

淸國醬 醱酵中 窒素化合物의 變化

성 낙 주 · 지 영 애* · 정 승 용

경상대학교 식품영양학과 · *동의대학교 식품영양학과
(1984년 5월 7일 접수)

Changes in Nitrogenous Compounds of Soybean during Chungkookjang Koji Fermentation

Nak-Ju Sung, Young-Ae Ji* and Seung-Yong Chung

Department of Food and Nutrition, Gyeongsang National University,

**Department of Food and Nutrition, Donggwi University*

(Received May 7, 1984)

Abstract

In order to study the flavor quality of Chungkookjang, the changes in nitrogenous compounds, nucleotides and their related compounds, free amino acids, amino acid composition and fatty acids were analysed during Chungkookjang Koji fermentation. Koji was prepared with *Bacillus natto* isolated from Japanese natto.

Insoluble nitrogenous was rapidly decreased, whereas PAA (peptide, amino, ammonia) nitrogen were slightly increased during the fermentation of Chungkookjang Koji. The content of extracted nitrogen and free amino acid nitrogen were rapidly increased until 48 hours fermentation of Chungkookjang Koji and then decreased. The contents of ADP, ATP, AMP and inosine in raw soybean were abundant. The contents of ADP, ATP and AMP were decreased while inosine and hypoxanthine were increased during the fermentation of Chungkookjang Koji. The free amino acids analyzed in this experiment were not changed in composition but changed in amounts during the fermentation of Chungkookjang Koji. The contents of alanine, valine, isoleucine and phenylalanine were continually increased during the fermentation of Chungkookjang Koji. The contents of lysine, histidine, arginine, glutamic acid, glycine, methionine and tyrosine were increased until 48 hours fermentation and then decreased gradually. The increase in the contents of aspartic acid, threonine, serine, proline and cystine were fluctuated.

In raw soybean, amino acid composition such as glutamic acid, serine and proline were dominant amino acid and amounts those were 63.8% of the total amino acids. The contents of aspartic acid, proline, glycine, alanine, cystine, leucine and tyrosine were continually decreased during the fermentation of Chungkookjang Koji, arginine and methionine were increased until 48 hours fermentation of Chungkookjang Koji and then decreased gradually. The increase of threonine and serine were

fluctuated. Eight kinds of fatty acids were detected from raw soybean, but 10 kinds of fatty acids detected from Chungkookjang Koji. Palmitic, oleic and linoleic acid were identified as the major fatty acid of raw soybean and Chungkookjang Koji, and amounts of those were estimated above 80% of the total fatty acids.

序 論

우리나라를 비롯하여 東洋 여러나라에서는 古來로 動物性 蛋白質보다는 大豆와 같은 植物性 蛋白質을 蛋白質 給源으로 利用하여 왔으나, 大豆는 組織이 지나치게 치밀할 뿐만 아니라 蛋白質의 消化吸收를 阻害하는 trypsin inhibitor와 赤血球凝集素인 hem-agglutinin 등이 含有되어 있어서 加熱處理 등의 여러가지 加工方法을 通하여 이들을 容易하게 파괴시켜 各 民族의 嗜好에 맞는 獨特한 大豆加工食品들이 製造되어 왔으며, 그 예로서 中國이나 우리나라에서는 간장, 된장, 고추장 및 淸國醬을 들 수 있고, 日本에는 miso, shoyu 및 natto, 인도네시아에서는 Tempeh 등을 들 수 있다.

淸國醬메주에는 遊離아미노酸이 풍부하며¹⁾, 醱酵中 不溶性窒素는 減少하는 反面에 水溶性窒素는 增加하며²⁾, 또 納豆菌은 subtilin이라는 抗生物質을 生産하며 同時에 Vitamin B₂가 約 5 倍로 增加한다는 報告도 있다. 그리고 tempeh에 關한 研究로서는 Stenkraus³⁾의 報告, miso 및 shoyu에 關한 研究로서는 竹内⁴⁾의 報告가 있다.

本實驗에서는 日本産 納豆로 부터 分離한 *Bacillus natto*菌을 利用하여 淸國醬메주 醱酵中 不溶性窒素, 可溶性窒素, PAA窒素(peptide, amino, ammonia) 遊離아미노酸窒素, 構成아미노酸窒素, 核酸關聯物質 및 脂肪酸등의 變化를 實驗하였다.

材料 및 方法

1. 材料

原料大豆 및 使用菌株 : 淸國醬메주用 原料大豆 (光教大豆, *Glycine max*)는 1982年 6月 30日 晋州市 中央市場에서 購入하여 實驗에 使用하였다.

淸國醬메주 製造用 菌株는 日本産 納豆를 購入하여 常法에 따라 *Bacillus natto* 菌을 純粹分離한 後 淸國醬메주 製造用 菌株로 使用하였다.

淸國醬메주의 製造 : 精選한 大豆를 室溫에서 20°C 의 물에 12時間 浸漬하여 물을 뺀 후 300 ml 三角

flask에 約 200 g 씩 秤量하여 솜마개한 後 autoclave 에서 10 lbs 의 壓力으로 1時間 蒸煮하였다.

이것을 50°C 로 冷却하여 蒸煮試料를 除外한 나머지 試料에 對하여 無菌의인 條件下에서 常法으로 菌株를 接種하고 36±1°C 의 定溫器에서 72時間 靜置 培養시켜 淸國醬메주를 製造하였다.

