particles tend to adhere onto the surface of larger particles and form physically coated particles.
- Hammer milled composite showed more effect coating efficiency than cutting milled one.

3. Development and application of powdered/paste food products

○ Color and pH

- There were little changes in yellowness with storage time; however, in case of sample stored at 20℃, redness of increased largely with storage time. There were no changes in color of paprika.
- There were no changes in viscosity of samples (stored at -20℃ and -4℃); however, in case of samples stored at 20℃, viscosity increased largely.
- Samples stored at -20℃ showed slow increase in pH with storage time. However, pH of samples stored at -4℃ were maintained with storage time.
- Samples stored at ambient condition showed fast decrease in pH with storage time, in which is due to acidification.

○ Antioxidant activity

- In case of samples stored at ambient condition, antioxidant activities decreased with storage time.
- However, samples stored at −4℃ and −20℃, antioxidant activities decreased to 60−94% value of original samples, indicating the changes in capsaicin content during storage.
- Antioxidant activities were maintained regardless of seed content.

○ Vitamin C

- Vitamin C content of samples stored at 20℃ decreased with storage time; however, in case of samples stored at −20℃, vitamin C content was maintained with storage time.

○ Capsaicin

- Capsaicin content was maintained with storage time (90days) and temperature; however, after 120days, it decreased gradually, indicating the storage capability paste samples.
- There were no changes in content of dihydrocapsaicin with storage time and temperature and, after 120day, dihydrocapsaicin content decreased gradually.

○ Acidity

- Acidity of chongyang pepper was lower than that of red pepper.
- In case of samples stored at −20℃, there were no changes in acidity; however, the higher the storage temperature, acidity increased slowly.
- Samples without seed showed lower value of acidity than samples with seed.

○ ASTA value

- ASTA value showed the highest one when the samples were stored at −20℃.
- ASTA value of channgyang pepper were around 5−20 and red pepper showed a little lower value (18−36).

Ⅴ. Applications of the results and future plan

1. Application of the results

○ Patent

- Preparation of pepper paste using continuous type wet grinding systems (10−2009−0033125)

○ Publication

- Preparation and evaluation of pepper paste by co−grinding process (Korean Society of Food Science and Technology, 2007)
- Preparation and evaluation of pepper paste by wet grinding process (Korean Society of Food Science and Technology, 2009)

2. Future plan

○ Paper and patent

CONTENTS

Chapter 1 Introduction of the project ····· 2

Chapter 2 Technical trends ····· 3

Chapter 3 Contents of research and scope ····· 5

Section 1 Materials and methods ····· 35

1. Materials ····· 35

2. Cleaning and purification of peppers ····· 35

3. Wet grinding ····· 36

4. Dry grinding ····· 36

5. Composite preparation ····· 36

6. Porous starch preparation ····· 36

7. Enzymatic reaction ····· 37

8. Storage ····· 37

9. Analysis ····· 37

Section 2 Results and discussion ····· 43

1. Physical modification of peppers by wet grinding process ····· 43

A. Pre-treatment ····· 43

(1) Cleaning ····· 43

(2) Cutting ····· 44

(3) Blanching ····· 45

B. Wet grinding process ····· 46

(1) Wet grinding with micromill ····· 46

(2) Wet grinding with PUC colloid mill ····· 47

(3) Rheological property ····· 49

(4) Analysis ····· 53
C. Enzymatic reaction ····· 54
(1) Wet grinding after enzymatic reaction ····· 54
(2) Continuous grinding after enzymatic reation ····· 59
(3) Slicing and Blanching ····· 61
(4) Extractioin ····· 62
D. Wet grinding with continuous type ball mill ····· 65
(1) Continuous type ball mill ····· 65
(2) Changes in temperature with grinding ····· 65

2. Physical modification of peppers by dry grinding process ····· 68
A. Grinding with home mill and hammer mill ····· 68
B. Grinding with planetary mill ····· 69
(1) Condition fo planetary mill ····· 69
(2) Color of pepper powder ····· 77
C. Grinding with jet mill ····· 78
(1) Jet mill ····· 78
(2) Effect of seed content ····· 118
(3) Co-grinding with amorphous silica ····· 118
D. Preparation of pepper powder-silica composite by Hybridization system ····· 83
(1) Composite of jet milled pepper powder with silica ····· 148
(2) Composite of cutting milled silica ····· 168
E. Preparation of starch-pepper powder composite by Hybridization systems ····· 87
(1) Porous starch after enzymatic reaction ····· 119
(2) Preparation of composite with porous starch by Hybridization system ····· 100
F. Functional test for surface modified pepper powders ····· 101
(1) Changes in component with storage ····· 101

3. Development and application of powdered/paste food products · 107
A. Moisture contnet and weight ····· 107
B. Storage induced changes ····· 107
(1) Color change ····· 107
(2) Viscosity ····· 115
(3) pH ····· 118
(4) Capsaicinoid content ····· 121
(5) Vitamin C ····· 136
(6) Antioxidant activity ····· 136
(7) Acidity ····· 139
(8) ASTA value ····· 145
4. Application of pepper powder and paste ····· 148
A. Paste products ····· 151
(1) Pepper sauce ····· 151
1) Preparation of paste ····· 151
2) Microbial activity ····· 154
3) Capsaicin ····· 155
4) Vitamin C ····· 155
5) Antioxidant activity ····· 156
6) Sensory evaluation ····· 157
(2) Hot sauce products with red pepper paste ····· 159
1) Red pepper paste saucee ····· 159
2) ASTA value ····· 159
3) Vitamin C ····· 161
4) Antioxidant activity ····· 162
5) Sensory evaluation ····· 162
(3) Freezing-dried product ····· 166
B. Powder products ····· 168
(1) Powdered products with pepper powder ····· 168

Chapter 4 Achievement of objectives and performances of research ····· 10

Chapter 5 Practical plan of research results ····· 173

Chapter 6 Acquired information on foreign technology ····· 174

Chapter 7 References ····· 178

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 ····· 26

제 2 장 국내외 기술개발 현황 ····· 30

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 ····· 35

제 1 절 실험재료 및 방법 ····· 35

1. 재료 ····· 35
2. 고추의 세척 및 선별 ····· 35
3. 습식 분쇄 ····· 36
4. 건식 분쇄 ····· 36
5. 복합분체의 제조 ····· 36
6. 다공성 전분의 제조 ····· 36
7. 고추의 효소처리 ····· 37
8. 시료의 저장 ····· 37
9. 시료의 분석 ····· 37

제 2 절 실험 결과 ····· 43

1. 습식공정에 의한 고추 미립자 소재 제조공정 개발 ····· 43

가. 전처리 공정 개발 ····· 43

(1) 세척 및 선별 ····· 43

(2) 세절 및 씨분리 ····· 44

(3) 블렌칭(Blanching) ····· 45

나. 습식분쇄 공정 개발 ····· 46

(1) 마이크로밀을 이용한 고추의 습식분쇄 ····· 46

(2) PUC 콜로이드밀을 이용한 습식 분쇄 공정 ····· 47

(3) PUC 콜로이드밀로 분쇄한 고추 페이스트의 물성분석 ····· 49
(4) PUC 콜로이드밀로 분쇄한 고추 페이스트의 성분함량 ····· 53
다. 효소처리 공정 ····· 54
(1) 효소처리를 통한 고추의 습식분쇄공정의 개발 ····· 54
(2) 연속공정에 의한 효소처리 시료의 습식분쇄 ····· 59
(3) 슬라이스 및 블렌칭(blanching) 처리 ····· 61
(4) 착즙 처리 공정 ····· 62
라. 볼밀을 이용한 습식분쇄공정의 개발 ····· 65
(1) 볼밀을 이용한 습식분쇄 공정 ····· 65
(2) 분쇄시간에 따른 시료의 온도 ····· 66

2. 건식공정에 의한 고추 미립자 소재 제조공정 개발 ····· 68
가. 홈밀 및 해머밀에 의한 절단고추의 조분쇄 ····· 68
나. Planetary mill에 의한 절단고추의 분쇄 ····· 69
(1) Planetary mill의 조건 및 혼합에 의한 분쇄설정 ····· 69
(2) Planetary mill 처리한 고추분말의 색도 ····· 77
다. Jet mill에 의한 절단고추의 초미세분쇄 ····· 78
(1) Jet mill을 이용한 절단고추의 분쇄 ····· 78
(2) 씨의 함량이 jet mill 분쇄에 미치는 영향 ····· 81
(3) 무정형 실리카를 이용한 혼합분쇄 ····· 81
라. Hybridization system을 이용한 고추분말-실라카 복합분체의 제조 ····· 83
(1) Jet mill 분쇄한 미립자 고추분말과 실리카의 복합분체 ····· 84
(2) Cutting mill로 분쇄한 무정형 실리카를 이용한 복합분체의 제조 ····· 86
라. Hybridization system을 이용한 전분-미세고추분말 복합분체의 제조 ····· 87
(1) 효소처리를 통한 다공성 전분의 제조 ····· 91
(2) 다공성 전분을 이용한 복합분체의 제조 ····· 100
마. 표면가공처리한 고추 미립자의 기능성평가시스템 개발 ····· 101

(1) 고추 미립자의 저장에 따른 성분의 변화 ····· 101

3. 기능성 유지 저장 안정성 분석 및 평가 ····· 107
가. 고추 페이스트의 부위별 중량비 및 수분함량 ····· 107
나. 저장조건에 따른 고추페이스트의 변화분석 ····· 107
(1) 저장기간에 따른 색도의 변화 ····· 107
(2) 점도의 변화 ····· 115
(3) pH 변화 ····· 118
(4) 고추 페이스트의 capsaicinoid 함량 측정 ····· 121
(5) 비타민C 함량의 변화 ····· 136
(6) 고추 페이스트의 항산화능 측정 ····· 139
(7) 고추 페이스트의 산가 측정 ····· 145
(8) 고추 페이스트의 ASTA 함량 측정 ····· 148

4. 고추 미립자 분말 및 페이스트의 응용 ····· 151
가. 습식 고추 페이스트의 제품화 ····· 151
(1) 청양고추 페이스트를 이용한 와사비형 고추 소스의 제조 ···· 151
(가) 청양고추 페이스트 소스의 제조 ····· 151
(나) pH를 조절한 청양고추 페이스트 소스의 총균수 및 대장균 측정 ····· 154
(다) 청양고추 페이스트 소스의 캡사이신 함량 ····· 155
(라) 청양고추 페이스트 소스의 비타민C 함량 ····· 155
(마) 청양고추 페이스트 소스의 항산화 활성 ····· 156
(바) 관능평가 ····· 157
(2) 홍고추 페이스트를 이용한 핫소스 개발 ····· 159
(가) 홍고추 페이스트 소스의 제조 ····· 159
(나) 홍고추 페이스트 소스의 ASTA value ····· 159
(다) 홍고추 페이스트 소스의 비타민C 함량 ····· 161
(라) 홍고추 페이스트 소스의 항산화 활성 ····· 162
(마) 관능평가 ····· 162

(3) 동결건조 제품의 개발 ····· 166
나. 건식 고추 미립자 분말의 제품 개발 ····· 168
(1) 고추 미립자 분말을 이용한 제품 개발 ····· 168

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 ····· 170

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획 ····· 173

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 ····· 174

제 7 장 참고문헌 ····· 178

제 1 장 연구개발과제의 개요

1. 연구의 목적

고추는 국내 경종농업에 있어서 쌀 다음으로 높은 생산액 비중을 차지하고 있어 농가의 소득에 중요한 품목이며, 고추 등 천연물에서 추출하고 정제한 천연색소는 인공 합성색소와는 달리 안전성과 신뢰성이 높아 다양한 식품에 이용되고 있으며, 특히 신선조리식품에 많이 이용되고 있다. 이러한 천연색소 제품은 색도, 신미도, 입도 등의 균일성, 그리고 안정성 등이 품질 및 가격을 결정짓는 척도가 되기 때문에 색소 및 신미성분의 안정성, 균일성을 부여한 제품 표준화를 통해서 경쟁력 강화 및 품질 제고가 필요하다.

고춧가루를 포함하는 식품은 고춧가루의 왁스(wax) 성분으로 인해 섭취 후 치아 사이에 남게 되어 좋지 못한 시각적 효과를 주는 문제가 있다. 표면 가공에 의한 왁스층의 제거는 식감과 기호성을 개선할 수 있기 때문에 고추입자를 균일하게 미립자화(microparticles)하고 색가 및 신미를 일정하게 제어하게 될 경우 부가가치가 크게 향상될 수 있다.

본 연구는 고추의 색소, 신미성분 등을 추출하여 고부가가치 소재로 가공할 수 있는 기술을 개발하는데 목표를 두고 있다. 이들은 현재 올레오레진 형태로 추출되어 대부분 수입에 의존하고 있는 상태이나, 건식 및 습식 분쇄에 의한 미립자의 제조, 제조된 미세입자에 대한 표면 가공 처리, 분말화 및 페이스트화 등의 공정 개발과 함께 유통 중의 안정성을 확보할 경우 고추 미세입자 소재의 부가가치를 크게 증가시킬 수 있을 것으로 기대한다.

2. 연구개발의 필요성

본 연구는 고추의 색소, 신미성분 등을 추출하여 고부가가치 소재로 가공할 수 있는 기술을 개발하는데 목표를 두고 있다. 이들은 현재 올레오레진 형태로 추출되어 대부분 수입에 의존하고 있는 상태이나, 건식 및 습식 분쇄에 의한 미립자의 제조, 제조된 미세입자에 대한 표면 가공 처리, 분말화 및 페이스트화 등의 소재 개발과 함께 유통 중의 안정성을 확보하고 다양한 소스 형태로 개발할 경우 고추 미립자 페이스트의 무한한 부가가치의 증가를 기대

할 수 있을 것으로 전망한다.

1) 기술적 측면

○ 고추는 국내 경종농업에 있어서 쌀 다음으로 높은 생산액 비중을 차지하고 있어 농가의 소득에 중요한 품목임

○ 식품의 기능과 가치는 고전적 '영양공급'에서, 즐거움을 주는 '기호성' 역할이 증대하여 가고 있으며, 식품의 에너지와 영양소의 공급역할도 양적인 개념보다 균형이 더욱 중요해지고 있음

○ 고추 등 천연물에서 추출하고 정제한 천연색소는 인공 합성색소와는 달리 안전성과 신뢰성이 높아 다양한 식품에 이용되고 있으며, 특히 신선조리식품에 많이 이용됨

○ 그럼에도 불구하고 냉동상태 (중국) 혹은 올레오레진(oleoresion)의 형태로 대량 수입에 의존하고 있음

○ 이러한 천연색소 제품은 색도, 신미도, 입도 등의 균일성, 그리고 안정성 등이 품질 및 가격을 결정짓는 척도임

○ 따라서 색소 및 신미성분의 안정성, 균일성을 부여한 제품 표준화를 통해서 경쟁력 강화 및 품질 제고가 필요함

○ 고춧가루를 포함하는 식품은 고추가루의 왁스(wax) 성분으로 인해 섭취 후 치아 사이에 남게 되어 좋지 못한 시각적 효과를 주는 문제가 있음

○ 표면가공에 의한 왁스층의 제거는 식감과 기호성을 개선할 수 있음

○ 따라서 고추입자를 균일하게 미립자화(microparticles)하고 색가 및 신미를 일정하게 제어하게 될 경우 부가가치가 크게 향상됨

2) 경제·산업적 측면

○ 고추는 우리나라 농가에 대한 기여도가 가장 큰 중요한 채소임 (2004년 현재 약 1조 4000억원의 농가소득에 기여함, 농림통계연보)

○ 2004년 수입 고추의 국내 소비시장 점유율은 30.3%로 2000년 10.3%에 비해 3배 가까이 증가한 반면, 국산 고추의 점유율은 2000년 89.7%에서 지속적으로 낮아져 2004년 69.7% 수준까지 하락하였으며 수입산 점유율은 계속 증가할 것으로 전망됨 (2006 농림통계연보, 농림부)

○ 현재 고춧가루의 수출에 있어서 국제 평균가 (6$/kg) 및 저가의 중국산 (4$/kg)에 비해서 품질관리가 된 제품의 경우, 훨씬 높은 가격대(17$/kg)를 확보할 수 있음

○ 고추 가공제품인 고추장은 미국을 비롯하여 일본, 캐나다, 말레이시아 등 20여개국으로 수출되고 있음

○ 그러나 전체적 수출 규모면에서 볼 때 미미한 수준이며 수출 고추장의 주된 소비층은 현지 교민, 한국식당을 중심으로 한 선원 및 관광객, 현지 진출 업체의 근로자 등의 한국인들로 수출시장 규모가 극히 제한적임

○ 고추 가공 산업의 발전을 위해서는 세계인들이 선호할 수 있는 새로운 concept의 고추 가공 제품을 개발하는 것이 필요함

○ 이를 통해서 부가적으로 국내 신세대의 내수확대도 가능할 것으로 생각됨

○ 고추 미립자 소재는 이를 출발물질로 하는 색소, 신미성분, 소스, 첨가물 등으로의 활용 시 핵심성분으로 작용하기 때문에 최종제품의 중요한 가격 결정요소임

3) 사회·문화적 측면

○ 오랜 전통을 가진 고추장은 매운 맛, 단 맛, 감칠 맛이 잘 조화된 세계적으로도 찾아보기 힘든 우리만의 독특한 향신 조미료이며, 우리의 식문화에 깊숙이 자리 잡고 있음

○ 전통고추장은 강한 매운맛, 짠맛, 단맛, 특유의 발효취 (군내), 거친 물성 등으로 인하여 외국인들의 취향에 맞지 않음

○ 이러한 특성으로 인해 고추장의 우수성에도 불구하고 외국인들이 이용할 수 있는 수출상품으로서 자리 잡지 못하고 있는 실정임

○ 미국의 경우를 보면 시장 규모가 연간 1,000만$로 추정되고 있으나 거의 대부분이 교민들 소비용으로 시장규모가 더 이상 확대되지 못하고 있으며 이와 같은 현상은 다른 국가에서도 유사함

○ 고춧가루는 식품, 의약품 소재로서 부가가치가 높으며 향신료 (김치, 고추장, 라면, 타바스코, 각국 풍미식품), 색소 (식용색소, 화장품), 보건의약 (진통, 비만해소, 거담, 항균, 항암) 등의 분야에 폭넓게 이용되고 있음

○ 단고추의 경우 일반 고추에 비해 매운맛이 거의 없으며 당도 (7~10)가 높

고, 각종 비타민(A, C)과 철분이 많이 들어 있어 영양적으로도 매우 우수한 소재임

○ 고추는 세계적으로 샐러드드레싱 ·생선 ·쇠고기 ·닭고기 등의 수프, 계란요리 ·채소요리 ·케첩 ·칠리소스 등의 조미료 등으로 폭넓게 이용됨

3. 범위

고추미립자의 제조가 가능함으로 인해 다양한 용도로의 실용화가 가능하며, 색가, 신미성분, 함수율 등의 조절로 인해 소비자의 기호에 부합하는 다양한 제품 용도로의 실용화가 가능하다. 다공성 전분과의 분체복합화를 통한 고추의 색소, 신미성분 등의 포집 및 안정화 실용 기술 보급에 기여할 수 있다. 기존의 올레오레진 형태로의 수입에 의존하던 것과는 달리 가공 공정의 개발로 인해 경제적으로 높은 부가가치의 창출 가능할 수 있으며 고추의 색소 및 신미성분 등을 이용한 소스 등으로의 개발 및 실용화를 통해 우리나라 전통 식품의 국내는 물론 국외로의 확산이 가능함

제 2 장　국내외 기술개발 현황

1. 국내 시장 동향

○ 2003년 국내 고추소비량은 194천 톤이며 이중에서 국내 생산량이 132천 톤, 중국산 수입량 62천 톤으로서 전체 고추소비량의 32%를 차지하였는데 이러한 수입증가추세는 계속될 것으로 예상됨

○ 국내 고추생산 현황을 보면 전체 138만호 농가 중 65%에 해당하는 90만호가 고추재배를 통하여 농가소득을 올리고 있으며 전체 재배농가의 78%가 0.1 ha의 소규모 재배면적을 경작하고 있으며 고추생산비용 중 수확 및 건조비용이 40%이상 차지하고 있음

○ 현재 수출하고 있는 생산업체에 따르면, 품질 면에서는 타국산과의 경쟁력이 충분히 있는 것으로 판단되어 국제 평균가 (6$/kg) 및 저가의 중국산 (4$/kg)에 비해서 훨씬 높은 가격(17$/kg)에 수출되고 있는 사례도 있음

○ 일본 수출 기반 하에 시작한 단고추 재배면적의 급격한 증가로 인한 저급품, 저가의 수출이 우려됨

○ 이에 따른 공급과잉 및 업체 간 과당경쟁으로 인해 현재 일본에서의 한국산 단고추의 품질 인지도에 대한 손상이 우려됨

○ 일부 수출용품 이외의 등급은 호텔, 고급 요식업소 등에 공급하고 있으나, 단고추에 대한 국내 소비자의 인지도가 매우 낮아 내수 기반은 매우 취약한 상태임

○ 왁스 성분의 제거에 의한 치아 잔류 문제의 해소에 관한 연구는 전무한 상태임

○ 고춧가루의 색가 및 신미성분의 제어는 품종, 산지, 재배농가 별로 차이를 고려하여 벌크상태의 제조를 통한 성분의 표준화를 추구하고 있으나, 이는 대량생산 공정에는 적합하지 않은 문제점이 있음

○ 국내 단고추 재배 농가가 증가하고 있으며 거의 전량을 일본에 수출하고 있으나 일본의 시장환경 변화에 따라 수급불안요소가 크며 단고추는 과육부분이 매운 고추보다 커서 식용색소로의 활용이 유리한 점이 있어 고추와 함께 미립자 소재화 기술개발을 통한 부가가치 제고방안이 시급함

○ 고추의 미립자화를 통하여 품종, 산지에 구애받지 않고 색가 및 신미성분

의 강도에 따라 분획(fractionation)하여 각 분획의 성분(색가, 신미 등)을 제어할 수 있게 될 경우, 한층 높은 부가가치를 가진 고춧가루 소재화가 가능하다고 판단됨

표 1. 고품질 위생 고춧가루 제품의 품질규격

항목	기준
색상	ASTA color 120 이상
평균입도	20 (양념류), 40 (고추장용) mesh
신미성분	10-20 (순한맛), 30-50 (보통맛), 60-80 (매운맛) mg/100g
종자혼입률	10-15% 이하
청결성	총균수 10^4cfu/g 이하
수분	12% (w.b) 이하

2. 국외 시장 동향

가. 일본

○일본에서는 고추를 甘味種과 辛味種로 구분하고 있으며, 피망과 꽈리고추는 甘味種으로 구분된다. 피망의 이름은 프랑스어로 Piment에서 유래되었으며 캡사이신이 거의 포함되어 있지 않아 맵지 않다. 한편 辛味種으로는 八房(야츠후사)와 鷹の爪(다카노츠메) 등이 있음

○ 단고추의 생산량 및 재배면적 등은 피망에 포함되어있으며, 현재는 단고추 주산지 등 각 현에서 시험적인 재배가 이루어지고 있는 실정임

○ 현재 단고추를 재배하고 있는 농가들은 원래 토마토를 주로 재배하던 농가들인데 대부분 비닐하우스에서 토양재배를 하고, 재배기술도 아직은 우리나라의 수준에 미치지 못하고 있음

○ 우리나라산과 일본산은 뉴질랜드나 네덜란드산에 비해 육질이 다소 얇은 것으로 현지에서는 평가되고 있어 네덜란드산 보다는 가격 면에서 다소 열위에 있음

○ 全日空 상사의 경우 매월 5㎏들이 2천 케이스를 수입하고 있으며, 수입량이 매년 증가하고 있고 앞으로도 늘어날 것으로 전망됨

○ 파프리카(Paprika)의 경우 수입초기에는 업무용을 중심으로 소비되었으나 최근에는 일반 가정소비도 늘어나 소매점 등에서도 항시 접할 수 있는 상품으로 등장했음

○ 꽈리고추는 향료 채소류의 증가와 더불어 특수야채로서 소비가 많은 품목 중에 하나이며 주요 용도는 튀김을 중심으로 볶음 등에 이용되며 일본인 식생활에 잘 맞는 채소로 소비가 증가되고 있음

○ 식생활 다양화로 피망 등 신선고추의 수요가 대폭 증가하고 있으며, 최근에는 시설재배보급 등으로 연중 출하되고 있다.

○ 현지 수입 업계의 한국산에 대한 반응은 현재 대체적으로 좋으나 규격 선별화 철저, 일본선호 품종인 M사이즈 집중공급, 연중생산 공급 및 출하처별 재배기술 상향 평준화로 품질격차 해소 등을 요구하고 있음

나. 네덜란드

○ 네덜란드는 연간 단고추를 250천 톤 생산하고 35~38천 톤 정도를 수입하여 총 공급량은 약 280 여 톤 수준이고, 이중 수출이 235천 톤 수준으로 총 공급량의 80%이상을 차지함

○ 색상별로는 빨간색이 가장 많아 생산량의 약 40%를 점유하고 있고, 그 밖에 초록색과 노란색이 주종을 이루고 있음

○ 단맛이 일반 붉은 단고추보다 적어서 소비자 판매는 활발하지 않아, 초기 판매가 시행되었던 대형슈퍼에서는 판매되지 않고 있음

○ 재배면적이 많고 저렴한 인력으로 대량생산이 가능한 스페인산 단고추가 유럽시장에 대량 공급됨으로서 네덜란드산 단고추와 EU내에서의 경쟁이 심화되고 있으나, 전반적으로 품질면에서는 네덜란드산이 여전히 우위를 점유하고 있음

○ 네덜란드의 단고추 수출은 연간 약 20만톤을 상회하고 있으며, 최대 수출국은 독일로 연간 약 8만톤 이상을 수출하고 있으며, 영국, 미국, 스웨덴 등에도 연간 1만 톤 이상을 수출하고 있음

○ 최근에는 단고추 최대 수입국인 독일에서 저가의 스페인산 수입량이 대폭 증가 하고 있는 실정임

다. 미국

○ 세계 시장에서 단고추 원재료의 최대수입국(연 15,000~20,000톤)이자, 최종 소비재의 최대 수출국(조미료 및 추출 오일인 올레오레진)인 스페인으로부터의 수입이 전체 수입의 51%로 가장 많음

○ 단고추는 분말이나 수지성 유지인 올레오레진(oleoresin)의 형태로 가공되어 소비되고, 조미료, 육류 및 소스류 등 각종 식품의 첨가물, 의약품 및 화장품의 재료, 동물원내 플라밍고의 깃털이나 수족관 어류의 색을 선명하게 하는데 이용하는 등 식용뿐만 아니라 각종 색소제로도 사용됨

라. 싱가폴

○ 싱가폴에서는 단고추를 일반적으로 "캡시컴(Capsicum)"으로 부르고 있으며, 피망이라고도 불리어짐

○ 용도는 서양요리 및 중국요리에 향신료 및 모양을 내는데 주로 사용됨

마. 캐나다

○ 카나다 브리티시 콜롬비아 지역에서 고추류를 온실재배 하고는 있으나, 단고추의 상업적 재배는 없고, 전량 수입에 의존하고 있음

○ 수입은 분말형태로 이루어지며, 주 수입국은 미국으로 '97년 수입량의 52%를 점유하고 있으며, 단고추 가공품 최대 수출국인 스페인으로부터도 상당량이 수입되고 있음

○ 음식의 색깔을 내는 색소재 및 향신료로 사용되며, 고기요리, 샐러드, 스파게티, 치킨요리, 커티지 치즈, 감자요리, 생선요리에 곁들여 사용됨

바. 중국

○ 품종특성은 맵지 않고 다소 단맛이 나는 편으로 한국산과 유사함

○ 단고추는 주로 가정집과 식당요리에 사용되고 양식집에서는 수입한 단고추 분말(단고추로 만든 조미료 분말)을 사용함

○ HS 분류상 고추류로 분류되어 정확한 통계는 추적이 어려우나, 단고추의 수출입은 미미한 것으로 알려져 있음

○ 중국산 고추 및 칠리 분말은 20-60 메쉬로 수출하고 있음

3. 국내·외의 연구현황

○ 고추가 지방 해리를 촉진하고 체지방을 감소시킨다는 연구결과 등이 보고됨에 따라 매운 맛을 선호하지 않던 외국인들도 비만예방과 치료를 위해 고추가 든 매운 음식을 즐겨 찾을 정도로 고추와 이를 전통적으로 다량 섭취하는 우리 음식문화에 대한 관심이 크게 높아지고 있음

○ 특히 미국의 경우 관광객들을 위한 지역 특산품에서 국제적 경쟁력을 갖춘 상품으로 성장하고 있는 고추류의 용도와 관련, 맥주에 고추를 첨가한 상품(아리조나 소재 Black Mountain Brewing Co.의 chilli beer)이 개발되는 등 주로 식용 부문의 혁신적인 개발이 진행되고 있음

○ 전통 고추장의 이취 제거와 물성 조절 및 이를 이용하여 각종 음식에 적용할 수 있는 풍미와 물성을 가진 고추장 소스의 제조방법에 관한 연구나 특허는 아직 보고되어 있지 않은 실정임

○ 고추 내 존재하는 캡사이시노이드 (capsaicinoids) 계열의 매운 맛 성분을 얻기 위해 올레오레진 형태로 추출하는 방법이 일반적으로 사용되고 있으나 유기용매의 사용으로 인한 잔류물의 유해성을 완전하게 배제할 수 없음

○ 또한 올레오레진 형태의 제품은 대부분 수입에 의존하기 때문에 국내산 원료의 활용을 통한 농가수익을 저해한다는 측면과 올레오레진의 특성상 수용성 식품에의 활용에 있어서 심각한 문제가 있음

○ 세계적으로 시판중인 고추, 칠리, 파프리카 등의 매운맛을 가진 분말들은 20-40메쉬의 입도를 갖고 있으며 넓은 입도분포를 보이고 있어 고품질화 및 색도, 신미의 제어가 어려운 실정이며 이와 관련한 연구가 시급한 상태임

제 3 장　연구개발수행 내용 및 결과

고추는 국내 농업에 있어서 쌀 다음으로 높은 생산액 비중을 차지하고 있어 농가의 소득에 중요한 품목이며, 고추 등 천연물에서 추출하고 정제한 천연색소는 인공 합성색소와는 달리 안전성과 신뢰성이 높아 다양한 식품에 이용되고 있으며, 특히 신선조리식품에 많이 이용되고 있다. 이러한 천연색소 제품은 색도, 신미도, 입도 등의 균일성, 그리고 안정성 등이 품질 및 가격을 결정짓는 척도가 되기 때문에 색소 및 신미성분의 안정성, 균일성을 부여한 제품 표준화를 통해서 경쟁력 강화 및 품질 제고가 필요하다.

고춧가루를 포함하는 식품은 고춧가루의 왁스(wax) 성분으로 인해 섭취 후 치아 사이에 남게 되어 좋지 못한 시각적 효과를 주는 문제가 있다. 표면 가공에 의한 왁스층의 제거는 식감과 기호성을 개선할 수 있기 때문에 고추입자를 균일하게 미립자화(microparticles)하고 색가 및 신미를 일정하게 제어하게 될 경우 부가가치가 크게 향상될 수 있다.

제 1 절 실험재료 및 방법

1. 재료

영양군 고추 종합 처리장에서 구입한 절단 고추를 건식 고추 미립자 제조에 사용하였고, 청양고추(광주 대촌), 홍고추(경남 밀양), 파프리카(진주 금산)를 일반 시중에서 구매하여 습식 고추 미립자 페이스트의 원료로 사용하였다.

2. 고추의 세척 및 선별

원료 고추를 흐르는 물에 세척하고, 색이 변한 것이나 실험에 적합하지 않은 시료는 선별하여 분리하였다. 세척한 시료는 상온에서 한 시간 건조 후 분쇄에 이용되었으며, 꼭지는 모두 제거하여 사용하였다.

3. 습식 분쇄

조분쇄를 목적으로 쵸퍼를 이용하여 조분쇄 하였으며, PUC 콜로이드밀(삼보계량시스템(주))을 이용하여 청양고추, 홍고추, 파프리카 등에 대해서 습식 분쇄를 수행하였다. 콜로이드밀 처리한 시료는 다시 볼밀을 이용하여 3차 분쇄하였으며, 분쇄 시간에 따른 시료를 채취하여 분석 시료로 사용하였다. 고추의 매운맛 및 물성을 조절하기 위하여 씨를 포함한 시료와 씨를 제거한 시료를 사용하였다. 씨를 제거하지 않은 시료를 고추, 신미 및 물성을 조절하기 위해 씨를 제거한 고추를 고추S로 표기하여 실험을 수행하였다.

4. 건식 분쇄

건조된 절단고추를 홈이 있는 롤밀(경창기계, 한국)을 이용하여 조분쇄를 하였고, 조분쇄한 시료를 해머밀(경창기계, 한국)을 이용하여 2차 분쇄 하였다. 2차 분쇄물을 제트밀(100-AFG, Alpine, Germany)을 이용하여 3차 분쇄하였으며, 제트밀의 rpm을 3,000-6,000에서 분쇄하였다.

5. 복합분체의 제조

Hybridization system (NHS-0, Nara Machinery, Japan)에 의해 고추미립자-전분의 물리적 분체복합화 공정을 수행하였다. 고추미립자와 전분 간의 비율은 2:1에서 5:1의 범위 내에서, 회전수는 9,000, 12,000, 15,000rpm 등 3가지 조건에서 3kgf/㎠의 공기압으로 복합분체 공정을 수행하였다. Hybridization system의 구조는 그림 1과 같다.

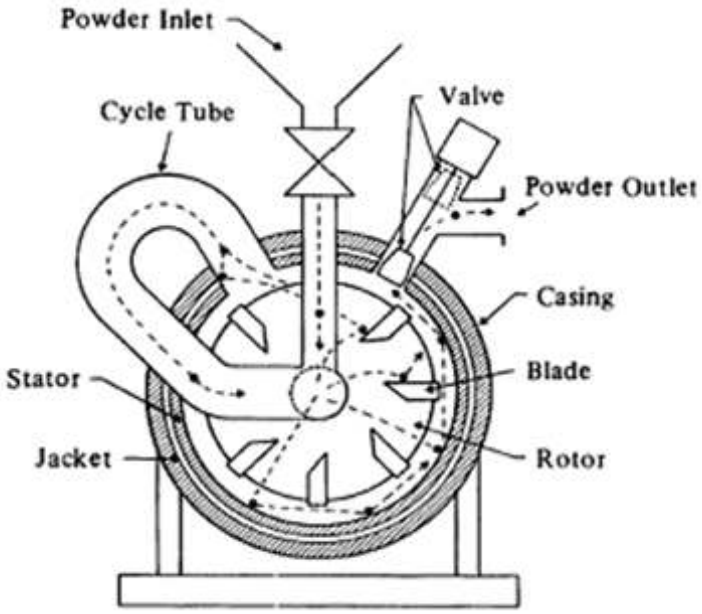


그림 1. Hybridization system의 사진 및 모식도

6. 다공성 전분의 제조

옥수수, 감자 전분의 표면을 가공하기 위하여 효소처리(glucoamylase, amylase)에 의해 다공성 전분을 제조하였다. 사용된 효소는 Sigma에서 구입하여 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 복합분체(composite powder)에 사용될 전분은 citric-phosphate buffer(pH 4.5) 에서 40℃를 유지하면서 효소(amyloglucosidase, amylose)에 반응시켰다. 효소반응이 끝나면 1N HCL을 이용하여 pH를 2로 조정하여 효소활성을 중지시키고, 이후 다시 1N NaOH를

이용하여 중화하였다. 이렇게 제조된 다공성전분은 증류수에 3번 세척한 다음 원심분리기를 이용하여 전분과 물층을 분리시키고 남은 수분은 진공건조기를 이용하여 건조시켰다. 다공성 전분 제조공정을 도식화하여 그림 2에 나타내었다.

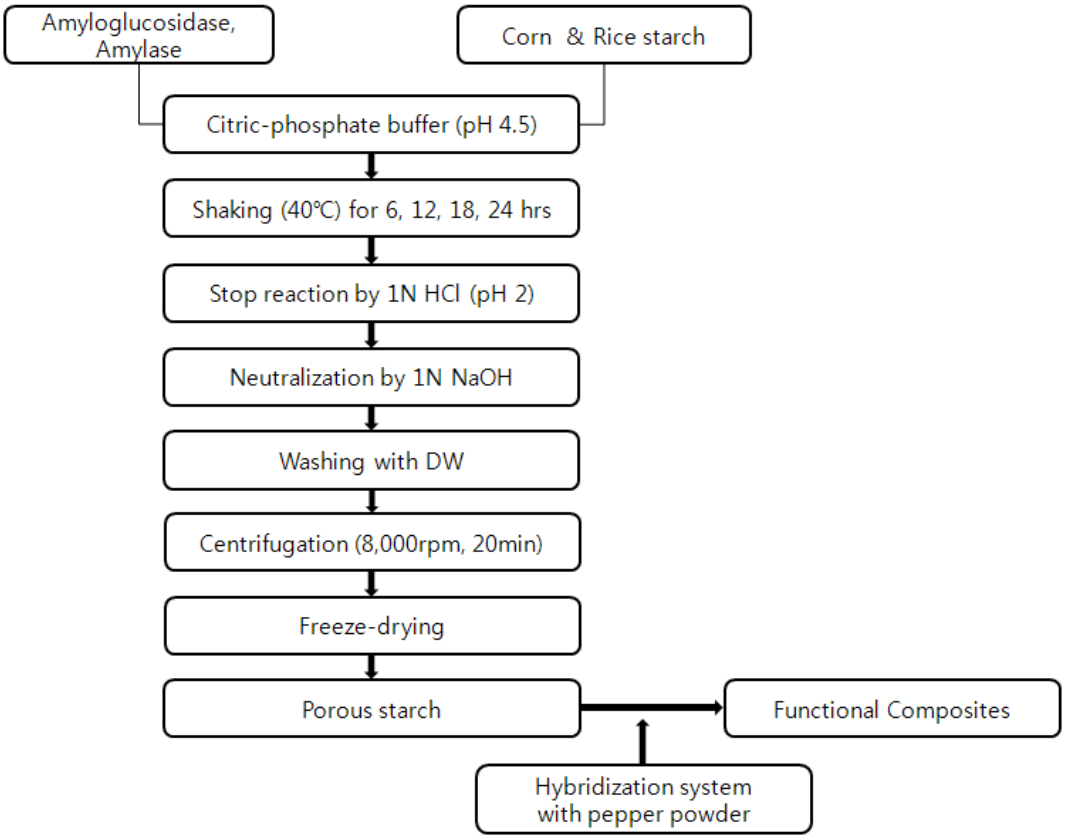


그림 2. 효소처리 다공성 전분 제조 공정 모식도

7. 고추의 효소처리

효소는 비전바이오캠(주)에서 제공받은 Rapidase CL, Cytolase PCL5, Rohament TF를 이용하였다. 효소반응온도는 중탕으로 50℃를 유지하였고, 반응시간은 0-24시간까지 수행하였다.

8. 시료의 저장

선정된 투명 파우치에 습식 분쇄한 고추페이스트 약 100g씩을 담아 온도가 각기 다른 세 가지의 항온조건 (20℃, 4℃, −20℃)에서 저장한 후, 저장기간별로 성분 및 물성의 변화를 분석하였다. 그림 3은 저장실험에 쓰인 고추페이스트의 포장된 형태를 나타낸 것이다.

그림 3. 저장실험에 사용한 고추페이스트의 포장상태

9. 시료의 분석

가. 주사전자현미경 (SEM)에 의한 표면 분석

주사전자현미경 (S−2380N, Hitachi, Japan)을 이용하여 분체의 표면을 측정하였다. 양면 테이프를 알맞은 크기로 잘라 표본대에 부착한 후 그 위에 관찰하고자 하는 시료 분말을 가볍게 떨어뜨렸다. 준비된 표본은 SEM ion sputter coater를 이용하여 gold−palladium 층으로 진공상태에서 60초간 코팅시켰다. 표본의 형태는 15kV의 accelerating voltage에서 관찰하였으며, 대표적인 화상을 출력하여 비교하였다.

나. 입도 분석

고추 미립자 및 페이스트의 평균입도 및 분포는 Laser diffraction particle size analyzer(Compagnie Industrielle Des Lasers, CILAS 1064, France)를 이용하여 분석하였다.

다. ASTA color의 측정

고추의 붉은 색소는 ASTA-20.1의 방법으로 측정하였다. 시료 0.1g에 아세톤50ml을 넣어 추출하고 암소에서 16시간 동안 방치하였다. 아세톤 추출물의 상층액을 취한 후 용액의 흡광도를 uv/vis 분광광도계(V-530, Jasco)를 이용하여 460nm에서 흡광도를 측정하였고 아래의 식으로 계산하여 상대적 함량비교를 하였다.

$$\text{ASTA color} = \frac{A \times 16.4}{W}$$

A: absorbance of acetone extracts at 460nm

W : sample weight (g)

라. 색도 분석

Minolta Colorimeter (CR-300, Minolta, Japan)을 이용하여 lightness (L), 그리고 chromacity parameter인 a (red-green)와 b (yellow-blue) 값을 각각 측정하였으며, Reference 값이 Y=93.2, x=0.3133, y=0.3192인 standard를 사용하여 보정을 하였다.

마. 캡사이신 분석

Capsaicinoids 함량은 Vincent와 Ken (1987)의 방법에 따라 분석하였다. 시료 5 g을 15 mL Flacon tube에 넣고 acetonitrile 5 mL을 가한 뒤 vortex mixer()로 2분간 추출하였다. 시료 추출액 1 mL를 취해 증류수 9 mL을 가하고 잘 섞은 후, 미리 acetonitrile 5 mL과 water 5 mL을 차례로 통과시켜 활성화시킨 C_{18} Sep-pak(Waters, Milford, MA, USA)에 통과시켰다. C_{18} Sep-pak에 흡착된 capsaicinoids를 탈착시키기 위해 acetonitrile 4 mL와 1% acetic acid를 함유한 acetonitrile 1 mL로 용출시켰다. Sep-pak 처리한 후 membrane filter(0.45μm, Whatman)로 여과하여 HPLC (JASCO PU-980, UV-975 detector, Japan)로 분석하였으며 조건은 아래의 표 2와 같다.

이 때 사용된 표준물질로는 Sigma-Aldrich Co.의 capsaicin과 dihydrocapsaicin를 사용하였다.

표 2. Capsaicinoids의 분석 조건

Column	μ-Bondapak C_{18}(Waters, 10 μm, 3.9 x 300 mm)
Detector	UV 280nm
Mobile phase	Methanol : water = 70 : 30 (v/v)
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	20 μl

바. DPPH를 이용한 전자 공여능 측정

DPPH에 대한 전자 공여능(electon donating ability, EDA)는 Blois방법에 따라 측정하였다. DPPH 16mg을 100mL 에탄올에 녹인 후 Whatman Paper #5(150mm Dia)로 여과하고 냉암소에 보관하였다. 조제한 DPPH 용액 0.8mL에 에탄올 적당량(2-3mL)을 가하고 10초 동안 강하게 진탕하여 spectrophotometer의 흡광도 값이 0.95-0.99가 되도록 에탄올의 양을 조정하였다. 시료 용액 0.2mL를 취하여 앞에서 조절한 적정량의 에탄올과 DPPH용액 0.8mL를 가하여 10초 동안 강하게 진탕하여 10분 동안 방치하고 525nm에서 흡광도를 측정하였다. 각 실험은 3회 반복하여 수행하였다. 대조구로는 시료 용액과 동일한 양의 에탄올을 사용하였으며 양성 대조군으로 vitamin C를 이용하여 DPPH 라디칼 소거능을 비교하였다. 다음의 식을 이용하여 라디칼 소거 활성을 계산하였다.

$$\text{DPPH 라디칼 소거능 (\%)} = \{1-(A/B)\} \times 100$$

A : Sample의 흡광도

B : Control의 흡광도

사. 산가의 측정

시료 3g을 정확히 200mL들이 삼각플라스크에 칭취한 다음 ether·ethanol 혼합용액(1:1) 100mL를 가하여 완전히 녹였다. 여기에 1% phenolphthalein 용액 2~3방울을 가하고 0.1N-KOH·ethanol 용액으로 신속히 적정하였다. 용액이 미홍색으로 30초간 지속될 때를 종말점으로 하였다. 동시에 시료만 가하지 않은 조건에서 똑같은 방법으로 공시험을 하였다.

산가 $=(V_1-V_0) \times 5.611 \times F / S$

V_1 : 본시험의 0.1N-KOH용액의 적정소비량(mL)

V_0 : 공시험의 0.1N-KOH용액의 적정소비량(mL)

F : 0.1N-KOH용액의 역가

S : 시료채취량(g)

아. 비타민C 분석

비타민C의 함량분석을 위하여 5g의 고추페이스트를 취하여 5% metaphosphoric acid 45mL과 mixing 한 후 원심분리(10,000 rpm, 5min)한 후 상등액을 취하고, membrane filter(0.45μm, Whatman)로 여과하여 HPLC (JASCO PU-980, AS-950 autosampler, UV-975 detector, Japan)에 의해 분석하였다. 분석조건은 아래 표 3과 같다.

표 3. HPLC의 비타민C 분석조건

Column	YMC-Pak polyamine II(4.6 x 250mm)
Detector	UV(254nm)
Mobile phase	Acetonitrile 50mM $NH_4H_2PO_4$(70:30 V/V)
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	20 μl
Column Temp.	40℃

자. 관능검사

제조된 고추 페이스트 소스에 대해서 훈련된 15명의 원내 panel을 상대로 외관, 향기, 조직감, 맛, 매운맛정도 그리고 종합기호도 등에 대해서 관능평가를 수행하였다.

