

액체국에 의한 숙성고추장의 유리아미노산과 유리당의 함량

李澤守 · 朴性五 · 弓誠實

서울여자대학 식품과학과

Free Amino Acid and Free Sugar Contents of Liquid Koji *Kochujang*

Taik Soo Lee, Sung Oh Park and Sung Sil Kung

Department of Food Science, Seoul Woman's University

Abstract

The three kinds of *Kochujang* were prepared with liquid koji equivalent to 30%, 50% and 70% of brewing water and the contents of free amino acids and free sugars during aging at 25°C for 3 months were compared with those of the control group which was made from solid koji. All tested *Kochujang* were higher in glutamic acid, lysine and aspartic acid while lower in methionine, histidine and tryptophan. The content of total free amino acids was high in the order of control group, 70%, 50%, and 30% liquid koji group. Fructose and rhamnose were found in all groups, but glucose in only the control group and 70% liquid koji group. Fructose content was the highest of the free sugars and total free sugar content was higher in the control group and 70% liquid koji group than other groups.

서 론

전보⁽¹⁾에서 저자들은 고추장양조에 널리 이용하는 고체국 대신에 증자과정만 거친 쌀, 콩의 전량에 고추가루, 식염 등을 혼합한 후 액체국을 배양 첨가하여 고추장을 양조하고 숙성과정중의 일반성분을 분석 검토하였다. 첨가국의 종류나 양에 따라 고추장의 일반성분 면에서 다소의 차이가 있으나 액체국 첨가에 의한 고추장양조의 가능성이 확인되었다. 액체국 첨가에 의한 보다 우수품질의 고추장양조에는 효소활성의 증대방법이 대두되기도 하나 제국법과 효소배양조건의 개선에 유의하면 활성화도모는 가능하다고 본다. 따라서 본보에서는 우선 고추장의 구수한 맛과 단맛 생성의 주요 성분이 되는 유리아미노산과 유리당을 숙성고추장을 시료로 하여 분석 검토하였기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시료 고추장의 조제

전보⁽¹⁾의 원료 배합비율로 담금한 고추장을 시료로

사용하였다. 즉 증자찹쌀(생찹쌀로서 2,000g 사용), 증자콩(생콩으로서 500g 사용)에 식염 600g, 고추가루 600g을 혼합하고 담금용수량과 액체국⁽²⁾사용량에 따라 시험구 A (70% 액체국 대체구, 이하 70% 대체구)는 담금수의 70%에 해당하는 양을 액체국으로 대체하여 담금수 480ml와 액체국 1,120ml를 첨가하였고 시험구 B (50% 대체구, 이하 50%대체구)는 담금수의 50%에 해당하는 양을 액체국으로 대체하여 담금수 800ml와 액체국 800ml를 첨가하였으며 시험구 C (30% 액체국 대체구, 이하 30%대체구)는 담금수의 30%에 해당하는 양을 액체국으로 대체하여 담금수 1,120ml와 액체국 480ml를 첨가하였고 대조구(control)는 생찹쌀 1,500g와 생찹쌀 500g을 사용하여 만든 *Asp. oryzae* 국에 담금수만 1,200ml를 첨가하여 각각 균일하게 혼합 후 직경 33cm, 높이 16cm의 플라스틱 용기에 넣고 24~27°C의 실온에서 3개월간 자연숙성시킨 고추장을 유리아미노산과 유리당 분석용 시료로 하였다.

분석 및 정량방법

유리아미노산분석: 숙성 3개월의 고추장 일정량을 Waring blender로 곱게 마쇄한 후 30g을 취하여 증류

수 50ml를 가하고 -5°C에서 20분간 냉동원심분리(3,000 rpm)한 후 상등액 20ml를 취해 같은양의 25% trichloro acetic acid를 서서히 추가하여 1시간동안 건냉소에서 단백질을 침전시켰다. 그후 50°C에서 20분간 냉동원심분리(3,000 rpm)하여 상등액 20ml를 취해 ethyl ether로 trichloroacetic acid를 녹여낸후 감압농축하고 pH 2.20의 0.2M sodium citrate buffer solution으로 50ml로 정용하여 유리아미노산 분석용 시료로 하였다. 분석은 Beckman model 116 amino acid autoanalyzer로 분석하고 정량은 상법에 준하였다.