分析用 試料는 1回實驗에 三角 flask 內의 淸國醬메주 전부를 막자사발에서 磨碎混合하여 두께 0.03 mm 의 폴리에틸렌 겹주머니에 넣어 凍結貯藏하여 두고 一定量을 採取하여 實驗에 使用하였다.

2. 一般成分의 分析

水分, 灰分, 粗蛋白質, 全糖, 粗纖維 및 pH 는 常法에 準하였다.

3. 不溶性窒素, 水溶性窒素 및 PAA (peptide, amino, ammonia) 窒素의 定量

試料 約 20 g 을 精秤하여 Fig. 1 과 같이 處理한 後 semi-micro kjeldahl 法으로 定量하였다.

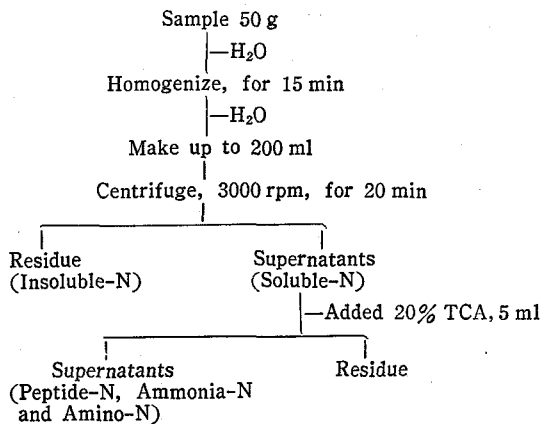


Fig. 1. Preparation of nitrogenous compounds sample solution in soybean during Chungkookjang Koji fermentation.

4. 核酸關聯物質의 定量

中島 등의 方法에 따라 Dowex 1×8 (200~400 mesh) 陰이온 交樹換脂를 利用하여 관크로마토그래

피로 定量하였다.

Inosine과 hypoxanthine은 新井와 齊藤⁶⁾, 關 등⁷⁾의 方法에 따라 Dowex 1×8 (Cl⁻ form, 200~400 mesh) 樹脂를 利用하여 관크로마토그래피로 分別定量하였다.

5. 엑스분窒素, 遊離아미노酸 및 構成아미노酸의 定量

엑스분窒素 및 遊離아미노酸 : 混合磨碎한 試料 6~7g을 精秤하여 1% 피크린酸을 加하여 homogenizer로서 均質化하여 遠心分離하였다. 上層液을 Dowex 2×8 (Cl⁻ form, 100~200 mesh) 樹脂칼럼에 通過시킨 後 一部는 엑스분窒素 定量用 試料溶液으로 하였고, 나머지는 Amberlite CG-120 (H⁺ form, 100~200 mesh) 樹脂칼럼에 吸着, 溶出し켜 減壓濃縮한 後 pH 2.2 구연酸 완충액으로서 25 ml로 만들어 遊離아미노酸 分析用 試料로 하였다.

構成아미노酸 : 混合磨碎한 試料 約 0.5g을 精秤하여 6N HCl 10 ml를 加한 後 ampoule에 封入하여 sand bath를 利用하여 110±1°C에서 24時間 加水分解시킨 後 鹽酸을 除去하고 pH 2.2 구연酸 완충액으로서 25 ml로 만들어 分析用 試料로 하였다.

아미노酸의 定量은 Spackman 등⁸⁾의 方法에 따라 上記試料溶液을 아미노酸 자동분석기(Hitachi, M 835-50)로서 定量하였다.

6. 脂肪酸의 分析

大豆 및 淸國醬메주의 脂肪酸은 日本油化學協會⁹⁾에서 制定한 基準油脂試驗法에 따라 鹼化한 後 얻은 脂肪酸을 1% p-toluene sulfonic acid methanol로서 ester化하여 얻은 脂肪酸 ester의 아세톤溶液을 GLC에 의하여 Table 1에서와 같은 條件下에서 分析하

Table 1. Conditions for analysis of fatty acid by gas liquid chromatography

Items	Fatty acid analysis
Apparatus	Shimadzu GC-6 A
Detector	Flame Ionization Detector
Column	15% DEGS, glass 2m×3mm I. D.
Column temp.	164°C
Detector temp.	180°C
Carrier gas	N ₂ , 60 ml/min.
Chart speed	5 mm/min.

Table 2. Relative retention times of the authentic specimens of fatty acids on DEGS

Fatty acids	RRT*	Fatty acids	RRT
C 12:0	0.42	C 18:1	2.21
C 14:0	10.49	C 18:2	2.65
C 16:0**	1.00	C 18:3	3.53
C 16:1	1.17	C 20:1	4.24
C 18:0	2.03		

* Relative retention time

** Retention time for palmitic acid(7 min) is taken as 1.00

였고, Table 2에 나타낸 標準物質의 RRT와 比較하여 同定하였으며, chromatographic data processor에 의하여 各 peak의 面積比를 얻었다.

