

장류제품의 아미노산 조성과 그 단백질 품질평가에 관한 연구

이 철 호

덴마크왕립농과대학, 식품저장학교실
(1973년 8월 18일 수리)

Studies on the Amino Acid Composition of Korean Fermented Soybean Meju Products and the Evaluation of the Protein Quality

by

Cherl-Ho Lee

Department of Food Preservation, The Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, Denmark

(Received August 18, 1973)

Abstract

This study analyses and compares the amino acid composition and available lysine content between Korean fermented soybean Meju and its products as well as home-made and commercially made products. The protein quality of the products was evaluated by the result, and the biological value of the proteins was estimated by using the regression equation for chemical score to biological value as calculated by B.O. Eggum. The amino-N content of soybean is found to be 85% of the total nitrogen content and is reduced to approximately 75% in the fermented products except home-made soysauce, where as the content of ammonia-N and other N-compounds is increased. The difference in protein quality between home-made and commercially made products is not found to be significant. The protein quality of soybean is not damaged greatly in the making of Meju but is seriously damaged during the long periods of ripening. After the ripening the chemical score of the products' protein is reduced to approximately one half of the original soybean protein and the available lysine content to 1/3~1/2.

서 론

장류용 대두, 가내제조된 재래식 메주 및 장류와 개량식 간장, 된장, 고추장에 대한 아미노산 정량분석을 하여 재래식과 개량식간의 아미노산 조성의 차이를 관찰하고 이로부터 각 제품 단백질의 chemical score를 결정하였다. 산출된 chemical score로부터 단백질 품질 평가의 통계적 상관회귀방정식을 이용하여 각 장류 제품의 biological value를 추산하였다. 또한 각 제품의 available lysine 함량을 정량하여 서로 비교함으로써 장류제조과정중의 대두단백질의 질적변화를 관찰하고 동시에 제조과정중의 단백질결제를 고찰하였다.

실험 방법

(1) 검체

메주용 대두는 서울 시중에서 구입한 것이며 재래식 메주, 된장, 고추장은 일반가정에서 제조된 것이다. 개량식 상품은 서울 S 장류공업사에서 제조된 것으로 본회사에서 모든 검체를 열처리하지 않은채 can에 포장하여 선편으로 보내주었으며 3개월후에 이곳에 도착되었다. 재래식 메주와 koji-mix는 포장 전 충분히 건조하였으므로 우송중의 변화는 육안으로 관찰되지 않았다.

(2) 일반 성분 분석

수분정량은 100°C에서 18시간 상압건조에 의하여⁽¹⁾.

회분정량은 525°C에서 5시간 회화에 의하여, 조단백질은 Kjeldahl 법에 의하였으며 조지방은 Stoldt 법⁽²⁾, 조섬유는 Weende 법에 각각 기준 하였다. 탄수화물량은 가용성 무질소 유기물 량으로 계산하였으며 염분은 $[Cl]$ 량으로 결정하였다. 인은 회화검체를 ortho-phosphate 로한 후 vanadomolybdate 와의 황색 complex 에 의하여 spectrophotometric 분석을 하였으며 칼슘은 lanthane chloride 에 처리된 회분액을 atomic absorption spectrophotometer 에 의하여 분석 정량하였다.

(3) 아미노산분석

Moore and Stein system 에 기준하여⁽³⁾ Beckman Model-120-B 아미노산 분석기로 총 18종의 아미노산과 암모니아를 정량하였다. Methionine, cystine 및 tryptophan 을 제외한 모든 아미노산은 산성 비산화 가수분해에 의하였으며 methionine 과 cystine 은 가수분해전 performic acid 에 의하여 methionine sulfone 및 cysteic acid 로 각각 산화시켰다. Tryptophan 은 Eggum 법⁽⁴⁾에 의하여 alkali 가수분해를 하였다. Column chromatography 에 적용된 제원은 다음과 같다. Lysine, histidine, arginine 및 NH₃ 의 분리에는 10 cm column 이 사용되었으며 사용된 resin 은 Amberlite CG-120, Type III(Beckman PA 38)이다. Column 온도는 55°C이며 완충액 흐름속도(elution speed)는 60 ml/hr 로 사용된 완충액 pH 는 5.28±0.02 이었다. Cystine, methionine, aspartic acid, proline, glycine, threonine, alanine, serine, valine, 및 glutamic acid 의 분리에는 55 cm column 이 사용되었

고 elution 에 사용된 완충액 pH 는 3.28±0.02 이었으며 그 외는 위와 같다. Isoleucine, leucine, tyrosine 및 phenylalanine 은 55 cm column 에서 4.25±0.01 완충액으로 분리되었다. Tryptophan 의 분리는 13.5 cm column 으로 pH 5.28±0.02 완충액에 의하였으며 흐름속도는 30 ml/hr 를 적용하였다. Ninhidrin 액의 주입 속도는 모두 34 ml/hr 로서 proline 을 제외한 모든 아미노산은 spectrophotometer 의 파장 570 m μ 에서의 흡광도(extinction value)를 측정 하였으며 proline 은 440 m μ 에서 측정되었다.