유리당분석: 숙성 3개월의 고추장 20g을 칭량하여 500ml 환저플라스크에 취하고 70°C 수욕상에서 환류냉각 시키면서 80% 에틸알콜 200ml로 2회, 100ml로 2회 반복 추출 후 추출액을 모두 합하여 55°C 수욕상에서 감압농축시켜 증류수 50ml에 녹여 분액깔대기에 옮기고 에틸 에테르 50ml로 3회 탈지한 다음 HPLC용 증류수로 희석하여 250ml로 정용한 후 그중 20 μ l를 Beckman gradient liquid chromatography model 334에 주입하여 분석하였다. Column은 Hibar prepacked column 250-4, Lichrosorb NH₂, 10 μ m 250mm \times ID 4mm (E. Merck)를 사용하였다.

결과 및 고찰

숙성고추장의 유리아미노산

Amino acid autoanalyzer에 의하여 3개월 숙성고추장중의 유리아미노산을 분석한 결과는 Table 1과 같다.

3개월 숙성고추장중의 유리아미노산으로 리진, 트립토판, 트레오닌등의 필수아미노산을 비롯하여 글루탐산, 아스파르트산, 프롤린등 모두 18종의 아미노산이 모든 시험구에서 검출되었다. 총 유리아미노산 함량은 대조구가 20.31mg/g, 70% 대체구가 14.36mg/g, 50% 대체구가 11.04mg/g, 30% 대체구가 7.62mg/g의 순으로 대조구와 70% 대체구에서 높게 나타났다. 대조구와 70% 대체구에서 유리아미노산의 총량이 높은것은 국의 단백질 분해 효소 활성이 높거나 국의 첨가량이 많아 원료인 콩, 쌀, 고추가루에 단백질 분해가 활발하여 아미노산 생성량이 높은 것으로 본다. 생성된 아미노산별 함량을 비교하여 보면 고추장에서 많은 함량을 보인 유리아미노산은 시험구에 따라 다소의 차이는 있으나 글루탐산, 리진, 아스파르트산, 프롤린, 알라닌등이고 그 함량이 적은 유리아미노산으로는 메티오닌, 히스티딘, 트립토판, 글리신, 아르기닌 등이었다. 또 이들 고추장 유리아미노산량의 생성원래를 사용원료면에서 고찰하여 보면 Chancel⁽²⁾은 쌀중에는 글루탐산, 아스파르트산,

Table 1. Free amino acid component of three month aged Kochujang with liquid koji (Unit:mg/g)

Amino acid	Kochujang			
	Control	A	B	C
Lysine	1.670	1.641	1.752	1.519
Histidine	0.283	0.136	0.056	0.144
Arginine	1.740	0.602	0.081	0.060
Tryptophan	0.354	0.271	0.204	0.231
Aspartic acid	1.239	1.463	1.141	0.861
Threonine	0.761	0.522	0.383	0.231
Serine	0.964	0.573	0.511	0.282
Glutamic acid	3.395	2.964	2.217	1.198
Proline	1.632	1.193	1.039	0.605
Glycine	0.509	0.297	0.240	0.174
Alanine	2.264	1.186	0.786	0.364
Cystine	0.576	0.419	0.228	0.246
Valine	0.104	0.538	0.473	0.269
Methionine	0.891	0.121	0.096	0.062
Isoleucine	0.809	0.396	0.284	0.193
Leucine	1.436	0.799	0.678	0.402
Tyrosine	0.744	0.580	0.325	0.372
Phenylalanine	0.943	0.661	0.549	0.406
Total	20.314	14.362	11.043	7.619

Control: Solid Koji, A: 70% liquid Koji in brewing water, B: 50% liquid Koji in branbrewing water, C: 30% liquid Koji in brewing water.

아르기닌의 함량이 많고 트립토판, 시스틴, 히스티딘, 메티오닌의 함량이 적은것으로 보고하였고 Wolf등⁽³⁾, 福鳥등⁽⁴⁾ Koshiyama 등⁽⁵⁾, Rackis등⁽⁶⁾, Katsimpoolas 등⁽⁷⁾은 콩에는 글루탐산, 아스파르트산, 아르기닌, 로이신, 리진의 함량이 많고 트립토판 메티오닌, 시스틴, 히스티딘이 적다고 보고하였으며 李⁽⁸⁾는 신미종 고추장의 유리아미노산으로 글루탐산, 아스파르트산이 많고 페닐알라닌, 히스티딘, 아르기닌등이 적은것으로 보고하였다. 이상의 보고로 볼때 본 실험 고추장에서 글루탐산, 아스파르트산의 함량이 가장 많은 것은 고추장원료인 쌀, 콩, 고추에서 이들 함량이 높았기 때문이라고 생각된다. 또 원료에서 그 함량이 적은 트립토판, 메티오닌, 히스티딘 등은 고추장에서도 그 함량이 낮은 사실로 보아 고추장중의 아미노산은 원료중의 아미노산 함량에 의하여 크게 좌우됨을 알수있다. 한편 분석 보고된 고추장 중의 아미노산과 그 함량을 비교하여 보면 李⁽⁹⁾는 자가제조한 고추장과 개량식 고추장중의 전 아미노