結果 및 考察

1. 一般成分의 變化

淸國醬메주 醱酵中 一般成分의 變化는 Table 3과 같으며, 水分의 含量은 原料 大豆에 12.9%, 蒸煮直後에는 64.4%였다. 그러나 醱酵期間이 經過함에 따

Table 3. Changes in moisture, crude protein, crude fat, total sugar, crude fiber and pH of soybean during Chungkookjang Koji fermentation (g/100g)

	Raw Soybean	Cooked soybean	Fermentation hours					
			12	24	36	48	60	72
Moisture	12.9	64.4	67.6	66.1	66.7	68.2	67.0	67.6
Ash	5.3	2.3	2.1	2.8	2.2	2.2	2.1	2.2
Crude protein	40.1	16.7	16.3	16.2	18.7	15.8	16.2	16.0
Crude fat	17.6	7.3	7.4	7.6	7.6	7.3	7.5	7.8
Total sugar	18.5	6.9	4.5	3.5	3.4	3.0	3.3	2.9
Crude fiber	4.5	2.4	2.1	2.9	1.3	3.6	3.8	3.5
pH	—	—	6.6	7.4	7.6	7.5	8.0	7.6

라 조금씩 增加하는 傾向을 나타내었다. 이처럼 水分含量이 增加하는 것은 實際로 水分含量이 增加한 것이 아니고 醱酵中 原料大豆가 微生物이 生産하는 酵素에 의하여 암모니아 등으로 消失되어 固形物의 量이 減少되므로 相對的으로 水分含量이 增加된 것으로 생각된다.

粗蛋白質, 粗脂肪의 含量은 醱酵가 進行됨에 따라 다소간 不規則한 增減現象을 보였으며, 原料大豆에 比하여 粗蛋白質, 全糖 및 粗脂肪등의 含量이 현저히 적음을 알 수 있는데 이는 水浸으로 因해 水分含量이 높아졌기 때문에 相對的으로 水分以外的 粗蛋白質, 粗脂肪 및 全糖의 含量이 낮아진 것으로 생각된다.

2. 不溶性窒素, 蒸煮試料 및 PAA窒素의 變化

原料大豆, 蒸煮試料 및 淸國醬메주 醱酵中 不溶性窒素, 水溶性窒素 및 PAA 窒素의 含量變化는 Fig. 2 와 같다.

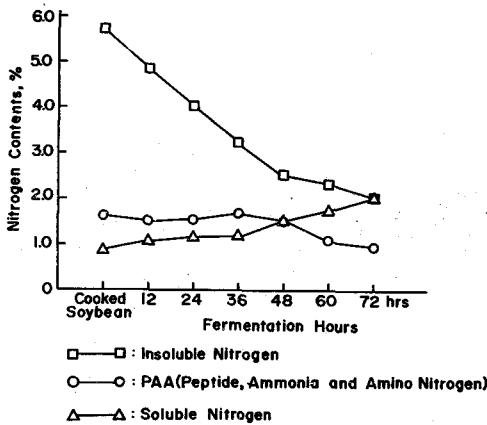


Fig. 2. Changes in insoluble nitrogen, soluble nitrogen and PAA nitrogen of soybean during Chungkookjang Koji fermentation.

不溶性窒素는 淸國醬메주 醱酵中 急激히 減少하는 傾向을 나타내어 醱酵 48時間 後에는 蒸煮試料(5.7%)에 比해 約 2.3倍, 醱酵 72時間 後에는 約 2.9倍 減少하는 傾向이었다.

淸國醬메주의 醱酵中 不溶性窒素의 減少는 醱酵에 利用된 菌株에 따라 相異하나 대체로 보아 減少比가 큰것은 protease의 生産力이 높기 때문이라 생각된다.

水溶性窒素의 變化는 醱酵 36時間까지 큰 變化없이 一定한 수준을 유지하다가 그後 계속해서 減少하여 醱酵 72時間 後에는 1.0%를 나타내었다.

本實驗 結果는 이 와 서¹⁰⁾가 菌株를 달리한 淸國醬의 製造에 關한 報告에서 水溶性窒素가 醱酵中 계속해서 增加한다는 結果와는 약간 相異하였으나 朴²⁾의 報告, 즉 水溶性窒素는 醱酵 48時間까지 큰 變化없이 一定한 수준을 유지하다가 그後 약간 減少한다는 報告와는 매우 유사한 傾向을 찾아 볼 수 있었다.

PAA 窒素는 一般的으로 완만한 增加를 보여 醱酵 72時間 後에는 原料에 比해 約 2.5倍 增加하였다.

PAA 窒素의 增加는 納豆菌이 生産하는 protease에 의해 蛋白質이 peptide 및 遊離아미노酸으로 分解되고 또 이들은 다시 脫아미노反應에 의해 암모니아를 生成하기 때문이라 생각된다.

不溶性窒素와 水溶性窒素(PAA 窒素 포함)로 大別하면 不溶性窒素가 蒸煮直後 5.7%였던 것이 醱酵 72時間 後에는 2.0%로 減少하는 대신, 水溶性窒素는 2.5%에서 3.0%로 增加하였는데 이것은 protease 活性이 높은수록 蛋白質의 加水分解度가 높아져 水溶性窒素가 增加하게 되고 反面에 不溶性窒素는 減少하게 되는 것이라 생각된다.

李¹¹⁾은 大豆나 蒸煮直後의 試料에 比해 淸國醬에 水溶性窒素가 많은 것은 淸國醬의 醱酵菌이 生産하는 protease 活性에 의해서 단지 30餘時間 동안에 大豆蛋白質을 加水分解한 産物이 水溶性窒素라고 고찰하였다. 따라서 淸國醬은 간장, 된장등에 比해 短時間內 多量의 水溶性窒素를 生成하는 短期熟成의 장점이 있다.