제 2 절 실험 결과

1. 습식공정에 의한 고추 미립자 소재 제조공정 개발

가. 전처리 공정 개발

(1) 세척 및 선별

일반 시중에서 구입한 3종의 고추 (홍고추, 청양고추, 파프리카 등)를 흐르는 물에 세척한 후 실험에 적합한 시료만을 선별하여 사용하였다.

선별된 시료는 분쇄의 효율을 높이고 균일한 분쇄물을 확보하기 위하여 꼭지를 제거하였다. 고추시료에 대한 꼭지 제거는 수작업에 의해 이루어졌으나, 대량생산이 필요한 경우는 자동 꼭지제거용 자동화기기를 도입하여 처리시간 및 노동력을 절약할 수 있다. 그림 4는 3종의 고추(청양고추, 홍고추, 파프리카)에서 꼭지를 제거한 후의 모습을 사진으로 나타낸 것이다.

A　　B

C

그림 4. 청양고추 (A), 홍고추 (B), 파프리카 (C)의 꼭지 제거 후 사진

(2) 세절 및 씨분리

고추 미립자의 제조에 있어 고추의 씨는 분쇄의 효율에 매우 중요하게 작용할 수 있다. 또한, 매운맛과 저장 안정성에 영향을 미치는가를 확인하기 위해 씨를 분리하였다. 씨를 분리하기에 앞서 고추 세절기를 이용하여 고추를 세절하였다(그림 5). 고추 세절기는 한국식품연구원의 타 연구팀에서 개발한 것으로 고추를 세로방향으로 잘려지도록 유도하여 고추 씨 분리를 용이하게 한다.

고추 세절기를 2회 통과한 시료는 씨보다 큰 체망에 넣고 털어내어 씨를 분리시킨다. 고추 세절기를 통과한 시료(그림 5-C)는 씨분리 과정을 통하여 씨가 완전히 분리된 모습을 보인다(그림 5-D).

A B C D

그림 5. 고추의 세절 및 씨분리 공정

(A: 고추세절기, B: 고추세절기 로울러, C: 세절된 청양고추, D: 씨분리 후)

(3) 블렌칭(Blanching)

(가) 블렌칭 처리

아래의 그림 6은 이중솥을 이용한 블렌칭 처리 과정과 처리 후 고추의 모습을 보여준다. 블렌칭 처리는 이중솥을 이용하였으며, 물의 온도는 100℃, 처리시간은 3분으로 하였다. 엽록소의 색의 변질을 막기 위해 소량의 소금을 첨가하였고, 블렌칭이 끝난 후에는 차가운 물에 헹궈내고 상온에서 1시간 건조한 다음, 실험 재료로 사용하였다.

그림 6. 이중솥을 이용한 블렌칭 과정(A)와 처리 후의 모습(B).

(나) 블렌칭 처리 고추의 색도 변화

블렌칭 처리가 고추 분쇄물에 주는 영향을 색도를 측정하여 비교하였다(표 4). 청양고추의 경우 블렌칭 후 백색도는 42.59±0.01에서 58.40±0.07로 높아지고, 적색도 또한 −6.83±0.10에서 −2.83±0.04로 올라갔다. 황색도 또한 블렌칭 처리에 의해 17.81±0.15에서 23.96±0.03으로 소폭 상승하였다.

홍고추의 경우, 블렌칭 처리 후 백색도가 증가하고 적색도는 오히려 감소하였으며 황색도는 30.26±0.27로 증가하였다.

열처리에 의해 고추 특유의 색은 조금 변질될 수 있으나, 효소의 실활과 살균의 효과를 초래하므로 블렌칭 처리를 하는 것이 고추 페이스트의 변질을 막고 안정성을 도모하기 위해 필요한 것으로 판단된다.

표 4. 블렌칭 처리 후 청양고추의 색도 변화

시료		Color		
		L^*	a^*	b^*
청양 고추	대조구	42.59±0.01	−6.83±0.10	17.81±0.15
	블렌칭 처리구	58.40±0.07	−2.83±0.04	23.96±0.03
홍고추	대조구	40.47±0.25	31.62±0.61	27.00±0.25
	블렌칭 처리구	46.32±0.17	28.42±0.24	30.26±0.27

나. 습식분쇄 공정 개발

(1) 마이크로밀을 이용한 고추의 습식분쇄

(주)한성분체로부터 임차한 마이크로밀(A-MICM-200, 한성분체기계)을 이용하여 쵸퍼로 마쇄한 고추를 분쇄하였다. 마이크로 밀은 시료를 80-200㎛의 입도를 가지는 분쇄물을 얻기 원할 때 쓰이는 습식분쇄기기로 기존 콜로이드밀(맷돌Type)의 단점을 보완한 칼날형식과 그라인딩 복합구조로 이루어져 있으며, 칼날과 그라인딩이 동시에 이루어져 열발생이 적은 장점을 가지고 있다. 마이크로밀의 모습은 그림 7과 같다.

마이크로밀로 분쇄한 고추 미립자의 입도를 표 5에 나타내었다. 씨가 적고 수분함량이 많은 파프리카는 비교적 분쇄가 용이하게 이루어졌으나, 고추 및 홍고추는 분쇄가 용이하지 않아 과량의 열이 발생하였다. 또한 모든 고추분쇄물의 입도가 200-300㎛ 수준으로 예상한 결과보다 크게 나타났다. 따라서 효소 처리 등의 분쇄 효율을 높일 수 있는 공정이 필요할 것으로 판단된다. 파프리카는 고추미립자의 색소보완이나 점성의 제어용도로 활용하기 위하여 분석하였다.

그림 7. 마이크로밀을 이용한 고추 분쇄

표 5. 마이크로밀을 이용하여 습식분쇄한 고추의 평균입도 분석

Sample	Particle size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
파프리카	109.55	339.09	466.04	308.91
홍고추	58.33	280.26	456.66	262.75
고추	41.63	168.59	443.29	218.06

(2) PUC 콜로이드밀을 이용한 습식 분쇄 공정

고추를 미세 분쇄하기 위해 다단계 공정에 의한 분쇄를 실시하였다(그림 8). 세척 및 씨분리 한 고추 시료를 콜로이드밀에 적용하기에 용이한 크기로 만들기 위해 쵸퍼를 이용하여 조분쇄 하였다. 조분쇄 한 시료는 PUC 콜로이드밀을 이용하여 미세 분쇄하였다. PUC 콜로이드밀은 시료를 회전시키며 연속적으로 분쇄가 가능하게 만든 콜로이드밀이며, 분쇄 부분의 금속 분쇄 조형물을 이용하여 돌가루의 위험이 있는 맷돌형 콜로이드밀에 비해 안전하다고 알려져 있다.

그림 8은 홍고추를 이용하여 다단계 습식 분쇄 하는 과정을 보여주는 것으로, 쵸핑단계에서의 고추분쇄물은 씨의 형태가 그대로 보이고 입자가 매우 큰 형태를 보이고 있다. 쵸핑으로 조분쇄한 고추를 PUC 콜로이드밀을 이용하여 분쇄하는 단계에서는 고추의 씨와 과피가 완전히 분쇄되어 색이 일정하고 흐름성이 있는 페이스트의 형태를 보이게 되었다. 분쇄한 홍고추 페이스

트는 분쇄 시간에 따라 시료를 채취하고, 물성 및 성분함량을 측정하여 비교 분석 하였다.

꼭지 제거 전

꼭지 제거 후

chopping 전

chopping

chopping 후

PUC 콜로이드밀에 의한 습식분쇄

그림 8. PUC 콜로이드밀을 이용한 고추의 습식 분쇄 과정

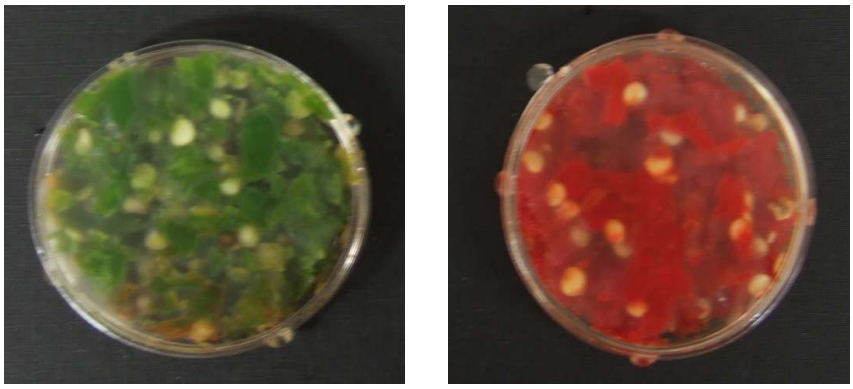
(3) PUC 콜로이드밀로 분쇄한 고추 페이스트의 물성분석

PUC 콜로이드밀을 이용하여 미세하게 분쇄한 고추 페이스트의 형상, 물성 및 성분을 분석하였다.

아래의 그림 9는 고추 페이스트의 쵸핑처리 후의 모습과 이것을 PUC 콜로이드밀을 이용하여 2차 분쇄 공정을 마친 후 얻어지는 고추 페이스트의 형상이다. 쵸핑한 시료의 경우, 2차 분쇄의 목적으로 시행되며 분쇄물은 눈으로 확인될 정도로 입자가 매우 크고 씨와 과피의 조직이 그대로 남아있다.

PUC 콜로이드밀에 의해서 분쇄를 수행한 경우 씨가 완전히 분쇄되어 씨의 형태를 찾아볼 수 없으며, 분쇄물의 색상도 고추의 종류와 씨의 유무에 따라 확연히 차이나는 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 고추 종류에 따라 분쇄 효율이 차이가 있었는데 이것은 각 고추 종의 특유의 수분 및 성분함량의 차이와 왁스, 씨, 태좌 등이 차지하는 비율이 각기 다르기 때문인 것으로 판단된다.

이와 같은 분쇄물의 성분조성 및 입도차이로 인하여 물성 및 성분이 다르게 나타날 것으로 예상되며, 장기 저장에 따른 안정성에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.



A

B

C

D

E

F

그림 9. PUC 콜로이드밀에 의한 습식 분쇄 후 사진

A: 쵸핑한 청양고추,
B: 쵸핑한 홍고추,
C: 콜로이드밀 분쇄한 청양고추,
D: 콜로이드밀 분쇄한 씨가 분리된 청양고추
E: 콜로이드밀 분쇄한 홍고추,
F: 콜로이드밀 분쇄한 파프리카

아래의 표 6은 콜로이드밀을 이용하여 습식 분쇄한 고추에 대한 색도 변화 값을 나타낸 것이다. 색도를 측정한 결과 각각의 고유의 색을 나타내었으며, 씨를 제거한 청양고추의 경우 백색도가 감소하였고, 씨를 분리한 시료가 조금 더 녹색값이 높았다. 황색도는 씨를 분리하지 않은 시료가 더 높게 나타났으며, 이러한 결과는 그림 8에서 나타나는 씨분리에 따른 색의 차이와 상응하는 결과이다.

같은 붉은 빛깔을 가진 홍고추와 파프리카에서, 홍고추가 파프리카에 비해 백색도가 40.47±0.25로 파프리카의 36.99±0.16보다 높으며 적색도와 황색도 또한 상대적으로 높은 값을 나타내었다.

표 6. 습식분쇄한 고추 페이스트의 색도 측정

시 료	씨 유무	Color		
		L^*	a^*	b^*
청양고추	O	42.59±0.01	−6.83±0.10	17.81±0.15
	X	36.81±0.07	−8.78±0.04	14.39±0.14
홍고추	O	40.47±0.25	31.62±0.61	27.00±0.25
파프리카	O	36.99±0.16	20.58±0.19	20.59±0.20

아래의 표 7은 청양 고추에 대해서 PUC 콜로이드밀을 이용하여 분쇄하는 동안 시간에 따른 색도의 변화를 분석하였다.

백색도의 경우, 처음 37.18±0.03를 나타내었던 값이 분쇄시간이 5분이 경과하며 38.14±0.01이 되었고 20분이 경과하면서 38.43±0.02의 값을 나타내었다. 백색도는 처음 5분 이내에 값이 조금 증가하였고 이후 조금씩 증가하는 경향을 나타내었으나 20분 분쇄종료까지 큰 변화폭은 나타나지 않았다.

녹색을 나타내는 적색도의 경우, 분쇄 전 −10.33±0.05를 나타내었던 값이 분쇄 20분 후에도 −10.83±0.04를 나타내며 백색도의 경우와 마찬가지로 조금씩 증가하는 경향은 나타났으나, 큰 변화는 나타나지 않았다.

황색도의 경우는, 처음 14.91±0.04 이었던 값이 20분이 경과하며 16.24±0.08가 되었으며, 백색도와 적색도에 비해서는 상대적으로 증가하는 폭

이 크게 나타났다.

표 7. PUC 콜로이드밀을 이용하여 연속 분쇄를 수행한 청양고추 페이스트의 분쇄 시간의 경과에 따른 색도 변화

분쇄 시간 (min)	Color		
	L^*	a^*	b^*
0	37.18±0.03	−10.33±0.05	14.91±0.04
5	38.14±0.01	−10.12±0.07	14.43±0.09
10	38.21±0.03	−10.69±0.07	15.51±0.06
15	38.25±0.02	−10.78±0.04	15.84±0.07
20	38.43±0.02	−10.83±0.04	16.24±0.08

아래의 표 8은 습식 분쇄에 따른 평균 입도의 차이를 나타낸 것이다.

표 8. 습식분쇄 한 고추페이스트의 입도 분석

시료	씨 유무	Particle Size (㎛)			
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
청양고추	O	33.15	127.28	410.81	168.87
	X	44.84	148.44	420.41	191.46
홍고추	O	52.43	169.39	438.41	215.91
	X	70.27	203.57	448.28	241.09
파프리카	O	103.05	323.79	463.48	295.39

청양고추의 입도가 가장 낮은 것으로 나타났으며, 청양고추 및 홍고추는 씨를 제거할 경우 입도가 감소하는 경향을 나타내었다. 습식 분쇄의 경우 본 연구에 사용된 콜로이드밀(colloid mill)에 의해서는 고추씨의 완벽한 분쇄가 이루어지지 않는 것을 확인하였으며, 조분쇄 공정을 통해서 씨의 부분적인 파

쇄가 요구된다. 따라서 신미성분의 제어를 위해서도 씨의 완전한 파쇄가 이루어져야 한다고 판단되었다.

아래의 표 9는 콜로이드밀을 이용하여 연속공정(recycling process)에 의해 분쇄를 할 경우 청양고추의 평균 입도 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

표 9. 연속공정에 의한 청양고추의 입도 분석

분쇄시간	Particle size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
시작 원료	62.45	302.62	459.52	272.55
시작 직후	81.45	306.13	459.95	279.04
5분	59.33	268.58	455.07	259.93
10분	75.00	286.41	457.22	268.84
15분	65.22	263.25	454.57	259.69
20분	66.72	250.64	453.57	256.11

연속 공정을 20분까지 진행할수록 입도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 연속 공정의 경우 열이 발생함에 따라 비타민 등 기능성 성분의 파괴가 발생할 우려가 있기 때문에 20분까지만 실시하였고, 이러한 연속 공정을 실시할 경우 분쇄에 따른 많은 열이 발생하기 때문에 냉각장치를 장착한 후 분쇄하였다.

(4) PUC 콜로이드밀로 분쇄한 고추 페이스트의 성분함량

PUC 콜로이드밀을 이용하여 고추를 분쇄할 경우 변화되는 캡사이신과 비타민C의 함량을 조사하였다(표 10).

비타민C의 경우, 청양고추는 씨의 유무에 상관없이 분쇄에 의해 비타민C가 모두 파괴되었다. 이는 분쇄과정에서 발생하는 열에 의해 비타민이 파괴되는 것으로 판단되었으며, PUC 콜로이드밀의 분쇄 조건을 조절함으로써 비타민C의 파괴를 최소화시킬 수 있는 조건을 찾을 필요가 있었다.

홍고추는 씨를 포함하는 경우가 제거한 시료에 비해 88.1 mg/100g의 함량으로 가장 높았다. 파프리카는 29.5 mg/100g의 함량을 나타내었다.

표 10. 습식 분쇄한 고추의 비타민 C 및 캡사이신 함량

종류	씨 유무	성분 함량	
		비타민C (mg/100g)	캡사이신 (mg/100g)
청양고추	O	0.0	49.2
	X	0.0	40.4
홍고추	O	88.1	5.5
	X	47.3	4.1
파프리카	O	29.5	3.2

캡사이신의 경우 청양고추가 가장 함량이 높았으며, 홍고추, 파프리카 순으로 낮은 것으로 나타났다. 반면 비타민 C는 홍고추에 가장 많이 함유되어 있었으며, 청양고추에는 거의 존재하지 않았다.

다. 효소처리 공정

(1) 효소처리를 통한 고추의 습식분쇄공정의 개발

고추를 일반적인 콜로이드밀을 이용하여 분쇄하였으나, 분쇄물의 평균 입도가 200㎛ 이상으로 크게 나타나 분쇄 효율을 증대시키기 위해 효소처리를 포함한 다양한 전처리 방법을 모색하였다. 표 11은 효소처리와 PUC콜로이드밀을 동시에 적용하여 얻은 고추의 입도를 분석한 결과이다.

표 11. PUC콜로이드밀 처리한 효소 처리 고추의 입도 분석

고추종류[a]	효소처리[b]	Particle size (㎛)			
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
청양고추S	1	9.81	90.90	354.44	137.06
	2	6.63	52.36	269.03	91.22
청양고추	1	13.64	105.81	378.18	157.53
	2	13.65	130.78	389.33	173.80
파프리카	1	5.44	63.37	367.19	129.19
	2	3.49	42.36	341.24	98.93

[a]청양고추S: 씨제거한 청양고추, 청양고추: 청양고추

[b]효소처리단계 1: 쵸핑 – **효소처리** – 콜로이드밀 – PUC 콜로이드밀

2: 쵸핑 – 콜로이드밀 – **효소처리** – PUC 콜로이드밀

고추는 씨를 제거하지 않은 경우 50% 제거한 처리구에 비해서 입도가 큰 것으로 나타났다. 선행 연구에서는 씨의 분쇄가 거의 이루어지지 않았던 처리구(평균입도 300㎛ 이상)에 비하여 이번 처리조건에서는 입도가 약간 감소한 것을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 PUC 콜로이드밀의 경우 어느 정도 씨의 분쇄가 이루어지는 것을 볼 수 있으나, 씨의 함량을 낮추고 효소처리를 함으로 인해 분쇄가 더 용이하게 이루어질 수 있음을 확인할 수 있었다.

표12는 씨를 제거하지 않은 고추 전체시료의 효소처리 시간에 따른 색도의 변화를 비교 분석한 결과이다.

표 12. 효소 처리한 고추의 처리시간에 따른 색도변화

효소	처리시간(분)	Color		
		L^*	a^*	b^*
Rapidase TF	0	47.98±0.11	−5.54±0.02	19.31±1.44
	30	47.98±0.19	−1.85±0.15	19.04±0.35
	60	48.53±0.11	−1.67±0.05	18.54±0.34
	90	47.94±0.32	−1.03±0.07	17.77±0.33
	120	48.01±0.11	−0.77±0.06	17.36±0.17
	180	47.51±0.12	−0.48±0.08	16.95±0.28
Cytolase PCL5	0	47.98±0.11	−5.54±0.02	19.31±1.44
	30	47.84±0.57	−2.36±0.12	19.13±0.28
	60	47.85±0.41	−1.64±0.25	18.36±0.04
	90	47.73±0.22	−1.29±0.06	17.76±0.66
	120	47.25±0.50	−0.88±0.22	18.02±0.47
	180	47.03±0.30	−0.62±0.06	17.28±0.09
Rohament CL	0	47.98±0.11	−5.54±0.02	19.31±1.44
	30	47.99±0.21	−2.24±0.07	19.39±0.08
	60	47.81±0.24	−1.65±0.37	18.15±0.18
	90	47.83±0.25	−1.43±0.12	18.14±0.52
	120	47.61±0.06	−0.98±0.22	17.13±0.07
	180	47.41±0.12	−0.69±0.04	17.54±0.18

3가지 효소 모두의 경우 시간에 따라 백색도 값에는 큰 변화가 나타나지 않았으나, 적색도의 경우 0에 가까워지면서 변화의 폭이 컸으며, 황색도는 시간이 경과할수록 감소하는 것으로 나타났다.

표 13은 파프리카의 효소처리 시간에 따른 색도변화를 나타낸 결과이다.

표 13. 효소 처리한 파프리카의 처리시간에 따른 색도변화

효소	처리시간(분)	Color		
		L	a	b
Rapidase CL	0	36.73±0.03	22.76±0.05	14.20±0.07
	30	36.27±0.05	21.75±0.06	12.89±0.05
	60	36.16±0.08	21.53±0.13	12.66±0.09
	90	36.35±0.17	21.55±0.08	12.84±0.09
	120	36.09±0.19	21.56±0.22	12.69±0.25
	180	36.02±0.03	21.21±0.22	12.50±0.16
Cytolase PCL5	0	36.73±0.03	22.76±0.05	14.20±0.07
	30	36.28±0.12	21.80±0.06	12.92±0.05
	60	36.27±0.13	21.94±0.14	13.00±0.10
	90	36.22±0.19	21.74±0.25	12.84±0.23
	120	35.76±0.10	20.83±0.34	12.19±0.27
	180	36.05±0.22	21.40±0.20	12.53±0.22
Rohament TF	0	36.73±0.03	22.76±0.05	14.20±0.07
	30	36.05±0.06	21.49±0.15	12.72±0.11
	60	36.04±0.10	21.39±0.25	12.66±0.19
	90	36.04±0.12	21.43±0.13	12.72±0.16
	120	36.32±0.25	21.41±0.35	12.67±0.21
	180	36.15±0.04	21.53±0.16	12.76±0.09

고추에 비해서 파프리카의 경우 전체적으로 백색도는 높고, 적색도는 크게 높았으며, 황색도는 약간 낮은 값을 나타내었다.

표 14는 고추의 효소처리시간의 경과에 따른 점도의 변화를 나타낸 것이다.

Rapidase와 Rohament의 경우 효소처리 시간을 증가시킬수록 점도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 효소처리의 결과로 견고한 조직이 연화되는 것을 의미하며, 효소처리 후 분쇄를 실시한 경우 입도 감소에 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

표 14. 효소 처리한 고추의 처리시간에 따른 점도 변화

(단위: Pa·s)

시간(min)	Rapidase	Cytolase	Rohament
0	1.99	1.99	1.99
30	0.565	1.51	2.22
60	0.341	2.61	2.48
90	0.292	3.99	1.09
120	0.088	2.59	0.815
180	0.035	2.44	0.813

표 15는 파프리카의 효소처리에 따른 점도 변화를 나타내는 결과이며, 3 종의 효소처리구에서 공통적으로 점도가 감소하는 것으로 나타났다. 습식분쇄한 파프리카의 조직은 고추와 달리 매우 유동성이 크고 점성이 낮은 것으로 나타났으며 씨가 없어 고추페이스트의 조직감을 보완하는데 효과적인 소재로 사용할 수 있을 것으로 판단되었다.

표 15. 파프리카의 효소처리시간에 따른 점도 변화

(단위: Pa·s)

효소처리시간 (min)	Rapidase	Cytolase	Rohament
0	2.04	2.04	2.04
30	1.69	1.22	2.43
60	1.55	1.7	1.96
90	1.68	1.65	2.23
120	1.45	1.73	2.25
180	1.63	1.23	1.7

(2) 연속공정에 의한 효소처리 시료의 습식분쇄

표 16은 PUC 콜로이드밀을 이용하여 청양고추S를 연속공정을 통하여 분쇄한 경우 입도 변화를 나타내는 결과이다. 회분식으로 분쇄공정을 수행한 경우(0분)에 비해서 연속공정을 통하여 분쇄한 경우 평균입도가 약 38% 이상 감소된 것을 알 수 있다. 이는 일반적인 콜로이드밀과는 달리 PUC 콜로이드밀을 이용하여 연속공정으로 분쇄할 경우 효율적인 입도제어가 이루어질 수 있음을 시사한다.

표 17은 연속공정에 의해 분쇄한 청양고추S의 분쇄 시간에 따른 색도 및 점도 변화를 나타내는 결과이다. 색도의 경우 백색도가 시간에 따라 증가하였다. 이는 분쇄시간을 증가시킬수록 고추씨의 분쇄가 이루어짐으로써 백색도가 증가한 것으로 판단된다.

점도는 시간경과에 따라 계속적으로 감소하였는데, 이는 앞에서 보여준 입도패턴과 마찬가지로 분쇄시간의 연장에 따라 조직의 연화가 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

표 16. PUC 콜로이드밀 연속공정처리에 따른 고추페이스트의 입도변화

처리시간 (분)	Particle size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
0	57.97	272.75	455.71	260.98
5	11.20	176.53	398.24	194.66
10	11.17	156.84	391.22	184.03
15	12.27	143.29	386.10	176.21
20	11.96	139.01	383.32	172.95
30	11.66	130.04	377.53	166.14
40	10.97	126.78	374.47	162.94
50	9.54	123.01	371.18	159.07

표 17. PUC 콜로이드밀 연속공정처리에 따른 청양고추S 페이스트의 색도 및 점도

시료	처리시간 (분)	Color			점도 (Pa·s)
		L	a	b	
청양고추S	0	41.76	−3.53	15.23	0.051
	5	48.58	−9.61	24.66	1.150
	10	49.90	−9.57	25.25	0.622
	15	51.18	−9.62	26.25	0.618
	20	51.53	−9.62	25.91	0.608
	30	51.44	−9.61	25.98	0.620
	40	49.65	−9.70	25.19	0.536
	50	46.87	−9.21	22.47	0.144

(3) 슬라이스 및 블렌칭(blanching) 처리

표 18은 슬라이스 및 블렌칭(blanching) 공정 후 PUC 콜로이드밀 처리한 청양고추S(씨제거 50%) 페이스트의 입도변화를 보여주는 결과이다. 표 18에서와 같이 슬라이스 공정만을 적용할 경우에는 입도의 변화가 크게 나타나지 않았으나, 블렌칭 공정과 효소처리를 함께 수행할 경우 입도가 85.03㎛로 크게 감소하였는데, 이는 블렌칭 공정으로 인해 조직의 연화현상이 발생하기 때문인 것으로 판단된다.

표 18. 슬라이스 및 블렌칭 후 PUC 콜로이드밀 처리한 청양고추S 페이스트의 입도

처리 공정*	Particle size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
Control	57.97	272.75	455.71	260.98
1	47.52	268.41	420.36	250.24
2	12.73	76.26	321.40	117.97
3	14.51	157.77	392.13	184.74
4	23.87	100.82	339.13	139.71
5	7.45	43.86	255.35	85.03

1. 세척⇒슬라이스⇒씨제거⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒PUC 콜로이드밀
2. 세척⇒슬라이스⇒**효소처리**⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒PUC 콜로이드밀
3. 세척⇒블렌칭⇒슬라이스⇒씨제거⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒PUC 콜로이드밀
4. 세척⇒블렌칭⇒슬라이스⇒씨제거⇒쵸핑⇒**효소처리**⇒콜로이드밀⇒PUC 콜로이드밀
5. 세척⇒블렌칭⇒슬라이스⇒씨제거⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒**효소처리**⇒PUC 콜로이드밀

표 19는 슬라이스 및 블렌칭 공정 후 PUC 콜로이드밀로 분쇄한 청양고추S 페이스트의 색도 및 점도 변화를 나타낸 결과이다.

색도의 경우 큰 변화가 나타나지 않았으나, 점도의 경우 블렌칭 및 효소처리를 할 경우 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상 역시 앞서 설명한 바와 같이, 블렌칭에 의해 조직이 연화되어 효소반응 및 분쇄 공정이 용

이하게 이루어져 점도가 감소하는 것이라고 판단된다.

표 19. 슬라이스 및 블렌칭후 PUC 콜로이드밀 처리한 청양고추S 페이스트의 색도 및 점도

처리 공정[a]	Color			점도 (Pa·s)
	L	a	b	
Control	41.76	−3.53	15.23	0.051
A	50.32	−5.05	24.89	1.14
B	46.55	−3.97	20.12	0.503
C	49.54	−3.51	22.87	1.630
D	47.08	−7.44	21.52	1.470
E	41.11	26.33	20.63	0.064

[a] Control. 세척⇒꼭지제거⇒씨제거⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒PUC콜로이드밀

A: 세척⇒**슬라이스**⇒씨제거⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒PUC콜로이드밀

B: 세척⇒**슬라이스**⇒**효소처리**⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒PUC콜로이드밀

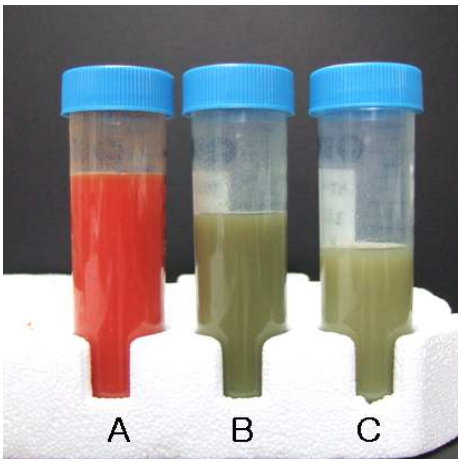
C: 세척⇒**블렌칭**⇒슬라이스⇒씨제거⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒PUC콜로이드밀

D: 세척⇒**블렌칭**⇒슬라이스⇒씨제거⇒쵸핑⇒**효소처리**⇒콜로이드밀⇒PUC콜로이드밀

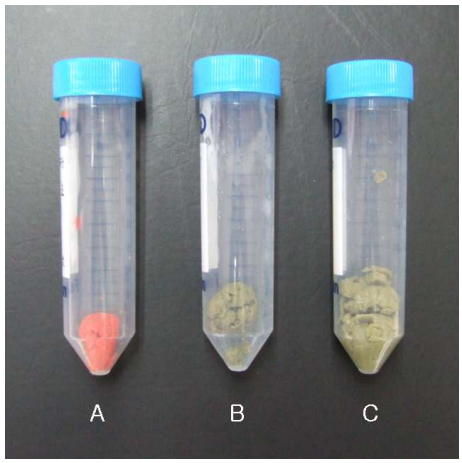
E: 세척⇒**블렌칭**⇒슬라이스⇒씨제거⇒쵸핑⇒콜로이드밀⇒**효소처리**⇒PUC콜로이드밀

(4) 착즙 처리 공정

아래의 그림 10과 표 20은 PUC 콜로이드밀 처리한 고추 페이스트를 140메쉬(mesh)의 망체(screen)로 착즙한 결과물이며 이들 시료의 입도를 측정한 결과이다.



착즙 후



망체을 통과하지 못한 시료

그림 10. PUC콜로이드밀 처리 후 착즙기를 적용하여 회수한 고추페이스트 및 망체를 통과하지 못한 시료 분획

A; 파프리카, B; 청양고추, C; 청양고추S

표 20. PUC 콜로이드밀 처리한 고추 페이스트의 착즙 후 입도변화

시료	Particle size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
청양고추S	3.28	33.32	118.63	49.25
청양고추	1.76	12.96	99.12	31.76
파프리카	1.85	29.35	113.15	44.45

500㎛ 이상의 큰 입자를 제거하기 위해 착즙 및 여과(140 mesh)하여 입도를 측정하였다. 입도가 큰 입자들을 제거할 수는 있었으나 대부분의 기능성 성분들이 통과하지 못한 시료에 남아있기 때문에 유효성분의 효과적인 회수 측면에서는 상당히 문제가 있다고 판단된다.

표 21은 PUC 콜로이드밀 처리한 고추 페이스트를 착즙하여 색도 및 점도를 측정한 결과를 나타낸다.

표 21. PUC 콜로이드밀을 이용한 고추 페이스트의 처리 순서에 따른 색도변화 및 점도

고추종류	처리공정[a]	Color			점도 (Pa·s)
		L	a	b	
청양고추 S	A	41.76	−3.53	15.23	0.051
	B	47.08	−2.52	19.56	0.647
	C	42.12	−1.14	14.42	0.010
	D	48.40	−2.25	17.37	0.254
	E	43.95	−1.77	14.36	0.051
청양고추	A	50.34	−5.97	22.75	10 이상
	B	49.79	−2.48	19.99	3.030
	C	48.97	−3.94	21.73	2.600
	D	50.59	−2.28	19.18	1.530
	E	48.91	−2.54	18.96	0.605
파프리카	A	41.25	25.38	19.06	0.276
	B	40.34	25.60	18.58	0.045
	C	39.61	24.79	17.69	0.038
	D	42.11	26.71	21.50	0.065
	E	41.33	25.99	21.21	0.011

[a] A : 쵸핑 ⇒ 콜로이드밀
B : 쵸핑 ⇒ 효소처리 ⇒ 콜로이드밀
C : 쵸핑 ⇒ 콜로이드밀 ⇒ 효소처리
D : 쵸핑 ⇒ 효소처리 ⇒ 콜로이드밀 ⇒ PUC 콜로이드밀
E : 쵸핑 ⇒ 콜로이드밀 ⇒ 효소처리 ⇒ PUC 콜로이드밀

고추를 효소처리하여 분쇄할 경우 효소처리에 의한 점도의 감소를 확인할 수 있었고, 색도의 변화는 크게 나타나지 않았다.

라. 볼밀을 이용한 습식분쇄공정의 개발

(1) 볼밀을 이용한 습식분쇄 공정

콜로이드밀 처리한 고추페이스트를 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 2차분쇄를 하였다. 연속식 습식분쇄 공정 시간에 따라 입도가 감소되었으며, 씨를 50% 제거한 시료는 10시간이 지난 후부터 D_{90}이 100㎛ 이하의 입자를 가지고 평균입도가 33.12㎛를 가지는 미립자 고추 페이스트가 되었다. 씨를 제거하지 않고 처리한 시료는 씨를 제거한 시료에 비해 입도감소가 현저하게 나타났으며, 약 4시간 처리부터 D_{90}이 100㎛ 이하가 되는 시료를 제조할 수 있었다.

표 22는 연속식 습식분쇄 공정을 통한 고추의 입도변화를 나타내는 결과이다.

표 22. 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 고추의 처리시간에 따른 입도변화

시료	처리시간 (hour)	Particle size(㎛)			
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
청양고추 S	0	57.97	272.75	455.71	260.98
	1	18.97	205.44	406.24	209.29
	2	17.08	147.46	392.25	182.79
	3	13.67	109.19	376.16	157.91
	4	11.08	79.78	353.39	132.49
	5	9.11	56.82	331.14	110.77
	6	6.57	43.19	297.3	92.61
	8	3.11	29.56	180.24	66.39
	10	2.14	21.08	83.98	33.12
	12	2.94	22.4	72.7	31.02
청양고추	0	45.18	195.93	447.85	233.80
	2	7.50	49.61	312.70	100.61
	4	5.45	26.77	88.82	38.09
	6	3.78	21.25	63.80	28.68
	8	2.71	18.55	54.55	24.56
	10	2.44	16.94	45.77	21.27
	12	2.06	14.66	40.67	18.45

(2) 분쇄시간에 따른 시료의 온도

볼밀을 이용하여 고추를 분쇄할 때, 분쇄시간에 따른 분쇄물의 온도를 측정하였다(표 23). 분쇄 전 시료의 온도는 청양고추가 19℃, 청양고추S는 21.1℃, 파프리카는 21.0℃로 각각 측정되었다. 분쇄시간이 4시간이 경과하면서 시료의 온도는 26-27℃로 3가지 시료 모두 비슷한 온도상승을 나타내었으며,

이후 분쇄 종료 12시간까지 온도의 큰 상승은 없었다. 분쇄시간 10시간이 지나면서 온도가 떨어지는 것은 밤 시간대에 낮아지는 외부 온도의 영향을 받은 것으로 판단된다.

표 23. 볼밀을 이용한 고추페이스트의 분쇄 시간에 따른 온도의 변화

(단위: ℃)

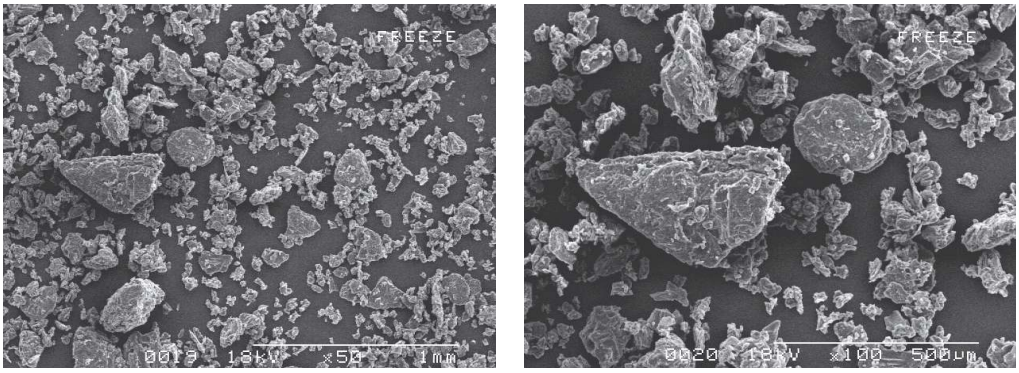
분쇄시간(h)	시료		
	청양고추	청양고추S	파프리카
0	19.0	21.1	21.0
4	24.0	24.5	24.5
6	25.9	27.0	27.2
8	25.8	27.2	26.9
10	25.1	25.2	25.3
12	25.3	25.0	23.8

볼밀 분쇄 공정을 이용하여 고추 페이스트를 제조할 경우 콜로이드밀을 이용하여 분쇄한 결과물에 비해 평균입도가 20㎛수준으로 매우 작고, 분쇄 시 열의 발생량도 크게 나타나지 않았다. 볼밀은 배치 타입의 분쇄 방식으로 산업화를 고려했을 때 좋지 못한 방법이 될 수도 있지만, 시료가 연속적으로 주입이되고 분쇄가 끝난 시료들은 배출이 되는 연속형 볼밀을 이용할 경우, 대량생산 및 산업화과정에 대한 문제는 없다고 봐도 무관하다. 현재 연속형 볼밀은 시멘트 산업이나 건식 볼밀으로 많이 사용되어지고 있으며, 본 고추 시료에 적합한 모델은 국내 업체에 의뢰를 하여 제작을 하고 있는 실정이다.

2. 건식공정에 의한 고추 미립자 소재 제조공정 개발

가. 홈밀 및 해머밀에 의한 절단고추의 조분쇄

영양군 고추종합처리장에서 구입한 절단 고추 (홍고추)의 초미세분쇄를 하기 위한 전처리 공정으로서 롤밀(고추분쇄기)을 이용하여 1차 조분쇄를, 해머밀(hammer mill)을 이용하여 2차 조분쇄를 수행하여 jet mill 및 planetary mill에 의한 분쇄를 용이하게 하고자 하였다. 아래의 그림 11은 해머밀에 의해 조분쇄한 홍고추 분말의 표면구조를 SEM으로 관찰한 사진이다.



A B

그림 11. 해머밀에 의해 조분쇄한 고추분말의 표면구조
(A: 50배율, B: 100배율)

그림 11에서 보이듯이 해머밀에 의해 조분쇄한 고추분말의 경우 평균입도도 매우 크고 입자들의 크기분포가 균일하지 못한 것을 확인하였다. 이러한 고추 입자의 평균입도를 낮추고 분포가 고르게 하기 위해 해머밀 분쇄한 시료를 planetary mill과 jet mill을 이용하여 여러 가지 조건을 달리하여 3차 분쇄를 수행하였다.

나. Planetary mill에 의한 절단고추의 분쇄

(1) Planetary mill의 조건 및 혼합에 의한 분쇄설정

일반적인 볼밀(ball mill)의 경우 회전하는 드럼과 그 속에 들어있는 금속 볼(steel ball)이나 돌(flint stone)로 구성되어 있으며 그 분쇄기작은 드럼 회전시에 볼이 튀어오르면서(tumbling) 볼들이 상호 충돌할 때 발생하는 충격력에 의하여 분쇄가 이루어지도록 되어 있다. 이 때 드럼의 회전수는 너무 느리면 텀블링효과가 없어지고, 반대로 너무 빠를 경우 원심력에 의하여 볼이 드럼 내부의 기벽에 붙게 되므로 드럼의 회전수는 한계회전수(critical speed : N_C)의 70%를 넘지 않아야 한다(전재근 등, 2002).

본 연구에 활용한 Planetary mill(Fritz, Germany)은 이러한 드럼을 Jar의 형태로 변화시키고 100-400 rpm의 고속으로 원심 분리하듯 회전시키면서 jar 내부에 투입된 ball 들이 jar(또는 bucket)의 기벽 사이에 위치한 시료에 대하여 전단력(shear force)을 부여함으로써 분쇄가 이루어지는 원리로 구성되어 있다. 이러한 형태의 분쇄기에서 고추분말에 가해지는 전단력에 의한 변화는 충격식 분쇄에 의한 변성과는 많은 차이를 보이게 된다. 따라서 비교적 견고한 물질의 경우에도 용이하게 연성(spreadability)을 나타내어 상당히 넓게 펴지는 현상을 보인다. SEM을 통하여 확인한 고추분말의 형태는 이러한 모습을 쉽게 확인할 수 있었으며, 입도분석의 결과는 분쇄과정을 통하여 오히려 평균입도가 증가하는 경향을 보였다. 충격식 분쇄를 적용할 경우 단위 무게당 입자수의 증가와 표면적의 증가를 초래하지만 원심식 planetary mill의 경우, 일부 고추분말입자가 결합하는 형태를 보이면서 표면적이 증가하는 양상을 볼 수 있었다.

Planetary mill의 Jar 내부에 투입하는 지르코늄(zirconium)재질의 ball size를 3, 5, 10mm, 회전속도를 100, 250 rpm, 운행시간을 60, 120min으로 각각 처리한 후 고추분말의 입자크기변화 및 표면을 관찰하였다. 아래의 표 24와 표 25는 각각의 조건과 그에 따른 입도를 나타낸 것이다.

표 24. Planetary mill 분쇄 처리 조건

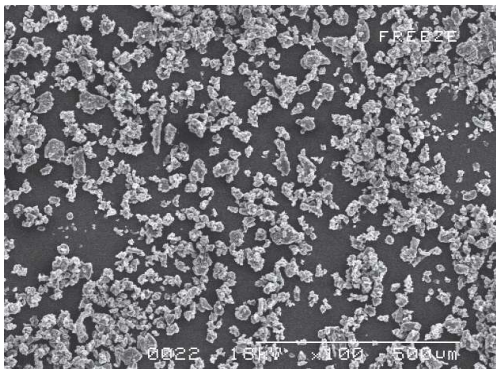
시료번호	분쇄 처리 조건			
	rpm	ball dia.(mm)	time (hour)	silica
P1	100	5	1	X
P2	250	5	1	X
P3	250	10	1	X
P4	250	5	1	2%
P5	250	5	2	2%
P6	250	5	2	X
P7	100	5	1	2%
P8	100	5	2	X
P9	100	5	2	2%
P10	250	3	1	X

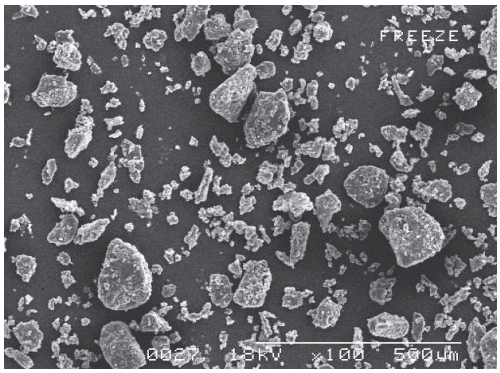
표 25의 평균입도를 살펴보면, 해머밀(hammer mill)에 의해 조분쇄된 고추분말에 비해서 고속 (250rpm)에서 planetary mill로 분쇄하였을 경우 평균입도가 약간 증가하거나 큰 변화를 나타내지 않는 반면, 저속(100rpm)에서 분쇄하였을 경우 평균입도가 감소한 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 전단력에 의해 판상형 구조를 갖는 고추분말이 형성되는 것에 기인한다. 저속인 경우 전단력에 비해서 충격력이 크게 작용하여 분말의 파쇄가 일어나는 반면 고속인 경우 충격력보다는 전단력이 크게 작용하여 넓게 퍼진 구조를 갖는 분말이 형성되는 것이라고 판단된다.

표 25. Planetary mill에 의해 분쇄된 홍고추 분말의 입도 측정

Sample	Particle Size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
Hammer mill	13.52	135.27	439.93	193.17
P1	5.22	88.86	445.35	180.90
P2	16.65	163.34	448.92	215.11
P3	15.04	150.71	445.46	205.74
P4	6.84	142.31	444.90	195.93
P5	6.42	123.20	441.49	185.82
P6	11.03	141.71	435.22	192.19
P7	3.29	20.37	111.25	40.46
P8	3.96	47.22	422.26	137.54
P9	3.98	30.66	384.24	101.20
P10	11.03	134.94	433.20	185.99

아래의 그림 12는 Planetary mill의 회전속도(rpm)을 달리하여 분쇄한 고추 분말의 형태를 나타낸 것이다. 표 25에서 나타난 바와 같이, 100rpm의 속도로 분쇄를 수행한 경우(mean = 180.90um) 해머밀에 의한 것(mean = 193.17um)보다 평균입도가 낮게 나타났으나, 250rpm의 속도로 분쇄를 수행한 경우 오히려 높은 평균 입도 (215.11um)를 나타내었다. 입도 분포도 rpm이 낮을수록 더 고르게 나타난 것을 SEM을 통해 확인할 수 있었다.





