

## 메주균을 달리한 숙성 된장의 유리아미노산, 유리당 및 유기산 조성의 비교

安祐善 · 裴貞高\* · 李澤守

서울여자대학 식품과학과, \*중경공업전문대학 식품영양학과  
(1987년 10월 15일 수리)

### Comparison of Free Amino Acids, Sugars, and Organic Acids in Soy Bean Paste Prepared with Various Organisms

Ho-Sun An, Jung-Surl Bae\* and Taik-Soo Lee

Department of Food Science, Seoul Woman's University, Seoul

\*Department of Food and Nutrition, Joong Kyung Technical Junior College, Daejeon, Korea

#### Abstract

Three lots of mejeus were prepared with three different strains of *Aspergillus oryzae*, *Bacillus natto*, *Bacillus subtilis* and one was made by conventional method. The four different soy bean pastes were analyzed for compositions of free amino acids, sugars and organic acids during the period of fermentation. Amino nitrogen contents in the samples of *A. oryzae* were higher than others throughout the aging period. The amounts of each amino acids were varied markedly among the samples after 20-days, while glutamic acid, aspartic acid, lysine and phenylalanine were dominant in all samples after 90-days. Glucose contents were found to be in the range of 0.46~2.66% and other sugars of fructose, sucrose, rhamnose and maltose were less than 0.35%. The levels of total free sugar were relatively higher in the samples prepared with *B. natto* than others. Citric, lactic, malic, acetic and oxalic acids were identified, and the content of lactic acid was higher in the samples of *A. oryzae*, whereas citric acid was higher in conventional method.

#### 서 론

된장은 메주에 식염수를 가하여 숙성시킨 후 간장을 분리하고 남은 고형물을 된장으로 이용하는 재래식 된장과 국균을 이용한 메주에 소금, 물 등을 가하여 숙성시킨 후 여별하지 않고 그대로 사용하는 개량식 된장으로 대별한다. 두가지 경우 모두 숙성과정중 코오지가 생산하는 효소작용에 의하여 구수한 맛과 단맛 등의 맛성분 생성과 된장 특유의 색이 형성된다. 더욱 유용효모나 젖산균의 작용으로 된장의 풍미가 생성되는 것이다.

된장 숙성 과정중의 맛, 향, 색등의 품질은 메

주, 제조에 사용하는 균주, 메주 제법에 따라 많은 차이가 있으므로 양질의 된장을 제조하기 위하여는 효소활성이 강력한 균주의 사용은 물론 향미면에서도 우수한 메주를 사용할 필요가 있다. 메주에 관한 연구로는 加來<sup>1)</sup>, 上野<sup>2,3)</sup>의 재래식 메주 제법, 張<sup>4)</sup> 金<sup>5)</sup>의 개량식 메주 제법, 韓<sup>6)</sup>, 趙<sup>7)</sup>, 金<sup>8)</sup>의 형태를 달리한 메주 품질, 李<sup>9)</sup>의 복합균메주 가공법 등에 대한 다수의 연구 보고가 있다. 그러나 이상의 보고는 메주 자체의 품질이나 제법에 관한 연구로서 그 응용 식품은 주로 간장 제조에 이용된 것으로 보고 되어 있다. 메주를 이용한 된장의 양조시험으로는 李<sup>10)</sup>의 *Bacillus natto*에 의한 된장의 품질, 朴<sup>11)</sup>의 개

량식 된장의 제조, 서등<sup>12)</sup>의 메주균과 메주 형태에 따른 개량식 된장의 성분, 저자등<sup>13)</sup>의 메주균을 달리한 된장의 일반성분에 대한 보고가 있을 뿐이다. 된장 제조시 *Aspergillus oryzae*, *Bacillus natto*가 단용 혹은 혼용으로 메주 제조에 이용되고 있으나 메주 원료와 제법, 된장의 담금방법 식염수 사용량 등이 상이하하여 이들 균주로 만든 메주로 담금한 된장의 품질비교는 없는 편이다. 저자 등은 메주균과 메주 형태가 된장의 품질에 미치는 영향을 규명할 목적으로 우선 동일한 메주 원료와 양을 사용하여 *Aspergillus oryzae*, *Bacillus natto*, *Bacillus subtilis* 균주를 각각 접종하여 재래식 형태(원형)의 메주를 만들었다. 이들 메주로 담금한 된장의 유리아미노산, 유리당, 유기산을 비교분석한 결과를 보고하는 바이다.