즉, 大豆蛋白質의 消化吸收率을 보다 좋게 하기 위해서는 水溶性窒素의 形態로 變化시킴이 가장 바람직하며, 이것은 淸國醬이 大豆蛋白質의 營養學的인 效率面에서 重要한 存在라고 생각된다.

3. 核酸關聯物質의 變化

淸國醬메주 醱酵中 核酸關聯物質의 含量變化는 Table 4 와 같다.

原料大豆에는 ADP(79.0 μmole/100 g, 乾物量基準), ATP(72.1 μmole/100 g) 및 AMP(56.3 μmole/100 g)의 順으로 그 含量이 많았고, 다음으로 inosine(29.2 μmole/100 g) 및 hypoxanthine(14.7 μmole/100 g)이었다.

醱酵 48時間 後에는 原料大豆에 比해 ADP, ATP

Table 4. Changes of ATP and their related compounds in soybean during Chun-gkookjang Koji fermentation

Nucleotides and their related compounds	(μ mole/100 g, dry base)	
	Raw soybean	After 48 hrs
ATP	72.1	33.1
ADP	79.0	35.1
AMP	56.3	13.0
IMP	ND	ND
Inosine	29.2	73.0
Hypoxanthine	14.7	152.0

ND: not detected

및 AMP는 減少하였으나 反面에 inosine은 原料大豆에 비해 約 2.3 倍, hypoxanthine은 約 15 倍 增加하였다. 그러나 IMP는 檢出되지 않았다.

一般的으로 植物性 食品에서는 IMP가 檢出되지 않는다는 報告가 많다. 橋田等¹²⁾은 菜蔬類中의 主要核酸關聯物質은 AMP와 UMP이며 IMP는 存在하지 않는다고 하였고, Shimazono¹³⁾는 菜蔬類와 버섯類의 核酸關聯物質의 pattern은 uridine 誘導體와 ATP로부터 遊離되는 것으로 推定되는 plant type과 RNA의 分解로 因해 生成되는 autolysate type으로 나누었고, 毛利 등¹⁴⁾은 양송이버섯의 核酸關聯物質은 冷凍中 ATP→ADP→AMP→adenosine의 經路를 따라 分解되므로 IMP가 生成되지 않는다고 하였고, 魚類나 哺乳動物의 分解經路와 相異한 이유는 AMP deaminase의 活性이 없기 때문이라고 報告하였다.

淸國醬메주 醱酵中 IMP가 生成되지 않고 hypoxanthine의 含量이 增加하는 이유는 毛利等¹⁴⁾이 報告한 바와 같이 AMP deaminase의 活性이 없기 때문이라 생각되며, 따라서 淸國醬은 醱酵中 RNA→ATP→ADP→AMP→inosine→hypoxanthine으로 分解되기 때문에 IMP는 전혀 生成되지 않고 hypoxanthine의 含量은 醱酵中 增加하는 것으로 推定된다.

4. 遊離아미노酸 및 構成아미노酸의 變化

遊離아미노酸: 淸國醬메주 醱酵中 遊離아미노酸의 含量變化는 Table 5에서 처럼 淸國醬의 原料인 大豆中의 遊離아미노酸은 總 17 種이 檢出되었으며, 含量은 cystine, aspartic acid 및 phenylalanine이 월등히 많아 이들 4 種의 아미노酸이 總遊離아미노酸의 63.5%를 차지하였다. 總遊離아미노酸에 對하여 3% 이하로 含量이 적은 것은 methionine, lysine, alanine, glycine, leucine 및 tyrosine였고, threonine 및 proline은 痕跡량에 不過하였다.

本實驗 結果 淸國醬메주 醱酵中 arginine, glutamic acid, lysine, aspartic acid 및 alanine의 含量이 많은 것은 朴²⁾의 報告와 비슷한 傾向이었으나 淸國醬메주中 valine이 전혀 檢出되지 않았다는 점과 本實驗에서 threonine 및 proline이 痕跡량으로 檢出되었다는 점은 相異한 結果였는데 이것은 大豆의 品種이나 栽培지역의 기후조건 및 土壤의 差異에서 온 結果라 생각된다.

淸國醬메주 醱酵中 遊離아미노酸의 特徵인 變化를 보면 原料大豆에 特히 含量이 많았던 aspartic acid는 醱酵 12 時間 以後부터, cystine은 醱酵 48 時間 以後부터 痕跡량으로 定量되었다는 사실과, 原料 및 醱酵初期에 痕跡량으로 定量되었던 threonine이 醱酵 48 時間 後에 120.2 mg% 로 增加되었다가 醱酵 72 時間 後에는 다시 痕跡량이었다는 점을 들 수 있다.

이와 같은 遊離아미노酸의 增減은 醱酵微生物의 增殖에 따라 그것들이 特定遊離아미노酸을 營養源으로 吸收同化시킨 것으로 생각된다.

醱酵中 계속해서 增加하는 遊離아미노酸은 alanine, valine, isoleucine, leucine 및 phenylalanine, 醱酵 48 時間까지 增加하다가 그 後 減少하는 아미노酸은 lysine, histidine, arginine, glutamic acid, glycine, methionine 및 tyrosine이며 增減이 不規則한 아미노酸은 aspartic acid, threonine, serine, proline 및 cystine 이었다.