산 함량은 글루탐산이 가장 많고 그 다음이 아스파르트산, 로이신이며 메티오닌과 트립토판의 함량은 가장 적은 것으로 보고하였으며 **李⁽¹⁰⁾**은 효모를 첨가한 고추장의 전 아미노산 함량은 글루탐산, 아스파르트산이 가장 많고 트립토판, 페닐알라닌이 가장 적은 것으로 보고하였는데 본 실험에서 리진과 페닐알라닌의 함량이 많이 나타난 것을 제외하고는 이들의 보고와 대체로 부합되었다. 아미노산의 구수한 맛은 글루탐산이 제일 중요한 지미성분으로 알려져 있는데 본 실험 고추장은 글루탐산이 1.198~3.395mg/g으로 타아미노산에 비하여 어느 시험구나 그 함량이 가장 많아 고추장의 구수한 맛의 주체임을 알수 있었다. 일반적으로 쌀중에 그 함량이 비교적 적은 리진이 시험구 모두 글루탐산 다음으로 많은량을 나타내었는데 이것은 주로 원료인 콩에서 유래된 것으로 추정되며 고추장의 중요한 영양성분으로 그 의의가 크다고 본다. 또 각 시험구간의 유리아미노산의 함량이 다소 차이를 보인 것은 숙성과정중의 미생물의 대사작용, microflora, 효소작용등이 상이하기 때문이다.

숙성고추장의 유리당

3개월 숙성고추장의 유리당을 HPLC에 의하여 분석한 결과는 Table 2와 같다.

3개월 숙성고추장의 유리당으로 프럭토오스와 람노오스가 모든 시험구에서 검출되었고 글루코오스는 70% 대체구와 대조구에서만 검출되었다. 고추장 유리당의 생성 유래를 사용원료나 제국면에서 고찰하여 보면 **金⁽¹¹⁾**은 백미에서 글루코오스, 슈크로오스, 프럭토오스, 라피노오스가 쌀 Koji에서 글루코오스, 이소말토오스, 고오지비오스, 사케비오스가 검출되었다고 보고하였고 **川村⁽¹²⁾**은 콩에서 글루코오스, 슈크로오스, 라피노오스, 스타키오스가 존재하고 증자에 의하여 상기 당류외에 프럭토오스와 갈락토오스가 생성되는 것으로 보고하였다. **李⁽⁸⁾**는 신미종 고추장의 유리당으로 프럭토오스, 글루코오스, 갈락토오스, 슈크로오스, 라피노오스의 존재를 보고하였다. 이들 원료중에 공통적으로 검출된 프럭토