(4) Available lysine 분석

Carpenter 법⁽⁵⁾의 수정법⁽⁶⁾으로 검체 단백질 결합중 ϵ -free-lysine 을 FDNB(1-fluor-2,4-dinitrobenzen)와 반응시켜 ϵ -DNP-lysine 으로 전환시킨후 6N-HCL 액으로 16 시간 가수분해한후 13~14 cm column 을 통해 pH 8.00 완충액으로 분리하고 spectrophotometer 440 m μ 파장에서 흡광도를 측정한 후 standard factor 에 의하여 그 농도를 환산하였다.

결과 및 고찰

(1) 일반 성분

메주용 대두, 재래식 메주, 간장, 된장, 고추장과 개량식에 의해 제조된 사임 직전의 koji-mixture, 간장, 된장, 고추장, 도합 9개의 검체에 대한 일반 성분 및 인, 칼슘의 함량분석 결과는 Table 1 과 같다.

Table 1. Chemical composition of Korean fermented soybean Meju products

	Moisture (%)	Ash (%)	Crude protein (%)	Crude fat (%)	Crude fiber (%)	Carbotehydra (%)	Salt (g/100g)	p (%)	Ca (%)
Soybean	8.99	4.56	38.06	20.67	4.68	23.04	0.22	0.52	0.24
Home-made Meju	23.18	4.10	43.00	17.84	5.75	6.13	0.28	0.61	0.22
Soysauce	68.94	24.26	4.38	0.05	—	2.34	23.55	0.09	0.05
Soybean paste	59.35	15.96	10.63	8.39	2.58	3.09	14.68	0.19	0.17
Hot bean paste	49.39	13.71	9.25	4.24	2.28	21.13	12.43	0.14	0.08
Industrial-made soybean meal-koji	30.45	3.60	29.38	3.06	5.04	28.47	0.22	0.46	0.17
Soysauce	73.18	15.48	7.13	0.03	—	4.18	14.96	0.06	0.03
Soybean paste	50.84	14.95	13.31	7.39	1.69	11.82	14.01	0.14	0.07
Hot bean paste	54.16	9.59	6.31	3.01	2.06	24.87	8.90	0.08	0.04

(2) 아미노산 조성

Table 2 는 각 검체의 아미노산 조성으로서 (H)는 재래식 가내제조물 의미하며 (S)는 공장제품을 나타낸다. 메주용 대두의 경우 FAO data⁽⁷⁾와 잘 일치 하고있다. 김등⁽⁸⁾이 발표한 된장의 아미노산 함량에 대한 보고와 본 분석의 가정제조 soybean paste(S)와는 큰 차이를 나타내어 김 등의 경우보다 lysine 의 함량이 낮으며 thre-

onine 과 proline 이 상당량 함유되어 있다. 아미노산 조성에서 볼때 total lysine 의 함량은 양호하나 된장 및 고추장의 경우 methionine 등 sulfur-containing 아미노산이 제한인자이며 간장에서는 tryptophan 이 전혀 검출되지 않고있다. 본 아미노산 분석에 기초를 둔 검체 총질소 중의 amino-N, ammonia-N 및 기타 N-compounds 의 함량비를 보면 (Table 3) 원료 대두의 총질소중에는 약

Table 2-1. Amino acid concentration

(g amino acid/16 g N)

	Soybean	Meju	Soybean meal koji-mixture
Aspartic acid	11.04	10.23	10.02
Threonine	3.90	3.72	3.87
Serine	4.82	4.48	4.60
Glutamic acid	18.82	17.15	19.02
Proline	5.26	5.62	5.39
Glycine	4.20	3.63	4.11
Alanine	4.41	3.78	4.44
Valine	4.94	4.53	4.81
Isoleucine	4.60	4.34	4.16
Leucine	7.49	7.00	6.90
Tyrosine	4.05	4.22	4.42
Phenylalanine	5.02	4.72	4.65
Lysine	5.73	5.54	4.89
Histidine	2.47	2.36	2.14
Arginine	7.71	6.38	5.04
Methionine	1.62	1.30	1.35
Cystine	1.46	1.30	1.19
Tryptophan	1.10	1.13	1.21
(Ammonia)	(1.29)	(2.45)	(1.93)
Total g amino acid	98.83	92.75	92.93
N as percentage of dry matter	6.70	8.66	6.54