總遊離아미노酸은 原料大豆(403.8 mg%)에 비해 醱酵 12 時間 後에는 約 2 倍, 48 時間 後에는 約 10 倍, 72 時間 後에는 約 8 倍 增加하였으며, 醱酵 48 時間까지 增加하다가 그 後 약간 減少하는 傾向이었다. 이처럼 醱酵初期에 增加하다가 醱酵後期에 減少하는 原因은 醱酵初期에는 微生物의 增殖에 一部の 遊離아미노酸이 微生物의 營養源으로 利用되었기 때문이라 생각되며, 醱酵 48 時間 後에 遊離아미노酸이 急增하는 이유는 醱酵初期에 多量生産되었던 peptide가 醱酵微生物이 生産한 酵素作用에 의해 遊離아미노酸으로 分解되었기 때문이며, 醱酵 72 時間 後에 遊離아미노酸이 減少하는 것은 아미노酸의 一部가 CO₂ 및 암모니아로 계속해서 分解되었기 때문이라 생각된다.

이 結果를 뒷받침 할 수 있는 資料는 Table 6에 表示한 바와 같이 構成아미노酸의 含量이 醱酵中 계속해서 減少한다는 사실과 또 암모니아窒素가 醱酵初期에는 完만히 增加하다가 醱酵後期에 急增한다는 사실을 들 수 있다.

構成아미노酸: 淸國醬메주 醱酵中 構成아미노酸의

Table 5. Changes in free amino acid of soybean during Chungkookjang Koji fermentation

Amino acid (A. A.)	(dry base)					
	Raw soybean			Fermentation hrs(12 hrs)		
	mg%	% to total A. A	N-mg %	mg%	% to total A. A	N-mg %
Lys	11.9	2.9	2.3	43.4	5.4	8.3
His	19.1	4.7	5.2	40.5	5.1	11.0
Arg	65.8	16.3	21.2	95.2	11.9	30.6
Asp	53.3	13.1	5.6	trace		
Thr	trace			trace		
Ser	23.7	5.9	3.2	29.2	3.6	3.9
Glu	29.5	7.3	2.8	76.3	9.5	7.3
Pro	trace			trace		
Gly	9.4	2.3	1.7	15.1	1.9	2.8
Ala	10.8	2.7	1.7	17.9	2.2	2.8
Cys	93.6	23.1	10.9	46.2	5.8	5.4
Val	13.3	3.3	1.6	43.4	5.4	5.2
Met	12.2	3.0	1.1	49.0	6.1	4.6
Ileu	5.4	1.3	0.6	20.7	2.6	2.2
Leu	5.8	1.4	0.6	22.6	2.8	2.4
Tyr	5.4	1.3	0.4	33.9	4.2	2.6
Phe	44.6	11.0	0.9	267.6	33.4	22.7
Ammonia	(14.0)			(40.5)		
Total	403.8	100.0	59.8	801.0	100.0	111.8

(cont'd)

(dry base)

Amino acid (A. A.)	Fermentation hrs					
	48			72		
	mg %	% to total A. A	N-mg %	mg %	% to total A. A	N-mg %
Lys	247.4	6.3	47.4	59.1	1.8	11.8
His	261.1	6.6	70.7	37.4	1.1	10.1
Arg	204.0	5.2	65.6	16.5	0.5	5.3
Asp	trace			trace		
Thr	120.2	3.1	14.1	trace		
Ser	trace			42.6	1.3	5.7
Glu	228.6	5.8	21.8	48.7	1.5	4.6
Pro	trace			57.4	1.7	7.0
Gly	189.2	4.8	35.3	175.7	5.3	32.8
Ala	169.5	4.3	26.6	179.2	5.4	28.2
Cys	trace			trace		
Val	437.5	11.1	52.3	575.8	17.4	68.9
Met	161.6	4.1	15.2	67.0	2.0	6.3
Ileu	288.7	7.3	30.8	407.1	12.3	43.5
Leu	547.9	13.9	58.5	834.1	25.2	89.0
Tyr	352.8	9.0	27.3	8.7	0.3	0.7
Phe	724.3	18.4	61.4	804.5	24.3	68.2
Ammonia	(357.7)			(454.0)		
Total	3932.8	100.0	527.0	3313.8	100.0	381.6

Table 6. Changes in a amino acid composition during Chungkookjang Koji fermentation
(dry base)

Amino acids (A.A)	Raw Soybean			Fermentation hrs (12hrs)		
	mg%	% to total A.A	N-mg %	mg%	% to total A.A	N-mg %
Lys	2,306.7	5.7	442.0	2,355.1	7.6	451.2
His	946.8	2.3	256.4	967.3	3.1	262.0
Arg	2,536.4	6.2	815.7	1,957.5	6.3	629.5
Asp	3,974.0	9.8	418.1	3,264.7	10.5	343.4
Thr	1,711.0	4.2	201.2	1,065.4	3.4	125.3
Ser	5,454.0	13.4	727.0	1,114.4	3.6	148.5
Glu	6,714.6	16.5	639.2	6,808.3	21.9	648.1
Pro	5,212.4	12.8	634.4	1,758.2	5.7	214.6
Gly	1,505.9	3.7	280.0	1,146.0	3.7	213.8
Ala	1,478.6	3.6	232.4	1,364.9	4.4	213.6
Cys	452.7	1.1	52.8	431.4	1.4	50.3
Val	1,317.8	3.2	157.6	1,736.4	5.6	207.7
Met	252.8	0.6	23.7	104.6	0.3	9.8
Ileu	1,276.0	3.1	136.3	1,449.9	4.7	154.8
Leu	2,846.1	7.0	303.7	2,440.1	7.9	260.4
Tyr	1,057.2	2.6	81.7	1,026.1	3.3	79.3
Phe	1,624.8	4.0	137.8	2,028.3	6.5	172.0
Total	40,667.8	100.0	5,540.9	31,018.5	100.0	4,184.7