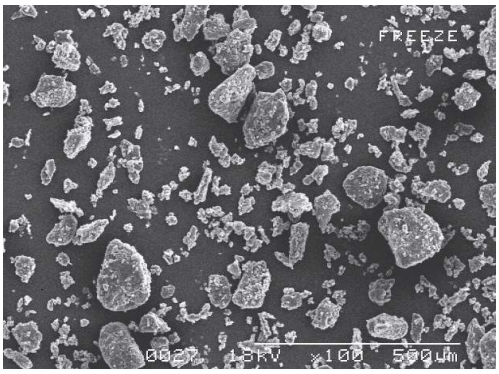
A B

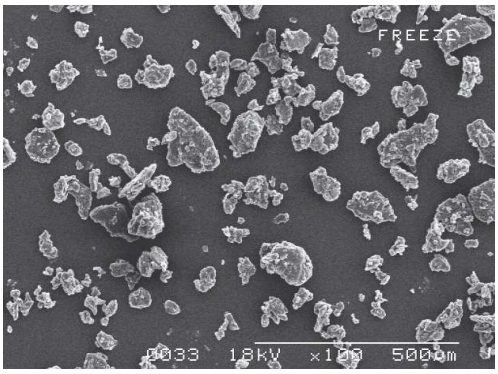
그림 12. 볼밀의 회전속도(rpm)를 달리하여 분쇄한 고추분말의 표면 형태

A: P1(100rpm, 5mm, 1hr, without silica),

B: P2(250rpm, 5mm, 1hr, without silica)

아래의 그림 13은 속도를 250rpm, 시간을 1시간으로 고정한 상태에서 5mm와 10mm의 zirconium ball을 적용한 고추분쇄물의 형태를 나타낸 것이다.





A B

그림 13. Ball size를 달리하여 분쇄한 고추분말의 표면 구조

A: P2 (250rpm, 5mm, 1hr, without silica)

B: P3 (250rpm, 10mm, 1hr, without silica)

Ball size를 달리하였을 경우 입도 분포 및 표면 사진에 있어서 큰 차이점을 발견하지 못하였으나 미세한 분쇄를 하기 위해서는 ball의 직경이 작은 것을 사용하는 것이 일반적이므로 ball의 직경을 5mm로 고정하여 계속적인 실험을 수행하였다.

아래의 그림 14는 실리카와의 혼합분쇄에 따른 분쇄 고추 분말의 표면 사진을 나타낸다.

무정형 실리카를 첨가하였을 경우 평균 입도도 감소하였으며, 상대적으로 고른 입도분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 분쇄 시간이 2시간이 경우에 비해서 1시간인 경우 더 현저하게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

혼합분쇄(Cogrinding)는 미량성분의 균일한 분산을 유도하기 위하여 제약 및 세라믹분야에서 주로 활용되어온 방법이다. 특히 사이클로덱스트린(CD) 등과 기능성성분을 함께 혼합분쇄함으로써 습윤성과 안정성을 증진하는 효과를 얻을 수 있다고 알려져 있으며 다양한 분야의 미세입자의 가공용도에 쓰이고 있다(Wongmekiat 등, 2002). 또한 본 연구팀의 연구결과에 따르면 이러한 혼합분쇄는 일반적인 분쇄에 의한 전분의 입도감소나 물리적 특성의 변화뿐만 아니라 미세한 기능성 성분을 되도록 상대적으로 큰 입자의 표면에 고르게 분포시키고 여러 가지 혼합된 성분이 단단하게 결착된 상태를 유도하기 위하여 사용한 바 있다.

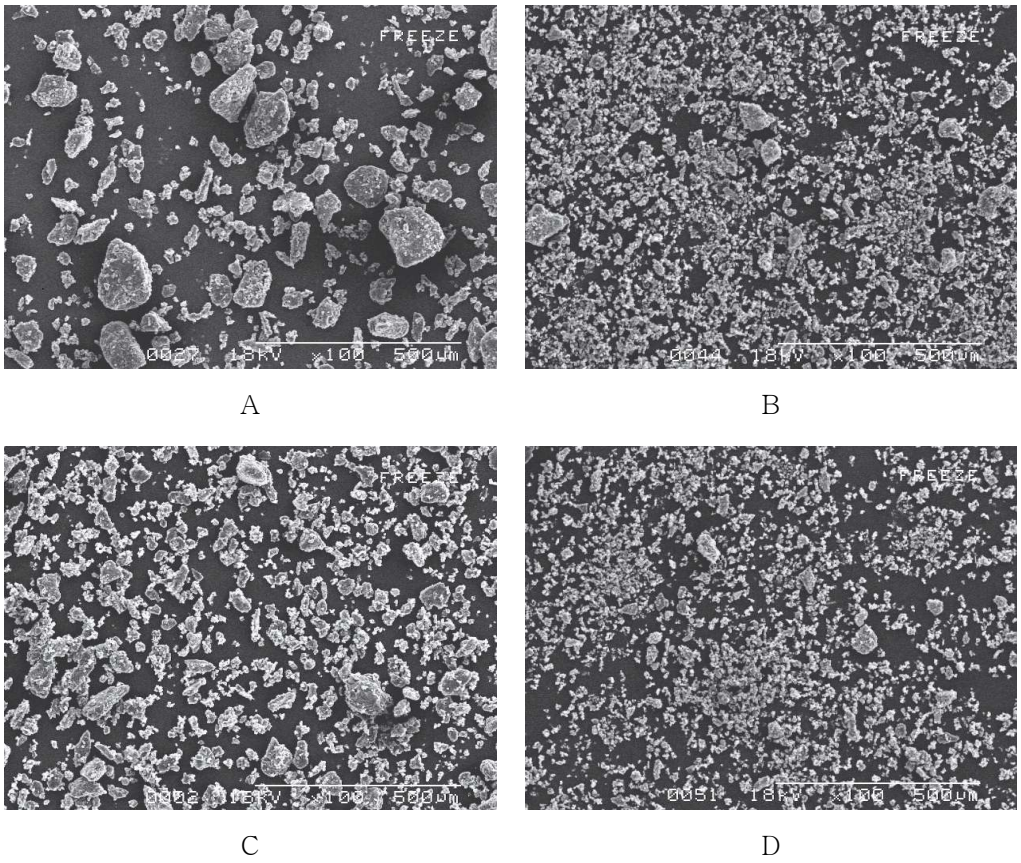


그림 14. 실리카 첨가 유무에 따라 분쇄한 고추분말의 표면 특성

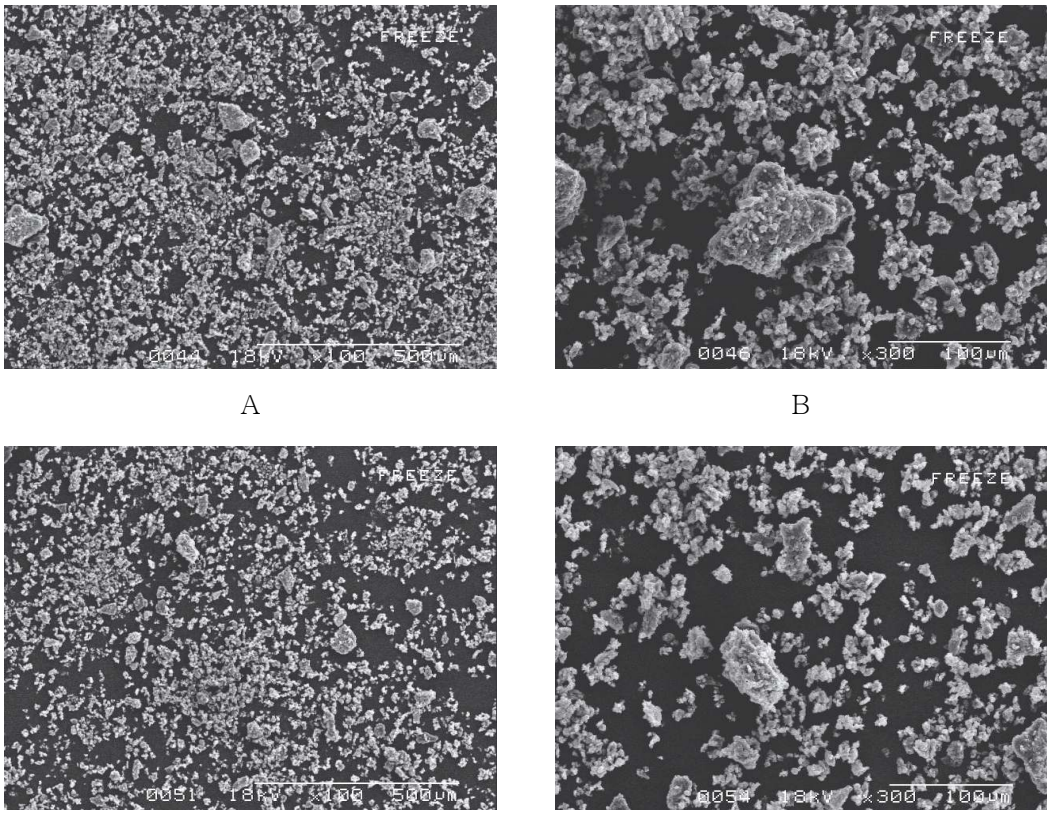
A: P2 (250rpm, 5mm, 1hr)
B: P4 (250rpm, 5mm, 1hr, 2% silica)
C: P6 (250rpm, 5mm, 2hr, without silica)
D: P5 (250rpm, 5mm, 2hr, 2% silica)

현재 식품에 2% 수준으로 첨가가 가능하여 커피크리머 및 유아식 등에 폭넓게 활용되고 있는 부정형 실리카(amorphous silica)는 흡습 방지를 통한 보존성의 향상과 가공적성을 개선하는데 유용하게 쓰이고 있다. 본 연구팀에서도 전분의 표면에 무정형 실리카를 부착시킨 결과 안식각이 현저하게 개선된 것을 확인한 바 있다.

그림 15는 속도를 250rpm, ball size를 5mm, silica를 2% 첨가한 조건에서 분쇄 시간을 1시간과 2시간으로 변화시켜 분쇄하여 얻은 고추분말의 표면 사진을 나타낸 것이다.

그림에서 보이는 바와 같이 분쇄 시간을 2시간까지 증가시켰을 경우에 표면 사진 상으로는 큰 변화가 관찰되지 않았으며, 입도의 경우 평균 입도가

약간 감소하였다.



A B

C D

그림 15. 분쇄 시간을 달리하여 관찰한 고추분말의 표면 특성

A : P4 (250rpm, 5mm, 1hr, 2% silica), ×100
B : P4 (250rpm, 5mm, 1hr, 2% silica), ×300
C : P5 (250rpm, 5mm, 2hr, 2% silica), ×100
D : P5 (250rpm, 5mm, 2hr, 2% silica), ×300

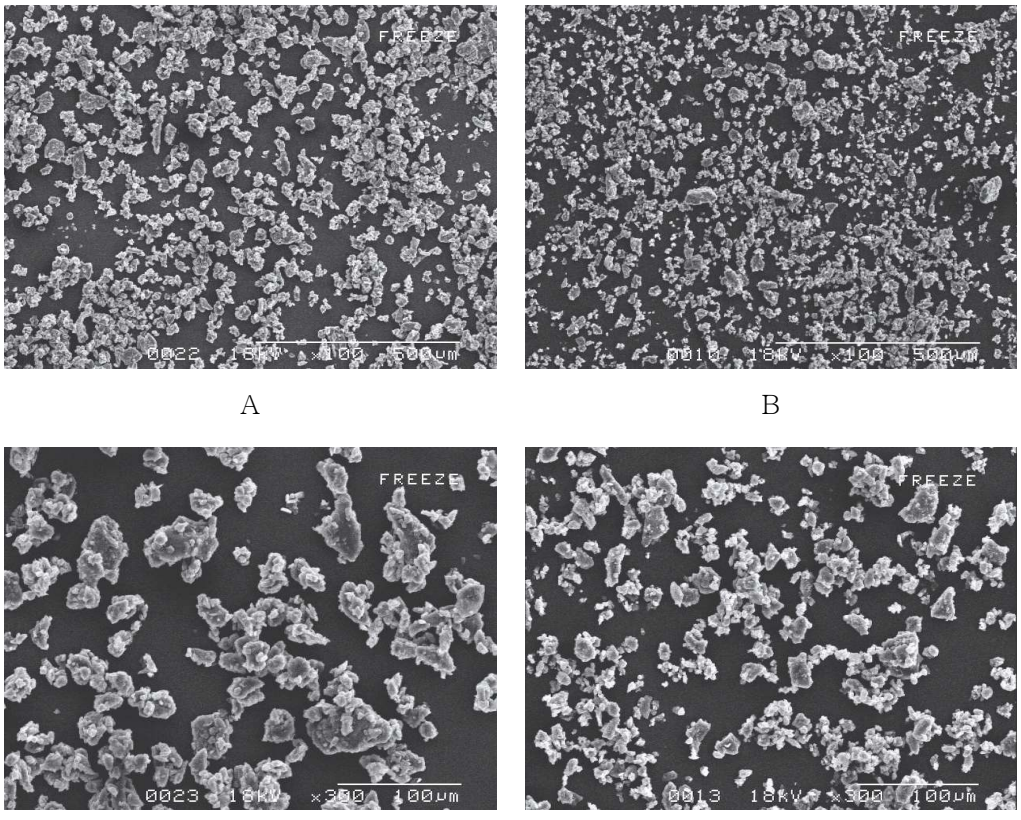
저배율 (×100)에서 보기에는 큰 차이를 보이지 않으나 확대한 경우 (×300) 입도 분포의 차이를 나타내었다. 즉, 실리카를 2% 첨가한 경우, 실리카 없이 분쇄한 시료에 비해서 더 고른 입도 분포를 나타낸 것을 확인할 수 있었다.

앞에서 나타난 결과에서와 같이, 고속에 비해서 저속에서 분쇄하였을 경우 더 균일하고 작은 입도를 갖는 고추분말을 얻을 수 있었다. 이를 위하여 저속(100rpm)에서의 분쇄 공정을 추가적으로 실시하였다.

그림 16과 그림 17은 저속에서 고추분말을 단일분쇄 한 경우와 무정형 실리카와의 혼합분쇄에 의해 얻은 분말을 비교하여 표면을 관찰한 사진이다.

그림 17에서 나타난 바와 같이, 실리카와 혼합분쇄 한 경우 입자가 훨씬 작고 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있으며, 입도 분석 결과에서 보이는 바와 같이, 평균입도도 낮은 것으로 나타났다.

그림 18은 Planetery mill의 rpm을 달리하여 분쇄한 고추 분말의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 고속(250rpm)의 시료보다 저속(100rpm)으로 분쇄한 시료의 입자가 작고 고른 분포를 보이고 있다.

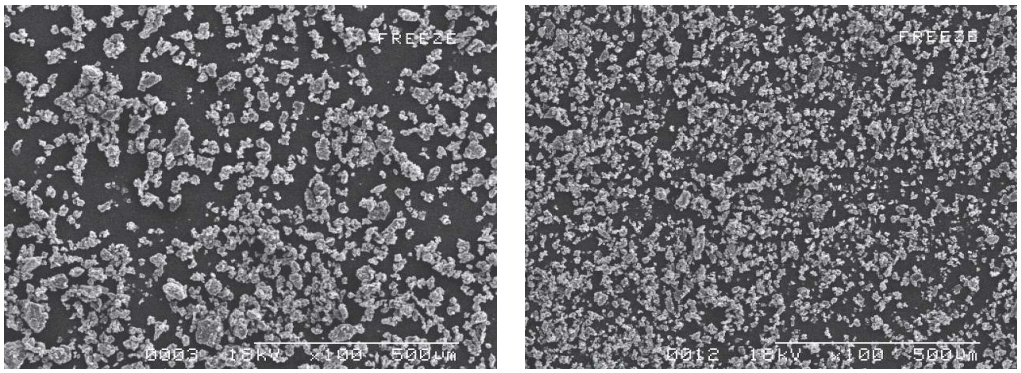


A B

C D

그림 16. Planetary mill에 의한 저속 분쇄(100rpm) 결과물

A : P1 (100rpm, 5mm, 1hr, without silica)
B : P7 (100rpm, 5mm, 1hr, 2% silica)
C : P1 (100rpm, 5mm, 1hr, without silica), ×300
D : P7 (100rpm, 5mm, 1hr, 2% silica), ×300

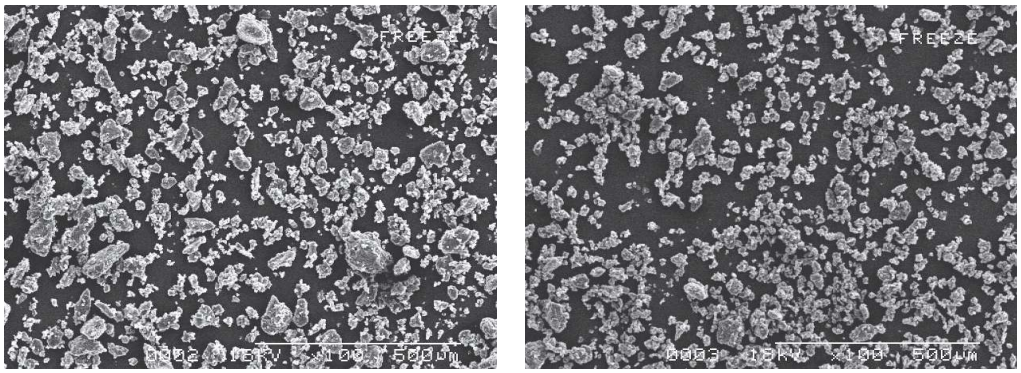


A B

그림 17. 저속에서 무정형 실리카 유무에 따라 달리 분쇄한 고추분말의 표면

A : P8 (100rpm, 5mm, 2hr, without silica)

B : P9 (100rpm, 5mm, 2hr, 2% silica)



A B

그림 18. Planetery mill의 rpm을 달리하여 분쇄한 고추 분말의 표면

A : P6:250rpm, 5mm, 2hr, without silica

B : P8:100rpm, 5mm, 2hr, without silica

(2) Planetary mill 처리한 고추분말의 색도

표 26은 planetary milling 처리한 고추분말의 색도를 측정한 결과이다.

각각의 분쇄 조건에 따라 결과물의 색도는 각각 다르게 나타났으며, 실리카가 첨가된 시료인 P4, P5, P7, P9의 경우 첨가하지 않은 시료에 비해 백색도가 높았다. 실리카가 첨가되지 않은 시료 중 분쇄볼의 크기가 10mm으로 가장 큰 P3의 백색도 값이 56.87±0.08으로 가장 낮은 값을 나타내었는데, 이것은 분쇄 과정에서 분쇄볼의 크기가 클수록 비중이 커 전단력의 세기가 크고

분쇄 시 분쇄물이 받는 열의 양이 많기 때문인 것으로 판단된다.

표 26. Planetary mill을 이용한 고추분말의 색도측정

시료	color		
	L	a	b
P1	61.07±1.05	34.40±0.12	36.73±0.35
P2	60.01±0.50	35.20±0.21	35.13±0.44
P3	56.87±0.08	35.24±0.22	31.38±0.70
P4	66.82±0.09	32.90±0.07	40.59±0.41
P5	67.35±0.76	32.28±0.27	40.66±0.47
P6	60.59±0.21	34.83±0.20	34.86±0.45
P7	65.41±0.25	34.03±0.16	40.59±0.54
P8	62.69±0.60	33.96±0.29	37.54±0.76
P9	66.00±0.53	33.53±0.24	40.72±0.34
P10	59.63±0.38	34.14±0.37	33.45±0.72

다. Jet mill에 의한 절단고추의 초미세분쇄

(1) Jet mill을 이용한 절단고추의 분쇄

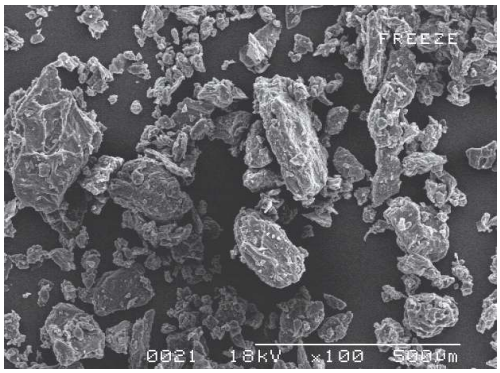
영양군에서 구입한 절단고추에 대해 홈밀과 해머밀로 조분쇄한 뒤 jet mill에 의해 3,000-6,000rpm으로 초미세 분쇄하여 얻은 고추분말의 입도 측정 결과를 표 8에 나타내었으며 각각에 대한 표면을 SEM으로 관찰하였다 (그림 19).

표 27. Jet mill에 의해 초미세분쇄된 고추분말의 입도 측정

분쇄조건 (rpm)	Particle Size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
Hammer mill	13.52	135.27	439.93	193.17
3,000	7.03	45.89	112.99	55.01
4,000	5.82	34.94	91.00	42.20
6,000	2.82	14.14	28.71	15.16

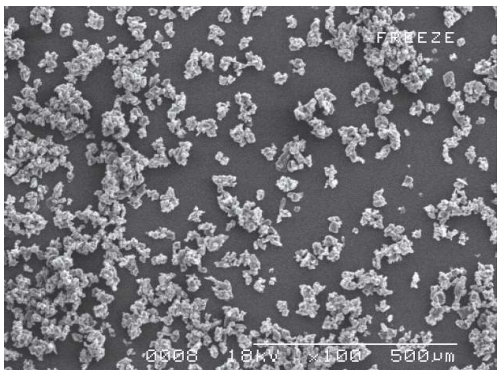
표 27에서와 같이 해머밀에 의해 조분쇄한 시료를 이용하여 jet mill에 의해 미세분쇄한 경우 평균입도가 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 특히 rpm이 6,000rpm까지 증가할수록 입도가 계속적으로 감소하였으며 평균입도 15.16㎛를 가지는 미립자를 제조 할 수 있었다. 분쇄물의 형상 및 입도 분포를 확인하기 위해 SEM을 이용하여 각 분쇄물들의 표면을 관찰하였다(그림 20).

고추 분말의 jet mill의 분쇄효율을 극대화 시켜 미세한 입도분포를 갖는 고추분말을 제조하기 위해서 65℃에서 3시간 동안 추가적인 건조를 수행하였으며, 추가적인 건조에 따른 수율의 증가효과를 얻고자 하였다.



A

B



C

그림 19. 해머밀과 Jet mill에 의해 분쇄한 고추분말의 표면 특성

A: Hammer mill, B: Jet mill (4,000rpm), C: Jet mill (6,000rpm)

표 28. 고추의 건조 후 수분함량의 변화

시료	수분함량(%)
대조구	9.73±0.33
건조시료	7.81±0.39

추가적인 건조를 실시한 결과 수분함량이 약 2% 감소하였고, 수율도 크게 증가하였다(표 28).

(2) 씨의 함량이 jet mill 분쇄에 미치는 영향

아래의 표 29는 씨의 함량을 달리하여 jet mill 분쇄처리한 고추분말의 입도를 조사한 결과이다.

표 29에 나타난 바와 같이 해머밀에 의해 조분쇄한 것에 비해서 jet mill에 의해 초미세분쇄 한 경우 평균입도가 크게 감소하여 약 12.72㎛의 평균입도를 나타내었으며, 씨를 제거한 후 약 11.16㎛의 평균입도를 나타내었다. 따라서 추가 건조 후 효율적인 분쇄가 이루어진 것을 볼 수 있다. 그러나, jet mill에 의해 초미세분쇄한 경우 공정상의 어려움으로 인한 낮은 수율로 인해서 시료의 회수가 어려웠다. 고추에 존재하는 유지(oil)와 당류들은 분쇄공정에서 발생하는 열과 고압기류에 의한 충돌에 의하여 개별 분체로 존재하지 못하고 서로 회합하여 거대분자를 형성하거나 엉기는 현상을 초래하는 경향이 있었다. 이러한 현상을 완화시키기 위하여 앞서 planetary mill의 실험에서와 마찬가지로 무정형 실리카 (amorphous silica)를 2% 첨가하여 혼합분쇄를 통한 실험을 계속적으로 수행하였다.

표 29. 씨 함량을 달리하여 미세분쇄 한 고추분말의 입도 변화

	Particle Size (㎛)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
Hammer mill	13.52	135.27	439.93	193.17
JM6,000 씨X	3.00	10.66	19.95	11.16
JM6,000 씨O	2.50	10.63	25.96	12.72

(3) 무정형 실리카를 이용한 혼합분쇄

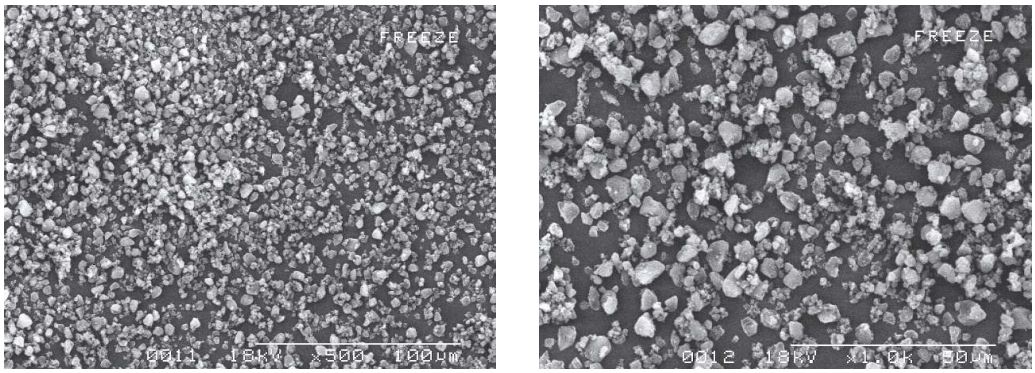
아래의 표 30은 무정형 실리카의 입도 및 cutting mill 및 planetary mill에 의해 분쇄하여 얻은 분말에 대한 입도 변화를 측정한 결과이다.

표 30. 분쇄에 따른 무정형 실리카의 입도 변화

Sample		Particle Size (㎛)			
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	Mean
Control		2.07	4.10	8.27	5.01
Cutting mill (1min)		2.05	3.85	6.14	3.99
PM (250rpm, 1hr)	3mm	2.62	10.25	23.69	11.94
	5mm	1.62	6.71	24.59	10.43

대조구에 비해서 cutting mill에 의해 분쇄한 시료의 경우 입도가 약 3.99um로 약간의 감소가 나타났으나, planetary mill에 의해 분쇄한 시료의 경우 10um 이상의 평균 입도를 갖는 분말이 얻어졌다. 이러한 결과 역시 앞에서 설명한 바와 같이, planetary mill에 의해 분쇄할 경우 충격력에 비해 전단력이 우세하게 작용하여 입도가 증가한 것으로 판단된다.

그림 20은 무정형 실리카의 표면을 관찰한 사진이다.



A B

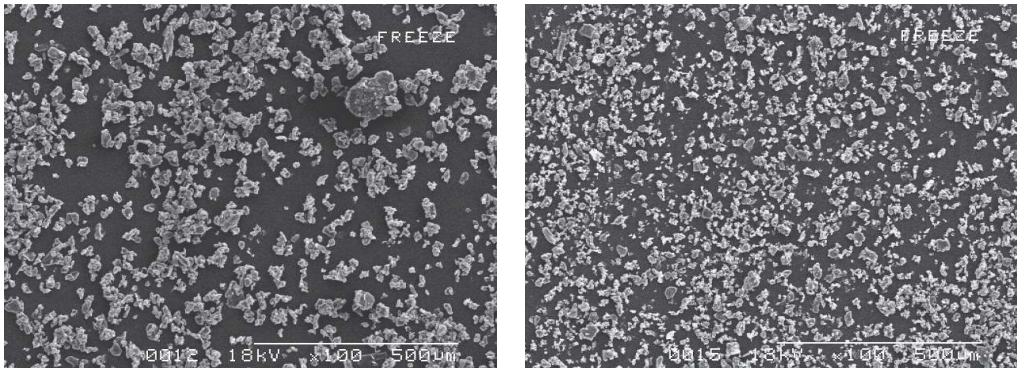
그림 20. 무정형 실리카 (amorphous silica)의 분산 형태

A: 500배율, B: 1,000배율

입도 분포 값에서 얻은 바와 같이 무정형 실리카의 경우 고추분말과는 달리 입도가 매우 작고 분포도 매우 고른 형태를 나타내고 있는 것을 확인하였다.

그림 21은 조분쇄된 고추분말과 무정형 실리카와의 혼합 분쇄에 따른 표면 변화를 SEM으로 관찰한 사진이다.

그림 21에서 나타난 바와 같이 고추분말만을 분쇄한 것에 비해서 무정형 실리카와 혼합분쇄한 경우 훨씬 더 작고 고른 입도분포를 나타내는 것을 사진으로 확인할 수 있었다. 이는 입자간의 엉김현상으로 인한 수율 저하 등을 무정형 실리카를 2% 첨가함으로써 개선할 수 있다는 것을 보여준다.



A B

그림 21. 무정형 실리카와 고추분말의 혼합 분쇄에 의해 얻어진 고추 분말의 표면 관찰

A: JM 6,000 (without silica), B: JM 6,000 (2% Silica)

라. Hybridization system을 이용한 고추분말-실라카 복합분체의 제조

실리카의 효과를 확인하기 위하여 Hybridization system에 의한 건식 처리공정을 도입하여 고추분말과의 복합분체를 제조하여 보았다.

입자표면의 기능성 등을 변화시키기 위한 방법의 하나로서 입자 코팅(particle coating)은 많은 산업분야에서 매우 가치 있고 중요한 공정이다. 일반적으로 이러한 표면 조작 (surface modification)을 통한 코팅 공정은 pan coating이나 fluidized bad coating 등의 방법을 습식 공정으로서, coacervation, interfacial polymerization, emulsion 공정 등이 많이 사용되어져 왔다 (Michelle, Chang, Satoru, Rajesh and Robert, 2000; Robert, Rajesh, Dongguang, and Michelle, 2001). 그러나 이러한 습식 공정을 채용할 경우 습식 조건으로 인해 코팅 물질의 활성 감소 등의 문제점을 야기할 뿐 아니라 휘발성 용매를 사용하기 때문에 안전성의 문제가 항상 제기되어져 왔다.

이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법이 건식코팅공정(dry particle coating)이며, 용매나, binder, 혹은 물을 사용하지 않고 guest particle을 host particle에 물리적 방법에 의해 부착시키게 된다(Jun, Ales, Amit, Rajesh, and Robert, 2005; Robert et al., 2001; Satoru, Yasushi, Kei, Chang-Yu, Rejesh, Robert and Taizo, 2000). 이러한 방법을 이용하여 화장품에서의 자외선 차단, 다른 색깔의 토너입자(toner particle)의 생산, metal/ceramic composite, 열적 분무 물질(thermal spray materials), 세라믹 여과기(ceramic filter) 고체 윤활제 (solid lubricant), 전기 접촉 물질(electric contact materials) 뿐만 아니라 용출저해 마이크로캡슐(controlled release microcapsule) 등에 많이 사용되어져 왔다.

일반적으로 Hybridization system chamber 내에서 시료들은 빠른 rotor speed로 인해 많은 충돌(collision)이 발생함으로써 agglomerate의 break-up 뿐 아니라 powder coating이 발생하게 된다(Pfeffer et al., 2001).

(1) Jet mill 분쇄한 미립자 고추분말과 실리카의 복합분체

표 31은 고추분말-실리카 복합분체를 제조하기 위한 실험 조건을 나타낸 것이다.

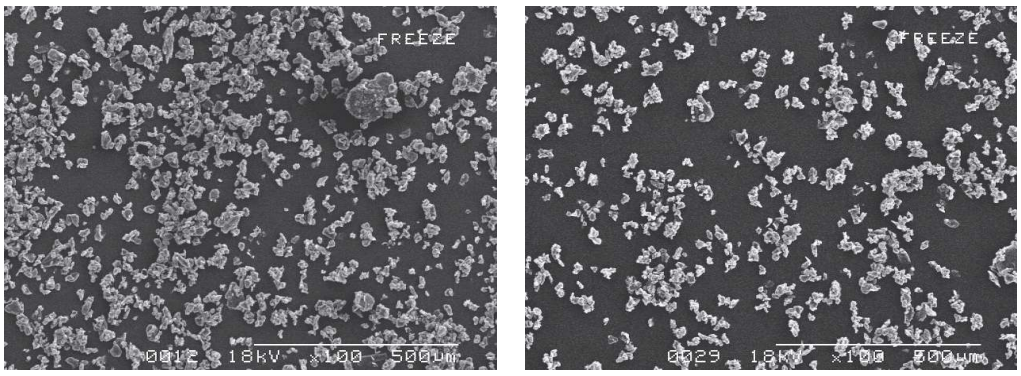
표 31. 고추분말과 무정형 실리카를 이용한 복합분체의 제조

시료	고추분말	무정형 실리카	
H0	Jet mill 처리구 (6,000rpm)	-	
H1		No cutting mill	1%
H2			2%
H3		Cutting mill	1%
H4			2%
H5	Hammer mill 처리구	2%	

복합분체 제조 조건: 6,000rpm, 3min

그림 22는 무정형 실리카를 첨가하지 않고 jet mill로 분쇄한 고추분말

과 이를 다시 Hybridization system으로 처리하여 얻은 고추분말 간의 표면을 관찰하여 비교한 사진이다.



A

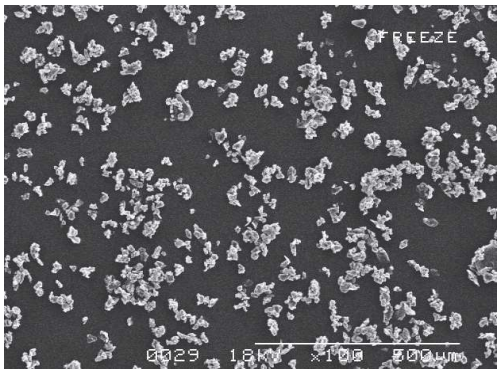
그림 22. Jet mill 분쇄한 고추분말에 Hybridization 처리하여 얻은 고추분말의 표면 특성

A: JM 6,000 without silica,
B: H0: jet mill 분쇄 고추분말을 hybridization 처리

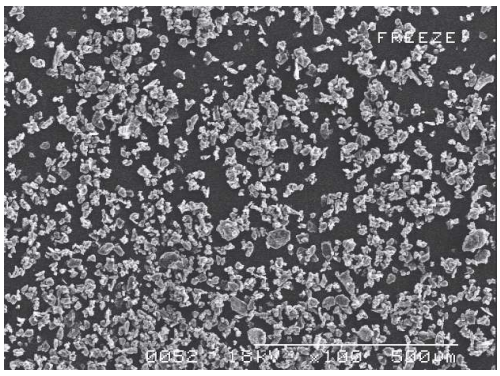
Jet mill 처리한 고추분말을 Hybridization 처리하였을 경우 그다지 큰 차이점을 발견하지 못하였다.

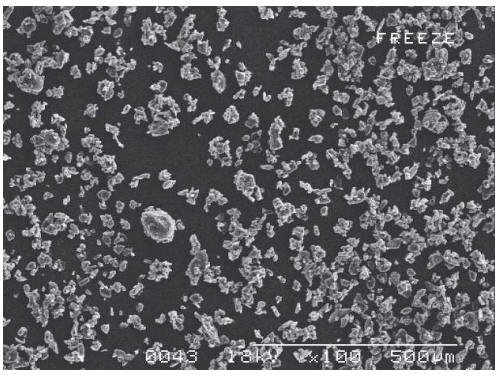
그림 23은 고추분말-무정형 실리카 복합분체를 제조하여 표면을 관찰한 사진이다.

고추분말-무정형 실리카 복합분체를 제조한 경우 고추분말만을 이용하여 Hybridization 처리한 시료와 비교하였을 때 표면 사진에 있어서는 그다지 큰 차이점을 나타내지 않았다. 일반적으로 Hybridization system 처리에 의해서 복합분체가 효율적으로 만들어지기 위해서는 두 물질간의 입도 차이가 매우 중요하게 작용한다. 따라서 두 물질간의 입도 차이를 크게 하기 위하여 두 가지 실험을 추가적으로 수행하였다. 첫 번째로서 조분쇄한 고추분말을 이용하여 복합분체를 제조하였고, 두 번째는 cutting mill에 의해 무정형 실리카를 더 작고 미세하게 분쇄한 후 복합분체를 제조하였다.



A





B C

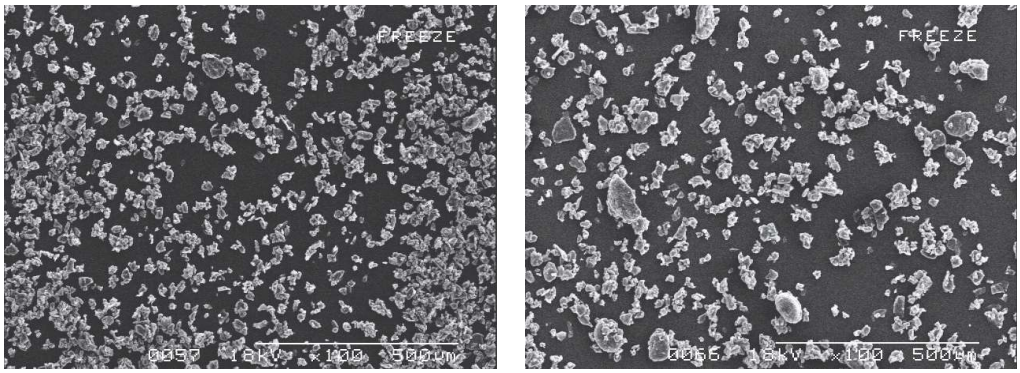
그림 23. 고추분말과 무정형 실리카를 이용하여 제조한 복합분체의 표면 특성

A : H0 (미세분쇄 고추분말의 Hybridization system 처리)
B : H1 (미세분쇄 고추분말을 실리카(1%)로 Hybridization system 처리)
C : H2 (미세분쇄 고추분말을 실리카(2%)로 Hybridization system 처리)

(2) Cutting mill로 분쇄한 무정형 실리카를 이용한 복합분체의 제조

그림 24는 무정형 실리카를 1분 동안 cutting mill 처리한 후 고추분말과 복합분체를 제조하여 표면을 관찰한 사진이다.

아래의 두 그림에서도 알 수 있듯이, cutting mill 처리한 무정형 실리카를 이용하여 복합분체를 제조한 경우에 비해서 해머밀(hammer mill) 처리구한 고추분말을 이용하여 복합분체를 제조하였을 때 더 효과가 높은 것을 알 수 있다.

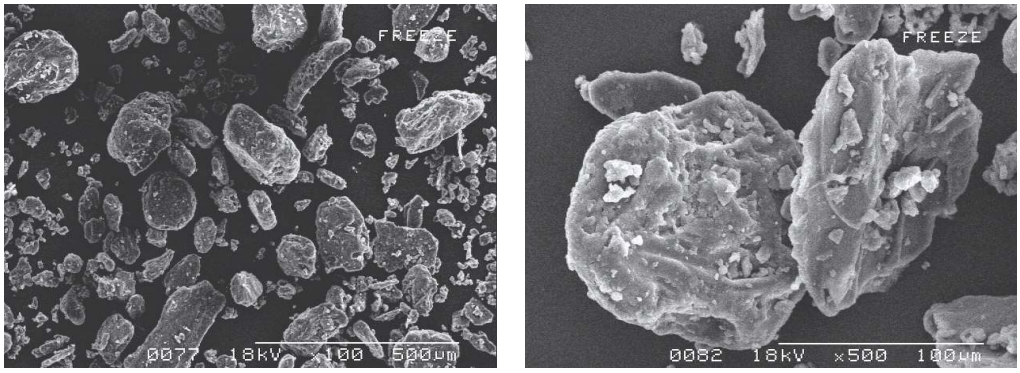


A B

그림 24. 고추분말과 cutting mill 처리한 무정형 실리카를 이용하여 제조한 복합분체의 표면 특성

A: H3 (미세분쇄 고추분말 CM실리카(1%)) hybridization system
B: H4 (미세분쇄 고추분말 CM실리카(2%)) hybridization system

그림 25는 해머밀(hammer mill) 처리에 의해 조분쇄한 고추분말과 무정형 실리카를 이용하여 복합분체를 제조한 뒤 표면을 관찰한 사진이다.



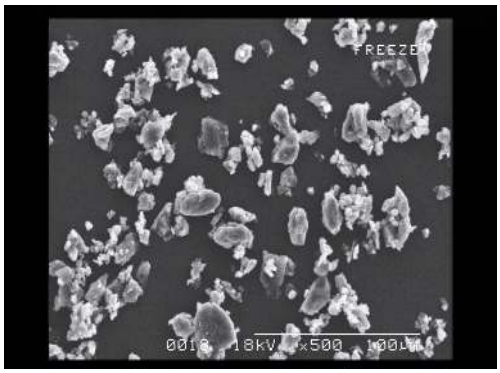
A B

그림 25. Hammer mill 처리한 고추분말과 무정형 실리카를 이용하여 제조한 복합분체의 표면 특성

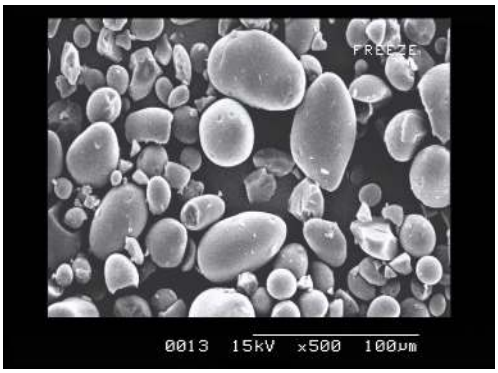
A: H5 (HM고추분말 실리카(2%)) hybridization system, B: H5의 확대

라. Hybridization system을 이용한 전분-미세고추분말 복합분체의 제조

그림 26은 전분입자와 고추 분말 간의 복합분체를 제조하여 전자현미경으로 관찰한 사진이다.


FREEZE
0018 18kV x500 100µm

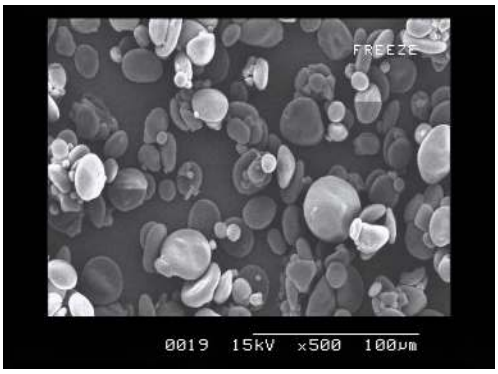
A


FREEZE
0013 15kV x500 100µm

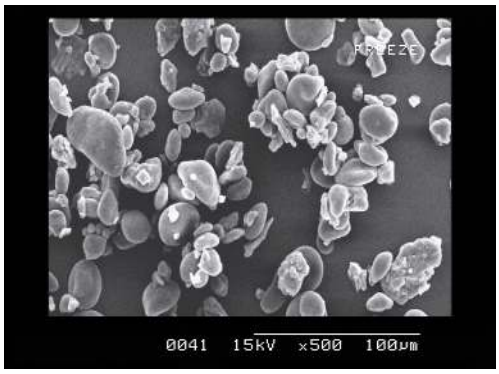
B

FREEZE
0038 15kV x500 100µm

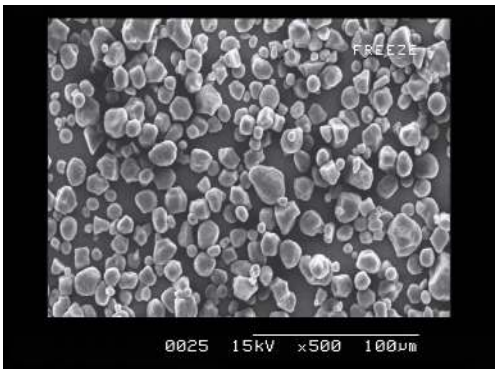
C


FREEZE
0019 15kV x500 100µm

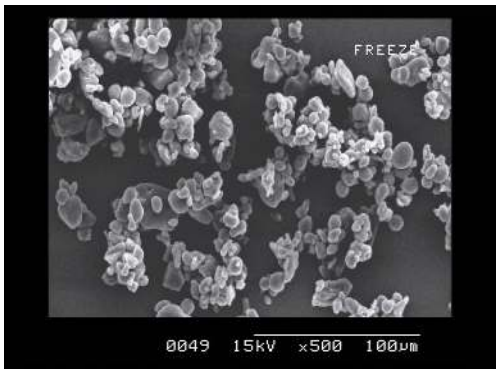
D


FREEZE
0041 15kV x500 100µm

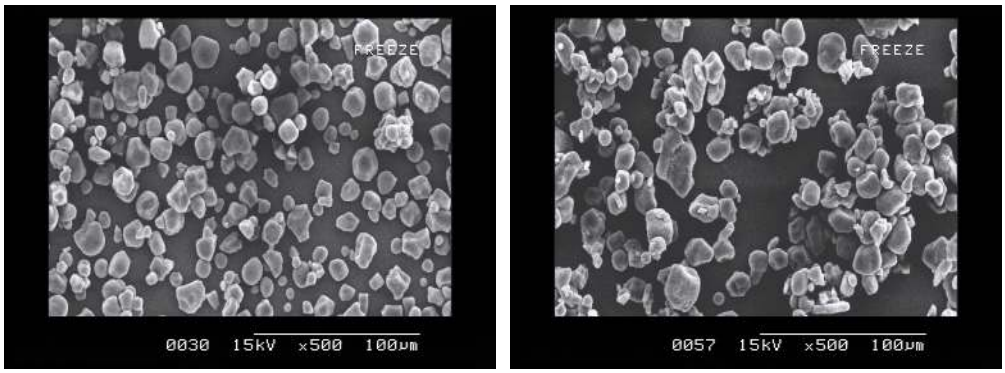
E


FREEZE
0025 15kV x500 100µm

F


FREEZE
0049 15kV x500 100µm

G



H I

그림 26. 전분의 종류를 달리하여 제조한 전분-고추분말 복합분체의 표면관찰
A: 미세 고추분말 (jet mill 6,000rpm with 2% silica)
B: 감자전분, C: 감자전분-미세고추분말(2:1) 복합분체,
D: 밀전분, E: 밀전분-미세고추분말(2:1) 복합분체,
F: 옥수수전분, G: 옥수수전분-미세고추분말(2:1) 복합분체
H: 찰옥수수전분, I: 찰옥수수전분-미세고추분말(2:1) 복합분체

그림 26에서 나타난 바와 같이 감자전분과 밀전분의 경우 전분-고춧가루 복합분체가 잘 형성이 되어 있으나, 옥수수전분 및 찰옥수수전분의 경우 개별입자로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 분체복합화가 효율적으로 이루어지기 위해서는 여러 가지 인자가 관여하나 그 중에서 가장 중요한 것의 하나가 host 입자 및 guest 입자들 간의 입도 차이를 들 수 있다 (Pfeffer 등, 2001). 따라서 그림 26에서와 같이 상대적으로 큰 감자전분과 밀전분의 경우 복합분체가 효율적으로 만들어지는데 반해 옥수수전분과 찰옥수수전분의 경우 개별입자로 존재하는 것이 많은 것은 이에 기인한다는 것을 알 수 있다.