Table 2-2. Amino acid concentration

(g amino acid/16 g N)

	Soysauce (H)	Soysauce (S)	Soy bean Paste(H)	Soy bean paste(S)
Aspartic acid	7.20	5.87	8.67	10.32
Threonine	2.57	2.93	3.83	3.63
Serine	2.69	4.37	4.46	4.50
Glutamic acid	16.74	32.80	13.81	18.60
Proline	3.88	10.24	4.47	5.59
Glycine	3.02	3.40	4.17	3.88
Alanine	4.34	3.38	6.40	4.09
Valine	2.72	4.25	5.80	4.84
Isoleucine	2.57	3.91	5.04	4.61
Leucine	3.78	6.45	8.28	7.42
Tyrosine	1.32	1.96	5.26	3.50
Phenylalanine	2.55	4.21	5.87	4.71
Lysine	7.45	3.19	6.48	4.71
Histidine	1.48	1.47	2.07	1.70
Arginine	1.64	3.27	3.58	4.89
Methionine	0.42	0.55	0.81	0.80
Cystine	0.51	0.52	1.35	1.05
Tryptophan	0.00	0.00	1.46	0.84

(Ammonia) (4.09) (2.55) (1.98) (1.41)

Total g amino acid	68.97	95.32	92.33	90.25
N as percentage of dry matter	9.39	9.63	6.52	6.05

Table 2-3. Amino acid concentration

(g amino acid/16 g N)

	Hot bean paste(H)	Hot bean paste(S)	Reference patterns	
			Whole egg	FAO
Aspartic acid	8.90	9.94	10.36	—
Threonine	3.29	3.70	5.14	2.8
Serine	4.25	4.60	7.72	—
Glutamic acid	23.60	19.02	14.68	—
Proline	6.83	5.44	—	—
Glycine	3.97	4.27	3.59	—
Alanine	4.06	4.62	6.11	—
Valine	4.86	5.13	7.54	4.2
Isoleucine	4.36	4.33	5.76	4.2
Leucine	7.24	7.26	8.90	4.8
Tyrosine	3.85	4.26	3.63	2.8
Phenylalanine	4.89	4.78	6.69	2.8
Lysine	4.15	3.51	6.65	4.2
Histidine	1.91	1.84	2.54	—
Arginine	5.19	5.47	6.15	—
Methionine	0.91	0.98	3.01	2.2
Cystine	1.20	1.30	2.33	Sulfur-co-ntaining total: 4.2
Tryptophan	1.03	0.83	1.49	1.4
(Ammonia)	(1.94)	(1.67)	—	—
Total g amino acid	95.40	92.12		
N as percentage of dry matter	3.90	2.73		

85%의 amino-N 이 함유되어 있으나 장류제품 중 총질소는 대개 75%정도의 amino-N 을 함유하고 있다. 그중 가내제조 간장의 경우 예외적으로 낮아 총 질소량의 53%에 불과하는 amino-N 이 함유되어 있으며 반면에 NH₃-N 와 기타 N-compounds 가 각각 총 질소량의 21% 및 26% 함유되어 있다. 일반적으로 NH₃-N 은 원료 대두보다 장류제품 단백질에 1.5~2 배정도 함유되어 있으며 공장제품 보다 재래식 가내제품에 더 많이 함유되어 있고 특히 간장류가 가장 NH₃-N 를 많이 함유하고 있다.

(3) 단백질 품질 평가

A. 대두 및 장류 단백질의 chemical score 와 biological value

식품중의 단백질에 대한 질적 평가에는 생물학적 평가 방법과 화학적 평가 방법 두가지가 사용되고 있으나

Table 3. Composition of the nitrogen compounds in the total nitrogen of the soybean products

	% Amino acid-N	%NH ₃ -N	Other N-compounds
Soybean	84.49	6.64	8.87
Home-made(H) Meju	77.29	12.61	10.10
Soysauce	53.19	21.05	25.76
Soybean paste	75.09	10.19	14.72
Hot bean paste	76.46	9.99	13.55
Industrial-made(S) Soybean meal-koji-mix.	75.76	9.93	14.31
Soysauce	71.13	13.12	15.75
Soybean paste	73.24	7.26	19.50
Hot bean paste	74.92	8.60	16.48