(cont'd)

(dry base)

Amino acid (A.A)	Fermentation hrs					
	48			72		
	mg%	% to total A.A	N-mg %	mg%	% to total A.A	N-mg %
Lys	2,195.3	7.4	420.6	1,787.4	6.7	342.5
His	899.3	3.0	189.6	731.4	2.8	198.1
Arg	1,965.2	6.6	632.0	1,912.6	7.2	615.1
Asp	3,235.3	10.9	340.4	3,049.0	11.5	320.9
Thr	1,010.0	3.7	129.4	1,014.8	3.8	119.3
Ser	1,161.6	3.9	154.8	1,182.9	4.5	157.7
Glu	6,331.9	21.3	602.8	5,643.8	21.3	537.3
Pro	1,585.1	5.3	192.9	1,358.2	5.1	165.3
Gly	1,142.2	3.8	213.2	1,078.3	4.1	201.2
Ala	1,291.4	4.3	203.0	1,112.3	4.2	174.9
Cys	419.7	1.4	48.9	362.1	1.4	42.2
Val	1,590.6	5.3	190.2	1,363.6	5.1	163.1
Met	252.2	0.8	23.7	220.0	0.8	20.7
Ileu	1,394.5	4.7	148.9	1,255.4	4.7	134.1
Leu	2,315.9	7.8	247.1	2,019.8	7.6	215.5
Tyr	1,002.4	3.4	77.5	808.3	3.0	62.5
Phe	1,875.0	6.3	159.0	1,602.3	6.0	135.9
Total	29,757.9	100.0	3,974.0	26,501.8	100.0	3,606.2

含量變化는 Table 6 과 같다.

原料大豆에는 glutamic acid, serine 및 proline의含量이 월등히 많아 이들 3種의 아미노酸이 總아미노酸의 42.7%를 차지하였고, 總아미노酸에 對하여 3.2% 미만으로 含量이 적은 것은 methionine, cystine, histidine, tyrosine 및 isoleucine 이었다.

必須아미노酸은 histidine, threonine, valine, methionine, isoleucine, leucine 및 phenylalanine으로서 이들 7種의 아미노酸이 11335.2 mg %로서 總아미노酸의 27.9%를 차지하였다.

淸國醬메주 醱酵中 構成아미노酸의 變化를 보면 原料大豆에 많았던 glutamic acid는 醱酵後에도 다른 아미노酸에 비해 특히 含量이 많았고, 醱酵期間에 따라 약간의 差異는 있으나 대체로 原料大豆에 많았던 aspartic acid, lysine, phenylalanine, arginine, proline 및 valine의 含量이 많았고 含量이 적은 것 역시 原料大豆에 적었던 histidine, cystine, methionine 및 tyrosine 등이었다.

各아미노酸의 增減을 보면 lysine, histidine, glutamic acid, valine, isoleucine 및 phenylalanine은 醱酵 12時間까지 增加하다가 그 後 계속해서 減少하였고, aspartic acid, proline, glycine, alanine, cystine, leucine 및 tyrosine은 醱酵中 계속해서 減少하였고, arginine 및 methionine은 醱酵 48時間까지 增加하다가 그 後 徐徐히 減少하였고 threonine 및 serine은 增減이 不規則하였다.

總構成아미노酸은 醱酵中 徐徐히 減少하여 醱酵 72時間 後에는 原料大豆에 비해 約 1.5倍 減少하였다. 이처럼 醱酵中 構成아미노酸의 含量이 減少하는 것은 *Bacillus natto* 菌이 生産하는 protease에 의해 蛋白質이 加水分解되어 遊離아미노酸 및 peptides로 分解되기 때문이라 생각된다.

5. 엑스분窒素, 遊離아미노酸窒素 및 암모니아窒素의 變化

Fig. 3에서 보는 바와 같이 엑스분窒素는 醱酵 12時間까지 완만하게 增加하다가 그 後 急增하여 醱酵 48時間 後에는 約 980 mg% (乾物量基準)로서 原料大豆에 비해 約 7.8倍 增加하였으나, 醱酵 72時間 後에는 原料大豆에 비해 約 6.2倍였다.