본 과제 연구팀은 상대적으로 입도가 큰 host 물질과 입도가 작은 guest 물질 간의 비율 역시 중요한 인자로 작용함을 확인한 바 있으며 (Kim et al., 2008; Lee et al., 2008) 본 연구에서도 2종 이상의 소재의 결합비율을 조절함으로써 보다 효율적으로 복합분체의 제조가 가능한 공정조건의 확립에 목표를 두고 연구를 수행하였다.

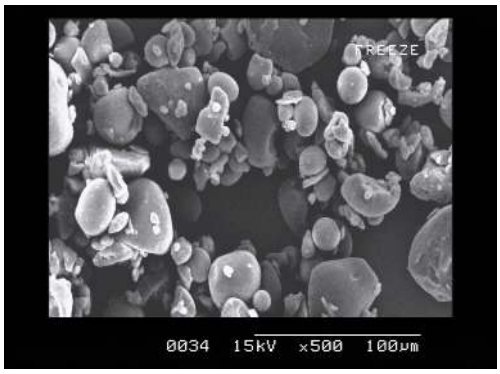
그림 27은 복합분체제조를 위한 Hybridization system의 로터 회전수 (rpm) 조건을 달리하여 제조한 복합분체를 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

그림 27에서와 같이 회전속도를 증가시킬수록 보다 효율적으로 전분-고

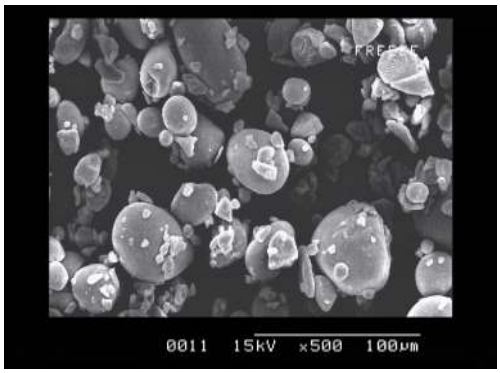
춧가루 복합분체가 제조되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 회전속도가 너무 높아지게 되면 입자들 간 혹은 복합분체들 간의 충격력이 발생하여 깨지는 경우도 있다. 회전수 9,000rpm에 비해서 15,000rpm의 경우 상대적으로 입자의 크기가 작게 보이는 것은 이러한 조건에 기인한다고 볼 수 있다.

본 연구의 경우 15,000rpm까지 회전속도를 증가시킬수록 입자가 파쇄되는 경향은 있으나, 상대적으로 충돌의 기회가 증가함으로써 복합분체의 형성이 효율적으로 이루어지는 것을 알 수 있다. 이러한 회전속도 역시 복합분체 형성에 있어서 최적의 조건을 확인하기 위하여 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

9,000 rpm



12,000 rpm

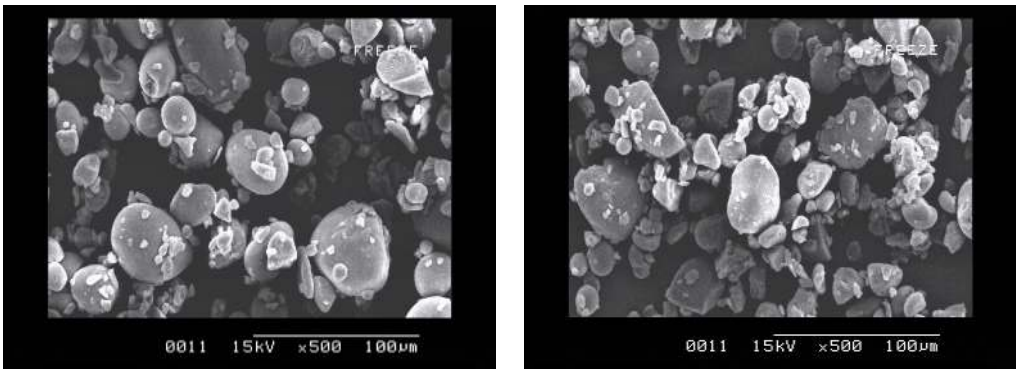


15,000 rpm

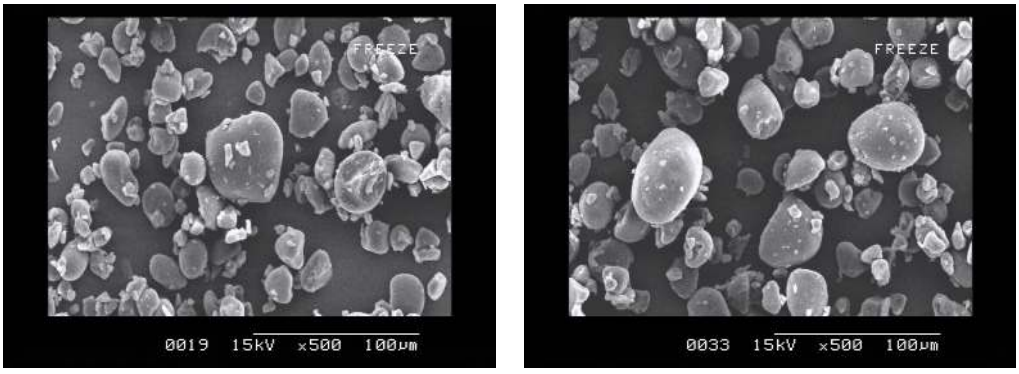
그림 27. Hybridization system의 속도를 달리하여 제조한 복합분체의 표면관찰

그림 28은 감자전분과 고춧가루 분말간의 비율을 2:1～5:1까지 변화시켜서 제조한 복합분체를 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

그림 28에서 나타낸 바와 같이 고춧가루의 함량을 증가시킬수록 복합분체의 효율이 상대적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 기능성 성분의 안정화를 목적으로 복합분체를 제조할 경우 host 물질과 guest 물질간의 비율을 결정하는 것이 중요하다. 분체 효율을 증가시키려고 할 경우에는 guest 물질의 양을 늘릴 필요가 있으나, 한편으로는 경제성도 고려를 해야 하기 때문이다. 따라서 이들 간의 최적의 비율을 결정하기 위한 확증실험이 필요하다고 판단된다.



2:1 3:1



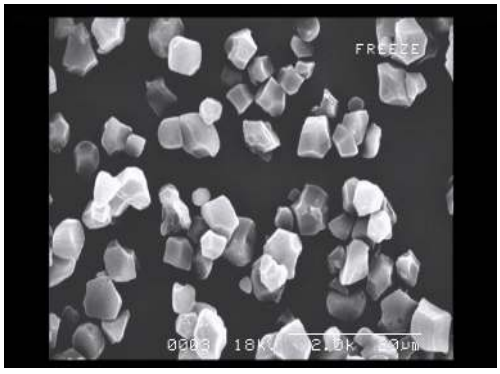
4:1 5:1

그림 28. 미세고추분말:감자전분의 혼합비율을 달리한 고추분말-감자전분 복합분체의 표면관찰

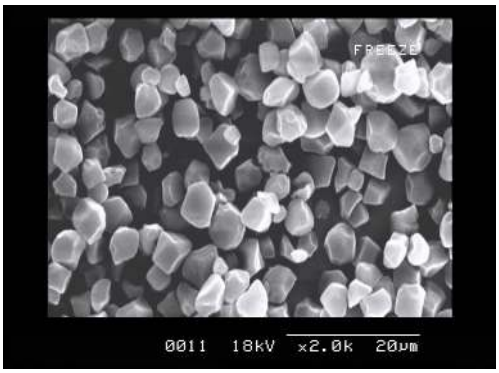
(1) 효소처리를 통한 다공성 전분의 제조

그림 29는 glucoamylase를 약 24시간까지 처리한 쌀전분의 표면을 효소처리 시간에 따라 관찰한 사진이다.

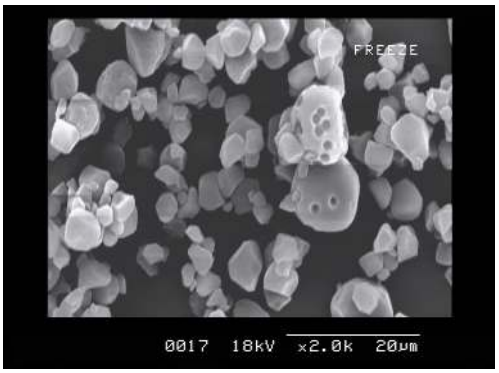
쌀전분을 glucoamylase의 기질로 사용하였을 경우 약 6시간까지는 효소 반응이 거의 발생하지 않았으며, 12시간이 지나서야 공극이 보이기 시작하였다. 쌀전분의 경우 glucoamylase에 대한 기질로 적합한지 여부에 관해서 보완 연구가 필요하다고 판단된다.



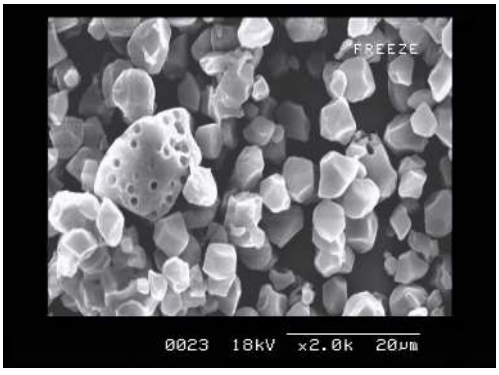
쌀전분



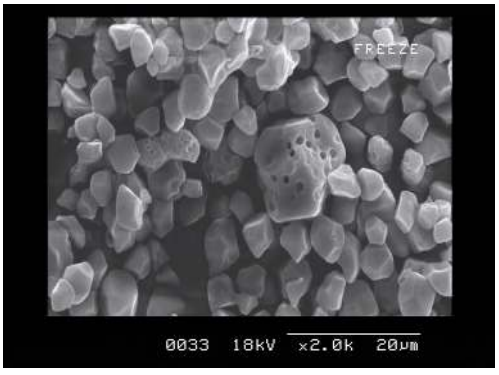
6시간



12시간



18시간



24시간

그림 29. 쌀전분(5%)의 효소(glucoamylase, 0.5%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화

그림 30-33은 효소로 amylase와 glucoamylase를 기질로 감자전분을 이용하여 36시간까지 반응시킨 다음 표면변화를 관찰한 사진들이다.

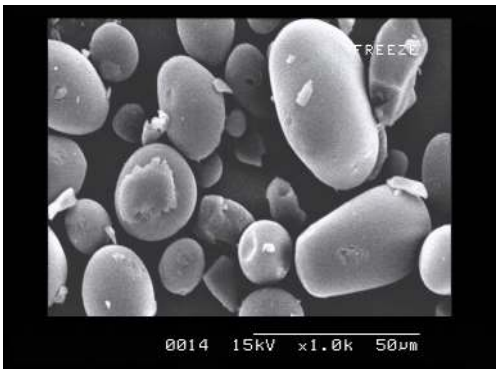
Control

12시간

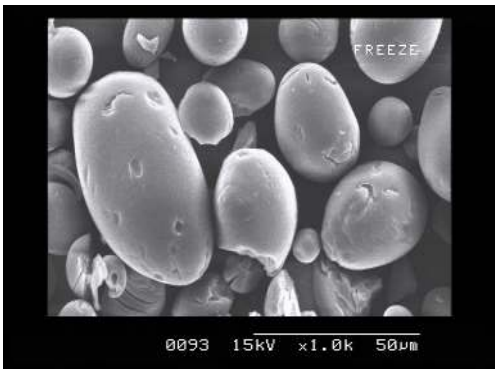
24시간

36시간

그림 30. 감자전분(2.5%)의 효소(amylase 0.5%+glucoamylase 0.5%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화



Control

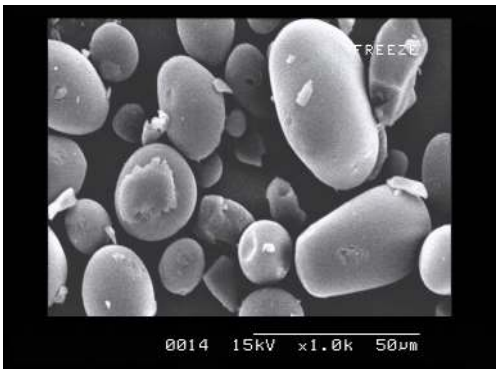


12시간

24시간

36시간

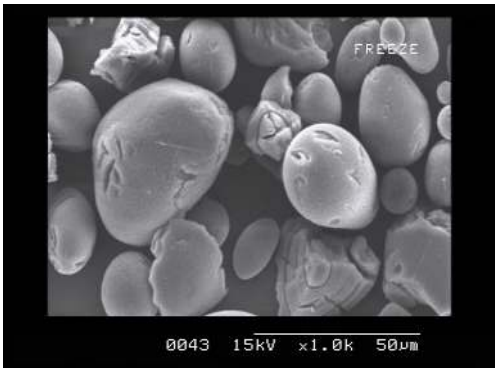
그림 31. 감자전분(2.5%)의 효소(amylase 1.25%+glucoamylase 1.25%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화



Control

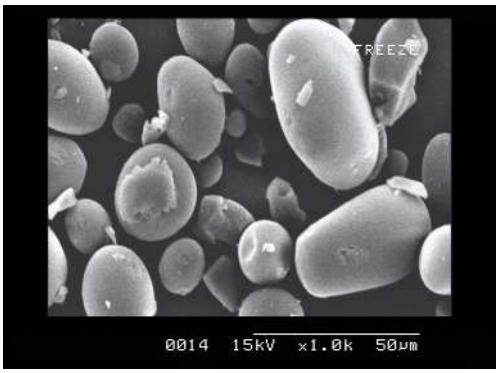
12시간

24시간



36시간

그림 32. 감자전분(5%)의 효소(amylase 0.5%+glucoamylase 0.5%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화



Control

12시간

24시간

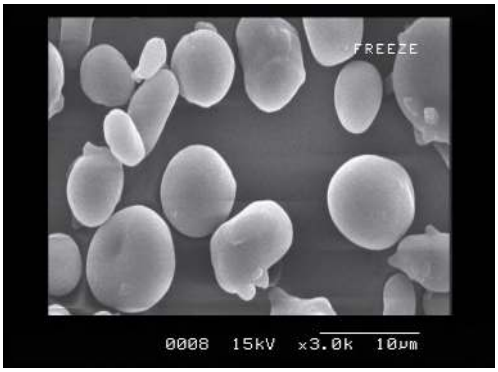
36시간

그림 33. 감자전분(5%)의 효소(amylase 1.25%+glucoamylase 1.25%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화

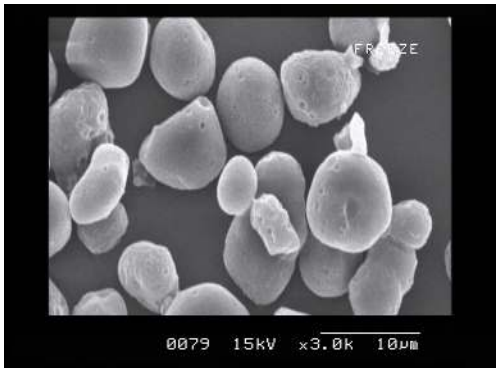
감자전분의 경우 쌀전분 효소처리구에 비해 표면 형태의 변화가 나타난 형태를 보였다. 감자전분을 효소처리한 시료의 표면구조는 다공성 전분이기보다는 길고 선형의 홈이 생기는 것을 확인하였고, 몇 개의 시료에서는 금이 가거나 깨어진 형태를 살펴볼 수 있었다. 효소처리의 시간이 길어질수록 표면구조의 변화는 뚜렷하게 나타나며, 단일 효소 처리구 보다 두 가지 효소를 혼합하여 처리한 시료가 반응속도가 빠른 것으로 나타났다. 또한, 기질양이 2.5%를 사용한 것이 효소와의 반응에 용이하게 작용한 것으로 보여진다.

비록 다공성 전분의 다공 구조라고 보기에는 힘들지만, 전분 표면구조를 변화시켜 미립자가 잘 흡착되도록 유도하기위한 소재로써는 이용가치가 높다고 할 수 있겠다.

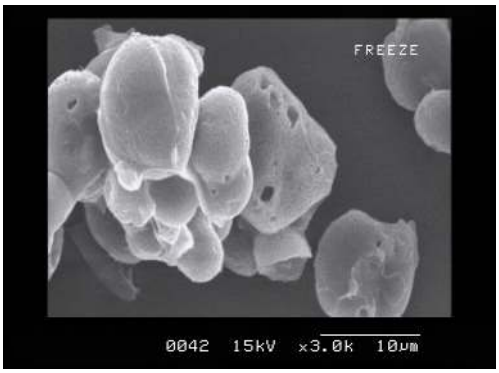
그림 34-37은 효소를 amylase와 glucoamylase를 기질로 옥수수전분을 사용하여 36시간까지 효소반응 시킨 결과를 나타낸 것이다.



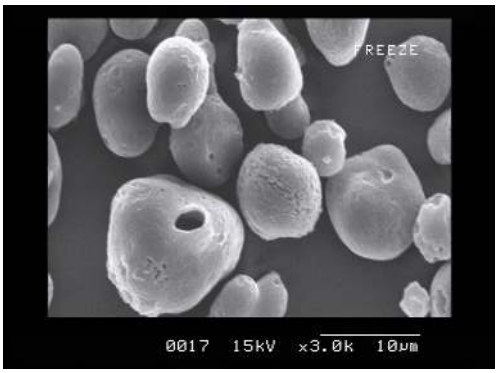
Control



12시간

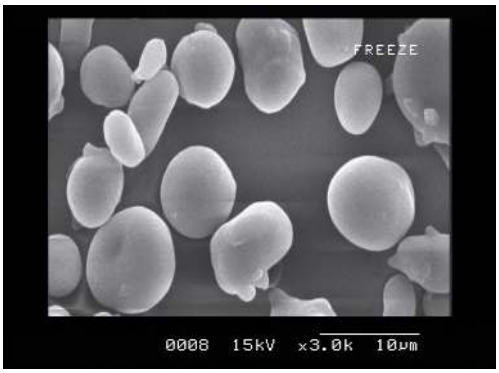


24시간

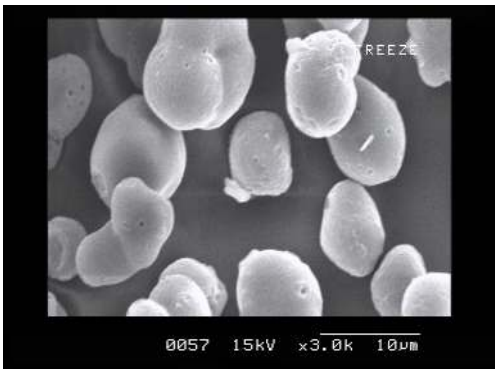


36시간

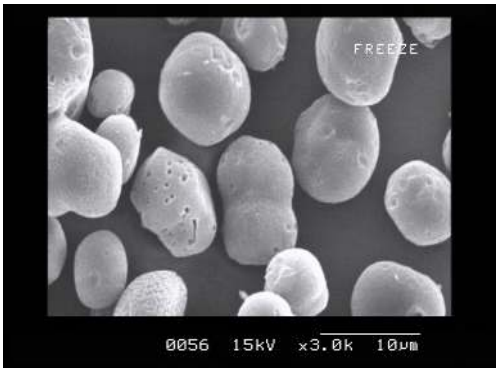
그림 34. 옥수수전분(2.5%)의 효소(amylase 0.5%+glucoamylase 0.5%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화



Control



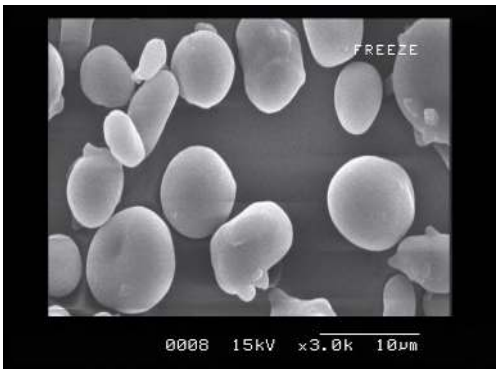
12시간



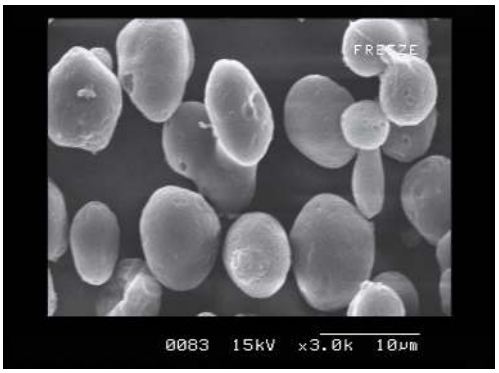
24시간

36시간

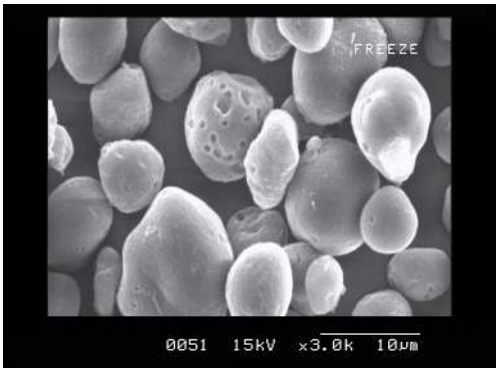
그림 35. 옥수수전분(2.5%)의 효소(amylase 1.25%+glucoamylase 1.25%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화



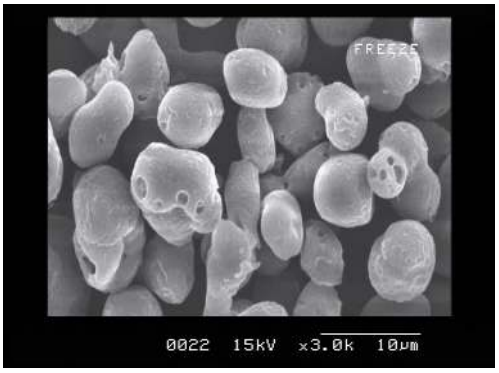
Control



12시간

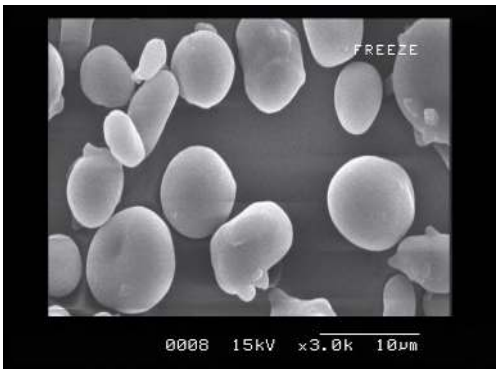


24시간



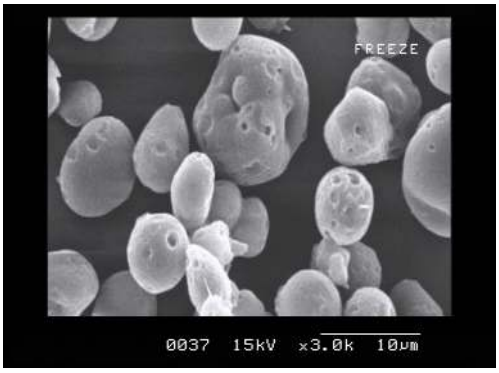
36시간

그림 36. 옥수수전분(5%)의 효소(amylase 0.5%+glucoamylase 0.5%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화



Control

12시간



24시간

36시간

그림 37. 옥수수전분(5%)의 효소(amylase 1.25%+glucoamylase 1.25%)처리 시간에 따른 표면구조의 변화

옥수수전분의 경우 위의 쌀전분이나 감자전분의 경우와 달리 다공성을 갖는 전분입자가 생성되었으며 효소 반응농도를 증가시킬 경우, 입자 고유의 형태가 파괴되는 것을 확인하였다.

(2) 다공성 전분을 이용한 복합분체의 제조

본 실험에서 제조한 다공성 전분의 표면에 고추미립자를 포집하기 위해 Hybridization system를 활용하여 미립자 고추분말과의 복합분체화 공정을 실시하였다. Hybridization system은 공정상 공기접촉이 많아 고추의 탈색이 촉진되고, 두 소재간의 입자 크기의 차이가 적어 전분입자에 붙는 고추함량이 상대적으로 낮은 문제점을 가지고 있었다. 이를 극복하기 위해 효소처리한 다공성 전분을 제조하여 표면 형태의 변화를 주어 고추미립자의 부착이 더욱 용

이하게 만들었으나, 일련의 실험을 통하여 확인한 결과, Hybridization system 적용 후 전분입자의 모양이 구형화(globing)되고 부착된 고추 미립자의 수치가 기대수준보다 적었으며, 효소처리 하지 않은 전분으로 복합분체를 제조할 경우와 큰 차이를 보이지 않았다.

마. 표면가공처리한 고추 미립자의 기능성평가시스템 개발

(1) 고추 미립자의 저장에 따른 성분의 변화

앞에서 설명한 바와 같이 2가지의 포장 조건 (진공포장, 질소치환포장), 3가지의 저장 온도 조건 (상온, 4℃, −20℃)에서 저장한 시료에 대해서 약 3−4주 간격으로 추출하여 비타민 C, 캡사이신 등을 분석하였고, 각각의 색도 변화를 측정하였다.

표 32는 해머밀에 의한 조분쇄, 제트밀에 의한 미분쇄를 수행한 고추분말에 대한 성분 함량 변화를 나타낸 것이다.

앞에서도 설명한 바와 같이 조분쇄한 고추분말을 jet mill에 의해 미분쇄할 경우 공정상의 어려움으로 인해 회수가 어려웠으며, 챔버 내에 축정되는 시료의 함량을 낮추기 위하여 무정형 실리카(2%)와의 혼합 분쇄를 수행하였다. 표에서도 알 수 있듯이, 캡사이신의 함량변화를 통하여 예측한 바로는 고추분말의 껍질부분에 존재하는 왁스 성분으로 인해 미세분쇄를 하는데 어려움이 있다고 판단되며, 무정형 실리카와의 혼합분쇄를 통해서 효율적인 분쇄가 가능하며 수율도 높일 수 있었다.

표 32. 분쇄 방법에 따른 성분 함량 변화

시료		성분 함량(mg/100g)	
		비타민 C	캡사이신
Hammer mill		347.0	6.1
Jet mill (6,000rpm)	챔버 내	324.3	5.9
	분쇄완료	495.9	11.9
	Silica 2%	412.1	5.7

각각의 값은 분쇄를 마친 후 바로 분석한 결과이다. 계속적인 성분의 변화를 관찰하기 위하여 2 가지의 포장조건 (진공포장, 질소치환포장) 하에서 3가지의 저장 온도 (상온, 4℃, −20℃)에서 저장실험을 수행하였으며, 이에 따른 색도 및 ASTA color 값의 변화를 분석하였다.

아래 그림 38은 진공 포장과 질소치환 포장을 한 저장실험용 시료의 형태를 나타낸 사진이다.

A B

그림 38. 고추분말의 저장 실험을 위한 진공포장 및 질소치환 포장한 형태
A: 진공포장, B: 질소치환포장

그림 39는 분쇄 고추분말을 페이스트화하여 시중에 유통되고 있는 시제품과 비교한 사진이다.

Hammer milled

JM 6,000rpm

Silica 2% JM 6,000rpm

시제품 (동강마루)

시제품 (음성)

그림 39. 분쇄고추분말과 시제품의 페이스트화 실험

시제품의 경우 입도가 균일하지 못하고 매우 큰 반면 분쇄된 고추분말의 경우 매우 고르고 작은 입도 분포를 나타낸다. 이로 인하여 페이스트화한 경우 그 성상이 크게 다른 것을 볼 수 있다. 입도가 큰 시제품의 경우 페이스트화시켰을 경우 각각의 입자형태가 그대로 남아있는 반면 분쇄된 고추분말, 특히 jet mill 처리한 경우 물에 매우 쉽게 풀어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 물성 개선효과는 기존의 장류에 국한되었던 고추분말을 캐첩이나 마요네즈, 타바스코 등 광범위하게 유통되고 있는 소스류 제품으로의 활용 가능성을 보여주는 부분이다.

분쇄 고추분말의 색소분산이 어느 정도 빠르게 이루어지는지를 판단하기 위하여 제조된 시료 및 시제품을 1시간동안 교반을 통해 물에 현탁시킨 후 상등액을 취하였으며 이에 대한 색도를 측정하였다 (그림 40, 표 33).

표 33. 고추분말의 현탁액에 대한 색도 측정

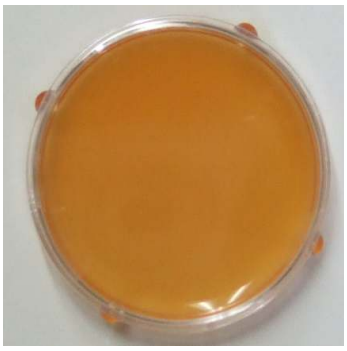
시료	Color		
	L	a	b
Hammer milled	51.54±0.20	15.54±0.30	14.02±0.31
JM (6,000rpm)	51.76±0.29	15.86±0.35	14.44±0.41
Silica 2% JM 6,000rpm	52.02±0.76	14.27±0.03	14.26±0.80
시제품 (동강마루)	53.61±0.91	13.22±0.71	15.64±1.15
시제품 (음성)	56.72±0.44	10.55±0.22	17.25±0.48

Hammer milled

JM 6,000rpm

Silica 2% JM 6,000rpm

시제품 (동강마루)



시제품 (음성)

그림 40. 고추분말의 현탁액

그림 40에서 보이는 바와 같이 본 연구를 통해서 미분쇄한 고추분말의 경우 시제품에 비해서 적색도가 높은 것을 볼 수 있다. 이는 색도 측정을 통해서도 확인할 수 있었다(표 33). 이는 미세분쇄를 통해서 제조한 고추미립자의 경우 입도가 큰 고추분말 제품에 비해서 빠르게 색소가 용출되는 것을 의미한다. 또한 상등액에서 고추의 색소가 고농도로 분포한다는 점은 고추미립자제품을 색소용 소재로 활용할 수 있는 가능성을 보여주는 것이다.

3. 기능성 유지 저장 안정성 분석 및 평가

가. 고추 페이스트의 부위별 중량비 및 수분함량

표 34는 고추 및 파프리카의 부위별 중량비 및 총 수분함량을 나타내는 결과이다. 일반적으로 알려진 바와 같이 고추와 파프리카의 총수분함량은 각각 87.2%와 90.7%를 나타내었고 고추보다 파프리카가 더 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다. 파프리카는 씨의 함량이 2.0% 수준으로 고추에 비해 적은 양을 함유하고 있는 반면에 고추는 전체 중량의 14.9%를 함유하고 있었다. 과피가 두꺼운 파프리카는 과피의 비중이 92.7%를 차지하고 있었으며 건조한 후에도 82.6%의 높은 비중을 차지하고 있었다. 반면, 고추 과피의 중량비는 79.7%로 나타났으며, 건조한 후에는 58.0% 수준이었다.

이러한 수분 및 과피가 차지하는 비율의 차이가, 앞서 수행된 실험에서의 분쇄효율에 막대한 영향을 주는 것으로 판단된다.

표 34. 고추 및 파프리카의 부위별 중량비 및 수분함량

Sample	고추		파프리카	
	wet base(%)	dry base(%)	wet base	dry base
꼭지	6.0	5.9	5.3	6.5
씨	14.9	36.1	2.0	10.9
과피	79.1	58.0	92.7	82.6
총수분함량	87.2%		90.7%	

나. 저장조건에 따른 고추페이스트의 변화분석

(1) 저장기간에 따른 색도의 변화

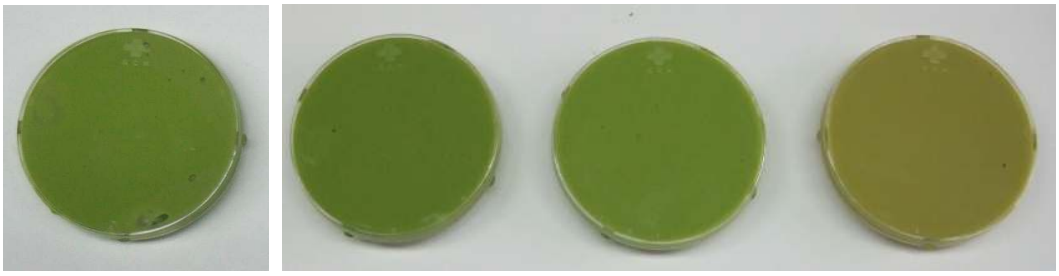
표 35는 연속식 습식분쇄 공정을 통한 청양고추(씨100%)의 저장기간에 따른 색도 변화를 나타내는 결과이다. 저장 온도 및 기간에 따라 백색도와 황색도는 큰 변화를 나타내지 않았으나, 상온에서 보관된 시료의 경우 적색도가 5일에서부터 빠르게 높아지고, 15일이 경과한 후에는 양의 값을 나타내었다.

청양고추 페이스트는 냉장과 냉동 저장 중에는 색의 변화가 크게 나타나지 않으나, 상온 저장 시 그림 41에서 타나난 바와 같이 색이 변질이 빠르

게 나타난다.

표 35. 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 색도 변화

저장온도	저장기간	Color		
		L	a	b
Control	0	55.68±0.10	−6.49±0.08	22.42±0.18
냉동 (−20℃)	5	54.45±0.04	−7.06±0.07	22.95±0.16
	10	52.99±0.09	−7.49±0.04	21.61±0.06
	15	54.17±0.04	−6.54±0.06	23.11±0.07
	20	53.57±0.09	−8.08±0.03	23.32±0.04
	25	55.34±0.26	−6.11±0.07	22.49±0.32
	30	53.44±0.10	−7.43±0.05	21.48±0.11
	60	53.59±0.12	−7.31±0.11	21.75±0.34
	90	52.49±0.29	−7.15±0.10	21.37±0.35
	120	53.49±0.17	−7.30±0.05	22.32±0.31
냉장 (4℃)	5	55.66±0.23	−6.19±0.11	22.77±0.42
	10	55.44±0.13	−7.31±0.09	22.37±0.19
	15	55.73±0.09	−5.65±0.15	22.60±0.08
	20	54.41±0.07	−6.67±0.09	22.95±0.09
	25	55.02±1.03	−5.15±0.05	22.25±0.03
	30	55.06±0.04	−6.24±0.14	22.17±0.21
	60	54.27±0.14	−3.81±0.19	20.98±0.07
	90	54.92±0.06	−2.05±0.06	20.82±0.23
	120	55.39±0.25	−0.96±0.22	20.89±0.80
상온 (20℃)	5	58.03±0.19	−1.60±0.06	25.48±0.40
	10	57.54±0.06	−1.13±0.14	24.89±0.36
	15	58.68±0.23	1.44±0.23	25.27±0.27
	20	58.32±0.10	0.40±0.12	25.11±0.15
	25	59.14±0.12	1.08±0.09	25.10±0.27
	30	58.82±0.18	1.03±0.10	25.36±0.44
	60	58.02±0.14	1.90±0.10	24.28±0.09
	90	57.38±0.14	2.04±0.04	25.11±0.17
	120	57.70±0.31	2.06±0.04	24.64±2.46



Control 냉동 냉장 상온

그림 41. 저장 20일 후 청양고추 페이스트의 색택 변화

표 36은 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 청양고추S의 저장기간에 따른 색도변화를 나타내는 결과이다.

앞에서 씨를 제거하지 않은 고추의 결과와 마찬가지로 저장 온도 및 기간에 따라 백색도와 황색도는 큰 변화를 나타내지 않았으나, 상온에서 보관된 시료의 경우 적색도가 크게 증가한 것을 알 수 있다. 그림 42의 사진으로도 냉동 및 냉장 시료는 큰 변화가 없으나, 상온에 저장한 시료는 대조구에 비해 확연한 색의 차이를 확인할 수 있었다.

표 36. 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 청양고추S의 저장기간에 따른 색도 변화

저장온도	저장기간	Color		
		L	a	b
Control	0	56.12±0.90	−9.16±0.16	25.32±0.58
냉동 (−20℃)	5	55.27±0.13	−8.88±0.28	25.17±1.02
	10	54.28±0.04	−9.99±0.06	24.21±0.05
	15	54.97±0.23	−9.16±0.03	24.34±0.08
	20	54.62±0.06	−10.20±0.02	24.77±0.02
	25	52.74±0.16	−9.42±0.04	23.80±0.06
	30	53.79±0.04	−10.40±0.05	25.65±0.18
	60	54.49±0.59	−9.82±0.11	23.90±0.34
	90	53.99±0.11	−9.64±0.10	23.46±0.35
	120	53.88±0.23	−9.60±0.05	23.53±0.31
냉장 (4℃)	5	56.10±0.21	−9.13±0.07	25.61±0.12
	10	55.71±0.45	−10.36±0.25	25.78±0.76
	15	55.73±0.09	−9.03±0.12	24.50±0.23
	20	54.80±0.10	−10.36±0.12	26.63±0.09
	25	55.78±0.16	−9.47±0.09	24.96±0.26
	30	55.50±0.10	−9.35±0.08	24.25±0.36
	60	55.48±0.11	−8.36±0.06	26.48±0.16
	90	55.27±0.11	−5.32±0.06	24.84±0.16
	120	53.98±0.38	−2.53±0.20	22.51±1.51
상온 (20℃)	5	56.08±0.23	−4.64±0.10	26.41±0.12
	10	56.23±0.09	−2.66±0.06	26.32±0.34
	15	57.21±0.12	1.04±0.14	25.72±0.44
	20	57.11±0.09	0.17±0.13	25.99±0.18
	25	57.48±0.09	1.08±0.06	24.82±0.17
	30	56.93±0.10	1.20±0.14	25.53±0.09
	60	57.25±0.02	1.87±0.05	25.31±0.15
	90	57.09±0.11	2.08±0.06	25.56±0.16
	120	57.10±0.38	2.21±0.20	26.65±1.51

Control 냉동 냉장 상온

그림 42. 저장 20일 후 청양고추S 페이스트의 색택 변화.

저장온도를 달리하여 저장한 홍고추 페이스트 소스의 저장기간에 따른 색도의 변화를 분석하였다(그림 36, 37). 홍고추 또한 저장기간에 따른 변화가 크게 나타나지 않았다. 청양고추의 상온에서의 변화가 심한 반면, 홍고추 페이스트는 상온에서도 큰 변화를 나타내지 않았다. 청양고추 페이스트의 색도의 변화값에는 미치지 못하지만, 저장기간에 따라서 각각의 색도 값이 조금씩 감소하는 경향을 보였다.

표 38은 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 파프리카의 저장기간에 따른 색도변화를 나타내는 결과이다. 앞에서 설명한 고추의 결과와는 달리 파프리카의 경우 저장기간에 따라 색도의 변화가 나타나지 않았다.

표 36. 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 홍고추의 저장기간에 따른 색도 변화

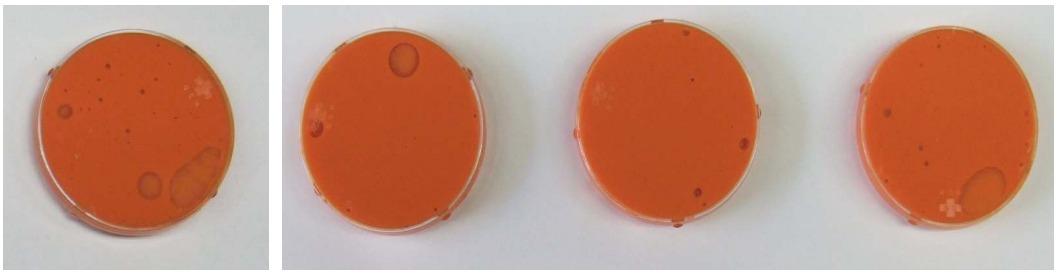
저장온도	저장기간 (일)	Color		
		L	a	b
Control	0	55.94±0.08	39.28±0.44	36.71±0.13
냉동 (−20℃)	5	55.98±0.06	39.29±0.11	36.65±0.21
	10	54.55±0.21	37.46±0.25	33.79±0.42
	15	56.23±0.17	38.67±0.41	35.59±0.32
	20	54.56±0.24	37.11±0.14	33.40±0.16
	25	53.94±0.22	37.93±0.19	32.99±0.72
	30	54.52±0.25	36.68±0.11	32.51±0.08
	60	54.39±0.17	36.87±0.30	32.71±0.29
	90	53.83±0.12	35.84±0.77	32.70±0.36
	120	54.02±0.64	37.51±0.75	36.10±1.67
냉장 (4℃)	5	56.39±0.05	39.84±0.44	37.30±0.17
	10	54.29±0.54	38.27±0.22	34.69±0.53
	15	56.91±0.57	37.29±0.31	37.52±1.25
	20	53.69±0.53	38.68±1.00	36.58±0.83
	25	53.69±0.29	38.73±0.40	34.47±0.35
	30	55.17±0.07	37.51±0.19	34.49±0.25
	60	53.79±0.37	35.81±0.52	32.31±0.33
	90	53.07±0.04	34.66±0.58	32.01±0.35
	120	53.11±0.15	33.27±0.53	31.04±0.21
상온 (20℃)	5	56.33±0.07	41.68±0.44	39.82±0.39
	10	54.91±0.08	39.18±0.08	37.09±0.14
	15	56.40±0.17	41.31±0.01	37.92±0.45
	20	54.18±0.08	38.44±0.26	37.07±1.29
	25	55.35±0.11	39.31±0.19	34.16±0.37
	30	55.03±0.08	38.75±0.15	35.57±0.31
	60	54.66±0.15	37.95±0.45	34.37±0.23
	90	53.96±0.49	37.06±0.08	34.78±0.27
	120	53.48±0.31	34.93±0.37	33.36±0.09

표 37. 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 홍고추S의 저장기간에 따른 색도 변화

저장온도	저장기간 (일)	Color		
		L	a	b
control	0	51.87±0.07	40.17±0.20	29.74±0.16
냉동 (−20℃)	5	51.30±0.06	40.00±0.51	30.47±1.08
	10	49.61±0.34	37.54±0.57	26.80±0.37
	15	51.36±0.09	37.54±0.57	29.62±0.46
	20	49.87±0.08	37.73±0.36	26.80±0.17
	25	48.54±0.12	39.13±0.25	26.11±0.45
	30	50.10±0.22	37.94±0.02	26.83±0.33
	60	49.94±0.14	37.11±0.07	25.17±0.90
	90	49.47±0.40	36.79±0.33	26.77±0.17
	120	49.66±0.01	37.15±0.06	28.18±0.14
냉장 (4℃)	5	51.42±0.06	39.45±0.34	29.59±0.09
	10	49.95±0.17	37.81±0.39	27.33±0.35
	15	51.79±0.02	38.60±0.30	27.02±1.06
	20	49.88±0.14	38.39±0.32	27.66±0.54
	25	50.41±0.34	38.78±0.22	27.19±0.08
	30	50.40±0.12	38.09±0.15	27.38±0.26
	60	50.17±0.13	37.71±0.12	26.23±0.09
	90	50.03±0.12	37.25±0.258	27.50±0.56
	120	49.94±0.08	35.25±0.71	26.21±0.55
상온 (20℃)	5	51.56±0.02	40.82±0.14	31.57±0.33
	10	50.02±0.13	38.12±0.15	28.28±0.35
	15	51.81±0.16	40.71±0.26	31.79±0.64
	20	50.75±0.04	37.89±0.09	28.40±0.09
	25	50.99±.02	38.82±0.04	27.01±0.16
	30	50.76±0.04	38.03±0.07	28.21±0.14
	60	50.79±0.07	37.38±0.28	28.00±0.21
	90	50.24±0.07	36.15±0.28	28.14±0.26
	120	51.43±0.82	36.93±0.81	29.07±1.27

표 38. 연속식 습식분쇄 공정을 이용한 파프리카의 저장기간에 따른 색도 변화

저장온도	저장기간 (일)	Color		
		L	a	b
Control	0	59.97±0.42	32.21±1.12	36.49±0.59
냉동 (−20℃)	2	60.11±0.09	33.27±0.23	37.13±0.36
	4	60.54±0.05	33.49±0.03	37.27±0.09
	7	60.12±0.03	33.63±0.07	37.20±0.07
	10	60.49±0.02	33.00±0.03	37.71±0.04
	13	60.04±0.09	33.35±0.07	37.23±0.09
	16	60.33±0.15	33.60±0.05	37.10±0.04
	30	61.00±0.06	33.05±0.71	38.58±1.05
	60	57.93±0.05	36.54±0.18	45.11±0.34
	90	57.20±0.09	36.55±0.49	45.01±0.55
냉장 (4℃)	2	60.75±0.02	33.09±0.01	36.94±0.12
	4	61.08±0.03	33.27±0.05	37.29±0.06
	7	61.00±0.07	33.57±0.14	37.85±0.47
	10	61.23±0.02	33.15±0.03	37.81±0.04
	13	61.09±0.13	33.31±0.06	37.57±0.06
	16	61.02±0.04	33.73±0.03	37.33±0.03
	30	61.00±0.06	33.38±0.07	37.30±0.08
	60	57.98±0.05	35.70±0.08	44.19±0.04
	90	57.52±0.55	36.11±0.54	46.45±0.36
상온 (20℃)	2	60.89±0.04	34.04±0.03	37.99±0.22
	4	60.74±0.10	34.10±0.04	37.77±0.22
	7	61.10±0.15	34.11±0.09	37.69±0.18
	10	60.91±0.03	33.50±0.04	38.04±0.03
	13	61.09±0.08	33.85±0.05	37.97±0.05
	16	61.16±0.08	33.69±0.11	37.58±0.24
	30	60.19±0.05	32.08±0.08	37.04±0.53
	60	58.23±0.05	34.81±0.04	44.46±0.11
	90	56.54±0.37	30.89±0.36	41.31±1.76



Control 냉동 냉장 상온

그림 43. 저장 10일 후 파프리카 페이스트의 색택 변화

(2) 점도의 변화

연속식 습식분쇄 공정을 이용한 고추페이스트의 저장기간 및 온도에 따른 점도의 변화를 나타내는 결과이다 (그림 44-48).