### 재료 및 방법

#### 1. 시료의 조제

원료 : 본실험에 사용된 콩은 1985년 산으로서 시판용 황태를 경동시장에서 구입하여 사용하였고 식염은 1986년도산 한주소금(순도 95% 이상)을 사용하였다.

사용균주 : *Aspergillus oryzae*는 본연구실에 보관중이던 균주를 사용하였으며, *Bacillus subtilis* ATCC 6633과 *Bacillus natto* YUFE 2009의 균주는 한국중균협회로부터 분양받아 메주 제조에 사용하였다.

메주 제조 : 콩 6kg을 20°C의 물에 1일간 침수시켜서 1시간 정도 물빼기를 하고 상법으로 3시간 삶은 다음 증자콩을 1/4은 파쇄하고 3/4은 파쇄하지 않은 상태로 이들을 혼합하였다. 혼합된 증자콩에 *Aspergillus oryzae*의 메주는 쌀종국을 0.3%, *Bacillus subtilis*와 *Bacillus natto*의 메주는 이들의 starter<sup>12)</sup>를 각 60ml씩 접종하였으며 재래식메주는 균을 접종하지 않았다. 그 후 11×10cm의 원형으로 성형시켜 실온(여름철)에서 3일간 띄워 담금용 메주로 사용 하였다.

된장담금 및 숙성 : 상기 방법으로 제조된 메주를 Table 1과 같은 비율로 담금하였다. 즉 각 시험구에 해당하는 메주의 수량을 일정한 크기로 분쇄하여 직경 31cm, 높이 31cm의 플라스틱 용기에 넣고 식염과 물을 가하여 혼합한 다음 뚜껑을 덮고 실온(여름철)에서 3개월간 숙성시켰다.

**Table 1.** The mixing ratio of raw materials for soybean pastes

Meju strains	Meju(g)	Sodium chloride(g)	Water (ml)
<i>Aspergillus oryzae</i>	9,800	2,015	800
<i>Bacillus natto</i>	10,600	1,838	700
<i>Bacillus subtilis</i>	11,100	1,800	600
Conventional meju	10,650	1,800	700

#### 2. 분석 및 정량방법

아미노태 질소 : 된장의 아미노태질소는 基準味臈分析法<sup>14)</sup>에 의하여 분석하였다.

유리 아미노산 : 시료 5g을 칭량하여 미세하게 마쇄한 다음 증류수를 가하여 500ml로 정용하고 60~80°C에서 약 10분간 가열하였다. 이를 Whatman filter paper No. 2로 여과시킨뒤 다시 0.45 μm membrane filter로 재여과하고 cartridge C<sub>18</sub>을 사용하여 단백질을, 지방산, 색소등을 제거하였다. 그 여액을 Hitachi model 835의 amino acid auto-analyzer에 주입하여 상법<sup>15)</sup>에 의하여 분석하였다.

유리당 : 시료 10g을 칭량하여 미세하게 마쇄한 다음 증류수 100ml를 가해 실온에서 1시간 냉추출하였다. 추출액을 여과하고 증류수를 80ml, 50ml (4회)씩 순차적으로 가하여 6회 추출한 후 여과하였다. 그 여액을 농축한 다음 ethyl-alcohol을 가하여 다시 추출, 여과, 농축하여 증류수를 가해 10ml로 정용하였다. 이것을 Seppak(C<sub>18</sub>)로 처리하여 0.2μm millipore filter (milliex GS, 0.22 μm, millipore)로 여과한 후 그 여액을 HPLC(Backman model 334)의 시료로 사용하여 분석하였다. 이 때 ichrosorb NH<sub>2</sub>(10)을 column으로 사용하였고 flow rate는 5ml/min로 하여 분석하였다.