엑스분의 主體를 이루고 있는 遊離아미노酸窒素는 醱酵 48時間 後에는 約 515 mg%로서 엑스분窒素에 對하여 約 50.3%를 차지하였으며 遊離아미노酸窒素의 增減은 엑스분窒素의 增減과 매우 유사한 傾向

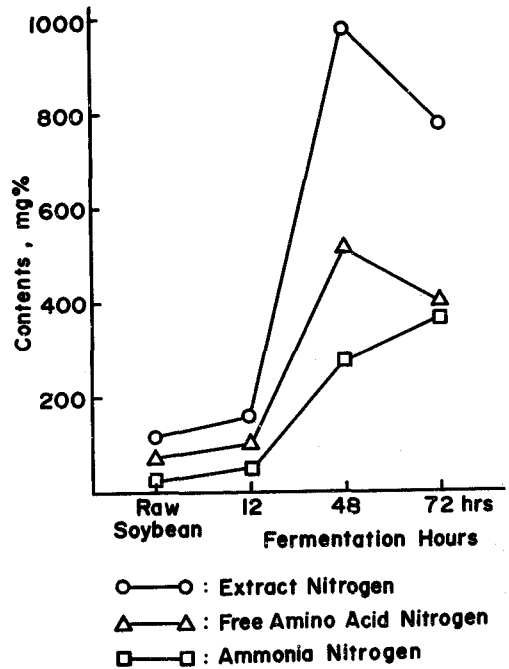


Fig. 3. Changes in extract nitrogen, free amino acid nitrogen and ammonia nitrogen of soybean during Chungkokjang Koji fermentation(dry base).

이었다.

암모니아窒素는 醱酵中 계속해서 增加하였는데 대체로 보아 醱酵初期 보다 醱酵後期에 急增하는 傾向이었다. 이와 같은 現象은 醱酵初期에 生成된 遊離아미노酸이 脫아미노反應에 의해 암모니아를 生成하기 때문이라 생각된다.

淸國醬메주 醱酵中 아미노酸窒素 및 암모니아窒素는 계속해서 增加한다는 報告가 있다(朴⁹, 이와서¹⁰, 朱¹⁵). 제래식 方法으로 만든 메주의 경우 遊離아미노酸窒素 및 암모니아窒素는 製麴後 3個月까지 徐徐히 增加하다가 그 後 減少한다고 하였고(이¹⁶), 간장 熟成中에는 아미노酸窒素 및 암모니아窒素가 계속해서 增加한다고 하였다(李와 高¹⁷).

6. 脂肪酸의 變化

脂肪酸은 原料大豆에 8種, 蒸煮大豆에 9種, 淸國醬메주에 10種씩 檢出되었다(Table 7).

原料大豆에는 C_{18:2}酸이 52.6%로 가장 많았고, 다음으로 C_{18:1}酸, C_{16:0}酸 및 C_{18:3}酸이 많고 그 外 脂肪酸은 3% 미만이었다. Collins와 Howell¹⁸은 高

Table 7. Changes in fatty acid composition of soybean during Chungkookjang Koji fermentation (Area %)

Fatty acid	RRT	Raw Soybean	Cooked Soybean	Fermentation hrs					
				12	24	36	48	60	72
C _{12:0}	0.42	0.3	trace	trace	trace	trace	trace	0.2	0.1
C _{14:0}	0.49	0.1	trace	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C _{14:1}	0.71	ND	ND	trace	trace	trace	0.1	0.2	0.1
C _{16:0}	1.00	11.4	12.1	11.8	10.8	10.9	11.0	11.9	11.2
C _{16:2}	1.32	ND	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
C _{18:0}	2.03	2.4	5.2	5.0	4.9	5.0	5.2	4.6	3.6
C _{18:1}	2.21	22.0	21.4	20.7	20.5	20.5	21.1	20.5	21.9
C _{18:2}	2.65	52.6	53.0	53.2	51.5	52.4	53.8	53.5	53.7
C _{18:3}	3.53	10.5	7.3	8.3	9.0	8.9	8.0	8.3	8.4
C _{20:1}	4.24	0.5	0.6	0.7	3.2	2.2	0.6	0.5	0.8

ND: Not detected

溫에서 보다 底溫에서 生育한 大豆는 linoleic acid 및 linolenic acid의 含量이 比較的 많다고 報告한 바 있고, 梁 등¹⁹⁾도 sonbijabi 大豆에 linoleic acid의 含量이 가장 많다고 報告하였다.

蒸煮大豆의 脂肪酸組成은 原料大豆와 비슷한 pattern이었다. 그러나 原料大豆에서 전혀 檢出되지 않았던 C_{16:2}酸이 痕跡량으로 定量되었다는 사실과 C_{18:0}酸의 현저한 增加와 C_{18:3}酸의 減少는 주목할만한 사실인데 이와 같은 現象은 大豆의 浸漬 및 蒸煮過程中 일어나는 일련의 化學變化로 推定되며 次後 檢討할 必要性이 있다고 생각된다.

淸國醬메주 醱酵中 C_{12:0}酸 및 C_{14:1}酸은 醱酵初期에 痕跡량이었다가 醱酵後期에 약간 增加하는 傾向이었고, C_{14:0}酸 및 C_{16:2}酸은 醱酵中 아무런 變化가 없었으며, C_{20:1}酸은 醱酵 24時間까지 增加하여 3.2%로서 最高值를 나타내었다가 그 後 減少하는 傾向이었고, 그外 C_{18:0}酸, C_{18:1}酸, C_{18:2}酸 및 C_{18:3}酸은 醱酵中 不規則한 變化를 보였다.

要 約

우리나라 固有의 醱酵食品인 淸國醬은 醱酵中 納豆菌이 生産하는 醱酵作用으로 大豆中の 蛋白質이 peptide와 아미노酸으로 分解되어 獨特한 香味를 生成하고 同時에 消化率을 높이며 또 製造期間이 짧은 장점이 가지고 있다.