청양고추의 경우 저장 초기에 급격히 감소를 하며 이후 서서히 감소하기 시작한다. 초기 감소의 폭은 청양고추의 경우 냉장저장 시료가 가장 빨리 떨어지며, 냉장과 상온에서 저장한 시료는 상온 보관한 시료가 냉장 시료에 비해 점도가 빨리 떨어지는 경향을 보였다. 상온과 냉장의 점도 차이는 청양고추 페이스트의 경우가 청양고추S에 비해 크게 나타났다.

홍고추의 경우, 냉장 저장한 시료의 점도는 초기에 오히려 증가하였다가 서서히 감소하는 경향을 나타내었고, 냉동 보관 시료의 경우 청양고추 페이스트와 같이 초기에 급격히 떨어지는 것으로 나타났다.

파프리카의 경우, 초기에 상온 저장한 시료가 급격히 점도가 높아지고 나머지 저장방법에서는 떨어지는 것으로 나타났다. 이후 전반적으로 서서히 감소하는 경향을 나타내었으나, 냉동 저장한 시료의 점도가 30일 이후 점차 증가하는 추세를 나타내었다.

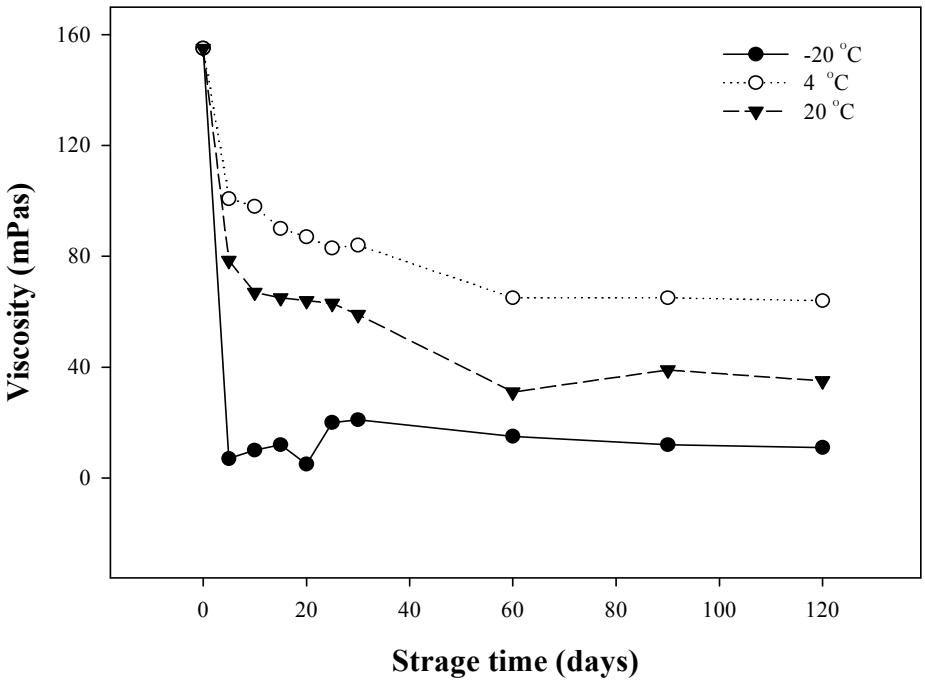


그림 44. 저장기간에 따른 청양고추 페이스트의 점도 변화

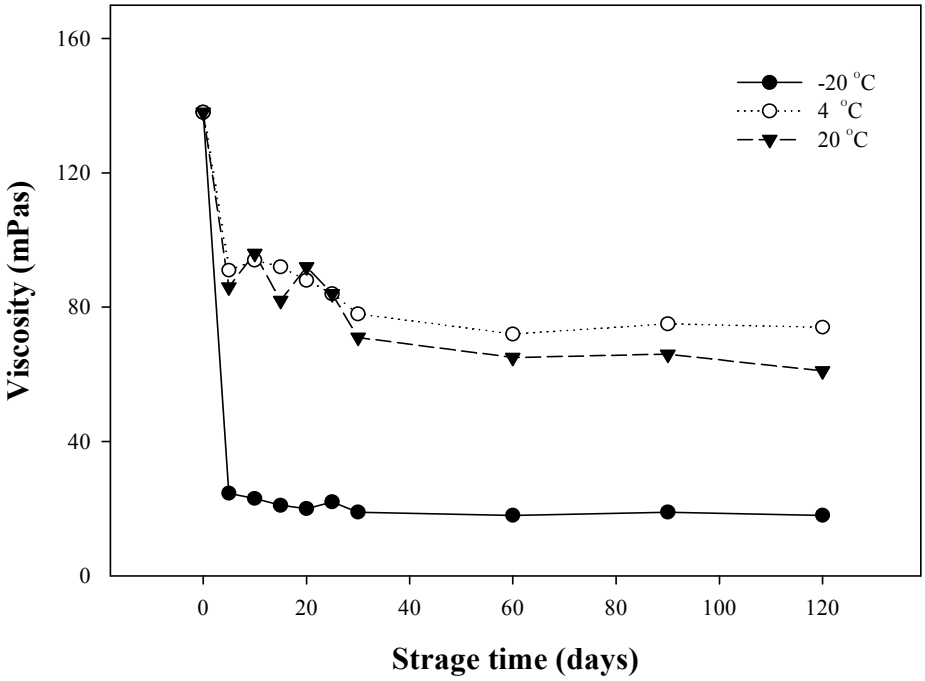


그림 45. 저장기간에 따른 청양고추S 페이스트의 점도 변화

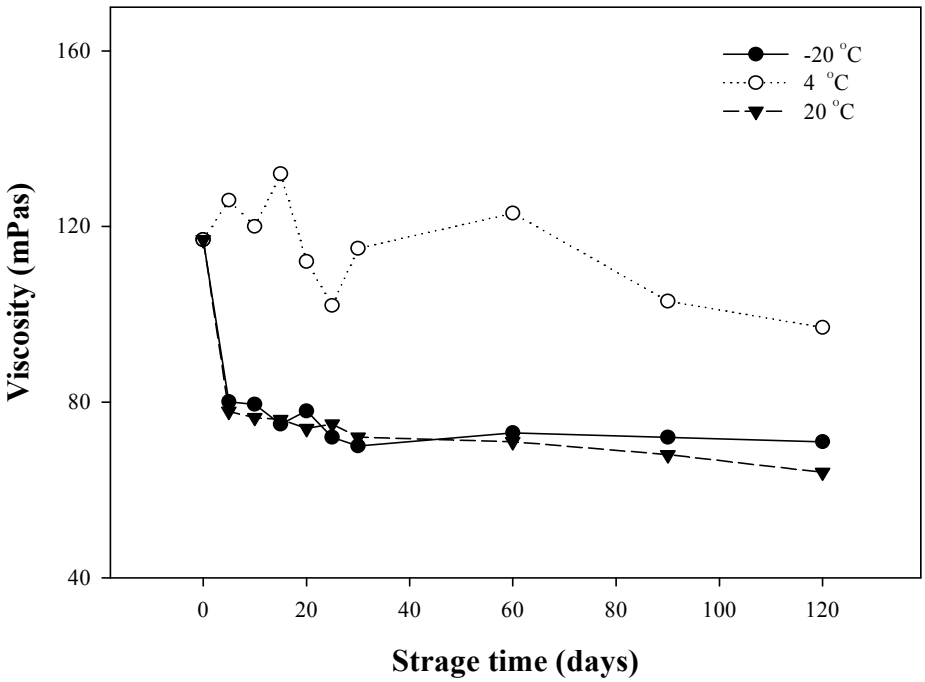


그림 46. 저장기간에 따른 홍고추 페이스트의 점도 변화

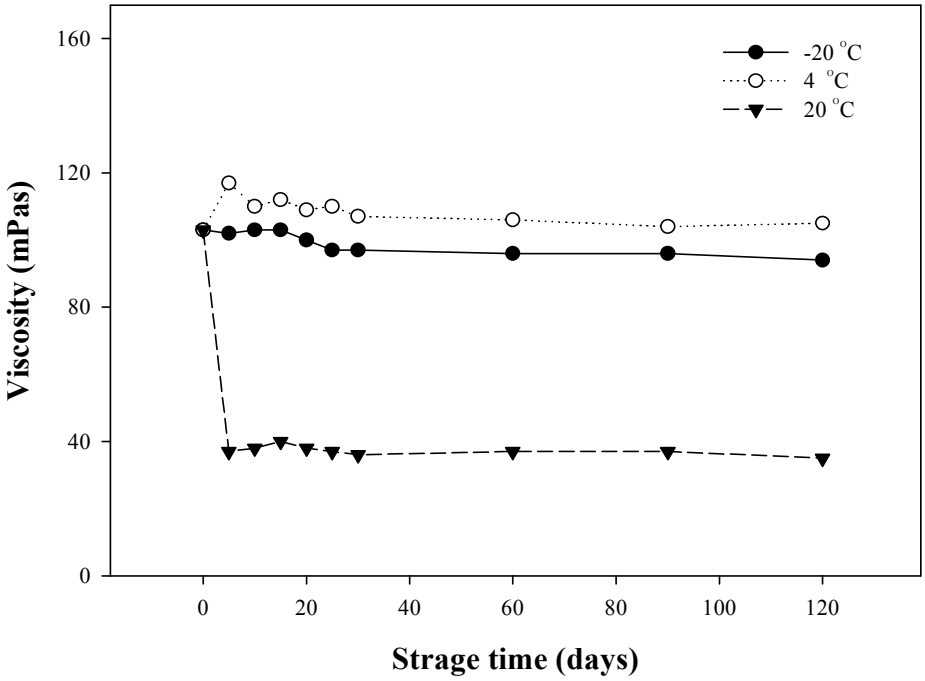


그림 47. 저장기간에 따른 홍고추S 페이스트의 점도 변화

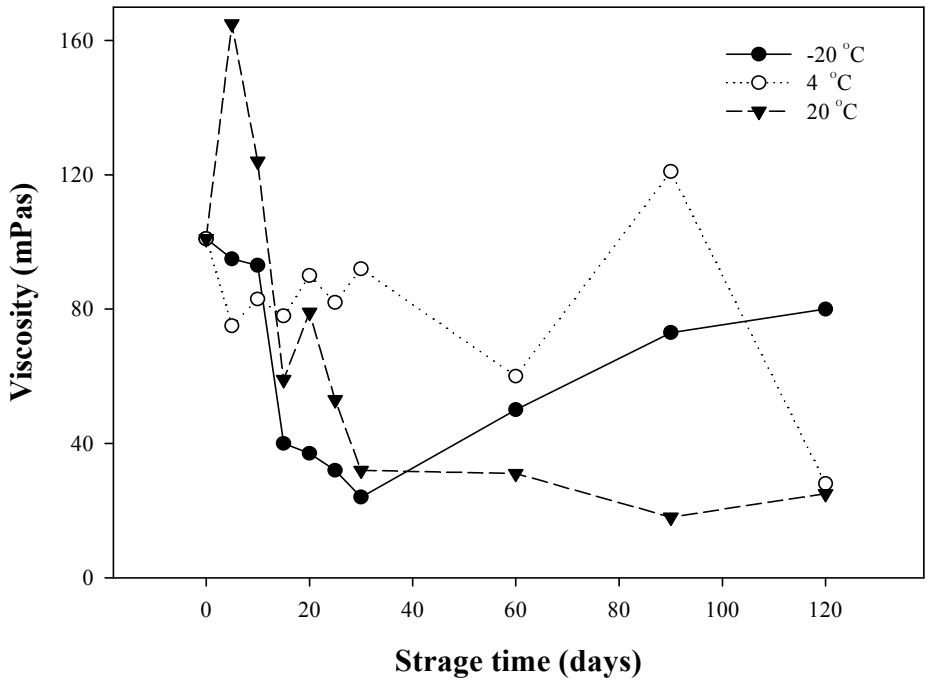


그림 48. 저장기간에 따른 파프리카 페이스트의 점도 변화

(3) pH 변화

그림 49-53은 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 얻은 고추 페이스트의 저장기간에 따른 pH의 변화를 나타내는 결과이다.

냉동 저장한 시료의 경우 pH가 저장기간에 따라 미세하게 상승하는 경향을 나타내었으며, 냉장 저장한 시료는 저장기간에 관계없이 pH가 유지되는 것으로 나타났다. 한편, 상온에서 저장한 시료의 경우 저장기간에 따라 pH가 빠르게 낮아지는 경향을 나타내었는데, 이는 산패에 따른 것으로 판단된다.

모든시료에서 저장 기간 30일까지 급속한 pH 저하가 일어났으나 이 후에는 pH가 크게 변하지 않았다. 비교적 -20℃에서 저장한 시료가 pH의 변화가 적으며, 저장 기간에 따른 변화도 다른 저장온도의 고추 시료에 비해 서서히 pH가 낮아졌다. 상온 (20℃)에서 저장한 시료는 pH가 급속히 낮아져 다른 저장온도에서의 고추 페이스트 보다 안정적이지 못하다.

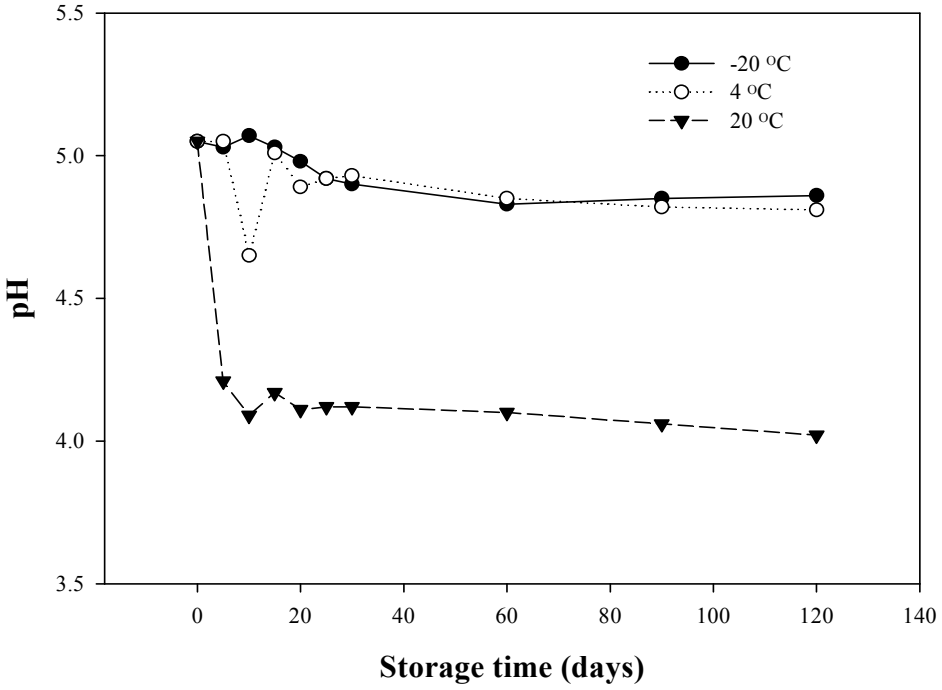


그림 49. 저장온도를 달리한 청양고추의 저장기간에 따른 pH의 변화

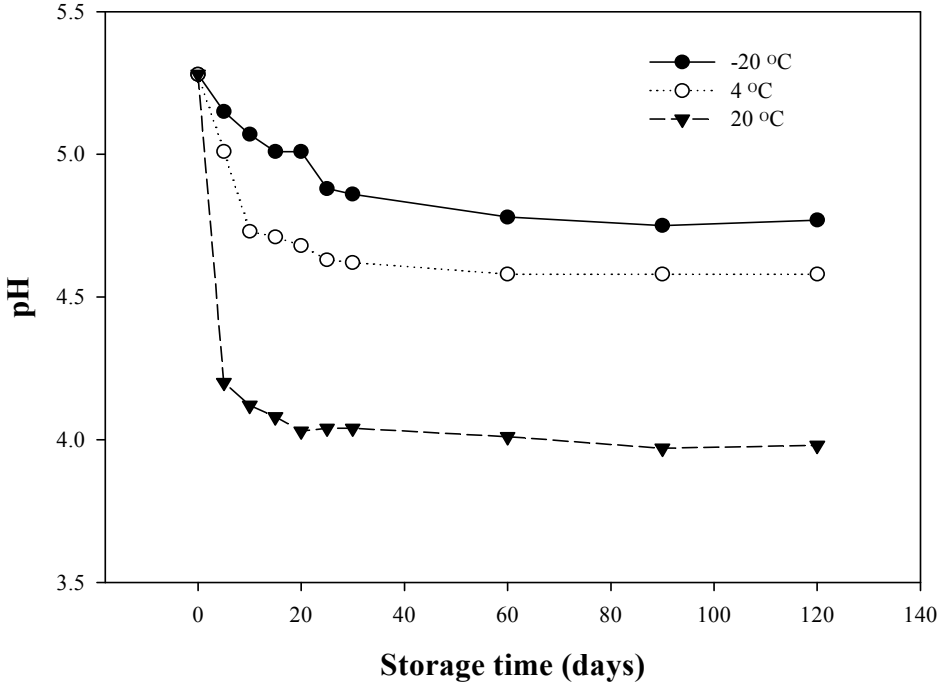


그림 50. 저장온도를 달리한 청양고추S의 저장기간에 따른 pH의 변화

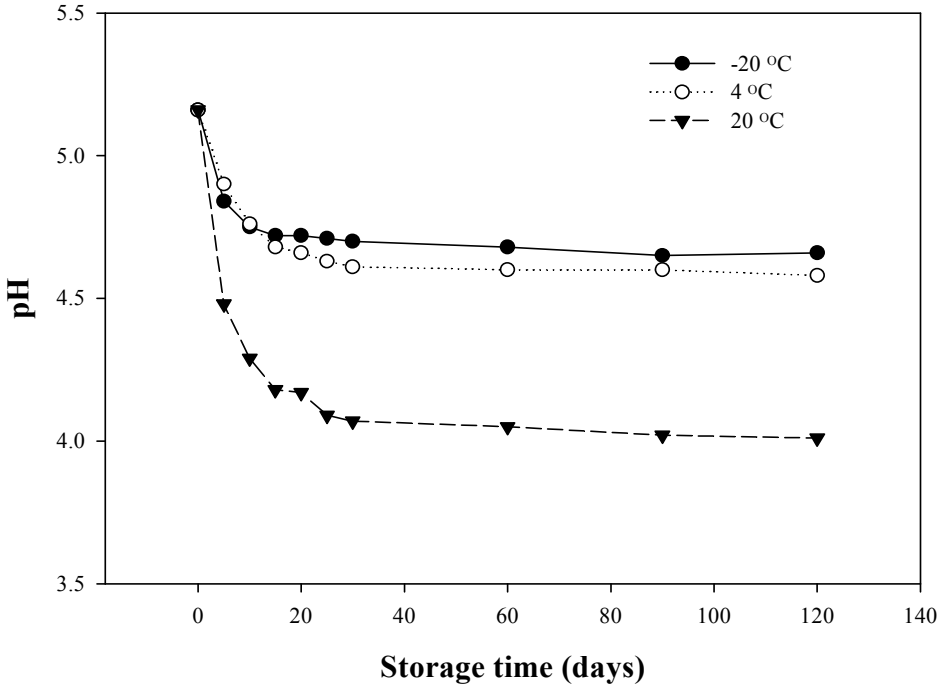


그림 51. 저장온도를 달리한 홍고추의 저장기간에 따른 pH의 변화

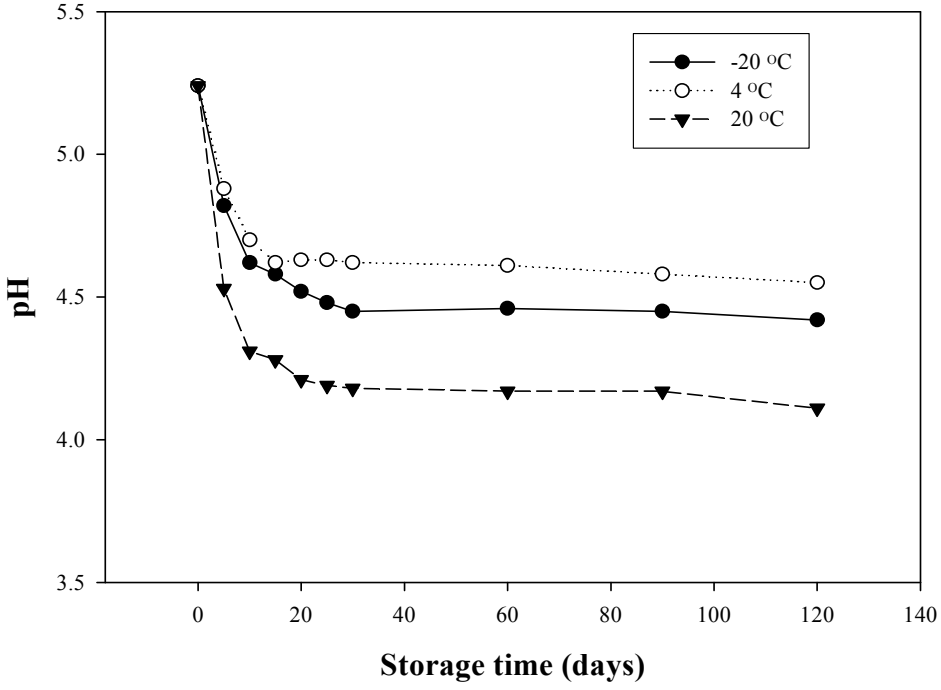


그림 52. 저장온도를 달리한 홍고추S의 저장기간에 따른 pH의 변화

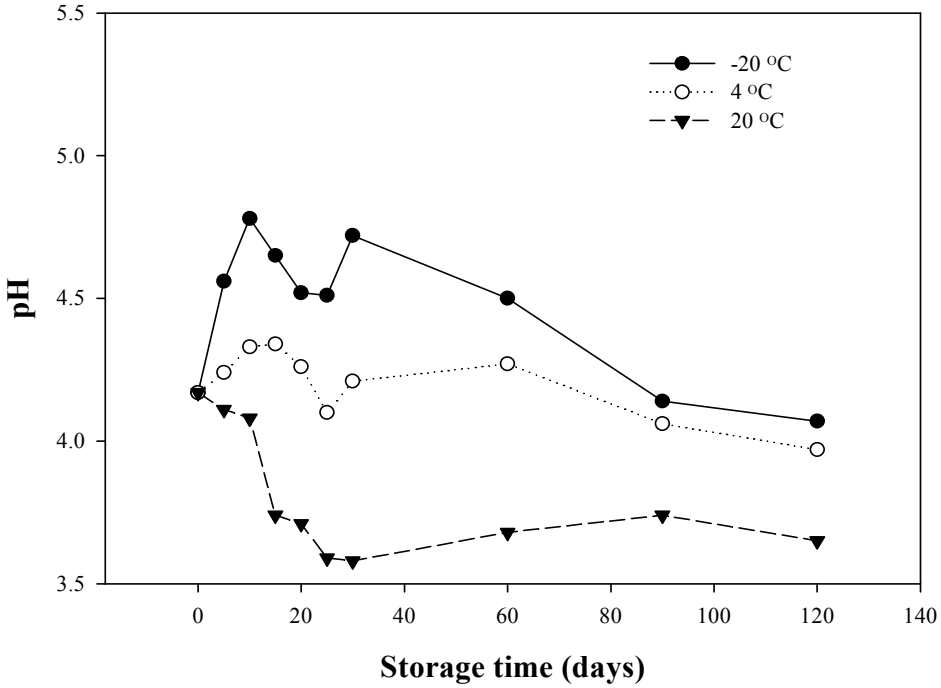
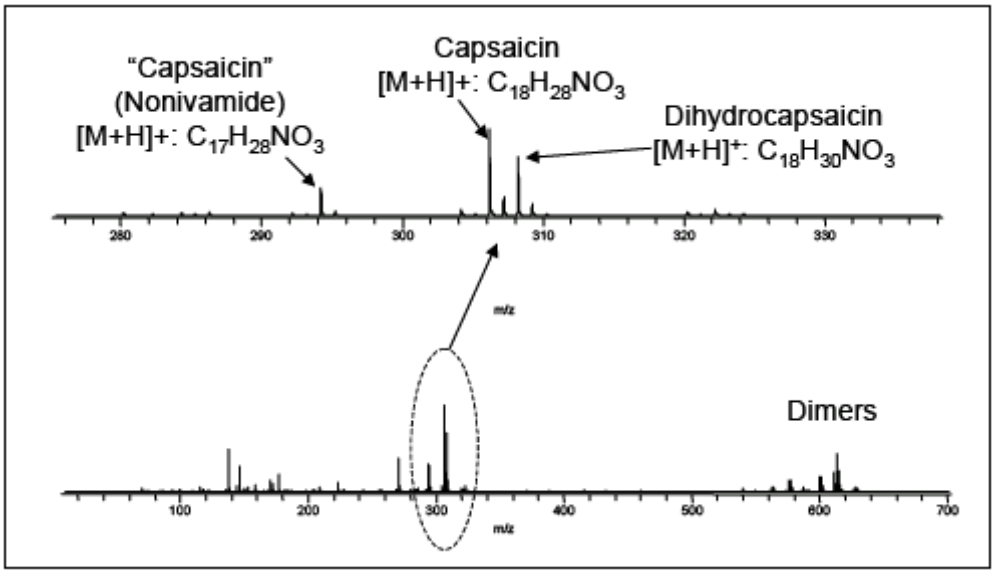
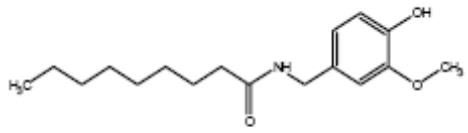


그림 53. 저장온도를 달리한 파프리카의 저장기간에 따른 pH의 변화

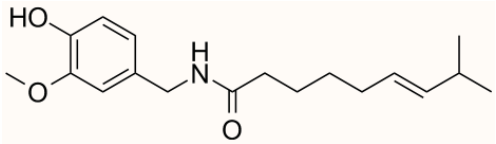
(4) 고추 페이스트의 capsaicinoid 함량 측정

Capsaicin ($C_{18}H_{27}NO_3$)은 알칼로이드의 일종으로, 고추의 매운 맛을 내는 성분이다. Capsaicin과 dihydrocapsaicin ($C_{18}H_{29}NO_3$)은 capsaicin보다 열에 안정한 capsaicinoid계 물질인 nonivamide ($C_{17}H_{27}NO_3$)에서 유래된 성분이다. Capsaicin은 고추씨에 높은 함량이 존재하며, 씨가 붙어 있는 과피 안쪽에 가장 높은 함량이 존재하는 것으로 알려져 있다. 고추의 매운맛 성분인 capsaicin은 항비만기능, 항암기능, 항동맥경화기능, 위장관 보호기능, 항산화기능 등의 다양한 질병예방 기능을 나타낸다.

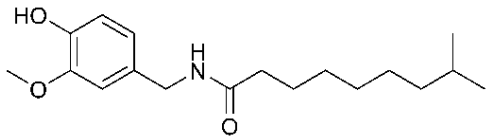




Nonivamide



Capsaicin



Dihydrocapsaicin

그림 54. Capsaicin과 dihydrocapsaicin의 구조

고추의 매운 맛 성분은 capsaicinoid계 화합물로 매운 맛 정도가 capsaicin을 100으로 볼 때 dihydrocapsaicin 63, nordihydrocapsaicin 11, homocapsaicin 5, homodichydrocapsaicin 3으로 보고된 결과(Todd et al., 1977)를 기준으로 매운맛의 주종을 이루는 capsaicin과 dihydrocapsaicin을 분석하였다. 그림 는 매운 맛을 나타내는 capsaicin과 dihydrocapsaicin의 구조를 나타낸다.

그림 55-59는 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 청양고추 및 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicin 함량을 측정한 결과이다.

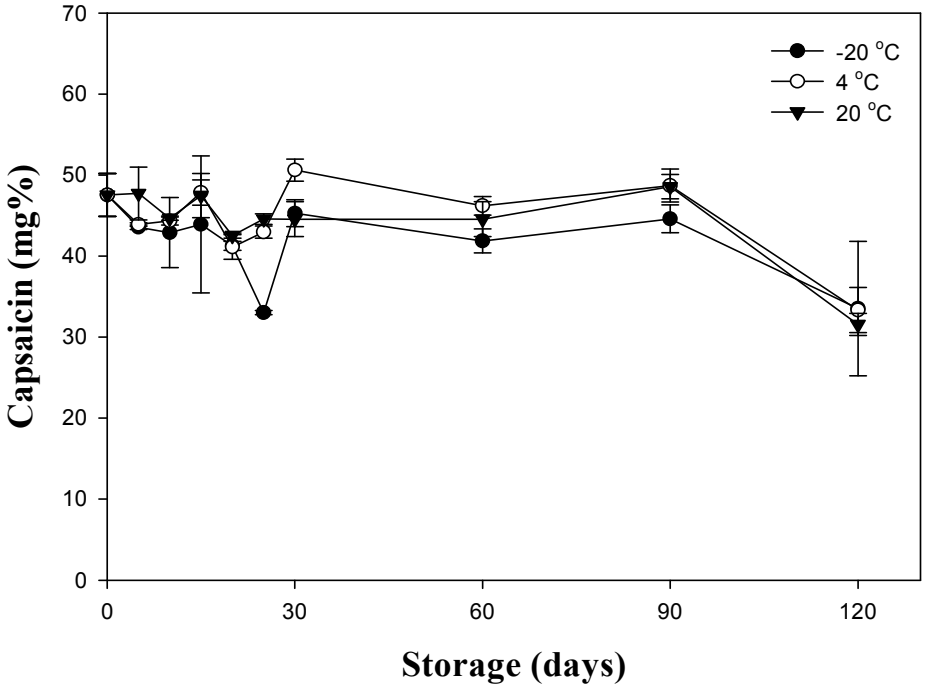


그림 55. 청양고추S 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicin 함량 변화

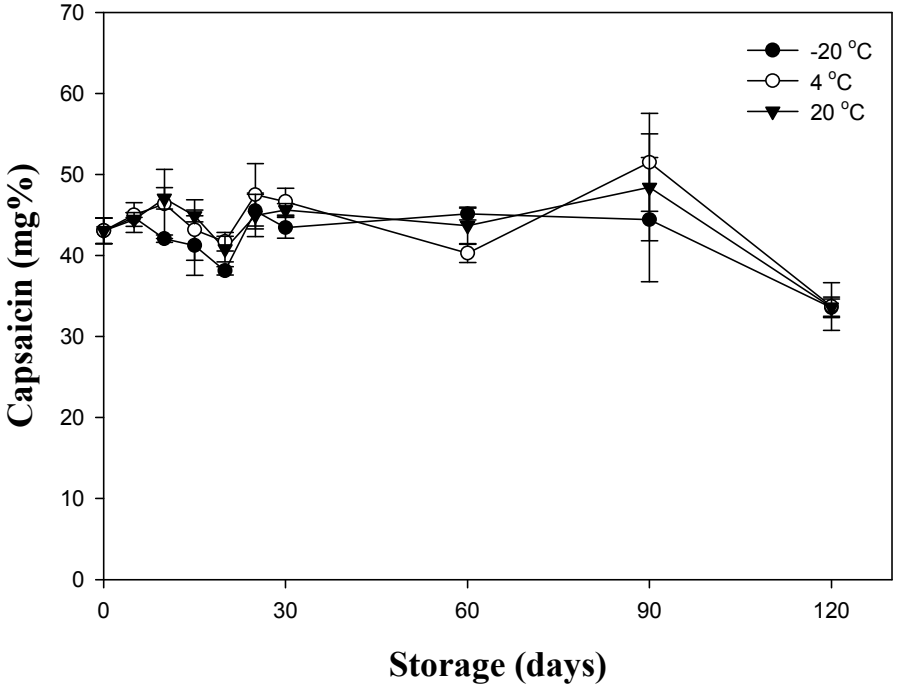


그림 56. 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicin 함량 변화

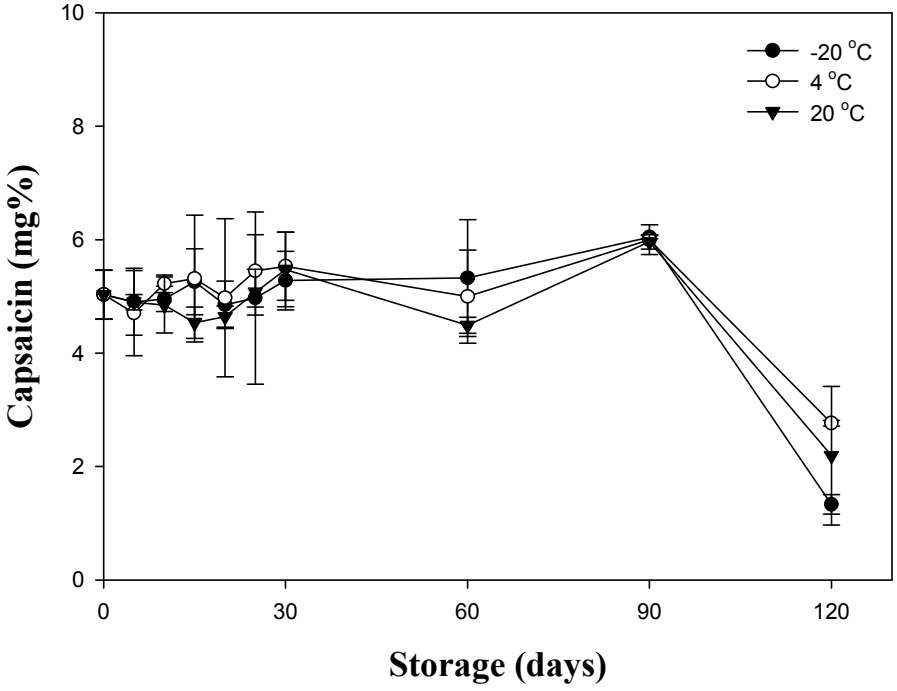


그림 57. 홍고추S 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicin 함량 변화

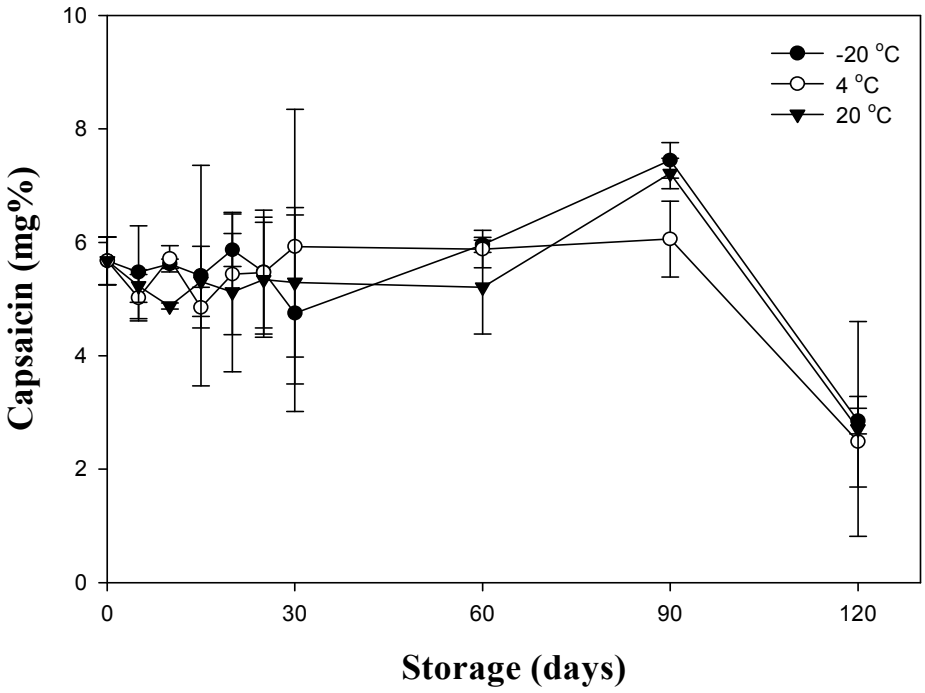


그림 58. 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicin 함량 변화

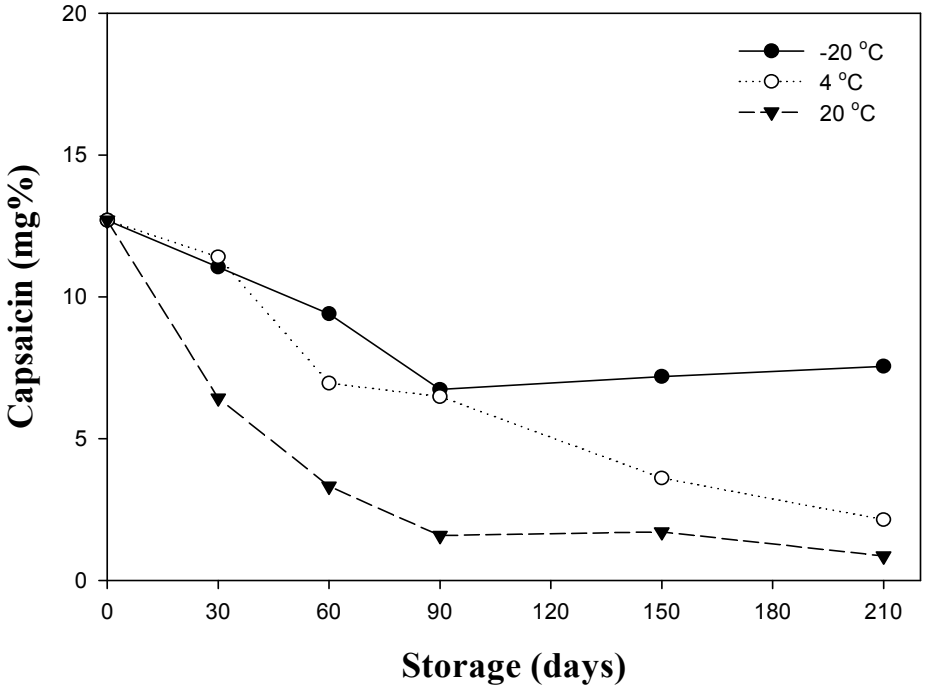


그림 59. 파프리카 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicin 함량 변화

Capsaicin의 함량은 저장기간(90일), 저장온도(−20℃, 4℃, 20℃)에 따라 일정하게 유지하는 경향을 보였으며, 저장기간이 120일이 경과하면 capsaicin 함량이 감소하였다. 정(1998)에 의하면 저장 4～5개월 이후 생청고추로서의 가치가 인정되지 않을 정도로 감소되고 capsaicin의 함량 또한 감소하는 경향을 보인다고 하였다. 또한 권 등(1990)이 보고한 결과와도 유사하였으며, 따라서 이 실험 결과 생청고추의 풍미와 매운맛을 유지하고 있어 장기간의 저장 가능성을 시사하고 있었다.

한편, 연속식 습식공정으로 제조한 청양고추S 페이스트의 경우 120일 후 capsaicin은 29−33% 감소하였으며 청양고추 페이스트의 경우 21−22% 감소하였다. 홍고추의 경우 씨를 제거하였을 때 45−73% 감소하였고 씨를 포함한 홍고추 페이스트의 경우 49−56% 감소하였다. Capsaicin 함량은 청양고추에 비해 홍고추가 빠르게 감소되었으며 고추의 씨를 제거하였을 경우 감소의 속도가 빠르게 나타났다.

파프리카 페이스트는 청양고추나 홍고추 페이스트와는 다른 결과를 보여준다. 파프리카 페이스트의 capsaicin 함량은 모든 처리구에서 저장 기간 중 감소하는 경향을 보였다. 특히 20℃, 4℃ 저장 시 저장기간이 길어짐에 따라 급속히 감소하는 경향을 보였으며, 4, 5 개월 이후 페이스트로서의 특성이 소실되는 수준으로 감소되었다. 반면에 냉동저장을 한 시료의 경우 저장 기간 중 capsaicin 함량은 완만하게 감소하였으며 90일 후에도 일정한 값을 유지하는 것으로 나타났다.

그림 60−63은 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 청양고추 및 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 dihydrocapsaicin 함량을 측정한 결과이다.