오스는 고추장에서 존재하였으나 고추장의 원료나 쌀 Koji 중에 존재하였던 슈크로오스, 라피노오스등이 고추장에서 검출되지 않고 또 생성당의 종류가 극히 제한된 것은 원료처리, 제국, 숙성과정중 화학적인 변화나 미생물의 효소작용 및 특히 식염첨가에 의해 당생성기구에 많은 변화가 생겼기 때문이다. 한편 **李⁽¹³⁾**는 고추장중의 유리당으로 글루코오스, 프럭토오스, 람노오스, 말토오스, 라피노오스등의 존재를 보고하였는데 본 실험 고추장에서는 말토오스와 라피노오스는 검출되지 않았다. 이것은 고추장의 담금배합비율, 사용종국, 제국원료, microflora, 효소력, 숙성기간 등의 조건이 상이한 관계라고 본다. 시험구별로 함량면에서 고찰하여 보면 총 유리당 함량은 대조구가 27.03%, 70% 대체구가 21.91%, 50% 대체구가 18.76%, 30% 대체구가 17.85%순으로 대조구와 70% 대체구에서 유리당 함량이 높게 나타났다. 이것은 고체국이나 액체국 첨가량이 많은 고추장에서 당화 아밀라아제의 활성이 높아 전분의 분해가 강력하여 생성된 유리당 함량이 높은것으로 고려된다. 또 고추장에서 생성된 각개 유리당의 함량을 비교하여 보면 어느시험구나 프럭토오스 함량이 가장 높아 13.02~17.60%로 고추장 유리당의 주체임을 알 수 있고 대조구의 경우는 글루코오스 함량도 12.83%로 상당히 높은 편이었다. 람노오스는 1.16~1.80%로 그 함량이 비교적 적어 고추장의 단맛에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. 그러나 50% 대체구와 30%대체구에서 글루코오스가 생성되지 않은 것은 이 기간중 글루코오스 생성 아밀라아제의 활성이 낮은 관계인지 숙성 후기에 생성가능성이 있는지는 앞으로 그 원인을 규명하여야 할 과제라고 본다. **李⁽¹³⁾**는 고추장의 유리당 함량은 글루코오스가 가장 많아 4.70~7.48%이고 프럭토오스가 0.66~2.83%, 람노오스가 0.88~2.49%, 말토오스가 0.51~0.99%, 라피노오스가 0.46~1.78%로 보고하고 이중 글루코오스는 숙성후기에 감소하나 프럭토오스는 증가되었다고 보고하였는데 본 실험에서는 프럭토오스가 고추장 유리당 함량의 주체를 이루어 당 함량면에서 많은 차이를 보여주고 있다. 이것은 주로 첨가균의 종류나 국의 사용량이 달라 생성 아밀라아제의 활성이나 작용력이 상이한 관계라고 본다. 이상 각 시험구의 유리당 함량이나 생성된 당조성의 구성비율로 보아 고추장의 단맛은 대조구, 70%대조구, 50%대체구30%대체구의 순으로 강함을 알 수 있으나 효소작용이나 원료에서 유래되는 구수한 맛, 짠맛, 매운맛, 단맛의 균형을 고려하여 본다면 16~20%의 당 함량을 보인 30%와 50%대체구의 경우도 고추장의 단맛으로는 적당하다고 본다.

Table 2. Centent of free sugar in the three month aged Kochujang with liquid Koji

Free Sugar	Kochujang			
	Control	A	B	C
Rhamnose (%)	1.17	1.58	1.16	1.80
Fructose (%)	13.02	14.62	17.60	16.05
Glucose (%)	12.83	5.71	-	-
Total	27.03	21.91	18.76	17.85

Control, A, B, C: same as Table 1

요 약

액체국(70%, 50%, 30%의 대체구)과 고체국(대조구)을 사용하여 제조한 3개월 숙성고추장의 유리아미노산과 유리당을 분석하였다. 모든 시험고추장에서 글루탐산, 리진, 아스파르트산의 함량이 가장 높았고 메티오닌, 히스티딘, 트립토판이 가장 낮았다. 총 유리아미노산 함량은 대조구, 70%대체구, 50%대체구, 30%대체구의 순으로 높았다. 프럭토오스와 람노오스는 모든 시험구에서 검출되었으나 글루코오스는 대조구와 70%대체구에 서만 검출되었다. 유리당 중 프럭토오스는 가장 많은 함량을 나타내었으며 총 유리당 함량은 대조구와 70%대체구가 높았다.

문 헌

1. 李澤守, 朴性五, 弓誠實: 韓國食品科學會誌, 16, 1 (1984)
2. Chancel, J. G.: Thesis. School Med Pharm, Martoilles (1962)
3. Wolf, W. J., Babcock, G. E. and Smith, A. K.: *Nature* 191, 1395 (1961)
4. 福島男児, 横塚保: 日本醸造協會雜誌, 62, 724 (1967)
5. Kochujang I.: *Cereal Chem.*, 45, 394 (1968)
6. Rackis, J. J., Anderson, R. L., Sasame, H. A., Smith, A. K. and Vanetten, C. H.: *J. Agr. Food Chem.*, 9, 409 (1961)
7. Catsimpoolas, N., Rogers, D. A., Circle, S. J. and Meyer, E. W.: *Cereal Chem.*, 44, 631 (1967)
8. 李盛雨: 韓國農化學會誌, 14, 43 (1971)
9. 李哲浩: 韓國食品科學會誌, 5, 4 (1973)
10. 李澤守, 趙漢玉, 柳明基: 韓國營養學會誌, 13, 43 (1980)
11. 金燦祚: 韓國農化學會誌, 4, 33 (1963)
12. 川村信一郎: 日本食品工業, 14, 535 (1967)
13. 李澤守: 韓國農化學會誌, 22, 65 (1979)

(1983년 9월 3일 접수)