유기산 : 시료 5g을 칭량하여 미세하게 마쇄한 다음 증류수를 가하여 20ml로 정용하였다. 이것을 원심분리하여 0.22μm millipore filter로 여과하고 그 여액 5μl을 HPLC에 주입하여 분석하였다. 이 때 Shodex KO-811을 column으로, Shodex RI SE 11을 detector로 사용하였으며 flow rate는 1.0ml/min였다.

#### 결과 및 고찰

##### 1. 아미노태 질소의 변화

된장 숙성과정중의 아미노태질소 함량을 측정하

Table 2. Changes in amino nitrogen contents of soy bean pastes during fermentation with different strains (unit : mg%)

Meju strain	Fermentation time(days)									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
<i>Aspergillus oryzae</i>	164	491	515	581	602	662	721	746	772	744
<i>Bacillus natto</i>	125	245	249	271	300	310	351	346	368	396
<i>Bacillus subtilis</i>	103	168	215	231	242	260	260	273	300	335
Conventional meju	158	305	318	384	378	365	401	413	395	452

결과는 Table 2와 같다.

수분 13.97%, 조단백질 39.02%, 총당 20.48%의 시판용 황태를 사용하여 만든 메주로 담금한 된장의 아미노태질소는 담금직후 103~164mg%였던 것이 10일에는 168~491mg%로 급격히 증가하였다. 이후 70~80일까지도 대체로 증가현상을 보여 90일에는 335~744mg%의 범위였다. 경시적으로 *Aspergillus oryzae*구, 재래식 메주, *Bacillus natto*구, *Bacillus subtilis*구의 된장 순으로 아미노태질소 함량은 높은 경향이던가 숙성 90일에는 *Aspergillus oryzae*구를 제외한 타시험 된장간에는 함량차이가 크지 않았다.

*Aspergillus oryzae*구의 된장에서는 본균이 지닌 강력한 protease 활성의 특성으로 원료중의 단백질 가수분해 작용력이 커서 타시험구 보다 아미노태질소 함량이 높게 나타난 것으로 추측된다. 李<sup>10)</sup>은 *Bacillus natto*를 이용한 된장의 아미노태질소 함량이 *Aspergillus oryzae*로 담금한 된장보다 월등히 높은 것으로 보고하였고 徐<sup>12)</sup>은 균주와 메주 형태를 달리하여 제조한 된장의 아미노태질소 함량은 *Aspergillus oryzae*구가 가장 높았고 *Bacillus subtilis* 구의 된장에서 가장 낮았다고 보고하였다. 메주 형태를 동일하게 만들어 담금한 본실험의 된장에서도 메주 균주에 따른 아미노태질소 함량은 徐<sup>12)</sup>의 보고와 같은 경향을 보였다.

## 2. 유리 아미노산의 변화

20일과 90일 숙성시킨 된장의 유리아미노산을 분석한 결과는 Table 3과 같다.

20일 숙성된장의 유리아미노산 함유율을 보면 *Aspergillus oryzae*구의 된장에서는 glutamic acid, phenylalanine, leucine 등이 높았고, *Bacillus natto*구에서는 glutamic acid, leucine, cys-

tine의 순으로 높았다. 또 *Bacillus subtilis* 구의 된장에서는 tyrosine, alanine, glycine, 재래식 메주구의 된장은 leucine, isoleucine, serine이 각각 높은 것으로 나타났다.

그러나 90일 숙성 된장에서는 어느 시험구나 glutamic acid가 가장 높았고 다음이 aspartic acid였다. histidine, methionine의 함량은 시험구 모두 낮은 비율을 차지하였고 proline은 90일에서는 검출되지 않았다. 20일 숙성 된장의 경우 *Aspergillus oryzae*구에서는 glutamic acid를 제외하면 양적으로 많은 비율을 보인 유리아미노산의 대부분이 필수 아미노산으로 구성되어 있다. 따라서 *Aspergillus oryzae* 메주의 이용은 된장의 조가 숙성시 영양성분 면에서 중요한 의의가 있다고 생각된다.