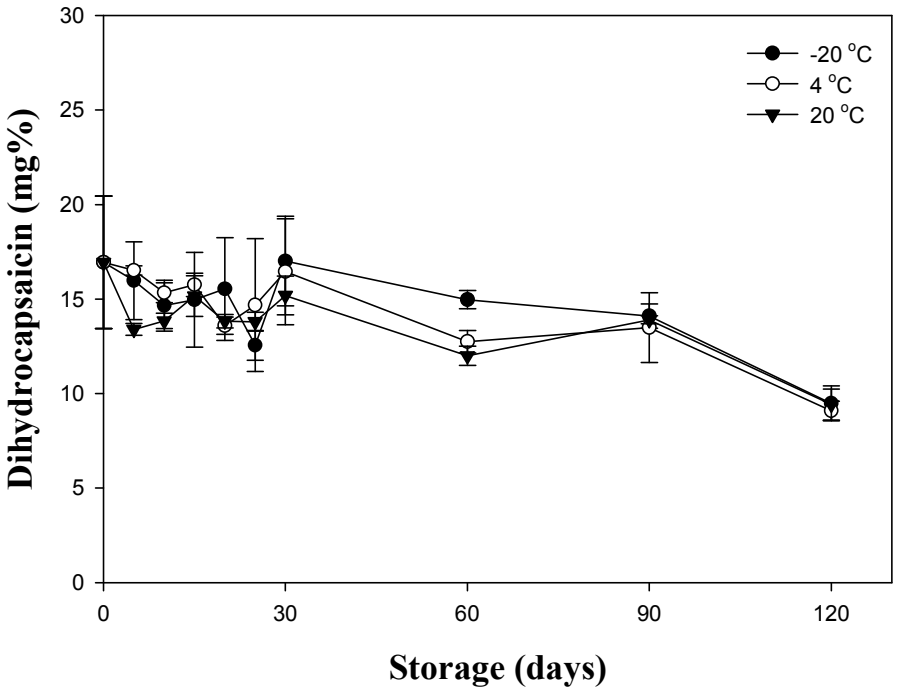


그림 60. 청양고추S 페이스트의 저장기간에 따른 dihydrocapsaicin 함량 변화

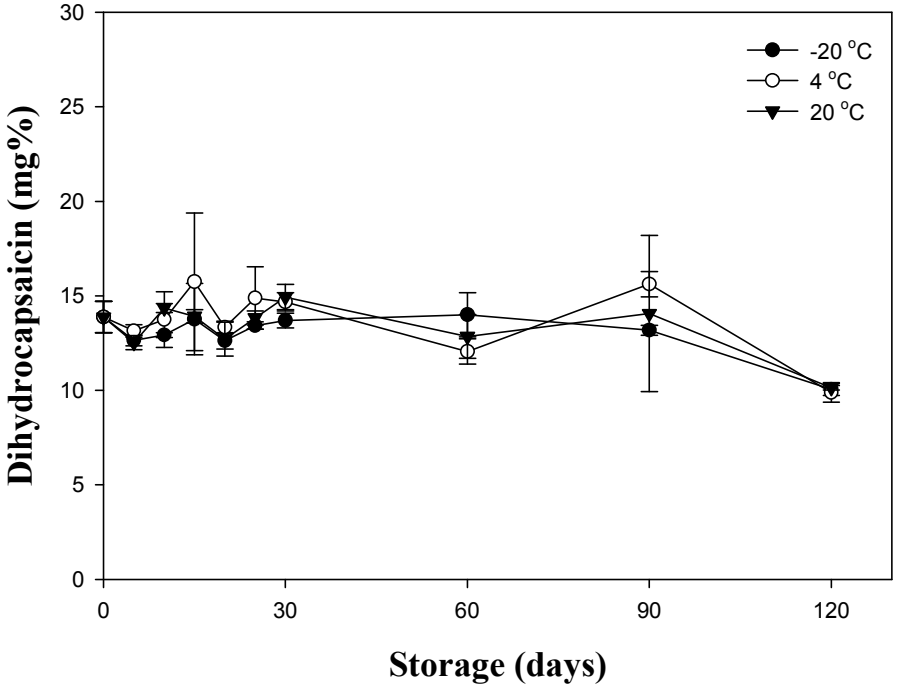


그림 61. 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 dihydrocapsaicin 함량 변화

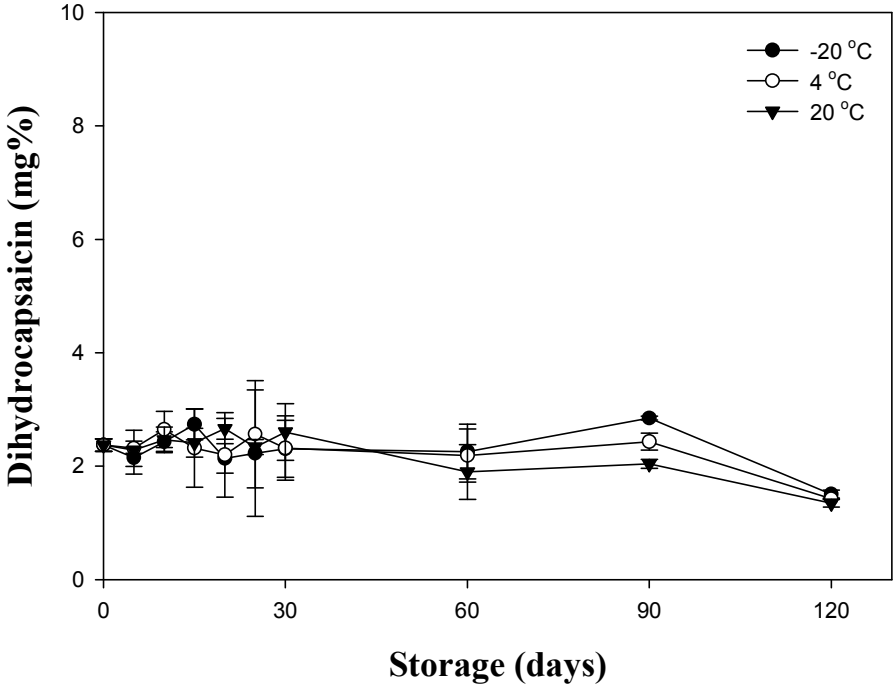


그림 62. 홍고추S 페이스트의 저장기간에 따른 dihydrocapsaicin 함량 변화

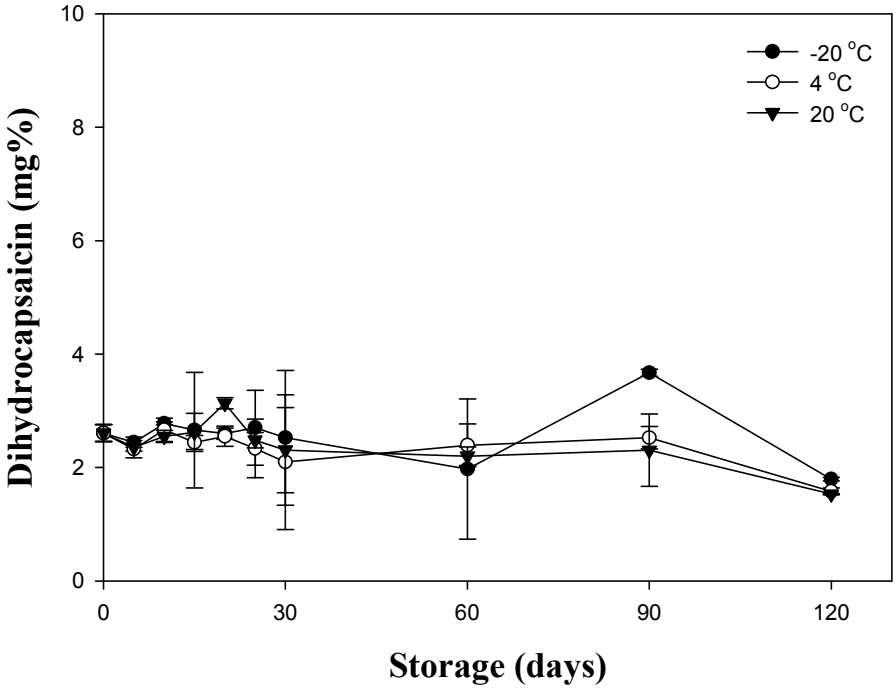


그림 63. 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 dihydrocapsaicin 함량 변화

Dihydrocapsaicin의 함량은 capsaicin의 함량과 마찬가지로 저장기간(90일), 저장온도(−20℃, 4℃, 20℃)에 따라 일정하게 유지하는 경향을 보였으며, 저장기간이 120일이 경과하면 dihydrocapsaicin 함량이 감소하였다.

고추의 붉은색 강도를 나타내는 ASTA 값과 고추의 매운 정도를 나타내는 capsaicinoid 함량과는 큰 관계가 없는 것으로 나타났다. 즉, ASTA value가 높은 고추가 반드시 고추의 매운맛 성분인 capsaicinoid 함량이 높은 것이 아니므로 붉은 색이 강한 고추가 맵다는 전제는 성립하지 않으며, 특히 고추의 색도와 매운정도는 다르게 구분되어야 한다는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 구 등 (2001)의 고춧가루 매운맛 성분이 capsaicinoid 함량이 높은 시료와 붉은색 강도와는 상관관계가 크지 않았다는 결과와 일치하였다.

연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 청양고추 및 홍고추 페이스트에 함유된 capsaicinoids (capsaicin과 dihydrocapsaicin)의 함량 및 온도별 저장 중 변화는 표 39−42와 같다.

Capsaicin은 의약품, 식품첨가물, 향신료 등으로 널리 사용되고 있으며 특히, 우리나라 사람들이 매일 섭취하고 있는 중요한 향신료 성분이다. Capsaicin은 항산화성 및 항암성을 나타내는 페놀성 물질인 curcumin과 구조적으로 유사하며 in vitro 모델계에서 one−electron donor로 작용한다고 알려져 있다.

향신료에 의한 항산화성은 주로 정유성분에서 유래되며 식품유지나 가공식품에 널리 이용되고 있다. 고추분말이나 고추의 알코올 추출물을 유지에 첨가하면 산패억제 효과가 있으며 고추의 과피 부분이 더 뚜렷한 항산화성을 가진다는 보고가 있다 (Choi, 1996). 이는 본 연구에서 고추 페이스트가 높은 항산화 활성을 보이는 것에 근거가 되는 결과이다. 또한 고추의 항산화 활성은 식품의 산화를 억제하므로, 고추는 식품의 저장성을 높이는데 널리 활용될 수 있다.

실제로, 고추, 고추추출물, 또는 capsaicin은 식품가공에서 육류의 산화방지나 식품의 보존성 향상을 위한 식품첨가물로 활용되고 있다. 즉, capsaicin은 지질과산화물의 생성을 억제하며, 인체에 해로운 유리기(free radical)를 매우 효과적으로 없앤다. 이 같은 캡사이신의 항산화 활성은 항암작용 또는 항동맥경화 작용과도 연관되어 있다.

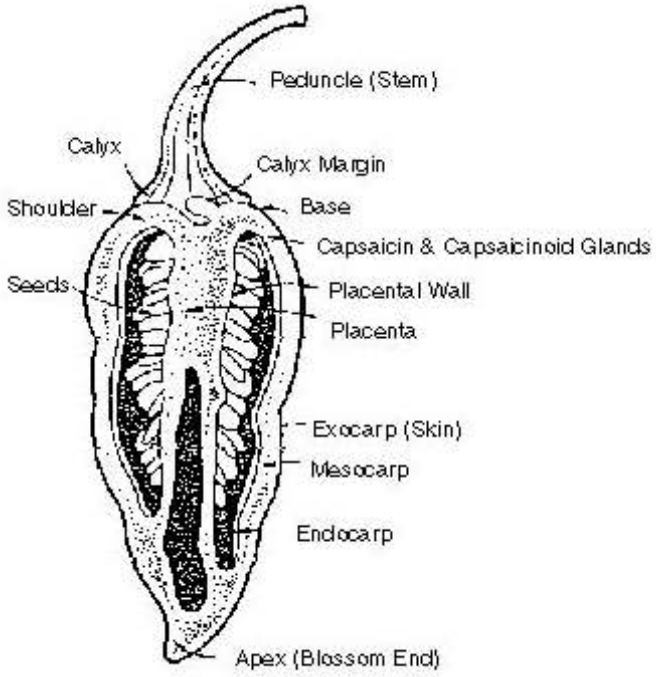


그림 64. 고추의 절단면으로 살펴본 성분

위 그림 64는 고추에 있는 성분을 나타낸 것이다. Capsaicin과 capsacinoid glands은 과피 안쪽에 존재하므로 고추의 씨를 제거하여도 씨를 제거하지 않은 고추와 비슷한 항산화 활성을 나타낸다.

표 39. 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicinoids 함량 변화

청양고추	저장시간(일)	Capsaicinoids (mg%)		
		capsaicin	dihydrocapsaicin	total
−20 ℃	0	43.05±1.60	13.88±0.82	56.93±2.42
	5	44.70±1.85	12.64±0.28	57.34±2.13
	10	42.07±0.45	12.92±0.12	54.99±0.57
	15	41.24±3.68	13.77±1.88	55.01±5.56
	20	38.11±0.52	12.62±0.44	50.73±0.96
	25	45.51±2.22	13.43±0.20	58.94±2.42
	30	43.43±1.27	13.69±0.39	57.12±1.66
	60	45.13±0.73	14.00±1.17	59.13±1.89
	90	44.43±7.67	13.18±0.26	57.60±7.92
	120	33.57±1.07	10.04±0.31	43.61±1.38
4 ℃	0	43.05±1.60	13.88±0.82	56.93±2.42
	5	45.01±0.29	13.14±0.34	58.15±0.62
	10	46.38±4.28	13.74±1.48	60.12±5.76
	15	43.16±3.73	15.75±3.64	58.91±7.37
	20	41.71±1.14	13.33±0.33	55.04±1.47
	25	47.50±3.84	14.89±1.65	62.38±5.49
	30	46.66±1.67	14.68±0.48	61.34±2.15
	60	40.29±1.17	12.06±0.67	52.34±1.83
	90	51.51±6.05	15.62±0.66	67.12±6.71
	120	33.72±2.94	9.88±0.52	43.61±3.46
20 ℃	0	43.05±1.60	13.88±0.82	56.93±2.42
	5	44.45±0.86	12.53±0.37	56.98±1.23
	10	47.06±1.31	14.35±0.24	61.41±1.56
	15	44.90±0.74	13.91±0.35	58.81±1.09
	20	40.80±1.59	12.71±0.90	53.51±2.49
	25	44.95±2.60	13.83±0.37	58.78±2.97
	30	45.63±0.76	14.93±0.67	60.57±1.43
	60	43.69±2.30	12.85±1.16	56.54±3.46
	90	48.42±6.59	14.06±4.14	62.48±10.73
	120	33.61±1.27	10.14±0.12	43.74±1.38

표 40. 청양고추S 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicinoids 함량 변화

청양고추S	저장시간(일)	Capsaicinoids (mg%)		
		capsaicin	dihydrocapsaicin	total
−20 ℃	0	47.55±2.63	16.94±3.51	64.49±6.14
	5	43.58±0.27	15.97±2.06	59.55±2.33
	10	42.91±4.31	14.65±1.35	57.56±5.66
	15	43.90±8.46	14.96±2.50	58.86±10.96
	20	41.28±0.56	15.53±2.72	56.81±3.28
	25	33.03±0.27	12.55±0.78	45.58±1.05
	30	45.30±1.66	17.01±2.37	62.31±4.03
	60	41.88±1.48	14.97±0.48	56.85±1.96
	90	44.60±1.72	14.10±0.64	58.70±2.36
	120	33.53±8.29	9.48±0.92	43.02±9.21
4 ℃	0	47.55±2.63	16.94±3.51	64.49±6.14
	5	43.92±0.22	16.51±0.25	60.43±0.47
	10	44.35±0.50	15.33±0.52	59.68±1.02
	15	47.87±1.56	15.75±0.62	63.62±2.18
	20	41.13±1.52	13.59±0.46	54.72±1.97
	25	42.98±0.77	14.68±3.52	57.66±4.28
	30	50.62±1.36	16.45±2.80	67.07±4.16
	60	46.22±1.15	12.75±0.59	58.97±1.74
	90	48.72±2.02	13.49±1.85	62.21±3.87
	120	33.35±2.77	9.09±0.51	42.43±3.28
20 ℃	0	47.55±2.63	16.94±3.51	64.49±6.14
	5	47.74±3.25	13.39±0.32	61.13±3.57
	10	44.68±0.26	13.84±0.40	58.52±0.66
	15	47.48±2.71	15.16±1.08	62.64±3.79
	20	42.54±0.31	13.83±0.35	56.37±0.67
	25	44.58±0.66	13.80±0.50	58.38±1.16
	30	45.37±1.64	15.19±1.02	60.55±2.67
	60	44.57±2.16	12.00±0.50	56.57±2.66
	90	48.57±1.51	13.90±0.22	62.48±1.73
	120	31.57±1.37	9.42±0.83	40.99±2.20

표 41. 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicinoids 함량 변화

홍고추	저장시간(일)	Capsaicinoids (mg%)		
		capsaicin	dihydrocapsaicin	total
−20 ℃	0	5.68±0.42	2.61±0.15	8.28±0.57
	5	5.47±0.82	2.44±0.03	7.92±0.85
	10	5.62±0.08	2.77±0.03	8.40±0.11
	15	5.41±1.94	2.66±1.02	8.07±2.96
	20	5.87±0.29	2.60±0.10	8.46±0.39
	25	5.48±1.09	2.70±0.66	8.18±1.76
	30	4.75±1.73	2.52±1.19	7.28±2.92
	60	5.96±0.13	1.97±1.24	7.93±1.37
	90	7.45±0.31	3.67±0.06	11.12±0.38
	120	2.85±0.23	1.79±0.03	4.64±0.26
4 ℃	0	5.68±0.42	2.61±0.15	8.28±0.57
	5	5.02±0.41	2.32±0.03	7.34±0.44
	10	5.71±0.23	2.66±0.20	8.37±0.44
	15	4.85±0.36	2.44±0.12	7.29±0.48
	20	5.44±1.06	2.55±0.18	7.99±1.24
	25	5.47±0.98	2.34±0.52	7.80±1.49
	30	5.93±2.42	2.10±1.19	8.02±3.61
	60	5.88±0.33	2.39±0.38	8.27±0.71
	90	6.06±0.67	2.53±0.20	8.58±0.87
	120	2.48±0.80	1.58±0.06	4.06±0.86
20 ℃	0	5.68±0.42	2.61±0.15	8.28±0.57
	5	5.23±0.29	2.36±0.18	7.59±0.47
	10	4.88±0.05	2.55±0.11	7.42±0.16
	15	5.31±0.62	2.62±0.33	7.93±0.95
	20	5.12±1.41	3.13±0.10	8.26±1.50
	25	5.34±1.01	2.48±0.13	7.82±1.15
	30	5.29±1.32	2.31±0.75	7.60±2.07
	60	5.21±0.83	2.20±0.16	7.41±0.99
	90	7.22±0.27	2.31±0.64	9.52±0.90
	120	2.71±1.89	1.53±0.01	4.24±1.90

표 42. 홍고추S 페이스트의 저장기간에 따른 capsaicinoids 함량 변화

홍고추S	저장시간(일)	Capsaicinoids (mg%)		
		capsaicin	dihydrocapsaicin	total
−20 ℃	0	5.03±0.43	2.37±0.11	7.40±0.54
	5	4.90±0.59	2.15±0.29	7.05±0.88
	10	4.96±0.22	2.43±0.17	7.39±0.39
	15	5.26±0.58	2.74±0.27	7.99±0.85
	20	4.85±0.42	2.14±0.26	6.99±0.68
	25	4.97±1.52	2.23±1.11	7.20±2.63
	30	5.28±0.52	2.31±0.50	7.59±1.02
	60	5.32±1.03	2.26±0.48	7.58±1.52
	90	6.05±0.03	2.85±0.03	8.89±0.06
	120	1.33±0.17	1.51±0.07	2.84±0.24
4 ℃	0	5.03±0.43	2.37±0.11	7.40±0.54
	5	4.71±0.75	2.31±0.32	7.02±1.07
	10	5.22±0.15	2.65±0.32	7.87±0.47
	15	5.31±1.12	2.32±0.69	7.63±1.81
	20	4.98±1.39	2.20±0.74	7.17±2.14
	25	5.45±0.64	2.56±0.95	8.01±1.58
	30	5.53±0.60	2.32±0.57	7.85±1.17
	60	5.00±0.82	2.19±0.47	7.18±1.29
	90	6.00±0.26	2.43±0.15	8.43±0.41
	120	2.76±0.05	1.42±0.01	4.19±0.06
20 ℃	0	5.03±0.43	2.37±0.11	7.40±0.54
	5	4.90±0.14	2.28±0.05	7.18±0.19
	10	4.85±0.50	2.46±0.22	7.31±0.72
	15	4.54±0.28	2.41±0.25	6.95±0.53
	20	4.64±0.19	2.66±0.18	7.30±0.37
	25	5.07±0.40	2.34±0.13	7.41±0.54
	30	5.48±0.66	2.60±0.50	8.08±1.16
	60	4.49±0.14	1.90±0.48	6.39±0.63
	90	5.96±0.13	2.04±0.08	8.00±0.21
	120	2.19±1.22	1.35±0.07	3.54±1.29

Capsaicinoids는 온도별로 저장 기간 중에 거의 변화하지 않아 매우 안정한 것으로 나타났다. 청양고추는 그 함량이 40-67mg%였고 홍고추의 경우는 4-11mg%로서 종류별로 함량의 차이가 났다.

신 등(1991)은 신미성분은 품종별 차이가 크며 재배방법, 수확시기 등에 따라 동일한 품종일지라도 그 함량이 달라지는데, 일반적으로 남쪽 지역으로 갈수록 신미가 증가한다고 하였다. 이 같은 차이는 일조량에 따른 광합성의 차이에 의한 것으로 여기진다. 설 등(2004)은 마쇄고추의 capsaicinoids 함량을 조사한 결과 capsaicin과 dihydrocapsaicin은 비율이 2.27로 capsaicin 함량이 높았다고 하였다.

본 연구에 사용된 청양고추의 capsaicin과 dihydrocapsaicin의 비율은 평균 3.1정도이고 홍고추의 capsaicin과 dihydrocapsaicin의 비율은 평균 2.1정도로 홍고추에 비해 청양고추의 capsaicin 함량이 높게 나타났다. 홍고추의 경우 시료처리 조건 및 품종차이 등을 고려하면 설 등 (2004)의 결과와 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

또한 고춧가루의 이화학적 특성, 관능적, 기계적 측정 결과, 매운맛의 경우 capsaicinoids 함량을 기준으로 대단히 매운맛 (very hot, >60mg%), 보통매운맛 (hot, 20-60mg%), 순한 매운맛 (mild hot, <20mg%)으로 기준을 나눈다. 청양고추 페이스트의 경우 capsaicinoids의 함량이 40-67mg%를 나타내어 보통매운맛에 속하고, 홍고추 페이스트의 경우 capsaicinoids의 함량이 3-8mg%를 나타내어 순한 매운맛에 속한다.

(5) 비타민C 함량의 변화

그림 65-69은 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 고추 및 파프리카 페이스트의 저장기간에 따른 비타민C 함량을 측정한 결과이다.

고추에는 비타민C가 많이 함유되어 있지만 품종, 재배 조건 등에 따라 그 함량 차이가 클뿐만 아니라 건조 가공 및 저 장중에 많은 감소를 가져온다. 설 등(2004)에 의하면 통고추의 저장기간에 따라 비타민C의 감소가 있었다고 보고하였다.

본 실험에서도 저장 기간에 따라 비타민의 손실이 나타났으며, 청양고추 및 청양고추S 모두 20일이 되기 전에 모두 파괴되었다. 고추의 가공저장 중 비타민 C는 상당량이 파괴 손실되며 재배조건 및 가공저장고건에 따라 많은 영향을 받는다는 보고와 유사한 결과를 보였다.

홍고추의 경우, 냉장(4℃)에서 저장한 시료가 저장기간에 따른 비타민C의 손실이 가장 느리게 진행되었다. 저장 후 120일이 지난 후에도 홍고추와 홍고추S의 비타민C 함량이 각각 13.19±0.90과 14.71±0.76을 나타내었다. 반면에 상온 및 냉동 보관 시료의 경우, 빠른 비타민C 소실을 나타내었는데 냉동 시료의 경우가 상온저장 시료보다 빠른 비타민C 손실을 가져왔다. 이에 대한 명확한 근거자료는 찾지 못하였으나, 고추 페이스트는 얼리게 되면 냉해를 입어 비타민C의 파괴가 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있었다. 따라서 고추 페이스트의 저장은 냉장저장이 바람직하며, 빛이나 공기를 배제하는 것이 중요한 요인으로 판단되었다.

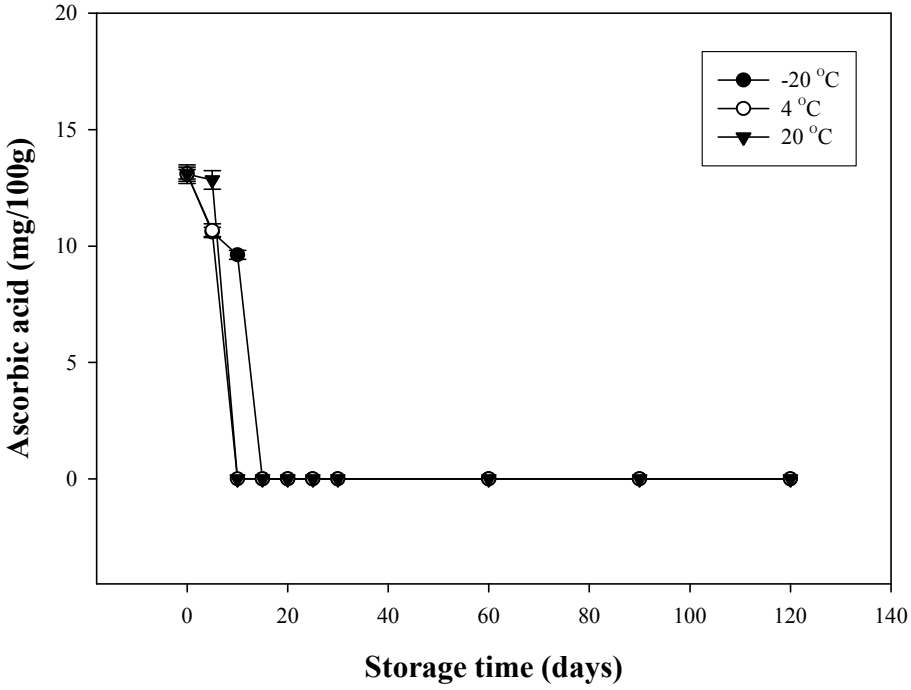


그림 65. 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 비타민C 함량의 변화

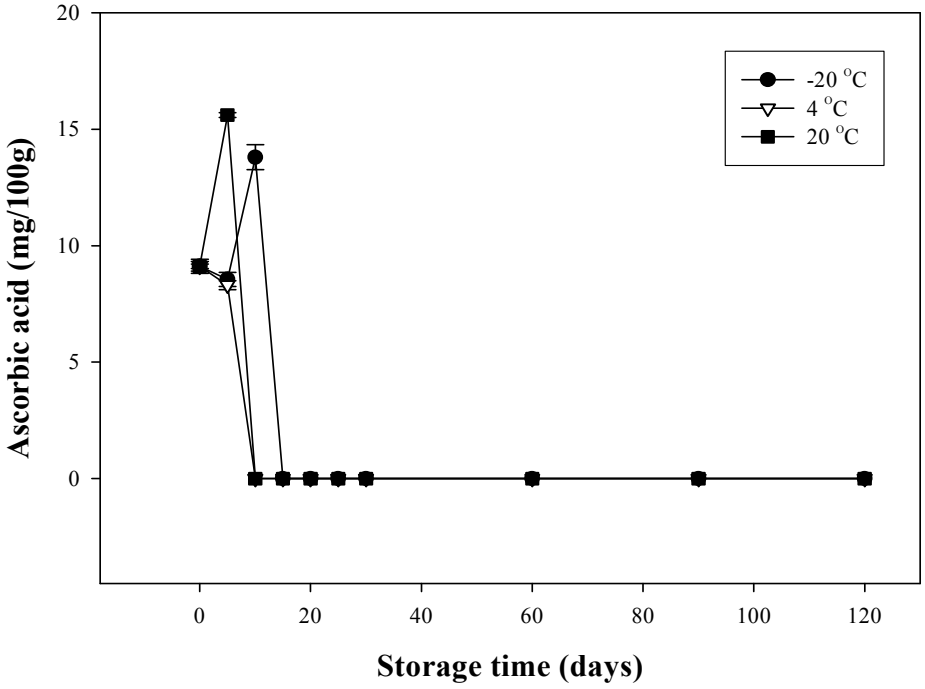


그림 66. 청양고추S 페이스트의 저장기간에 따른 비타민C 함량의 변화

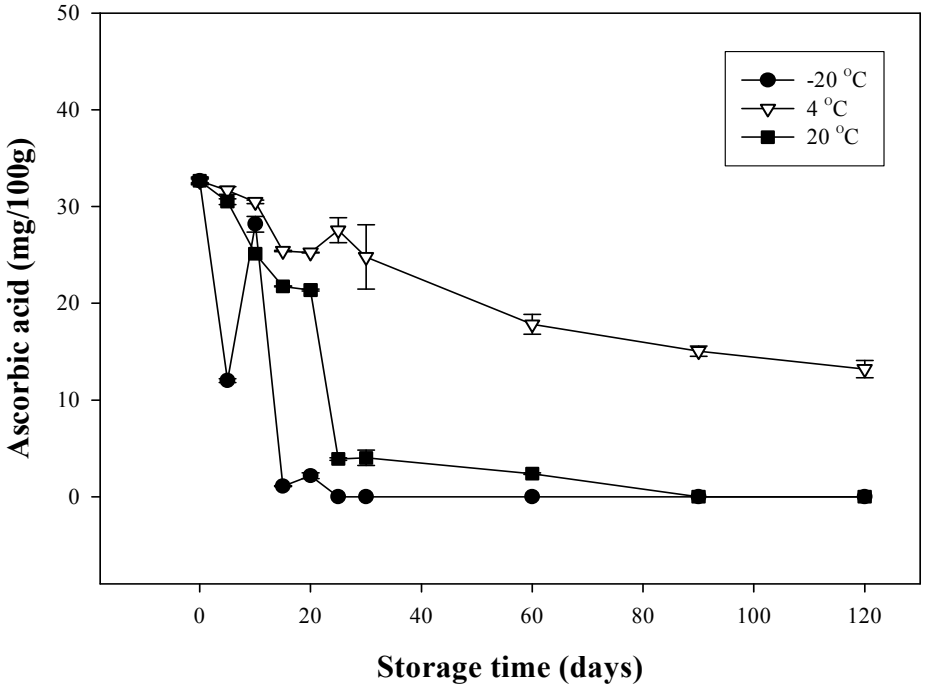


그림 67. 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 비타민C 함량의 변화

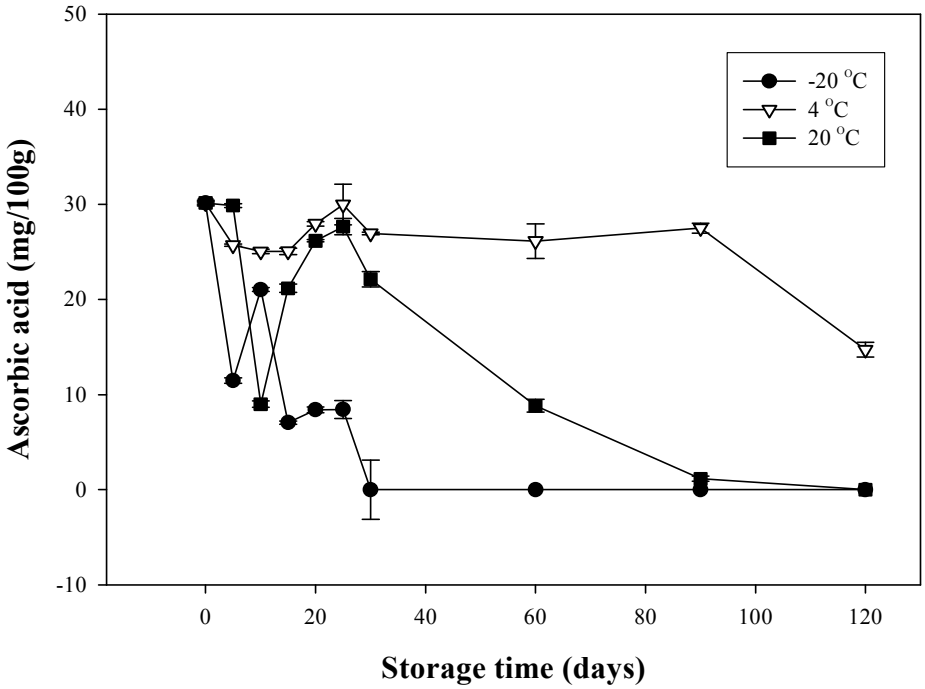


그림 68. 홍고추S 페이스트의 저장기간에 따른 비타민C 함량의 변화

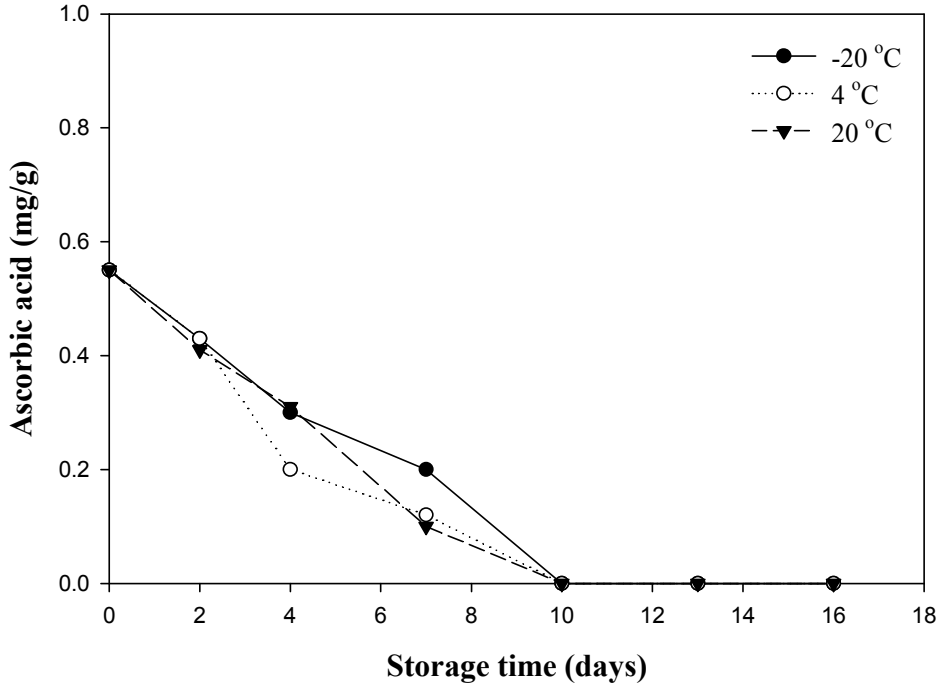


그림 69. 파프리카 페이스트의 저장기간에 따른 비타민C 함량 변화

(6) 고추 페이스트의 항산화능 측정

일반적으로 특정 물질에 대한 항산화 활성을 측정하는 방법에는 여러 가지가 있으나 그 중에서 DPPH radical소거 활성법은 비교적으로 간단하면서도 대량으로 측정이 가능한 방법이다. DPPH는 radical을 갖는 물질 중에서 비교적 안정한 화합물로 EtOH 용액에서는 보라색으로 발색된다. 그러나 항산화 활성을 갖는 물질을 만나면 항산화 활성 물질이 DPPH의 radical을 소거시켜 탈색되는 점을 이용하여 항산화 활성을 쉽게 측정할 수 있고 실제 항산화 활성과도 연관성이 매우 높은 장점이 있는 방법이다.

Free radical은 인체 내에서 지질 또는 단백질 등과 결합하여 세포 소기관을 파괴하므로 라디칼에 의한 산화적 손상(oxidative stress)을 일으키게 되며 산화적 손상은 노화나 당뇨, 면역질환 등의 다양한 질병의 원인을 제공한다. 전자공여 작용은 활성 radical에 전자를 공여하여 지방질 산화를 억제시키는 척도로 사용되고 있을 뿐만 아니라 인체 내에서 활성 radical에 의한 노화를 억제하는 작용의 척도로도 이용되고 있다.

그림 70은 씨를 제거한 청양고추를 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 페이스트의 저장기간에 따른 전자공여능 변화를 측정한 결과이다.

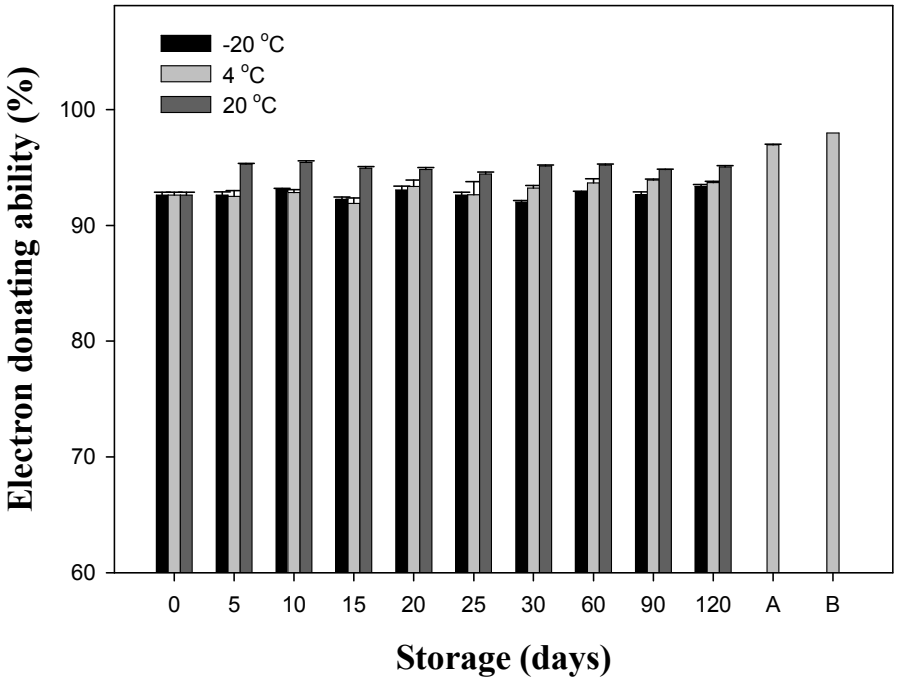


그림 70. 저장기간에 따른 청양고추S 페이스트의 전자공여능 측정

A: 1mM ascorbic acid, B: 1mM capsaicin

그림 70에서 나타난 바와 같이 20℃에서 저장한 청양고추S 페이스트의 경우는 저장기간에 따라 항산화 활성이 약간 증가하였으나, 냉장 혹은 냉동 조건에서 저장한 것의 경우 항산화활성이 120일까지 91-93% 수준으로 유지되는 것을 확인하였다. 이 같은 결과는 저장기간 동안 캡사이신 함량의 변화가 없었던 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.

그림 71은 씨를 제거하지 않은 청양고추를 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 페이스트의 저장기간에 따른 전자공여능 변화를 측정한 결과이다. 앞에서 씨를 제거한 시료의 경우와 마찬가지로 씨를 제거하지 않은 시료에 있어서도 저장기간에 따른 항산화능력은 비슷하게 유지되는 것을 알 수 있었다.

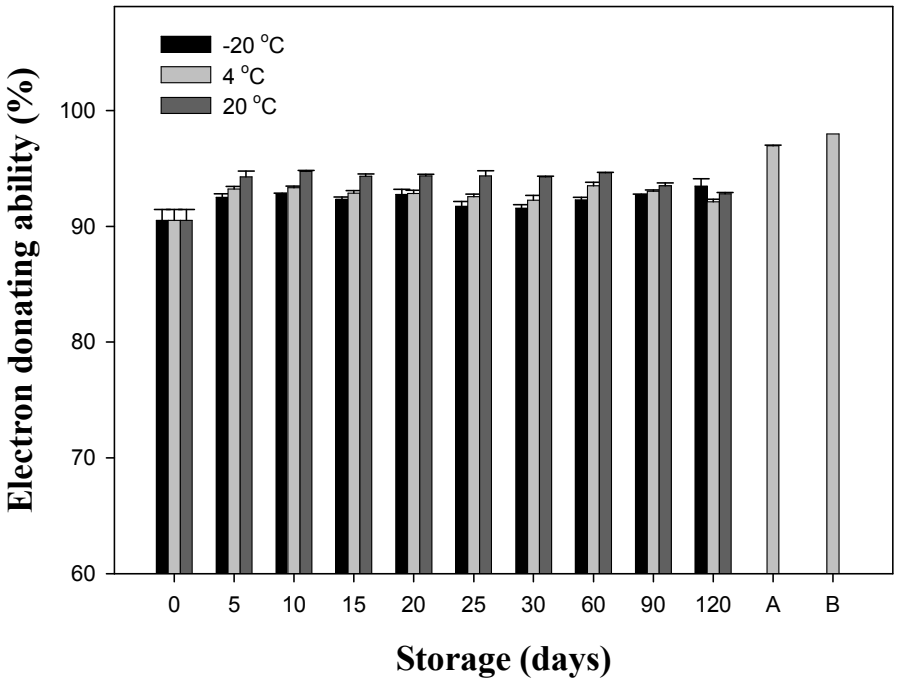


그림 71. 저장기간에 따른 청양고추 페이스트의 전자공여능 측정

A: 1mM ascorbic acid, B: 1mM capsaicin

그림 72는 씨를 제거한 홍고추를 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 페이스트의 저장기간에 따른 전자공여능 변화를 측정한 결과이다.

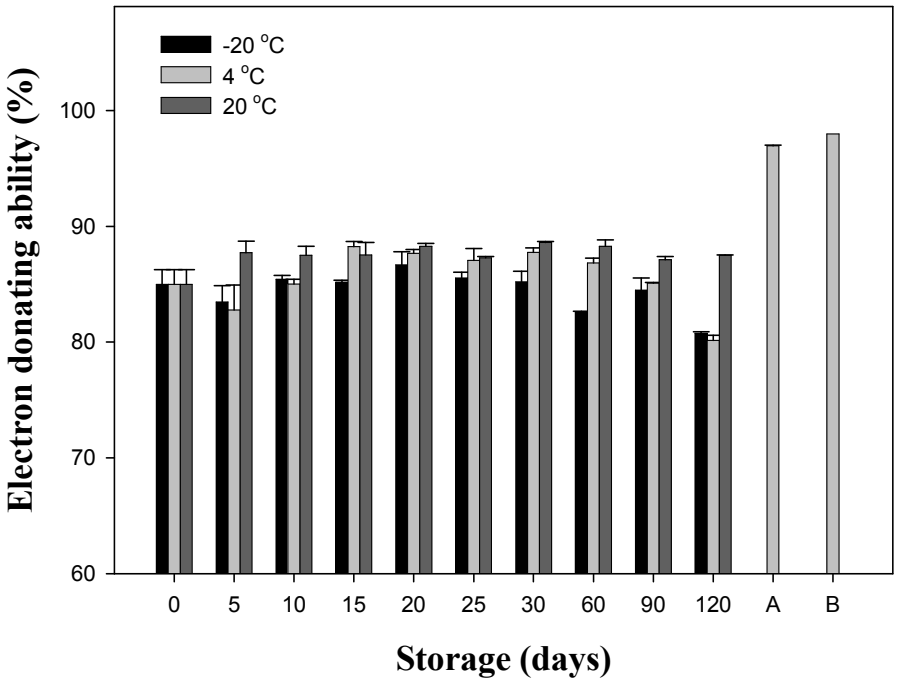


그림 72. 저장기간에 따른 홍고추S 페이스트의 전자공여능 측정

A: 1mM ascorbic acid, B: 1mM capsaicin

씨를 제거한 홍고추의 경우 대조구인 ascorbic acid에 비해 낮은 항산화 활성을 보이지만 82-88%의 높은 활성을 나타낸 것을 확인하였다.

그림 73은 씨를 제거하지 않은 홍고추를 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 페이스트의 저장기간에 따른 전자공여능 변화를 측정한 결과이다.

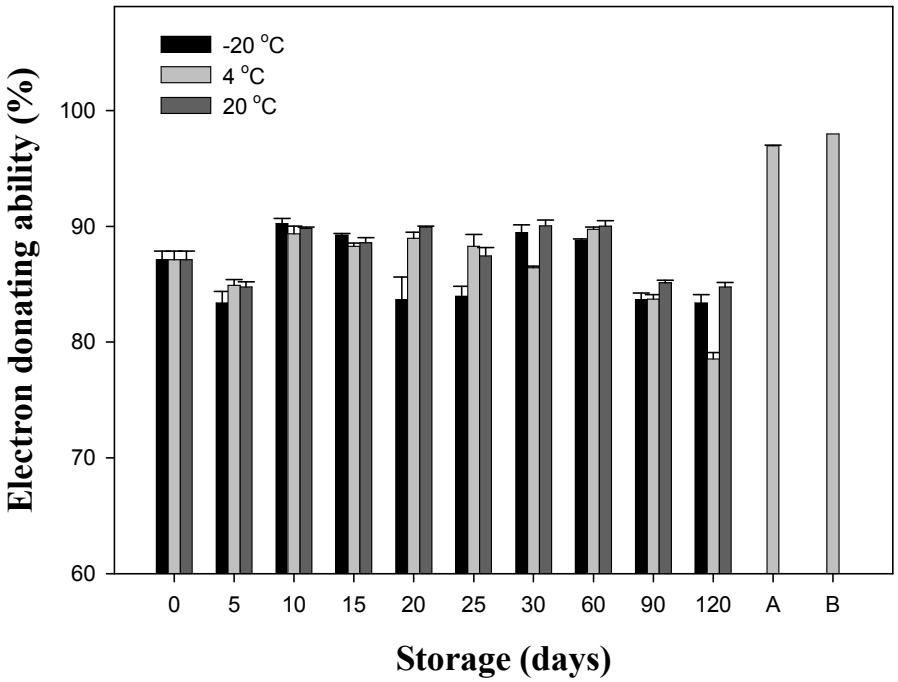


그림 73. 저장기간에 따른 홍고추 페이스트의 전자공여능 측정

A: 1mM ascorbic acid, B: 1mM capsaicin

씨를 포함한 홍고추의 경우 대조구인 ascorbic acid에 비해 낮은 항산화 활성을 보이지만 씨를 제거한 홍고추와 유사하게 높은 활성(78-90%)을 나타내었다.

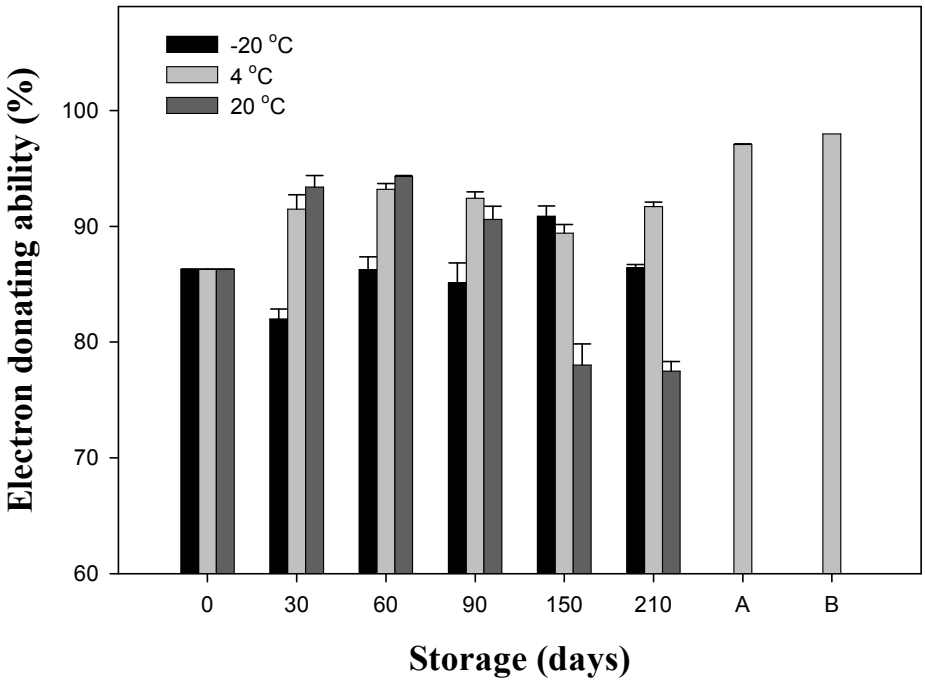


그림 74. 저장기간에 따른 파프리카 페이스트의 전자공여능 측정
A: 1mM ascorbic acid, B: 1mM Capsaicin

파프리카 페이스트의 전자공여능 측정 결과는 그림 74에서 나타난 바와 같이 온도에 따라 저장중인 시료는 대조구인 ascorbic acid나 capsaicin에 비해 그 활성이 낮지만 80%이상으로 높은 항산화 활성을 나타낸다. 향신료에 의한 항산화 능력은 정유성분에서 유래되며 고추분말이나 고추의 알코올 추출물이 유지의 산패억제 효과가 있다는 결과가 이를 뒷받침해 준다(양 등, 1974). 그러나 상온(20℃)에서 저장한 경우 150일이 경과하면서 80%아래로 항산화 활성이 감소하는 경향을 나타내었다.