그러나 淸國醬메주 醱酵中 窒素化合物, 核酸關聯物質 및 脂肪酸등의 變化를 綜合的으로 實驗한 報告는 이의로 적다. 그래서 日本産 Natto로부터 分離

한 *Bacillus natto* 菌으로 부터 淸國醬메주를 醱酵시키면서 經時的으로 採取한 試料에 對하여 窒素化合物, 遊離아미노酸, 構成아미노酸, 核酸關聯物質 및 脂肪酸 등의 變化를 實驗하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 淸國醬메주 醱酵中 不溶性窒素는 醱酵中 減少하였고, PAA 窒素는 完만한 增加를 보였다. 그리고 水溶性窒素는 醱酵 36時間까지 一定한 수준을 유지하다가 그 後 徐徐히 減少하는 傾向이었다.

엑스분窒素 및 遊離아미노酸窒素는 醱酵 48時間까지 急激히 增加하다가 그 以後 減少하였으나 암모니아窒素는 醱酵中 계속해서 增加하였다.

2. 核酸關聯物質은 原料大豆에는 ADP, ATP, AMP 및 inosine의 順으로 그 含量이 많았고, 醱酵 48時間後에는 inosine 및 hypoxanthine이 增加하는 反面에 ADP, ATP 및 AMP는 減少하였다.

3. 原料大豆中の 遊離아미노酸은 17種이 檢出 同定되었으며, 含量이 많은 것은 cystine, arginine, aspartic acid 및 phenylalanine의 順이었고, 總遊離아미노酸에 對하여 3% 以下로 比較的 含量이 적은 것은 methionine, lysine, alanine, glycine, leucine 및 tyrosine였고, threonine 및 proline은 痕跡량이었다.

醱酵中 계속해서 增加하는 遊離아미노酸은 alanine, valine, isoleucine, leucine 및 phenylalanine, 醱酵 48時間까지 增加하다가 그 後 減少하는 것은 lysine, histidine, arginine, glutamic acid, glycine, methionine 및 tyrosine였고, 그外 遊離아미노酸은 增減이 不規則하였다.

4. 原料大豆中 特히 含量이 높은 構成아미노酸은

glutamic acid, serine 및 proline으로서 이들 3種이 總構成아미노酸의 42.7%였고, 含量이 적은 것은 methionine, cystine, histidine, tyrosine 및 isoleucine 였다.

醱酵 12時間까지 增加하다가 그 後 減少하는 構成 아미노酸은 lysine, histidine, glutamic acid, valine, isoleucine 및 phenylalanine, 醱酵中 계속해서 減少 하는 아미노酸은 aspartic acid, proline, glycine, alanine, cystine, leucine 및 tyrosine, 醱酵 48時間 까지 增加하다가 그 後 減少하는 것은 arginine 및 methionine, 增減이 不規則한 것은 threonine 및 serine였다.

5. 原料大豆의 脂肪酸은 8種이였고, $C_{18:2}$ 酸이 52.6%로 가장 많았다.

醱酵中 $C_{14:0}$ 酸 및 $C_{16:2}$ 酸은 量的 變化가 없었고, $C_{20:1}$ 酸은 醱酵 24時間까지 增加하다가 그 後 減少하 였고, 그外 $C_{18:0}$ 酸, $C_{18:1}$ 酸, $C_{18:3}$ 酸은 醱酵中 不規則한 變化를 보였다.

文 獻

1. 鄭泰錫, 李泰寧, 尹斗石: 科研彙報, 4, 31(1959)
2. 朴啓仁: 韓國農化學會誌, 15(2), 111(1972)
3. steinkraus, K.H.: *Food Research*, 25, 777(1960)
4. 竹內德勇: 日釀工誌, 40(5), 375(1961)
5. 中島宜郎, 市川恒平, 鋪田政喜, 藤田榮一都: 日本農藝化學會誌, 35(9), 803(1961)
6. 新井健一, 齊藤恒行: 日本水産學會誌, 29(2), 168(1963)
7. 關仲夫, 金谷俊夫, 齊藤恒行: 日本水産學會誌, 35(7), 692(1969)
8. Ospackman, D.H., stein and Moore, S: *Anal. Chem.*, 30, 1190(1958)
9. 日本油化學協會: 基準油脂試驗法(朝倉書店, 東京), 163(1966)
10. 이현자, 서정숙: 韓國營養學會誌, 14(2), 97(1981)
11. 李哲瑚, 李孝支, 鄭文教: 韓國農化學會誌, 14(3), 191(1971)
12. 橋田度, 毛利威德, 志賀岩雄: 日本醱酵工學會誌, 41(8), 420(1963)
13. shimazono, H: *Food Technology*, 18(3), 36(1964)
14. 毛利威德, 橋田度, 志賀岩雄: 日本醱酵工學會誌, 43(5), 344(1965)
15. 朱鉉圭: 韓國식품과학회지, 3(1), 64(1971)
16. 이철호: 韓國식품과학회지, 8(1), 19(1976)
17. 李鍾珍, 高漢水: 韓國식품과학회지, 8(4), 247(1976)
18. Collins, F.I. and Howell, R.W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 34, 491(1957)
19. 梁敬錫, 趙武濟, 鄭泰明: 慶尚大論文集, 自然科學篇, 18, 147(1976)