둘다 무시할수없는 결함을 내포하고 있다. 첫째로 생물학적인 방법인 biological value, protein efficiency ratio, Thomas Mitchell method 및 도체질소법 등은 시험동물의 개체 특성과 환경요소, 사양방법 등에 크게 영향 받으므로 정확한 평가와 동일한 반복시험을 기대하기 어렵다. 반면에 Mitchell and Block(1964)에 의하여 고안된 Chemical score 나 Oser(1951) 등의 essential amino acid index(EAAI) 등 화학적 방법은 반복 시험은 가능하나 단백질의 소화흡수율은 단지 그 아미노산 조성에만 의존하는 것이 아니라 함께 섭취되는 지방 및 기타 영양소의 양과 질에 의하여 영향 받는다는 점에서⁽⁹⁾ 정확한 단백질 품질 평가를 얻기 어렵다. Eggum⁽¹⁰⁾은 그의 방대한 통계적 연구에 의하여 단백질의 biological value와 chemical score와의 상관관계를 아래와 같이 발표하였다.

$$\text{Chemical score} = -21.64 + 1.18 \times \text{B.V.}$$

$$s = 9.09, sb = 0.18, r = 0.88$$

위의 상관계수방정식을 이용하여 장류제품의 아미노산분석에 의하여 결정된 chemical score로부터 대략적인 장류 단백질의 biological value를 추산하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 장류제품의 단백질은 매우 낮아 전부가 50%에 미달하며 메주제조 단계까지는 43~45%를 유지하나 사일 담금 이후 후숙발효 및 분리된 완제품은 불과 0~32%의 단백가를 지니며 따라서 그 biological value도 낮다. 이는 제한 아미노산인 methionine 함량이 아주 낮고 간장의 경우 tryptophan이 전혀 함유되어 있지 않음에 기인한다.

Eggum⁽¹¹⁾의 동물사육 시험에서 얻은 대두박분 단백질의 B.V.는 62.0%로서 본 실험에서 추산된 대두 단백질의 B.V.와 근사하게 일치한다. 본 실험에 사용된 reference amino acid pattern은 whole egg protein으로서 FAO reference pattern⁽¹⁵⁾을 사용할 경우⁽¹²⁾보다

Table 4. Chemical score and Estimated Biological value of the protein of the soy-bean products

	Most limiting Amino acid	Chemical score	B. V.
Soybean	Methionine	53.82	63.95
Home-made Meju	Methionine	43.19	54.94
Soysauce	Tryptophan	0.0	18.34
Soybean paste	Methionine	26.91	46.14
Hot bean paste	Methionine	30.23	43.96
Industrial-made soybean meal-koji-mix	Methionine	44.85	56.34
Soysauce	Tryptophan	0.0	18.34
Soybean paste	Methionine	26.53	40.86
Hot bean paste	Methionine	32.56	45.93
Egg		100	100

상당히 낮은 chemical score를 낸다. 이것은 FAO pattern 보다 whole egg pattern이 높은 methionine 및 S-containing amino acid를 함유하기 때문이나 일반적으로 B.V.가 100으로 완전 단백질로 고려되는 whole egg protein이 기준 아미노산 pattern으로 흔히 사용되고 있다.

B. 대두 및 장류 단백질의 lysine 가용도

Carpenter에 의한 available lysine의 개념은 자연상태나 가공된 단백질 결합중에서 lysine의 $\epsilon\text{-NH}_2$ 기가 활성(reactive 혹은 free) 상태에 있는 것만이 생리적인 기능을 발휘할 수 있다고 주장되고 있으며 총 lysine에 대한 $\epsilon\text{-free-lysine}$ (available lysine)의 비율 산출함으로써 그 단백질의 영양적 가치를 평가할 수 있다. 그러나 최근의 실험^(13,14)에서 이 방법이 동물성 식품에는 잘 적용되나 식물성 식품에는 오차가 큰 것으로 나타나고 있기는 하나 미국 편중인 한국인 식사에서 식품중의 lysine 함량은 다른 어느 지역보다 의의가 크므로 장류 제조과정중의 available lysine의 동향을 파악하는 것이 중요하다고 생각된다. Table 5에서 보는 바와 같이 순 대두로 제조되는 재래식 장류가 개량식보다 단백질중 lysine 함량이 높다. 재래식 장류제조에서 lysine 가용도 (available lysine/total lysine \times 100)의 변화를 보면 원료 대두단백질에서는 90%를 상회하며 메주제조 단계까지는 73%의 가용도를 유지하나 사일 담금이후 후숙 분리된 완제품에서는 간장의 경우 불과 18%, 된장과 고추장의 경우 각각 36 및 49%의 가용도로 감소된다. 최초 koji-mix에서 낮은 가용도를 보이는 개량식 장류제품은 더욱 낮은 lysine 가용도를 나타내고 있다. 이상의 관찰을 종합하던 장류제조에서 재래식 및 개량식에 따르는 제품 단백질의 질적변화의 차이는 크게 나타나지 않으며 메주제조 단계까지는 대두단백질의 영양가가 크게 손상