(7) 고추 페이스트의 산가 측정

산가란 유지 1g 중에 함유되어 있는 유리지방산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg수이다. 즉, 산가는 지방산이 glyceride로서 결합한 형태로 존재하지 않는 유리지방산의 양을 측정하는 것이다. 산가는 유지의 보존, 가열 등에 의하여 변하는 변수로서 유지 및 유지를 함유한 식품의 품질판정에 필요한 항수이며, 특히 유지의 산패 정도를 나타내는 기준이 되는 값이다.

그림 75-78은 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 청양고추 및 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 산가를 측정한 결과이다.

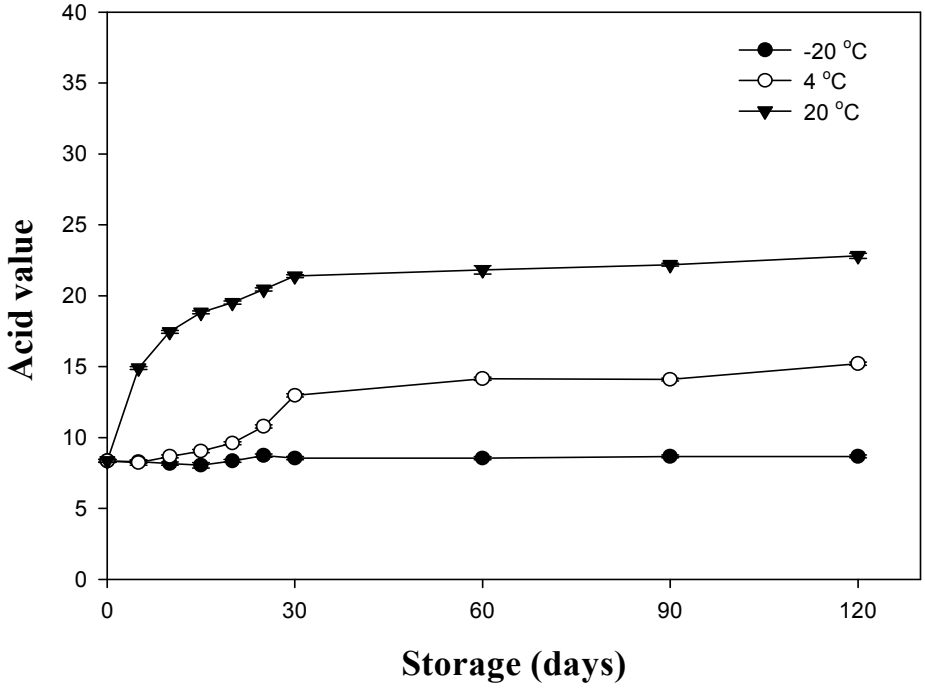


그림 75. 청양고추S 페이스트의 저장기간에 따른 산가측정

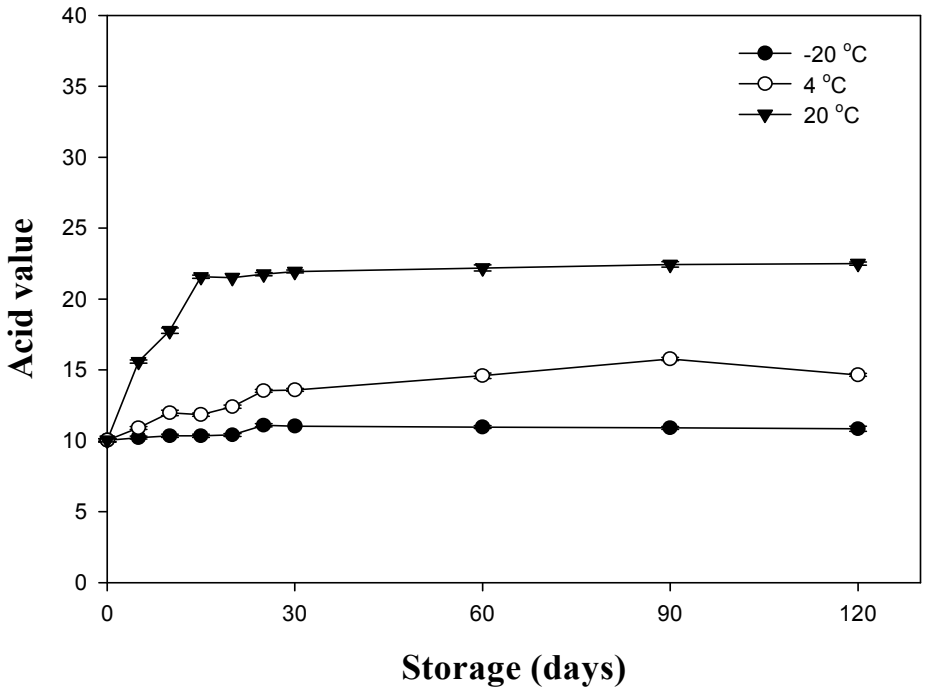


그림 76. 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 산가측정

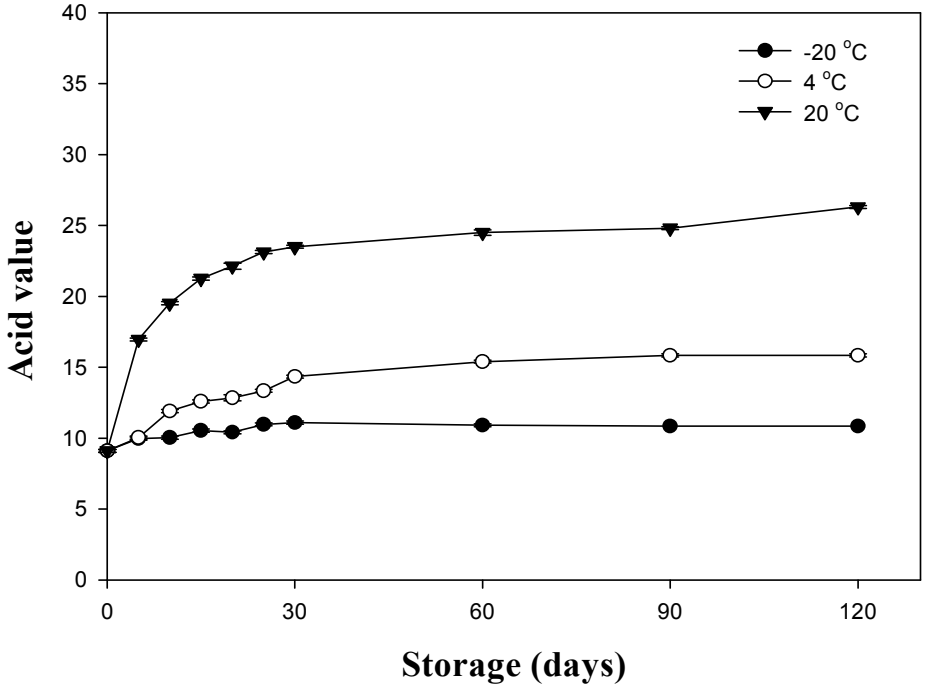


그림 77. 홍고추S 페이스트의 저장기간에 따른 산가측정

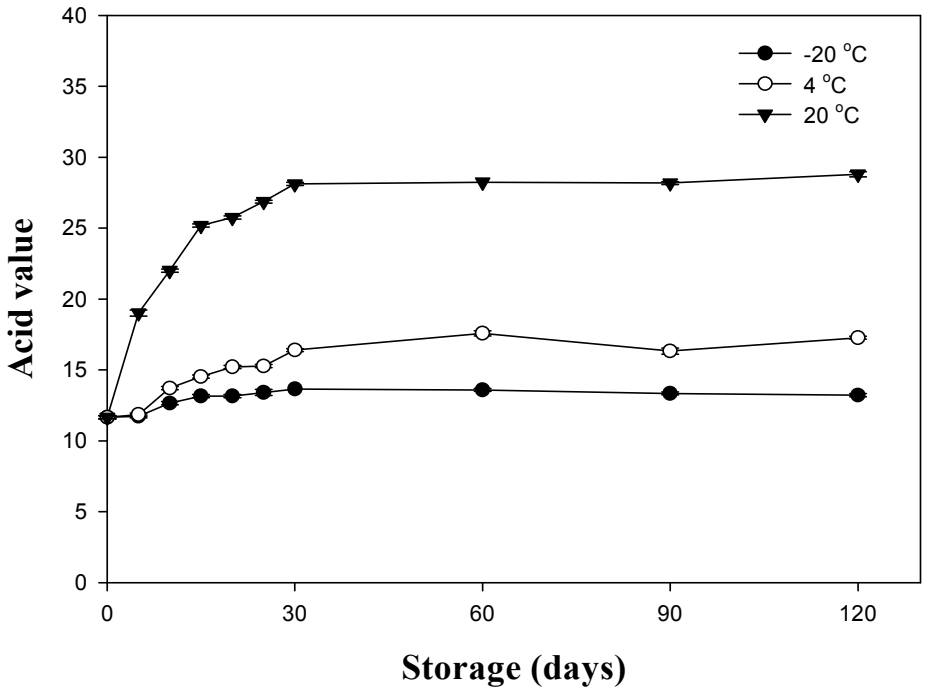


그림 78. 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 산가측정

그림 75-78에서 나타낸 바와 같이 홍고추에 비해서 청양고추의 경우 산가가 낮게 나타났다. 저장 온도에 있어서는 냉동 조건에서 저장한 페이스트의 경우 산가가 거의 일정하게 유지되었으며, 온도가 증가할수록 점차 산가가 증가하였으며, 고추씨가 포함된 시료에서 산가가 조금 더 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 시료의 저장 기간이 30일까지는 지속적인 증가를 보였으며 120일에 이르러서는 일정한 수준으로 유지되었다. 청양고추의 경우 씨의 존재유무에 따라 큰 차이를 보이지는 않았지만 홍고추의 경우 씨를 포함한 경우, 씨를 제거한 홍고추에 비해 좀 더 높은 산가를 나타내었다.

설 등(2004)에 의하면 마쇄고추의 냉동저장 직전에 고추의 유기산 함량과 냉동저장 중 함량 및 저장 180일 직후 유기산 함량의 차이는 없었다고 보고 하였으며, 이는 본 연구의 결과물인 페이스트를 냉동에서 저장할 경우 일정하게 산가가 유지되다는 결과와 일치하는 것이다.

고추의 유기산은 광합성에 따른 대사작용에 의하여 합성된 것으로 당과 함께 고추의 맛에 영향을 주는 인자로 작용한다. 이(1971, 1979)는 고추에 함

유된 유기산은 citric acid가 가장 많다고 하였으며 이 등(1992, 1992)과 배(1984)는 품종, 건조방법 및 부위에 상관없이 quinic acid가 가장 많이 함유되어 있다고 하였다. 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 페이스트의 산가가 저장온도에 따라 증가하는 정도의 차이가 나는 것은 당을 발효원으로 하는 각종 미생물의 대사 작용에 의해 생성되는 proglutamic acid, citric acid, succinic acid와 같은 유기산의 생성이 원인이 된 것이다.

(8) 고추 페이스트의 ASTA 함량 측정

고추원료나 색소추출물의 함량을 표시하는 지수로서 세계적으로 ASTA 색상 값을 가장 많이 사용하고 있다. 이것은 미국양념무역협회(ASTA; American Spice Trade Association)에서 공인한 색상측정방법으로 아세톤에 녹인 고추의 색소 추출물의 흡광도를 분석하여 색상정도를 표시하는 것이다. ASTA 색도는 고추의 과피에서 가장 높게 나타났으며 최근 관심을 끌고 있는 비만과 관련한 비만세포 증식억제효과는 캡사이신 함량이 가장 높은 태좌(씨를 달고있는 속부분) 부위로 나타났다.

그림 79-82는 연속식 습식분쇄 공정을 이용하여 제조한 청양고추 및 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 ASTA 색상값을 측정한 결과이다.

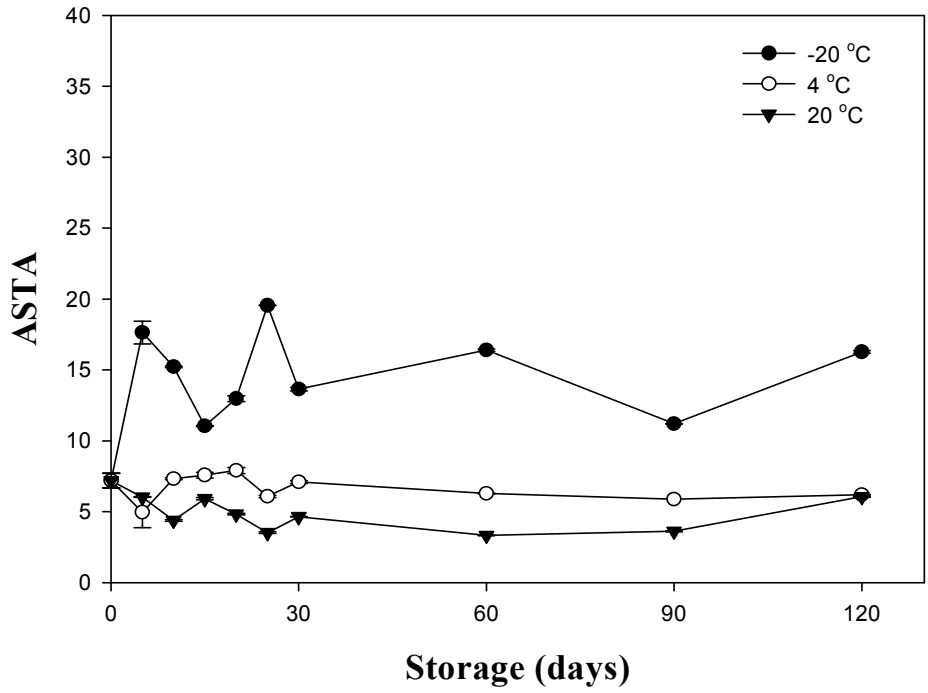


그림 79. 청양고추S 페이스트의 저장기간에 따른 ASTA 색상값 변화

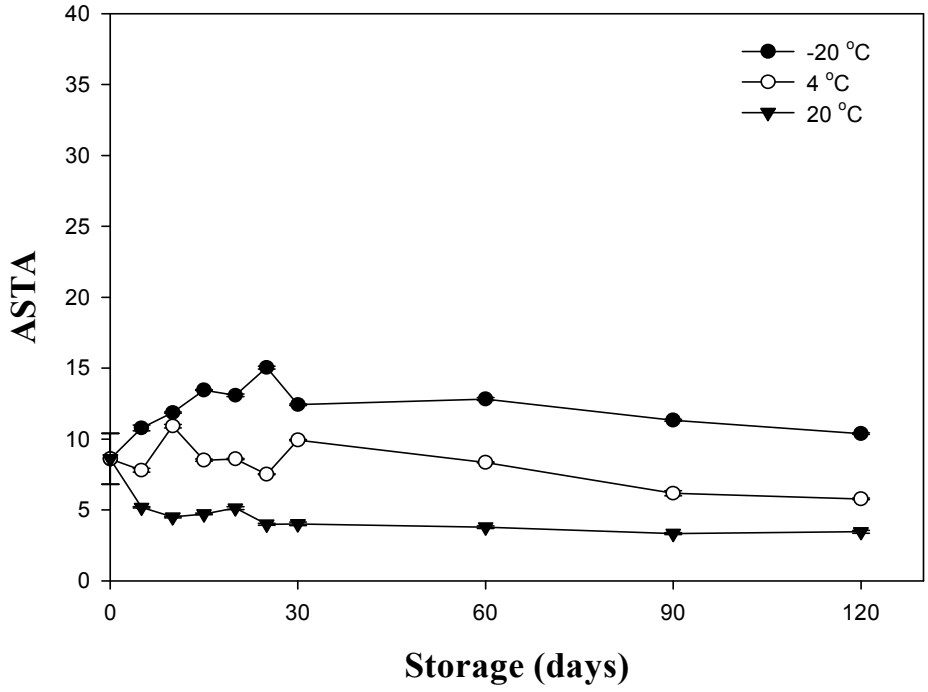


그림 80. 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 ASTA 색상값 변화.

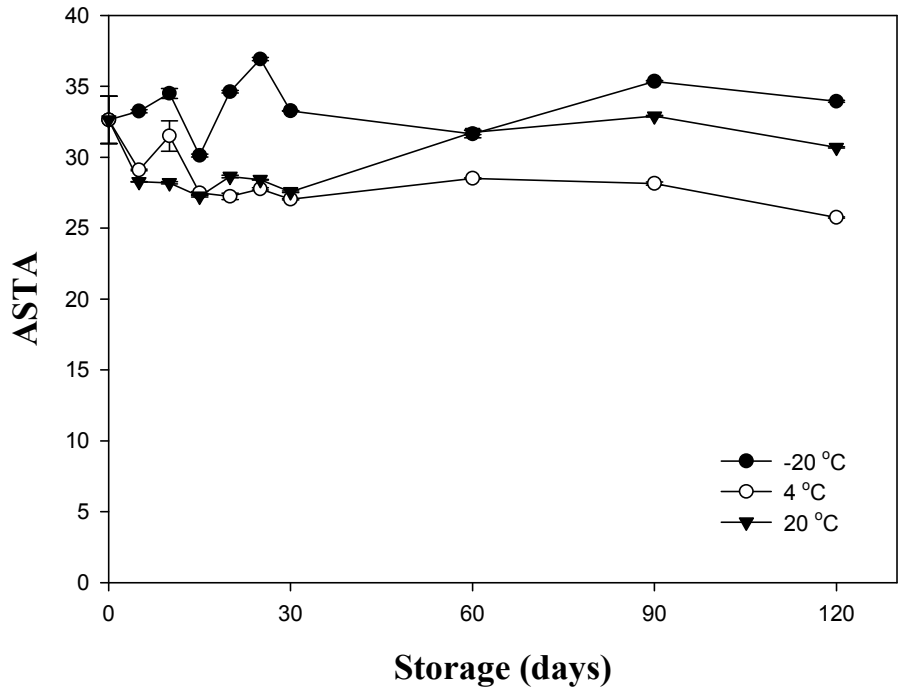


그림 81. 홍고추S 페이스트의 저장기간에 따른 ASTA 색상값 변화

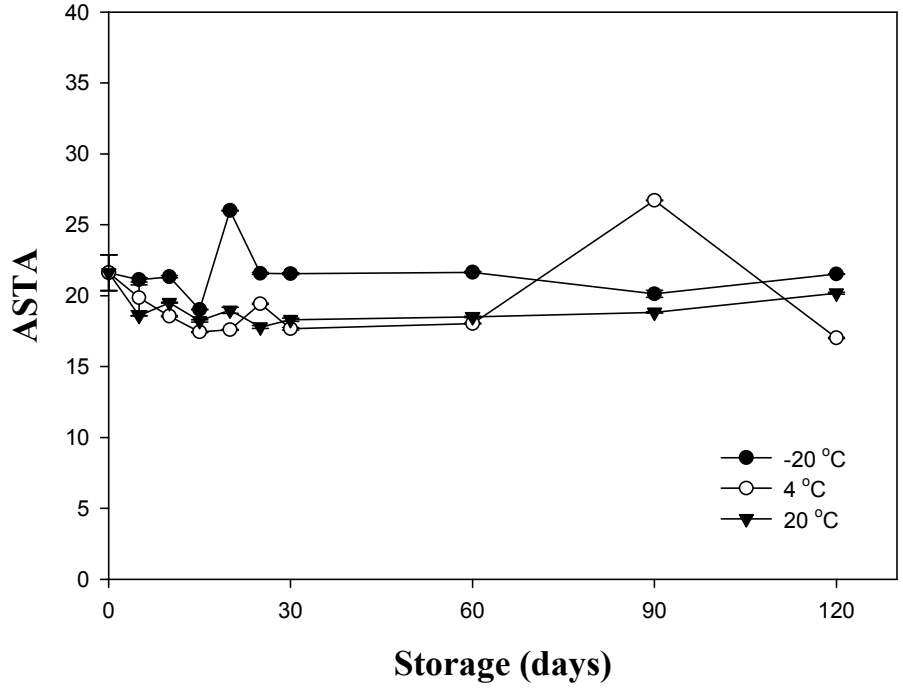


그림 82. 홍고추 페이스트의 저장기간에 따른 ASTA 색상값 변화

고추의 붉은 색 정도를 나타내는 ASTA값은 저장온도별로 다른 값을 나타내었다. ASTA 값은 청양고추나 홍고추의 경우 냉동(−20℃) 저장에서 가장 높은 값을 나타내었고 냉장(4℃)과 상온(20℃) 저장 시에는 비슷한 값을 나타내었다. 온도별로 저장 기간 중, 청양고추의 경우 ASTA 값은 5−20이었고, 홍고추의 경우는 18−36이었다.

일반적으로 고춧가루의 이화학적 특성, 관능적, 기계적 측정 결과 고춧가루를 3단계로 나눈다. 색도의 경우 진한 빨강(very red, ASTA value 100이상), 보통 빨강(red, ASTA value 70−100), 흐린 빨강(pale red, ASTA value 60이하)으로 일차적으로 기준이 정해진다. 씨를 제거한 홍고추 페이스트의 경우 ASTA value가 60이하인 평균 30정도를 나타내고 씨를 함유한 홍고추 페이스트의 경우 평균 20정도를 나타낸다.

김 등(2006)에 의하면 동일 품종이더라도 후레이크를 제조할 경우 태좌의 제거율이 높아 고춧가루보다 덜 맵고 붉은 색택이 강하며 식품에 첨가할 경우 색소의 유출 등에 차이를 보인다고 보고하였다. 본 실험에서 씨를 제거하여 제조한 홍고추 페이스트(그림 81)가 씨를 포함하여 제조한 홍고추 페이스트보다 ATA value가 10정도 높은 것으로 나타났다.

4. 고추 미립자 분말 및 페이스트의 응용

가. 습식 고추 페이스트의 제품화

(1) 청양고추 페이스트를 이용한 와사비형 고추 소스의 제조

(가) 청양고추 페이스트 소스의 제조

미분쇄한 청양고추 페이스트를 이용하여 한국인의 입맛에 맞는 와사비(고추냉이) 대체 소스를 개발하고자 하였다. 시중에서 판매되고 있는 생와사비(주식회사 오뚜기)에 들어가는 첨가물의 종류는 표 43과 같다. 청양고추 페이스트 소스는 일반적으로 알려진 와사비 제조방법을 응용하여 표 44에 표기한 배합비로 제조하였다.

그림 83은 시중에 판매중인 와사비 제품과 청양고추 페이스트 소스를 간장에 분산시킨 모습이다. 와사비 제품은 확산이 잘 되지 못하고 덩어리가 눈에 띄게 보이는 반면, 청양고추 페이스트 소스는 확산이 잘 이루어진 모습을 보이고 있다. 이러한 확산이 잘 되지 못하는 문제는 와사비 제품의 잘 알려진 문제점의 하나이다. 와사비 대체할 청양고추 페이스트 소스를 개발한다면, 이러한 문제점이 해결될 것으로 생각된다.

표 43. 시중에서 판매되고 있는 와사비 제품의 첨가물

생와사비	연와사비
생와사비 40% (생와사비 100%) D-솔비톨액 옥수수유 (옥수수기름 100%) 겨자분 5%, 정제수 정제염 오렌지 식이섬유 비타민 C 겨자정유 올레오레진 캡시컴 강황색소 치자청색소	와사비분 20% D-솔비톨액 옥수수유 (옥수수기름 100%) 겨자분 2%, 구연산 정제수 정제염 비타민 C 겨자정유 올레오레진 캡시컴 쌀가루 (쌀:국산) 와이바솔-2

표 44. 청양고추 페이스트 소스의 첨가물 및 함량

시료	청양고추	첨가물 (g)					
		설탕	식초	마늘즙	물엿	식용유	홍고추
A	40	4	2	2	2	1	–
B	40	8	2	2	2	1	–
C	40	4	4	2	2	1	–
D	40	8	4	2	2	1	–
E	35	4	4	2	2	1	5

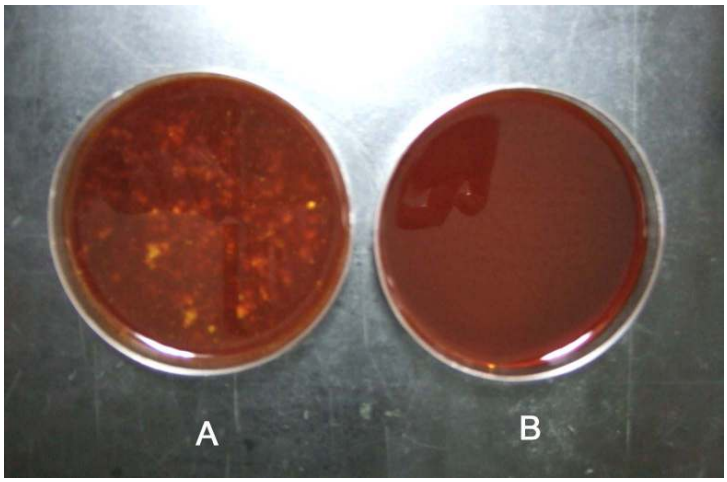


그림 83. 시판중인 와사비와 청양고추 페이스트를 간장에 분산시킨 모습
A: 시판 와사비 제품, B: 청양고추 페이스트 소스

시중에서 판매되고 있는 와사비 제품과 청양고추 페이스트로 제조한 소스의 색도를 비교 분석 하였다(표 45).

표 45. 시중에서 판매되는 와사비 제품과 고추 페이스트 소스의 색도 분석

시료*		Color		
		L	a	b
시판 제품	연와사비 (오뚜기)	48.33±0.06	−5.40±0.01	17.17±0.06
	생와사비 (오뚜기)	56.57±0.15	−5.10±0.01	26.70±0.36
	생와사비 (청정원)	46.23±0.15	−2.10±0.02	17.93±17.93
청양고추 소스	A	58.40±0.07	−2.83±0.04	23.96±0.03
	B	55.01±0.03	−2.37±0.02	22.72±0.05
	C	57.53±0.06	−2.48±0.03	24.13±0.22
	D	55.78±0.05	−2.26±0.04	23.13±0.02
	E	54.17±0.11	9.45±0.07	23.90±0.24

(나) pH를 조절한 청양고추 페이스트 소스의 총균수 및 대장균 측정

청양고추 페이스트의 미생물 성장을 억제하고 저장안정성을 도모하기 위해 구연산을 이용하여 pH를 조절하였다. 시료들은 냉장(4℃)에서 저장하였고, 저장 기간에 따른 총균수 및 대장균의 수를 분석하였다(그림 84).

대조구는 저장기간이 길어질수록 총균수가 증가하는 추세를 보였으나, pH가 4.5 이하인 시료들은 4일까지는 증가하였으나, 이후에는 총균수가 감소하는 경향을 나타내었다. pH가 3.5 이하인 시료는 16일까지 균이 증식되지 않았다.

한편 대장균 검사에서는 모든 저장기간을 통하여 검출이 되지 않았다.

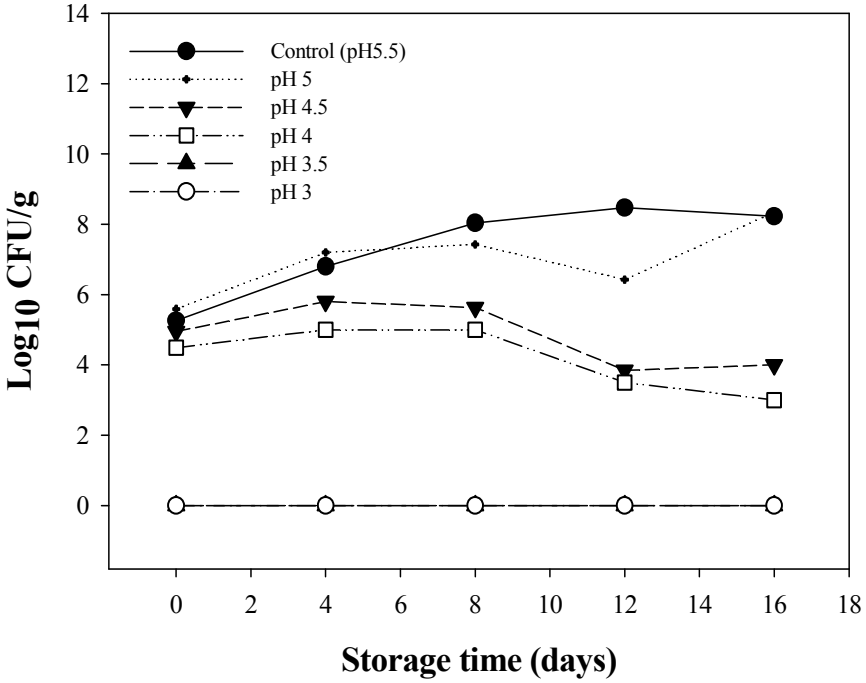


그림 84. 구연산을 이용하여 pH를 조절한 청양고추 페이스트의 저장기간에 따른 총균수의 변화

(다) 청양고추 페이스트 소스의 캡사이신 함량

제조한 각 소스에 대해 캡사이신을 측정하여 비교분석 하였다(표 46).

캡사이신의 경우 청양고추 페이스트가 19.29±1.56의 함량을 나타낸 것보다 시료모두 높은 수치를 기록하고 있다. 시료 A가 28.83±0.39의 함량을 나타내며 가장 캡사이신 함량이 높았으며 dihydrocapsaicin의 경우도 시료A가 6.38±0.08로 가장 높았다. 총 함량을 비교한 결과 시료A가 35.21±0.46 35.21±0.46로 가장 높게 나타나고, 시료E가 26.50±4.63로 가장 낮게 나타났다.

표 46. 청양고추 페이스트 소스의 캡사이신 함량

저장시간(일)	Capsaicinoids (mg%)		
	capsaicin	dihydrocapsaicin	total
Control	19.29±1.56	4.03±0.34	23.32±1.90
A	28.83±0.39	6.38±0.08	35.21±0.46
B	26.08±0.18	5.66±0.04	31.74±0.22
C	27.33±0.19	5.93±0.05	33.25±0.23
D	24.71±2.79	5.36±0.66	30.07±3.45
E	21.69±3.76	4.81±0.88	26.50±4.63

(라) 청양고추 페이스트 소스의 비타민C 함량

청양고추 페이스트 소스의 캡사이신 및 비타민C 함량을 측정하여 비교분석 하였다(그림 85). 대조구는 첨가물을 넣지 않은 청양고추 페이스트를 사용하였다.

모든 시료에서 비타민C의 함량은 대조구의 50%이하로 나타났으며, 이는 첨가물의 배합에 따른 것이라 판단된다. 비타민C 함량의 차이는 시료사이에 크게 나타나지 않았다.

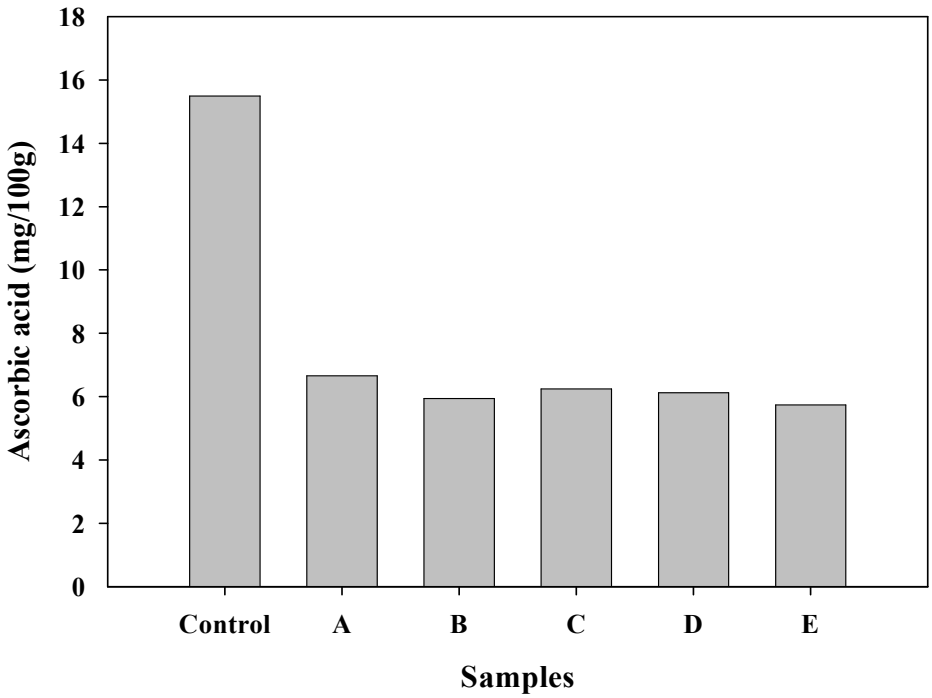


그림 85. 청양고추 페이스트 소스의 비타민C 함량

(마) 청양고추 페이스트 소스의 항산화 활성

DPPH 라디칼 소거능 실험은 불포화지방산 라디칼의 모델로서 안정한 유리 라디칼인 α,α-diphenyl-β-picrylhydr azyl(DPPH·)을 이용하여 일정량의 시료 용액과의 반응에 의하여 DPPH 라디칼이 감소하는 정도를 분광광도계로 측정하여 간접적으로 시료의 항산화 활성을 측정하는 방법이다. 조작이 간편하고 단시간에 측정이 가능하여 많은 종류의 시료에 대한 항산화 활성의 검색 등의 용도로 널리 이용되고 있는 방법이고, 또한 과일이나 채소 또는 이들의 추출물에서 간편하고 정확하게 항산화 능력을 측정할 수 있는 방법이다.

소스의 DPPH 라디칼 소거 활성은 그림 65에 나타낸 바와 같이 청양고추를 이용하여 제품화한 와사비가 92-95%로 ascorbic acid와 capsaicin과 비슷한 항산화 능력을 가지고 있었다.

고추에는 flavonoids, phenolic acids, carotenoids, acyclic diterpenoids, alkaloids 및 sesquiterpenes 등이 함유되어 있는 것으로 알려져

있으며, vitamin C와 E도 풍부하다고 한다(Choi et al., 2007). 이는 본 실험에서 고추의 항산화 활성이 높은 것과 연관이 있다고 판단된다.

청양고추 페이스트 소스에 대한 항산화 활성을 DPPH를 측정하여 알아보았다(그림 86). 청양고추 페이스트 소스의 DPPH값이 모든 시료가 92-95%로 높은 항산화 활성을 나타내었다.

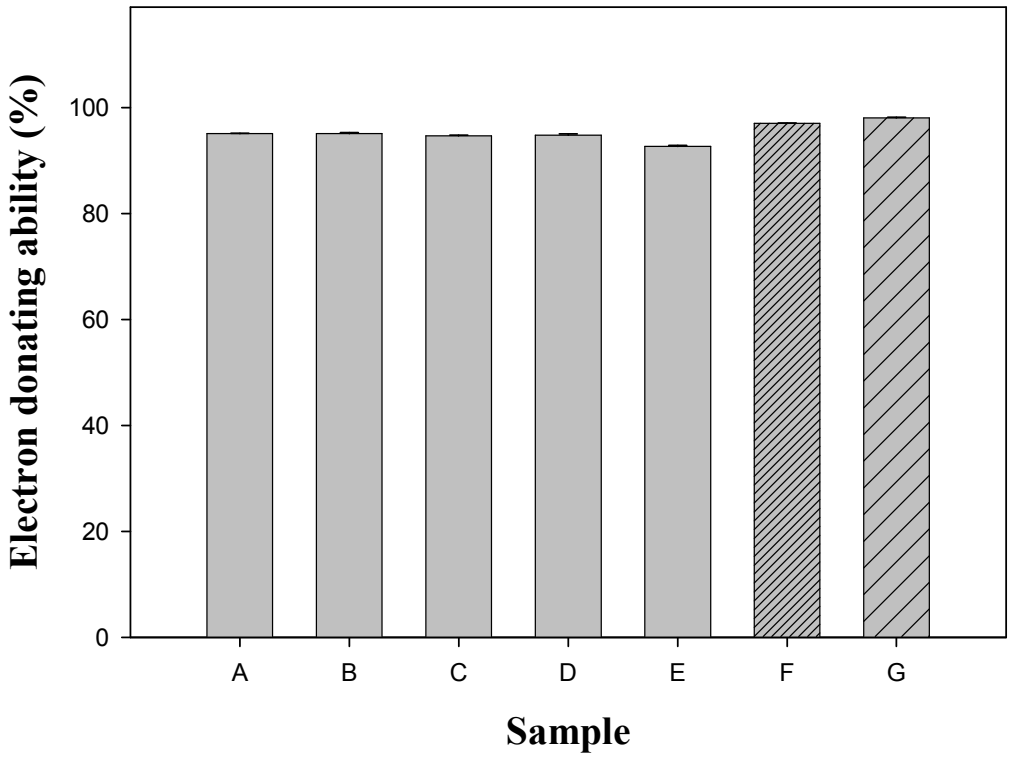


그림 86. 청양고추 페이스트 소스의 DPPH 측정

F: 1mM Ascorbic acid G: 1mM Capsaicin

(바) 관능평가

청양고추 페이스트를 이용하여 제조한 와사비형 소스에 대해서 관능평가를 실시하였다(표 47). 대조구는 시중에서 판매되고 있는 (주)오뚜기사의 생와사비 제품을 사용하였다.

제품의 향에 대한 기호도는 와사비 제품이 가장 높은 평가를 받았지만, 고추 페이스트로 소스도 모두 5점대를 넘어 괜찮은 평가를 받았다. 고추 페이스트 제품군 중에는 C가 6.08±1.08로 가장 높은 평가를 받았으며, E가 가장 낮은 평가를 받았다. 홍고추가 좋지 못한 영향을 준 것이라 판단된다.

색택에 대한 기호도는 시판중인 와사비가 5.25±2.22의 상대적으로 낮은

평가를 받은 반면에 D는 6.25±1.36로 가장 높은 평가를 받았고 A와 B가 각각 6.00±1.04, 5.92±1.00으로 색택에서는 기존 와사비 제품보다 높은 평가를 받았다. 이는 앞선 색도 비교결과에서 보여지듯이, 고추 페이스트 소스가 지닌 색도가 와사비에 비해 밝고 진한 녹색을 가지고 있기 때문이라 판단된다. 또한 와사비 제품은 물에 잘 풀리지 않는 반면, 청양고추 페이스트 소스는 물에 대한 확산성이 좋아, 기호도 측면에서 더 높은 평가를 받았을 것이라 판단된다.

맛에 대한 기호도에서는 대조구의 5.33±2.74에 비해 비슷하거나 낮은 평가를 받았으나, E 시료의 경우 5.67±1.72의 높은 평가를 받았다. 홍고추의 첨가가 소스의 맛에는 좋은 영향을 미치나 색택과 향기의 항목에서는 기호성이 떨어지는 결과를 보이고 있다.

식감에 대해서는 모든 청양고추 페이스트 소스시료가 대조구의 4.83±2.55에 비해 높은 평가를 받았다. 이는 입자가 비교적 크고 확산성이 떨어지는 와사비에 비해 미세 입자를 가진 청양고추 페이스트 소스가 입안에서 느껴지는 껄끄러움이 적고 부드러운 느낌을 준 것이라 판단된다.

전반적인 기호도 평가에서는 C 시료가 5.00±1.60으로 가장 낮은 평가를 받았다. 이에 반해 대조구와 A 시료는 각각 5.58±2.39, 5.58±2.68로 가장 높은 평가를 받아 와사비를 대체할 수 있는 한국형 청양고추 소스 개발의 가능성을 한층 높여주는 결과였다.

표 47. 와사비형 청양고추 페이스트 소스에 대한 관능평가

시료	관능평가 항목				
	향	색택	맛	식감	전반적기호
대조구[a]	6.17±2.12	5.25±2.22	5.33±2.74	4.83±2.55	5.58±2.39
A	5.67±1.92	6.00±1.04	4.92±1.98	5.50±1.98	5.58±2.68
B	5.92±1.00	5.92±1.00	5.00±1.91	5.42±1.88	5.75±1.76
C	6.08±1.08	5.58±1.08	5.17±2.04	5.17±1.59	5.00±1.60
D	5.58±1.24	6.25±1.36	5.17±1.59	5.08±1.88	5.33±1.37
E	5.42±1.44	5.17±1.34	5.67±1.72	5.50±1.68	5.58±1.38

[a]대조구: 시판중인 와사비 제품 (오뚜기)

(2) 홍고추 페이스트를 이용한 핫소스 개발

(가) 홍고추 페이스트 소스의 제조

홍고추 페이스트를 이용하여 핫소스를 제조하였다. 핫소스의 일반적인 제조법을 응용하여 홍고추 페이스트에 맞게 배합비를 결정하였다. 홍고추 페이스트 소스에 쓰인 첨가물 및 첨가량은 표 51에 나타내었다.

홍고추 페이스트 소스의 첨가물은 시료 모두 같은 배합비율로 제조하였고, 매운맛을 가미하기 위해 청양고추를 첨가하였다. 각 시료의 홍고추와 청양고추의 비율은 표 48에 나타내었다.

표 48. 홍고추 페이스트 소스의 첨가물 및 첨가량

(단위 : g)

시료	첨 가 물										
	홍고추	청양고추	설탕	물엿	꿀	레몬즙	마늘즙	청주	조미료	후추	사과농축액
A	40	-	4	4	4	4	4	4	1	1	2
B	36	4	4	4	4	4	4	4	1	1	2
C	32	8	4	4	4	4	4	4	1	1	2
D	28	12	4	4	4	4	4	4	1	1	2
E	24	16	4	4	4	4	4	4	1	1	2

(나) 홍고추 페이스트 소스의 ASTA value

고추 중의 색소는 매우 다양한데 청고추는 기능성 소재로 널리 알려진 lutein이 풍부하고, 홍고추는 고추에만 존재하는 capsanthin과 capsorubin에 의해 붉은 색상을 띄며 이 외에 황색 계열의 beta-carotene, beta-cryptoxanthin, beta-zeaxanthin 등의 천연 색소 성분이 풍부하게 들어있는 기능성 작물이기도 하다(Kim *et al.*, 2004).

아래 그림 87은 붉은 색 강도를 나타내는 ASTA value를 나타낸 것이다.

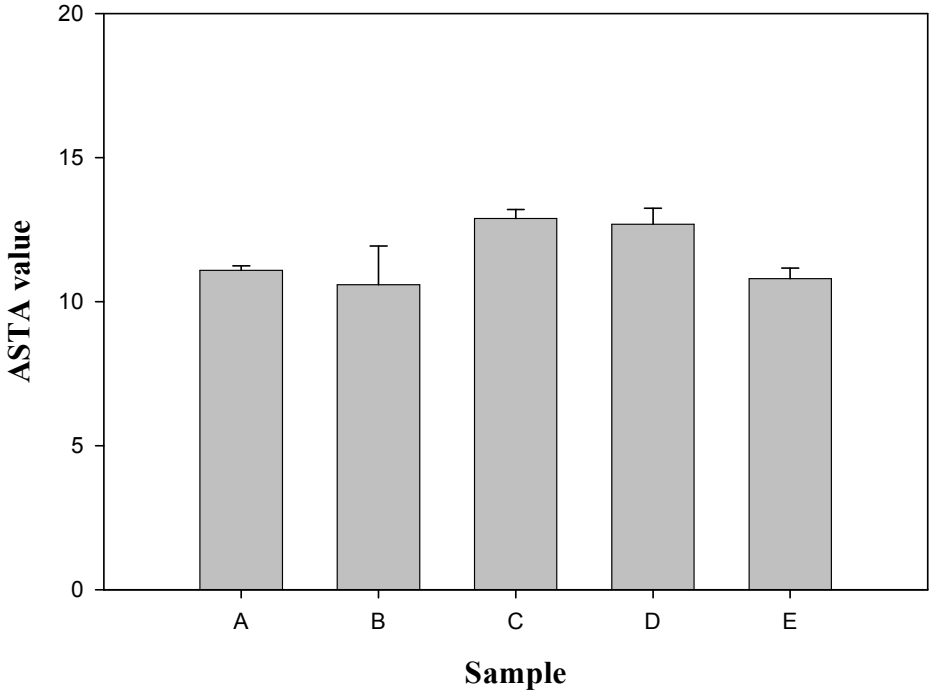


그림 87. 홍고추 페이스트 소스의 ASTA value 측정

색소의 화학적인 측정을 하여 분석한 결과, 홍고추 페이스트 소스의 ASTA value는 10-12 수준으로 측정되었다. 홍고추의 ASTA value가 40수준인 것에 반해 낮은 수치를 나타내며, 이것은 첨가물에 따른 결과라 보여진다. 청양고추의 첨가에 따른 ATSA value가 감소하는 경향은 보이지 않았다.