숙성 90일의 된장에서는 시험구 모두 glutamic acid와 aspartic acid가 양적으로 많은 비율을 차지하였고 시험구간의 함량 차이도 적어 장기숙성시는 메주제조용 균주에 따른 아미노산의 함량차이가 적음을 알 수 있다. 李<sup>10)</sup>는 한국 재래식이나 개량식 된장에서 glutamic acid, aspartic acid, leucine 등이 많은 양으로 존재하고 methionine, cystine은 적은 것으로 보고하였고 徐<sup>12)</sup>은 90일 숙성 된장의 유리아미노산은 cystine, glutamic acid의 함량이 많은 것으로 보고한 바 있다. 본실험결과와 비교할 때 90일 숙성 된장에서 glutamic acid, aspartic acid, leucine 등의 함량이 높은 것은 李<sup>10)</sup>의 보고와 부합되었으나 cystine이 많은 양으로 존재하였다는 徐<sup>12)</sup>의 보고와는 다소 차이가 있었다.

## 3. 유리당 함량

90일 숙성 된장의 유리당을 HPLC에 의하여 분석한 결과는 Table 4와 같다.

**Table 3.** Free amino acid composition of soybean pastes during fermentation with different strains for 20 and 90 days

(unit : %)

Amino acid	Fementations period (days)	Meju strains			
		<i>Aspergillus oryzae</i>	<i>Bacillus natto</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	Conventional meju
Aspartic acid	20	4.06	3.88	3.31	2.16
	90	11.56	12.18	12.62	11.66
Threonine	20	2.48	0.93	0.28	0.76
	90	3.53	3.63	3.60	3.53
Serine	20	0.60	0.15	2.20	9.16
	90	5.47	5.82	5.57	5.66
Glutamic acid	20	18.10	20.81	2.20	4.58
	90	24.91	24.13	24.59	24.98
Glycine	20	3.99	3.73	10.19	5.85
	90	4.64	4.77	4.72	4.73
Alanine	20	6.13	6.83	11.85	7.40
	90	4.64	4.77	4.86	5.00
Cystine	20	5.71	9.94	4.68	7.76
	90	3.53	3.25	3.10	3.46
Valine	20	6.40	6.68	2.20	3.05
	90	5.47	4.39	5.29	5.60
Methionine	20	2.41	2.95	4.13	6.74
	90	1.04	2.65	0.92	1.00
Isoleucine	20	6.06	6.83	7.16	12.72
	90	3.94	3.40	3.45	3.26
Leucine	20	11.22	13.04	3.31	23.15
	90	6.85	6.81	6.62	6.80
Tyrosine	20	4.20	3.37	22.59	0.25
	90	2.35	1.74	1.90	3.20
Phenylalanine	20	12.46	4.97	6.89	5.22
	90	8.24	6.88	7.75	7.66
Lysine	20	7.30	6.83	7.44	1.15
	90	6.29	6.28	6.13	6.60
Histidine	20	2.06	1.09	0.83	5.22
	90	1.73	1.89	1.97	1.73
Arginine	20	0.69	1.24	1.10	0.38
	90	5.81	7.41	6.91	5.13
Proline	20	6.13	6.37	9.64	4.45
	90	—	—	—	—
Total	20	100	100	100	100
	90	100	100	100	100

**Table 4.** Free sugar contents of soybean pastes during fermentation with different strains  
(unit : %)

Meju strains	Rhamnose	Fructose	Glucose	Sucrose	Maltose	Total
<i>Aspergillus oryzae</i>	0.22	0.25	1.52	0.31	0.33	2.63
<i>Bacillus natto</i>	0.15	0.31	2.66	0.08	0.14	3.70
<i>Bacillus subtilis</i>	0.18	0.05	0.46	0.09	0.09	0.87
Conventional meju	—	0.04	0.89	0.12	0.20	1.25