Table 5. Available Lysine of the soybean products

	Available Lysine g/16g-N	Total Lysine- g/16-N	AL/TL x100
Soybean	4.98	5.73	91.4
Home-made Meju	4.03	5.54	72.7
Soysauce	1.32	7.45	17.7
Soybean paste	2.33	6.48	35.9
Hot bean paste	2.03	4.15	48.9
Industrial-made soybean meal koji-mix	2.70	4.89	55.2
Soysauce	0.29	3.19	9.1
Soybean paste	1.27	4.71	26.9
Hot bean paste	0.87	3.51	24.8

되지 않으나 사입 담금 이후 후숙 분리과정에서 단백질이 크게 손상되어 최초 원료 대두단백질의 약 1/2로 그 chemical score가 감소되며 약 1/3~1/2에 미달하는 낮은 lysine 가용도를 갖게 된다.

요 약

한국 재래식 장류 및 개량식 제품과 중간 가공물인 메주와 koji-mix 및 원료 대두에 대한 아미노산 조성과 available lysine 함량을 분석하고 이로부터 각 제품의 단백질 품질평가를 시도하였으며 Eggum의 단백질 chemical score와 biological value와의 상관회귀 방정식을 이용하여 각 제품 단백질의 대략적인 biological value를 추산하였다. 메주용 대두의 amino-N 함량은 총 질소량의 85%에 달하나 장류 제품에는 총 질소량의 약 75%의 amino-N 함량으로 감소하는 반면 NH₃-N과 기타 N-compounds 함량이 증가한다. 이중 가내제조된 간장은 예외적으로 낮아 총 질소량의 53%에 불과한 amino-N을 함유하고 있다. 장류제조에서 재래식 방법과 개량식 제품 단백질의 질적변화의 차이는 크게 나타나지 않으며, 메주제조 단계까지는 원료 대두단백질의 영양가가 크게 손상되지 않으나 사입 담금이후 후숙 분리과정에서 단백질이 크게 손상되어 제품의 단백질은 원료 대두 단백질의 약 1/2에 불과한 chemical score를 나타내며 약 1/3~1/2에 미달되는 낮은 lysine 가용도를 갖게 된다.



I would like to take this opportunity to thank the

Danish government for financing this study. I would also like to express my sincere appreciation to Lector Mogens Jul, Head of the Department for Food Preservation at the Royal Veterinary and Agricultural University of Denmark, and Professor P.E. Jakobsen, Head of the National Institute of Animal Science in Denmark, and their colleagues for their instruction and assistance. I am indebted to Laboratory Chief Bo Kyu Sin, Sampyo Food Co., and to my mother for sending me the samples from Korea.

References

- 1) Kemisk undersgelser af melk og mejeriprodukter m. m. samt foderstoffer, 1 del, (1958).
- 2) Thomsen, K. Vestergard, Ugeskrift for agronomer: No. 2627, p. 568 (1971).
- 3) Mason, V. C.: Amino acids in nutrition, (Licentiate thesis) (1963).
- 4) Eggum, B. O.: Determination of tryptophan, Acta Agriculture Scandinavica 18.
- 5) Carpenter, K. J.: *Biochem. J.*, **77**, 604 (1960).
- 6) Rexen, B., and Christensen, B.: Acta Agriculture Scandinavica 16 (1966).
- 7) FAO. Amino acid content of foods and biological data on protein, Rome (1968).
- 8) Kim S. Y., Lee K. D., Kim M. H., Yoo C. K.: *The J. of Korean Modern Medicine*, **9**, No. 2 (1968).
- 9) Ju J. S., Hwang W. I., and Rim K. C.: *Korean Journal of Nutrition*, **1**, No. 2 (1968).
- 10) Eggum, B. O.: Current methods of nutritional protein evaluation, International Atomic Agency, Vienna (1970).
- 11) Eggum, B. O.: Aminosyre koncentration og proteinkvalitet (1968).
- 12) FAO Korean Association, Recommended nutrient intake of Korean, p. 38 (1967).
- 13) Booth, V. H.: *J. Sci. Fd. Agric.*, **22**, (1971).
- 14) Roach, A. G., Sanderson, P., and Williams, D. R.: *J. Sci. Fd. Agric.*, **18**, (1967).
- 15) FAO, Protein requirements, Nutritional studies No. 16, Rome (1955).