Carotenoids 색소는 이중 결합을 하고 있어 건조 중에 산화를 받기 쉬운 상태이지만, 장기간의 건조 상태에서도 그 색깔을 보유하고 있는 것은 분쇄된 고추 내에 비타민 C와 capsaicin 등의 항산화 물질이 존재하기 때문으로 알려져 있다(Chung et al., 2001). 한편 Ku 등(2001)은 붉은 색의 강도를 나타내는 ASTA value와 고추의 매운 정도를 나타내는 capsaicinoid 함량과는 큰 관계가 없기 때문에 붉은 색이 강한 고추가 맵다는 예측은 할 수 없으며 특히 고추의 색도와 매운 정도는 다르게 구분되어야 한다고 보고하였다.

(다) 홍고추 페이스트 소스의 비타민C 함량

홍고추 페이스트 소스의 비타민C의 함량을 측정하여 그림 88에 나타내었다. 비타민C의 함량은 시료A가 가장 높은 수치를 나타내었으며 청양고추 함량이 많은 시료일수록 비타민C의 함량은 낮게 나타났다. 이는 앞선 청양고추 페이스트의 저장실험에서 확인한 청양고추의 빠른 비타민C 함량의 소실에 기인한 것으로 판단되며, 홍고추의 비타민C가 청양고추에 비해 안정적인 것으로 분석되었다.

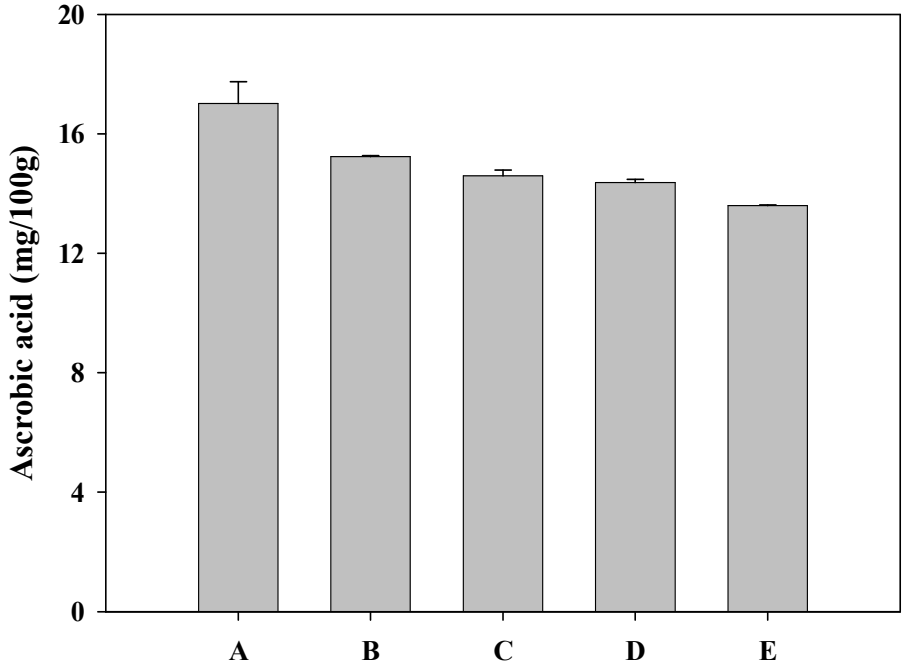


그림 88. 홍고추 페이스트 소스의 비타민C 함량

(라) 홍고추 페이스트 소스의 항산화 활성

홍고추 페이스트 소스의 항산화 활성을 DPPH측정을 통하여 분석하였다(그림 89). 홍고추 페이스트 소스의 경우 시료 D가 43%를 나타내며 가장 낮은 항산화 활성을 나타내며, 시료 D를 제외한 모든 시료는 70-80%의 높은 항산화 활성을 가진 것으로 나타났다. 청양고추를 이용한 소스의 항산화 활성보다는 낮은 수치이나, 첨가한 재료가 홍고추 페이스트 소스에 다량 함유하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

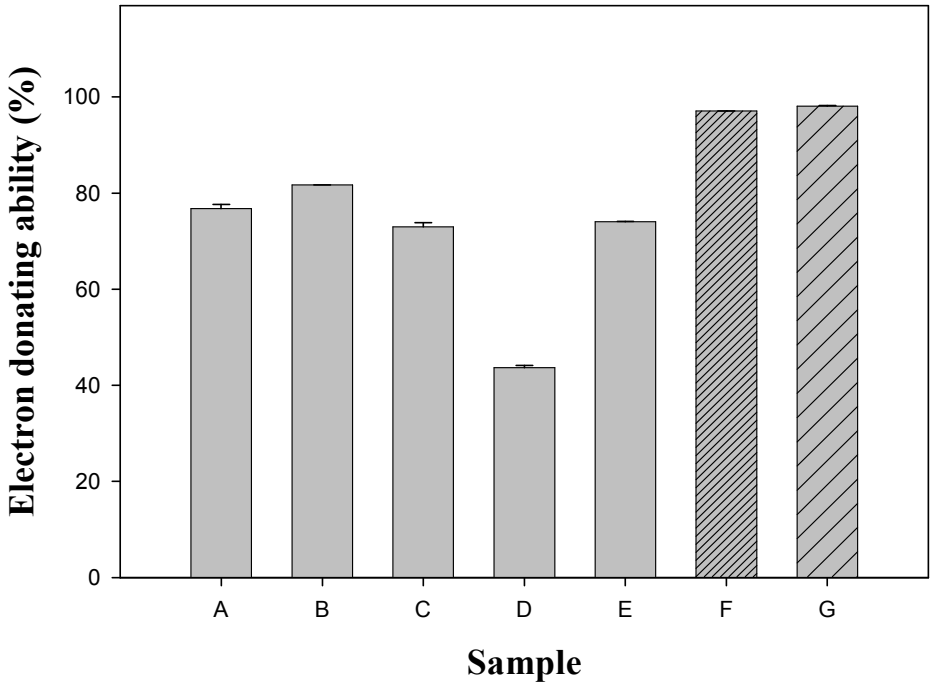


그림 89. 홍고추 페이스트 소스의 항산화 활성 측정
F: 1mM Ascorbic acid G: 1mM Capsaicin

(마) 관능평가

제조한 홍고추 페이스트 소스의 향, 색택, 맛, 식감, 매운맛정도, 전반적 기호도에 대한 관능평가를 실시하여, 그 결과를 표 49에 나타내었다.

향에 대한 기호도 에서는 Control이 6.67±1.87의 평가를 받았으나 나머지 시료들은 4점대의 낮은 평가를 받았다. 이는 고추 분쇄시 발생하는 야채 특유의 향이 영향을 미친 것으로 판단이 되며, 이를 제거하기 위해서는 세분화된 블렌칭 공정 및 숙성단계가 필요할 것으로 여겨진다.

색택에 대한 패널들의 평가는 대조구에 비해 본 실험에서 제조한 페이

스트 소스가 오히려 더 높은 평가를 받았다. 가장 높은 평가를 받은 시료는 A, B, C 로써 6점대의 평가를 받았다.

맛에 대한 관능평가의 경우 대조구가 7.00±1.35로 가장 좋은 것으로 나타났다. 페이스트 소스의 경우는 청양고추의 함량이 높아질수록 낮은 평가를 받았다. 식감의 경우 또한 대조구가 가장 높은 평가를 받았으며, 또한 청양고추의 함량이 많아질수록 식감이 나쁘게 나타남을 확인하였다.

매운맛의 정도는 시료 D가 6.42±1.62로 가장 맵게 느껴지는 시료로 평가받았고, 시료 C가 대조구와 비슷한 매운맛을 지닌 것으로 나타났다.

전반적인 기호도의 평가를 살펴보면, 대조구가 7.17±1.53으로 가장 좋은 평가를 받았으며 고추 페이스트 소스의 경우에는 대조구에 비해서 전반적으로 좋지않은 평가를 받았다. 하지만, 시료 A와 B의 경우는 중간 이상의 평점을 받음으로써 고추 소스 개발의 가능성을 보여주는 결과였다.

현재 나와있는 제품에 비해서는 소스의 완성도와 입맛에 따라가기에는 다소 부족한 감이 없지않으나, 관능결과에서 저조한 평가를 받은 향, 맛, 식감 등을 개선한다면, 기호도가 우수하고 색택이 뛰어난 고추 페이스트 소스의 개발이 이루어질 것으로 판단된다. 이러한 제형과 배합비상의 소소한 문제들은 실용화단계에서 제품 관련 전문가들에 의하여 쉽게 해결될 수 있는 부분으로 판단된다.

표 49. 제조한 홍고추 페이스트 소스에 대한 관능평가

시료	관능평가 항목					
	향	색택	맛	식감	매운맛정도	전반적기호
대조구*	6.67±1.87	5.25±2.49	7.00±1.35	6.00±2.17	5.33±2.46	7.17±1.53
A	4.33±1.50	6.00±1.95	5.67±1.15	5.33±1.44	5.17±1.53	5.42±1.24
B	4.33±1.44	6.00±1.04	5.67±1.07	5.50±1.57	5.08±1.51	5.67±1.23
C	4.33±1.23	6.00±0.95	5.17±1.85	5.08±1.98	5.25±1.42	4.25±1.60
D	4.75±0.97	5.42±1.44	5.25±1.96	5.25±2.22	6.42±1.62	4.58±1.31
E	4.58±1.38	5.33±1.30	4.33±2.10	4.58±1.98	5.50±1.68	3.92±2.02

* 시중에 판매중인 핫소스 제품 (청정원)

스코빌 단위(Scoville heat unit)란 미국 화학자 Wilbur Scoville이 1921년 고추의 매운맛을 측정하는 Organoleptic 시험 방법으로 순수한 capsaicin을 이용해서 매운맛 정도를 나타내는 단위이다. 스코빌 단위(Scoville Heat Unit, SHU)의 값이 높을수록 캡사이신의 함량이 높아 매운 맛이 강하다. 피망의 값이 100정도로 가장 낮으며, 순수한 캅사이신은 15,000,000 ~ 16,000,000에 달한다 통상적으로 Scoville Heat Unit는 capsaicinoids 종류에 따라 매운맛의 강도가 다른데, 발표된 보고에 의하면 고춧가루의 매운맛 성분인 capsaicinoid계 화합물의 매운맛 정도가 capsaicin을 100으로 볼 때 dihydrocapsaicin 63, nordihydrocapsaicin 11, homocapsaicin 5, homodichydrocapsaicin 3으로 차이가 있다. 그러므로 HPLC나 GC에 의해 정량 분석된 고추의 capsaicinoid 함량에 각 성분의 환산 계수를 곱하여 그 매운맛 정도를 표시하는데, 실험자에 따라 그 계수가 차이가 있으나, 환산계수를 norhydrocapsaicin은 9.3, capsaicin과 dihydrocapsaicin 16.1, homocapsaicin 6.9, homohydrocapsaicin 8.1로 차이가 있다. 연구자나 업체에서는 개별 매운맛 성분의 표준품이 없고 정량 분석도 어려워 고추에 가장 많이 함유하고 있으면서 매운맛이 가장 강한 capsaicin과 dihydrocapsaicin을 기준으로 환산계수 15나 16.1을 사용하여 고추나 고추가 함유된 소스류의 매운맛을 표시하고 있다.

표 50. Scoville heat unit (SHU)

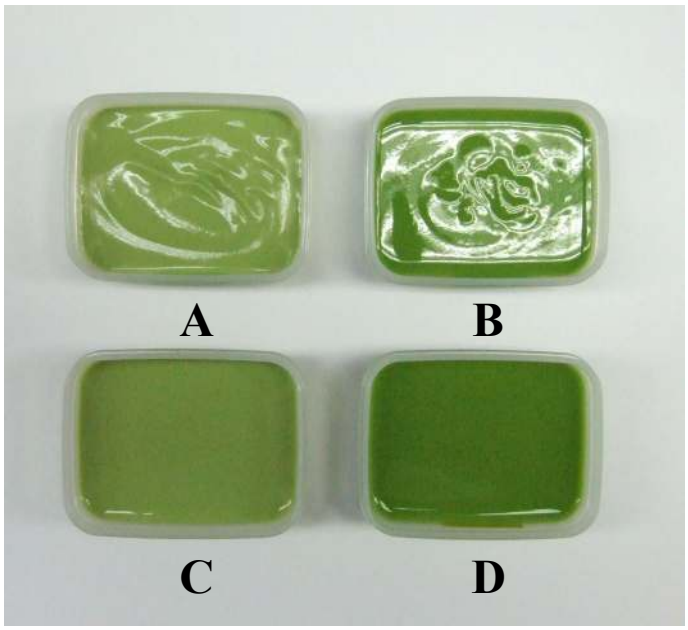
Ground Chillies

Product	Specifications	Product Code
Ground Chilly Low Heat	Heat: 10000 - 15000 SHU Appearance: Excellent Deep red to Reddish	SE/G - 401
Ground Chilly Low Heat	Heat: 12000 - 20000 SHU Asta Color Value: 100 - 105CU Appearance: Excellent Deep Shining Red	SE/G - 402
Ground Chilly Mild	Heat: 15000 - 20000 SHUAsta Color Value: 85 - 95C.U. Appearance: Excellent Red to Reddish	SE/G - 403
Ground Chilly Medium - I	Heat: 25000 - 35000 SHU Appearance:Orangish to Red.	SE/G - 405
Ground Chilly Medium - I	Heat: 25000 - 35000 SHU Appearance: Red to Orangish	SE/G - 406
Ground ChillyMedium - III	Heat: 25000 - 35000 SHU Appearance: Orange - Light	SE/G - 407
Ground ChillyStandard - I	Heat: 30000 - 40000 SHU Appearance: Red to Reddis	SE/G - 408
Ground ChillyStandard - II	Heat: 40000 - 50000 SHU Appearance: Bright Red to Reddish	SE/G - 409
Ground Chilly Hot	Heat: 55000 - 65000 SHU Appearance: Red to Orangish	SE/G - 410
Ground Chilly Very Hot	Heat: 65000 - 75000 SHU Appearance: Deep bright Red	SE/G - 411
Ground Chilly High Heat	Heat: 85000 - 100000 SHU Appearance: Excellent Red to Reddish	SE/G - 412

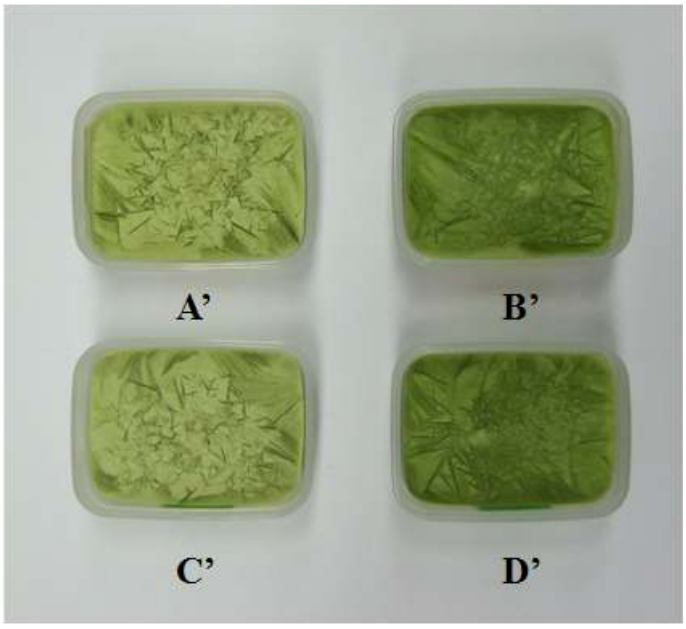
(4) 동결건조 제품의 개발

청양고추 페이스트를 동결건조하여 간편 조리식품에 쓰일 제품을 개발하였다(그림 90). 일정한 크기의 용기에 고추 페이스트를 담아 건조 후 사용하기 편리하게 하였으며, 청양고추 특유의 매운맛을 필요로 하는 요리에 손쉽게 이용할 수 있다.

동결건조 페이스트를 물에 확산시켜 보았다(그림 91). 희석하지 않은 원액을 동결건조한 시료의 경우, 확산성이 떨어지고 침전되는 경향을 보였다. 이에 50% 희석하여 동결건조를 실시하여 확산을 확인한 결과, 확산이 좋아지는 것을 확인하였다.

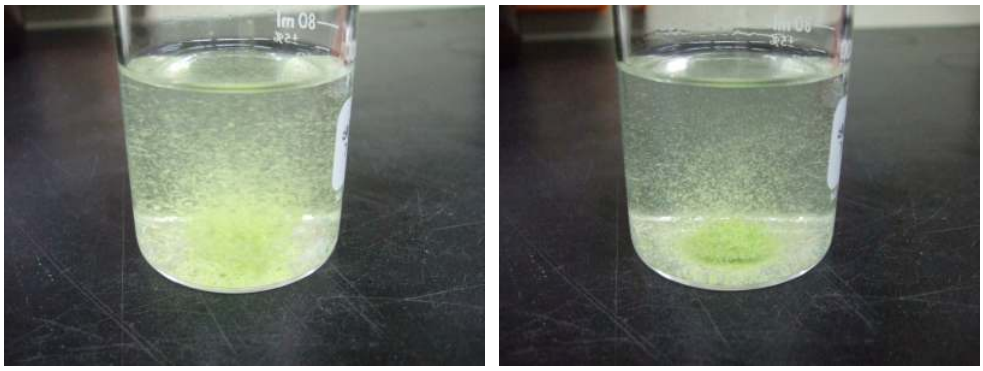


동결건조 전



동결건조 후

그림 90. 청양고추 페이스트의 동결건조 전 후의 사진.
(A: 청양고추, B: 씨제거한 청양고추, C: A를 50% 희석, D: B를 50%희석)



A B

그림 91. 동결건조 고추 페이스트제품의 물에 확산시킨 모습
(A: 청양 고추 페이스트, B: 50% 희석된 청양고추 페이스트)

나. 건식 고추 미립자 분말의 제품 개발

(1) 고추 미립자 분말을 이용한 제품 개발

고추 미립자 분말과 전분을 이용하여 제조한 복합분체를 이용하여 다양한 제품 개발을 모색해 보았다.

고추 미립자는 그냥 활용하기에는 매운맛이 너무 강하고 사용하기에 용이하지 못한 단점이 있다. 이를 보완하기 위한 것으로 전분과 같은 입자에 고추 미립자를 붙여 복합분체화 하는 것이다. 복합분체를 제조에 의해 고추 함량에 따른 매운맛을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 고추 함량의 미세한 조절을 가능하게 하는 장점이 있다.

고추 미립자-전분의 복합분체는 작은 사이즈의 포장을 이용하여 바로 이용할 수도 있을 뿐만 아니라, 다양한 제형으로 개발하여 이용의 편의성을 도모할 수도 있다. 다양한 제형으로는 타블렛 형의 알약 뿐만 아니라, 환을 만들거나 과립형이 될 수도 있으며, 캡슐 포장하여 혀에서 느껴지는 매운맛과 흩날림을 방지할 수 있겠다.

이러한 고추 미립자-복합분체는 다른 형태로 전환이 용이하므로 제품으로써 활용이 아주 뛰어난 소재로, 차후의 연구 소재로써도 훌륭한 것으로 판단되어진다.

국내에서 고추를 원료로 한 소스나 페이스트는 고추장을 비롯한 몇 종의 핫소스류가 있으나 상업적으로 큰 성공을 거두었다고는 평가할 수 없는데, 해외시장으로 진출이 가능한 고품질의 고추미립자소재의 제조공정이 개발될 경우에는 수출을 통한 고추소재의 부가가치 제고가 가능할 것으로 판단된다.

국외에서 판매되고 있는 고추가공제품의 재료 원산지는 터키나 멕시코가 대부분이지만 고추를 이용한 가공제품은 대부분 미국에서 생산·판매되고 있다. 고추를 원료로한 제품의 종류는 pepper paste, pepper sauce, pepper marmalaide 등이며 주로 paste나 sauce류가 많이 판매되고 있다.

미국내에서 많은 제품을 생산하는 회사는 Scott's Hot Shots와 Tifco Food이다. Scott's Hot Shots에서 주로 판매하는 제품은 소스류 이며 매운맛의 등급을 1에서부터 10+로 나누어 525종의 제품군을 갖고 있다. Tifco Food는 pepper paste를 주력 제품군으로 원료고추의 특성에 따라 제품군을 분류하고 있다.

고추를 이용한 제조방법으로 검색된 국외 특허는 거의 없으며, 국내 관련 특허는 18건 정도이고, 특히 본 과제가 목표로 하는 소재화 기술과 유사한 특허는 2가지로 볼 수 있다.

"페이스트상 고추제조방법 (10-1987-0006249)"은 고추의 미립화를 통한 페이스트 제조기술이며 "생고추를 이용한 미세분말형 고춧가루 및 그 제조방법 (10-2000-0049382)"은 생고추를 소재로 열처리한 후, 섬유소를 제거한 분무건조 고추소재의 제조방법에 관하여 기술하고 있다.

그러나 본 연구과제를 통하여 확보된 고추 미립자소재화 기술은 열처리를 배제하고 고추의 섬유소를 비롯한 유효성분을 완벽하게 유지할 수 있으며, 고유의 색택과 향미성분을 장기간 유지할 수 있음을 특징으로 하고 있어서 기존의 특허출원 내용과는 전혀 특성을 달리하고 있다.

제 4 장　목표달성도 및 관련분야에의 기여도

본 과제의 연구목표 및 평가착안점에 따라 연구 진행을 하였으며, 지적재산권확보를 위하여 국내 특허를 출원하였고, 참여기업과의 협의를 통하여 산업화를 추진할 계획이다.

1. 1차년도 (2006년)

가. 원료의 전처리

○ 생고추 원료에 대한 세척, 선별, 마쇄 등의 전처리 공정을 확립
- 다양한 분쇄전처리 공정을 실시하여 최적화된 전처리 공정 확립

○ 왁스층의 미립자화를 통한 점성 부여 및 치아부착성 경감
- 고추 미립자 제조에 의한 치아 부착성을 경감 시키고, 점성을 증가시킴

○ 미립자화를 위한 전처리로서 세포조직 연화 공정 개발
- 블렌칭 처리 및 효소처리 방법을 이용한 세포조직 연화 공정 개발

○ 습식 공정에 의한 분쇄 조건 확립
- 다단계 분쇄 공정에 의한 고추 미립자 제조공정 개발
- 효소처리 및 블렌칭 처리에 의한 미립자 분쇄공정의 최적화 확립

나. 건식 분쇄에 의한 가공 공정 개발

○ 건식 공정에 의한 고춧가루의 분쇄
- 3차 분쇄 방법에 의한 고추 미립자 제조공정 개발함

○ 효율적 분쇄와 수율제고를 위한 전처리기술 개발
- 다양한 분쇄 조건에 따른 수율 측정함

○ 분쇄에 따른 물성 변화 분석
- 분쇄물의 입도, 색도 등의 다양한 물성 변화 분석

다. 기능성 평가 기준 확립 및 평가

○ 전처리 및 분쇄 조건에 따른 성분 변화 분석함
- 분쇄물의 캡사이신, 비타민 등의 성분 변화를 분석함

○ 처리 조건에 따른 색소, 신미 성분에 대한 기능성 평가

- 다양한 처리조건에 따른 기능성 평가 실시

2. 2차년도 (2007년)

가. 습식 분쇄에 의한 가공 공정 개발

○ 습식공정에 의한 분쇄

- 다단계 분쇄 공정을 도입하여 최적화된 분쇄 공정 확립

○ 분쇄에 따른 물성 변화 분석

- 분쇄물의 다양한 물성변화를 분석하여

○ 색소, 신미성분 등의 분리, 농축 및 안정화 기술 개발

- 다양한 고추 종류의 분쇄물의 혼합 및 부재료의 첨가로 인한 색소, 신미 성분의 조절 및 안정화 기술을 개발

나. 다공성 전분을 이용한 기능성 부여

○ 고추 기능성 성분의 안정화제(stabilizer)로서의 다공성 전분의 제조

- 효소의 종류 및 반응 조건의 변화에 의한 다공성 전분의 최적화 모색

○ Hybridization system에 의한 복합 분체 제조

- 전분과 고추 미립자의 복합분체화 실시

다. 추출성분에 대한 기능성 시험 및 평가 규격화

○ 추출성분의 관능평가 및 저장 안정성 평가

- 고추 페이스트 소스의 고추 종류 및 저장 온도에 따른 저장실험 실시

○ 분말 및 페이스트의 성분 분석 및 물성 개선

- 저장 기간에 따른 다양한 성분 및 물성 분석

○ 용도별 소재의 규격화

- 고추 페이스트 및 분말의 다양한 용도의 개발 및 분석

3. 3차년도 (2008년)

가. 페이스트 제품의 개발 및 응용

○ 고품질 수출용 고추 가공제품 개발

- 와사비 및 핫소스형 제품의 개발

○ 산업용 소재화를 위한 응용기술 연구

- 고추 소스의 대량 생산에 적합한 연속형 분쇄기기의 도입과 제조공정의 변화로 인한 생산성 제고

○ 산업재산권 출원 및 학술지 발표

- 학술대회 참가 및 발표, 특허출원

나. 분말 제품의 개발 및 응용

○ 고품질 수출용 고추 가공제품 개발

- 다양한 제형의 분말제품으로의 모색

○ 산업용 소재화를 위한 응용기술 연구

- 산업용 소재화를 위한 소재 개발 연구

○ 산업재산권 출원 및 학술지 발표

- 학술대회 참가 및 발표, 특허출원

다. 기능성 유지, 저장 안정성 분석 및 평가

○ 가속 저장실험을 통한 유통기한 설정

- 미립자 고추 페이스트 및 분말에 대한 총균수 및 대장균 측정 실시

○ 모델제품의 관능평가 및 저장성 평가

- 와사비 및 핫소스에 대응하는 제품을 개발하여 관능평가 실시

○ 기술이전을 위한 보완실험 및 산업화추진

- 본 과제의 참여기업과의 기술이전 진행중이며, 산업화를 추진할 계획임

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1. 연구성과

가. 특허출원

- 본 연구결과의 산업재산권 확보차원에서 “연속식 습식분쇄 공정을 이용한 고추 페이스트의 제조방법”을 특허출원하였다(출원번호 : 10-2009-0033125호). 이 특허를 통하여 확보된 사항들을 기초로 하여 다양한 용도를 갖는 고추 미립자 소재의 실용화를 위한 분석자료의 축적과 기술이전을 위한 근거가 될 것으로 판단된다.

나. 학술대회 발표

- 혼합분쇄에 의한 고분산성 고추미립자의 제조 및 저장안정성 평가(제74차 학술대회 및 정기총회, 부산 BEXCO, 2007, 6. 20 – 6. 22) 이준수, 김범근, 김동만, 박동준
- 습식분쇄 공정에 의한 고추 미립자의 제조 및 저장안정성 평가(제76차 정기총회 및 국제학술대회, 대전 컨벤션센터, 2009. 5. 27 – 2009. 5. 29) 이준수, 오주경, 김범근, 박동준

2. 활용계획

○ 개발된 고추 미립자 소재의 건·습식 제품의 특허 등록 및 참여업체와의 접촉을 통한 기술이전 및 산업화 추진

○ 본 연구 결과를 토대로 SCI급 저널에 논문 두 편을 투고할 정임

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 국내·외의 연구현황 및 과학기술정보

○ 고추가 지방 해리를 촉진하고 체지방을 감소시킨다는 연구결과 등이 보고됨에 따라 매운 맛을 선호하지 않던 외국인들도 비만예방과 치료를 위해 고추가 든 매운 음식을 즐겨 찾을 정도로 고추와 이를 전통적으로 다량 섭취하는 우리 음식문화에 대한 관심이 크게 높아지고 있음

○ 특히 미국의 경우 관광객들을 위한 지역 특산품에서 국제적 경쟁력을 갖춘 상품으로 성장하고 있는 고추류의 용도와 관련, 맥주에 고추를 첨가한 상품(아리조나 소재 Black Mountain Brewing Co.의 chilli beer)이 개발되는 등 주로 식용 부문의 혁신적인 개발이 진행되고 있음

○ 전통 고추장의 이취 제거와 물성 조절 및 이를 이용하여 각종 음식에 적용할 수 있는 풍미와 물성을 가진 고추장 소스의 제조방법에 관한 연구나 특허는 아직 보고되어 있지 않은 실정임

○ 고추 내 존재하는 캡사이시노이드 (capsaicinoids) 계열의 매운 맛 성분을 얻기 위해 올레오레진 형태로 추출하는 방법이 일반적으로 사용되고 있으나 유기용매의 사용으로 인한 잔류물의 유해성을 완전하게 배제할 수 없음

○ 또한 올레오레진 형태의 제품은 대부분 수입에 의존하기 때문에 국내산 원료의 활용을 통한 농가수익을 저해한다는 측면과 올레오레진의 특성상 수용성 식품에의 활용에 있어서 심각한 문제가 있음

○ 세계적으로 시판중인 고추, 칠리, 파프리카 등의 매운맛을 가진 분말들은 20-40메쉬의 입도를 갖고 있으며 넓은 입도분포를 보이고 있어 고품질화 및 색도, 신미의 제어가 어려운 실정이며 이와 관련한 연구가 시급한 상태임

2. 해외의 시장동향

가. 일본

○일본에서는 고추를 甘味種과 辛味種로 구분하고 있으며, 피망과 꽈리고추는 甘味種으로 구분된다. 피망의 이름은 프랑스어로 Piment에서 유래되었으며

캡사이신이 거의 포함되어 있지 않아 맵지 않다. 한편 辛味種으로는 八房(야츠후사)와 鷹の爪(다카노츠메) 등이 있음

○ 단고추의 생산량 및 재배면적 등은 피망에 포함되어있으며, 현재는 단고추 주산지 등 각 현에서 시험적인 재배가 이루어지고 있는 실정임

○ 현재 단고추를 재배하고 있는 농가들은 원래 토마토를 주로 재배하던 농가들인데 대부분 비닐하우스에서 토양재배를 하고, 재배기술도 아직은 우리나라의 수준에 미치지 못하고 있음

○ 우리나라산과 일본산은 뉴질랜드나 네덜란드산에 비해 육질이 다소 얇은 것으로 현지에서는 평가되고 있어 네덜란드산 보다는 가격 면에서 다소 열위에 있음

○ 全日空 상사의 경우 매월 5kg들이 2천 케이스를 수입하고 있으며, 수입량이 매년 증가하고 있고 앞으로도 늘어날 것으로 전망됨

○ 파프리카(Paprika)의 경우 수입초기에는 업무용을 중심으로 소비되었으나 최근에는 일반 가정소비도 늘어나 소매점 등에서도 항시 접할 수 있는 상품으로 등장했음

○ 꽈리고추는 향료 채소류의 증가와 더불어 특수야채로서 소비가 많은 품목 중에 하나이며 주요 용도는 튀김을 중심으로 볶음 등에 이용되며 일본인 식생활에 잘 맞는 채소로 소비가 증가되고 있음

○ 식생활 다양화로 피망 등 신선고추의 수요가 대폭 증가하고 있으며, 최근에는 시설재배보급 등으로 연중 출하되고 있다.

○ 현지 수입 업계의 한국산에 대한 반응은 현재 대체적으로 좋으나 규격 선별화 철저, 일본선호 품종인 M사이즈 집중공급, 연중생산 공급 및 출하처별 재배기술 상향 평준화로 품질격차 해소 등을 요구하고 있음

나. 네덜란드

○ 네덜란드는 연간 단고추를 250천 톤 생산하고 35~38천 톤 정도를 수입하여 총 공급량은 약 280 여 톤 수준이고, 이중 수출이 235천 톤 수준으로 총 공급량의 80%이상을 차지함

○ 색상별로는 빨간색이 가장 많아 생산량의 약 40%를 점유하고 있고, 그 밖에 초록색과 노란색이 주종을 이루고 있음

○ 단맛이 일반 붉은 단고추보다 적어서 소비자 판매는 활발하지 않아, 초기 판매가 시행되었던 대형슈퍼에서는 판매되지 않고 있음

○ 재배면적이 많고 저렴한 인력으로 대량생산이 가능한 스페인산 단고추가 유럽시장에 대량 공급됨으로서 네덜란드산 단고추와 EU내에서의 경쟁이 심화되고 있으나, 전반적으로 품질면에서는 네덜란드산이 여전히 우위를 점유하고 있음

○ 네덜란드의 단고추 수출은 연간 약 20만톤을 상회하고 있으며, 최대 수출국은 독일로 연간 약 8만톤 이상을 수출하고 있으며, 영국, 미국, 스웨덴 등에도 연간 1만 톤 이상을 수출하고 있음

○ 최근에는 단고추 최대 수입국인 독일에서 저가의 스페인산 수입량이 대폭 증가 하고 있는 실정임

다. 미국

○ 세계 시장에서 단고추 원재료의 최대수입국(연 15,000~20,000톤)이자, 최종 소비재의 최대 수출국(조미료 및 추출 오일인 올레오레진)인 스페인으로부터의 수입이 전체 수입의 51%로 가장 많음

○ 단고추는 분말이나 수지성 유지인 올레오레진(oleoresin)의 형태로 가공되어 소비되고, 조미료, 육류 및 소스류 등 각종 식품의 첨가물, 의약품 및 화장품의 재료, 동물원내 플라밍고의 깃털이나 수족관 어류의 색을 선명하게 하는데 이용하는 등 식용뿐만 아니라 각종 색소제로도 사용됨

라. 싱가폴

○ 싱가폴에서는 단고추를 일반적으로 "캡시컴(Capsicum)"으로 부르고 있으며, 피망이라고도 불리어짐

○ 용도는 서양요리 및 중국요리에 향신료 및 모양을 내는데 주로 사용됨

마. 캐나다

○ 카나다 브리티시 콜롬비아 지역에서 고추류를 온실재배 하고는 있으나, 단고추의 상업적 재배는 없고, 전량 수입에 의존하고 있음

○ 수입은 분말형태로 이루어지며, 주 수입국은 미국으로 '97년 수입량의

52%를 점유하고 있으며, 단고추 가공품 최대 수출국인 스페인으로부터도 상당량이 수입되고 있음

○ 음식의 색깔을 내는 색소재 및 향신료로 사용되며, 고기요리, 샐러드, 스파게티, 치킨요리, 커티지 치즈, 감자요리, 생선요리에 곁들여 사용됨

바. 중국

○ 품종특성은 맵지 않고 다소 단맛이 나는 편으로 한국산과 유사함

○ 단고추는 주로 가정집과 식당요리에 사용되고 양식집에서는 수입한 단고추 분말(단고추로 만든 조미료 분말)을 사용함

○ HS 분류상 고추류로 분류되어 정확한 통계는 추적이 어려우나, 단고추의 수출입은 미미한 것으로 알려져 있음

○ 중국산 고추 및 칠리 분말은 20-60 메쉬로 수출하고 있음

제 7 장　참고문헌

Ancos B, Gonzalez EV, Cano MP. 2000. Ellagic acid, vitamin C and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen storage in raspberry fruit. J. Agric. Food Chem. 46: 4565-4570.

ASTA. 1986. Official Analytical Method. 2ed ed. American Spice Trade Association. Analytical Communities, Washington, DC, USA.

Bae KY. 1984. Studies of the quality of Korean red peppers. HanYang University Ph. degree thesis.

Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature 181: 1199-1200.

Chai JY, Kim MS, Han IK, Lee SY, Y대 IH. 1994. Relationships between content and sensory evaluation of pungent principles in red pepper. Korean J. Soc. Analytical Sci. 7: 541-545.

Choi JG, Hur JM, Cho HW, Park JC. 2007. Phenolic compounds from *Capsiddum annuum* leaves showing redical scavenging effect. Kor. J. Pharmacogn. 38: 258-262.

Choi OS. 1996. Emulsdification stability of oleoresin red pepper and changes in antioxidant activity during thermal cooking. J. Korean Soc. Food Nutr. 25: 104-109.

Choi OS. 1996. Emulsification stability of oleoresin red pepper and changes in antioxidant activity during thermal cooking. J. Korean Soc. Food Nutr. 25: 104-109.

Chun MS, Lee TS, Noh BS. (1994). The Changes in capsaicin, dihydrocapsaicin and capsanthin in kochujangs with different mashing methods. Foos & Biotechnology. 3(2). 104-108.

Chung SK, Shin JC, Choi JU. 1992. The blanching effects on the drying rates and the color of hot red pepper. Korean J. Food Nutr. 21:

64-69.

Daood HG., Markus VF., Hebshi EA., Biacs PA. (1996). Antioxidant citamin content of spice red pepper (paprika) as affected by technological and carietal factors. Food Chemistry, 55(4), 365-372.

Griffiths PC., Wellappili C., Hemsley AR., Stephens R. (2004). Ultra-porous hollow particles. Colloid Polym Sci., 282, 1155-1159.

Iwai K, Suzuki T, Fujiwake H, Oka S. 1979. Simultaneous microdetermination of capsaicin and its four analogues by using high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. Agric. Biol. Chem. 172: 303-311.

Jung JH. 1998. Quality Changes of Fresh Green Pepper Paste during Storage. KOREAN J. FOOD & NUTR. 11: 216-220.

Jung SJ, Lee JH, Song HN, Seong NS, Lee SE, Baek NI. 2004. Screening for antioxidant activity of plant medicinal extreacts. J. Korean Soc. Appl. Bil. Chem. 47: 135-140.

Kim KS, Park JB, Kim S. 2007. Quality characteristics of kochujang prepared with kirean single-harvested pepper (Capsaicum annuum L.). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 36: 759-765.

Kim S, Koo HJ, Kim KS, Park JB. 2006. Characteristics of korean single-harvested pepper(Capsicum annuum, L._ flakes and the effects on the qualith of various dressings. Korean J. Food Cookery Sci. 22: 12-21.

Kim S, Park J, Hwang IK. 2004. Composition of main carotenoids in korean red pepper (Capsicum annuum, L.) and changes of pigment stability during the drying and storage process. J. Food Sci. 69: C39-44.

Ku KH, Kim NY, Park JB, Park WS. 2001. Characteristics of color and pungency in the red pepper for kimchi. Korean J. Food Sci. 33: 231-237.

Kwon DJ, Jo JH, Kim HK, Park MH. 1990. Establishment of Long - term

Storage Condition of Fresh Red Pepper Paste. KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. 22: 415-420.

Lee HD, Kim MH, Lee CH. 1992. Relationships between the taste components and sensory reference of Korean red peppers. Korean J. Food Sci. Technol. 24: 266-271.

Lee HD, Lee CH. 1998. Changes of sensory characteristics in red pepper by different extraction condition. Kirean J. Food Sci. Technol. 30: 535-541.

Lee SW. 1971. Physico-chemical studies on the after ripening of hot pepper fruits(Part 4) Changes in amino acids, organic acids and sugars. Korean J. Agr. Chem. Soc. 14: 43-50.

Lee SW. 1979. Gas liquid chromatographic studies on sugars and organic acids in different portions of hot pepper fruit(Capsicum annuum). Korean J. Food Sci. Technol. 11: 278-282.

Ma Y., Cai C., Wang J., Sun DW. (2006). Enzymatic hydrolysis of corn starch for producing fat mimetics. Journal of Food Engineering, 73, 297-303.

Muller-Stock A, Joshi RK, Buchi J. 1971. Study of the components of capsaicin. Quantitative gas chromatographic determination of individual homologs and analogs of capsaicin in mixtures from a natural source and of vanillyl pelargonic amide as adulteration. J. Chromatogr 63: 281-287.

Naagata K, Okamoto H, Kazumi D. (2001). Naproxen particle design using porous starch. Drug Development and Industrial Pharmacy, 27(4), 287-296.

Oates CG. (1997). Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. Trends in Food science & Technology. 8, 375-382.

Park CR, Lee KJ. 1975. A study on the influence of drying methods upon the chemical changed in red pepper. Korean J. Nutr. 8: 27-32.

Robert P, Rajesh N. Dave, Dongguang Wei, Michelle Ramlakhan, (2001).

Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating, Powder Technology, 117, 40-67.

Shin HH, Lee SR. 1991. Quality attributes of Korean red pepper according to cultivars and growing areas. Korean J. Food Sci. Technol. 23: 296-300.

Song YO, Bin SM, Moon JW. 1996. A study on the standardization of kimchi for the children. Korean J. Soc. Food Sci. 25: 893-898.

Sul MS, Hwang SY, Lee HJ, Park SH, Kim JG. 2004. The physico-chemical changes of the mashed red pepper during frozen storage. Korean J. Food Culture 19: 209-216.

Sul MS, Hwang SY, Lee HJ, Park SH, Kim JG. 2004. The physico-chemical changes of the mashed red pepper during frozen storage. Korean J. Food Culture 19: 209-216.

Todd PH, Beninger MG, Biftu T. 1977. Determination of pungency due to capsacum by gas-liquid chromatography. J. Food Sci. 42: 660-668.

Vincent KA, Ken AB. 1987. Rapid sample preparation method for oleoresins. J. Agric Food Chem. 35: 777-779.

Yang JB, Ko MS, Moon YH. 2007. Changes in chemical characteristics of roasted red pepper powder mixed with red pepper seasoning oil during storage. Korean J. Food Preserv. 14: 233-238.

구경형, 김나영, 박재복, 박완수. (2001). 김치제조용 고춧가루의 색도 및 매운맛 특성. Korean J. Food Sci. Technol. 33(2), 231-237.

권동진, 김유진, 이성, 유진영. (1998). 생홍고추를 이용한 핫소스 제조 기술. Korean J. Food Sci. Technol., 30(2), 391-396.

권동진, 이성, 김유진, 유진영, 김현구, 정건섭. (1999). 고춧가루 및 고추장을 이용한 핫소스의 저장 중 품질 특성 변화. Korean j. Food Sci. Technol., 31(2), 433-440.

권동진, 이성, 윤기도, 한남수, 유진영, 정건섭. (1996). 한국식 핫소스의 제조기술 개발. Korean J. Food Sci. Technol., 28(6). 1014-1020.

권동진, 조진호, 김현구, 박무현. (1990). 생홍고추 페이스트의 장기 저장조건

설정. Korean J. Food Sci. Technol., 22(4), 415-420.

권중호, 이기동, 변명우, 최강주, 김현구. (1998). 건고추의 감마선 조사 후 저장 중 수분활성과 지방산 조성의 변화. Korean J. Food Sci. Tehcnol., 30(5), 1058-1063.

김민정, 이경애, 박갑주, 강현민, 김강성. (2003). 유자의 착즙방법별 착즙액의 특성 및 관능검사. Korean J. Environ. Biol., 21(1), 31-35.

김현구, 조길석, 박무현, 장영상, 신재익. (1990). 고춧가루의 저장성에 미치는 질소치환의 영향. Korean J. Food Sci. Technol., 22(7). 833-839.

박무현, 김현구, 김건희. (1994). 고추의 품질보존에 대한 연구. Korean J. Post-harvest Sci. Technol. Agri. Products, 1(2), 81-86.

박소희, 구혜진, 임호수, 유진현, 황성연, 신언환, 박영희 이종호, 조재선. (2003). 가공방법을 달리하여 열풍건조한 고춧가루의 저장중 이화학적 변화. J. korean Soc. Food sci. nutr. 32(6), 876-881.

박재복, 이선미, 김선아. (2000). 고춧가루 입도에 따른 신미성분 조절에 관한 연구. J. Kor. Capsicum Res. Coop., 6, 51-61.

백구현, 김성수, 이영춘. (2006). 펙틴분해효소를 이용한 마늘, 고추와 오이의 단세포화물의 제조. Korean J. Food Sci. Technol., 38(3), 369-377.

설민숙, 황성연, 이현자, 박소희, 김종군. (2004). Korean J. Food Culture, 19(2), 209-216.

신승렬, 문광덕, 이광희, 김광수. (1993). 감과실의 연화중 효소활성, 펙틴 및 조직의 연화. J. Korean Soc. Food nutr., 22(5), 611-616.

양기선, 유주현, 황적인, 양융. 1974. 고추의 산화성에 대한 citric acid의 상승효과. 한국식품과학회지 6: 193.

유리나. (1999). 고추의 매운맛 성분인 캡사이노이드의 생리활성. J. Kor. Capsicum Res. Coop., 5, 17-24.

이정진, 이지수, 유병승. (2003). 겨자 페이스트의 시간의존 유동특성. Korean J. Food Sci. Technol., 35(1), 155-158.

이치호, 정구용, 임성천, 최도영, 김천제, 최병규. (1994). 베이컨 육에 있어서 고추 Capsaicin 및 Oleoresin의 항산화 작용에 관한 연구. Korean J. Food sci. Technol., 26(5), 496-499.

정구민, 황재문. (2002). 시기를 달리하여 일시 수확한 고추의 등급별 품질. Korean J. Food Sci. Technol., 34(5), 919-923.

정재홍. (1998). 생청고추 페이스트의 저장 과정중 품질변화. Korean J. Food & nutr., 11(2), 216-220.

조길석, 장영상, 신효선. (1997). 생강 페이스트의 저장 안정성. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 26(6), 1140-1146.

한귀정, 신동선, 조용식, 이수열. (2007). 김치를 활용한 다용도 소스 개발. Korean J. Food Cookery Sci., 23(3), 291-287.

한명륜, 김애정, 이수정, 김명환. (2008). 초미세분쇄를 이용한 감자 변성전분의 물리화학적 특성 변화규명. Food Engineering Progress. 12(1), 44-48.

※ 보고서 겉표지 뒷면 하단에 다음 문구 삽입

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.