Glucose, fructose, sucrose, maltose, rhamnose 가 90일 숙성 된장에서 동정되었다. 함량은 glucose가 0.46~2.66%로서 양적으로 가장 많아 숙성 된장의 주구성당임을 알 수 있다. 또 fructose, sucrose, maltose, rhamnose의 함량은 0.35%미 만이었고 이들 당류사이에는 함량 차이가 없는 편이었다. 본실험에서 총유리당이나 각개 유리당의 함량이 낮은 것은 된장의 주원료로 콩만을 사용하였기 때문이라고 추측된다.

총유리당이나 glucose 함량은 *Bacillus natto* 구, *Aspergillus oryzae* 구, 재래식 메주구, *Bacillus subtilis* 구의 된장 순으로 높았으나 sucrose와 maltose의 함량은 *Aspergillus oryzae* 구의 된장에서 높았다. 된장숙성과정중의 당화 amylase활성, 당대사, 발효에 관여하는 미생물의 종류나 균수가 상이하여 시험구간에 유리당 함량이 차이가 있는 것으로 추측된다. 吉田등<sup>17)</sup>은 콩된장의 유리당으로 arabinose, gatactose, xylose, rhamnose, melibiose 가 전 숙성기간을 통하여 존재하고 glucose, maltose, raffinose는 숙성 1개월 이후는 존재하지 않았다고 보고하였다. 또 담금적후의 함량은 arabinose, gatactose, xylose순으로 많았다고 보고하였는데 본실험의 콩된장에서는 arabinose, xylose, gatactose, raffinose등이 검출되지 않아 당조성면에서 일본 된장과는 차이가 있었다.

#### 4. 유기산 함량

90일 숙성 된장의 유기산을 HPLC에 의하여 분석한 결과는 Table 5와 같다.

Lactic, citric, acetic, malic, oxalic acid가 90일 숙성 된장에서 동정되었다. 이들 유기산중 lactic acid가 288~405mg%로 양적으로 가장 많았고 다음이 citric, acetic acid의 순이었다. Malic acid와 oxalic acid의 함량은 적었다. 시험구별로 보면 lactic acid는 *Aspergillus oryzae* 구에서 citric acid는 재래식 메주구의 된장에서, acetic acid는 *Bacillus natto* 구에서 각각 높았다.

메주 제조에 사용된 균주에 따라 담금후 된장중의 microflora의 분포가 상이하여 유기산 대사작용이나 미생물의 energy로 이용이 다르게 되어 시험구간에 유기산 함량이 차이가 있다고 추측된다. 八丁, 信州 등의 된장에서 acetic, succinic, lactic, malonic, oxalic, malic, citric acid가 검출되었고 함량면에서 장기숙성시는 lactic acid가 많고 acetic, citric, malic acid가 적으며, 白된장에서는 acetic acid 많고 lactic acid가 적은 것으로 보고되어 있다.<sup>18)</sup> 본실험 된장에서도 succinic, malonic acid를 제외하면 생성 유기산의 종류는 일본의 된장과 유사하고 젖산 함량은 일본의 콩된장과 비슷하였다. 한편 된장 원료로 사용하는 콩중의

**Table 5.** The contents of organic acid in soybean pastes during fermentation with different strains for 90 days  
(unit : mg%)

Meju strain	Organic acid				
	Oxalic	Citric	Malic	Lactic	Acetic
<i>Aspergillus oryzae</i>	4.5	66.5	15.6	405	64.3
<i>Bacillus natto</i>	3.2	58.6	16.3	288	76.5
<i>Bacillus subtilis</i>	4.1	64.3	12.5	350	50.1
Conventional meju	4.3	67.8	5.1	31.2	61.3

젖산 함량은 미량으로 보고<sup>18)</sup>되어 있으나 본실험의 숙성 된장에서 젖산이 다량으로 검출된 것은 숙성과정중 된장에 생육하는 내염성 젖산균의 작용에 의해 생성된 것으로 추측된다. citric과 malic acid는 원료인 콩에서 유래되는 것으로 추측되는데 특히 콩에는 전유기산량의 70~80%가 구연산으로 보고되어 있다. 그러나 담금후 된장중의 국균 및 생산균의 energy원으로 이용되어 구연산은 된장에서 급격히 감소된 것으로 추측된다. Acetic acid는 원료인 콩에서도 존재하나<sup>19)</sup> 담금후 homo형 젖산균이나 *Bacillus*류의 작용으로 증가되는 것으로 추측된다.

초 록

*Aspergillus oryzae*, *Bacillus natto* 및 *Bacillus subtilis*균을 접종후 원형으로 성형시킨 메주와 재래식 메주로 된장을 담금하여 숙성 된장의 유리아미노산, 유리당, 유기산을 분석한 결과는 다음과 같다.

아미노태질소는 *Aspergillus oryzae* 구가 경시적으로 타시험구보다 월등히 높았다. 20일 숙성된 된장의 유리아미노산으로 *Aspergillus oryzae* 구에서 Glu., Phe., Leu. 이, *Bacillus natto* 구에서 Glu., Leu., Cys. 이, *Bacillus subtilis* 구에서 Tyr. Ata., Gly. 이, 재래식 메주의 된장에서 Leu., Ileu., Ser. 이 각각 양적으로 많은 비율을 차지하였다. 90일 숙성 된장에서는 시험구모두 Glu., Asp., Lys., Phe. 이 양적으로 많았다. 90일 숙성된 장의 유리당으로 glucose, fructose, sucrose, rhamnose, maltose가 검출되었다. 이중 glucose가 0.46~2.66%로 함량이 가장 높았고 타유리당은 0.35% 미만이었다. 총유리당 함량은 *Bacillus natto* 구의 된장이 다소 높았다. 유기산으로 citric, lactic, malic, acetic, oxalic acid가 동정되었고 양적으로는 lactic acid가 현저히 많았으며 다음이 cit-

ric acid였다. Lactic acid는 *Aspergillus oryzae* 메주의 된장에서, citric acid는 재래식 메주의 된장에서 각각 함량이 높았다.

참 고 문 헌

1. 加來天民, 西川不二男: 朝鮮醫學雜誌 56 : 79 (1926)
2. 上野敏勇: 朝鮮藥學會雜誌, 6 : 32 (1927)
3. 上野敏勇: 朝鮮總督府中央試驗報告, 9 : 44(1927)
4. 張智敏: 서울대농대 60주년기념지, 81 (1966)
5. 金載勳, 趙武濟, 金尙淳: 韓國農化學會誌, 11 : 35 (1969)
6. 韓判柱, 金載勳, 崔光洙, 李聖鍾: 농공이용연구소시험연구보고, 623 (1967)
7. 趙伯顯, 池泳鱗: 한국특허 108 (1951)
8. 김상순: 韓國食品科學會誌 10 : 63 (1978)
9. 이양희: 한국특허, 220 (1969)
10. 李甲湘, 鄭東孝: 韓國食品科學會誌, 5 : 163 (1973)
11. 朴泰源, 金順燦: 과연휘보, 2 : 51 (1956)
12. 서정숙, 한은미, 이택수: 韓國營養食糧學會誌 15 : 1 (1986)
13. 안호선, 이택수: 서울여자대학 농촌발전연구, 12 : 99 (1987)
14. 全國味噌技術會編: 改訂基準味噌分析法, 昌平堂, 東京 (1968)
15. Spackman, D.H., Stein, W.H. and Moore, S.: Anal. Chem., 30 : 90 (1958)
16. 이철호: 한국식품과학회지, 8 : 12 (1976)
17. 吉田政次, 竹內德男, 好井久雄: 日本醱酵工學雜誌, 34 : 171 (1966)
18. 日本釀造協會編: 增訂版釀造成分一覽, 新日本, 東京 (1970)