Hanguk Nonghwahak Hoechi
(J. Korean Agric. Chem. Soc.)
35(5), 351~360(1992)

된장 koji 및 그 혼합에 따른 된장 숙성 과정중의 화학성분 변화

주현규 · 김동현 · 오균택
건국대학교 농축대학원

초록 : 개량식과 재래식 된장의 기호와 향기의 단점을 제거하고, 장점을 보완 유지하기 위한 기초실험으로서 당화력이 우수한 *Aspergillus oryzae* koji, *Rh. delemar* koji 및 재래메주의 배합을 달리하여 된장을 담그고, 된장 koji의 효소활성변화, 된장 숙성과정 중의 화학성분 변화 및 향기성분 분석 그리고 관능검사 등을 실시하여 적정 배합비율과 숙성 정도를 검토하였다. α, β-Amylase 활성도는 *Asp. oryzae* koji가 각각 312, 235 μg/ml이고 *Rh. delemar* koji는 각각 16, 38 mg/ml이었다. 총 질소는 숙성과정 중 처음과 거의 같은 양이 유지되었고, 아미노태 질소함량은 *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang(D구), *Asp. oryzae* koji Doenjang(A구) 그리고 *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang(C구) 시험구가 숙성 40일에 각각 460, 444, 426 gm%로 가장 많았고 *Rh. delemar* koji의 단용된장은 196 mg%로 적었다. 총당은 숙성과정중 모두 점차 감소하였고, 환원당 함량도 숙성 20일까지는 증가하였다가 숙성 30일부터는 감소하였으며, 알콜함량은 *Rh. delemar* koji 단용된장인 *Rh. delemar* koji Doenjang (G구) 시험구가 3.42%로 가장 높았다. 유기산 함량은 citrate, malate, lactate, succinate acetate가 검출되었으며, 그중 *Rh. delemar* koji 단용된장에서 acetic 함량(171.6 mg/g)이 가장 높았다. 향기 성분은 8종의 물질이 분리되었으며, 그중 주성분은 tetramethylpyrazine, 4-pyran-4one-3hydroxy-2methyl, 1-octen-3-ol로 전체의 80% 이상을 점유하고 있었다. 숙성 40일된 된장의 맛, 향, 색에 대한 관능검사 성적은 *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang(A구)와 *Asp. oryzae* koji Doenjang(B구) 시험구가 가장 우수하였으며, 그중 *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang(C구) 시험구가 양호하였다(1992년 6월 11일 접수, 1992년 8월 10일 수리).

장류는 대두를 주원료로 하여 가공한 저장성이 있는 조미식품으로서 고래로부터 전해 내려온 조미발효 식품인 동시에 우리 식생활에 단백질 공급원으로서 전통적인 부식이다.[1-4] 그 중 된장은 전통적인 맛과 향을 지닌 대부발효 식품으로 탄수화물 원료에 *Aspergillus*속의 균을 이용 콩과 함께 제조되는 것으로, 재래식 된장 제조에서 개량식 된장으로 바꾸어 보급되고 있으며 한국식과 일본식의 혼합형에 제조방법 등이 연구되어 왔다.[5-7] 된장제조의 연구는 *Asp. oryzae*을 이용한 개량메주 제조방법[8-13] *Asp. oryzae, Bac. subtilis, Bac. natto*균을 이용한 된장제조 방법 등의 연구가 있다. 지금까지의 된장에 대한 연구는 각 균주를 이용한 단백분해력, 당화력, 향의 생성능력, 그리고 향기성분의 분석 등 그리고 일반화학적인 성분의 변화 등에 관하여 많은 연구가 있었다.[14-17] 그러나 코지의 배합비와, 재리식과 개량식의 제조방법을 달리한 향기의 개선이나 기호 향상에 관한 연구는 그리 많지 않다.[18-20] 따라서 본 연구는 재래메주의 배합비율을 달리하여 된장을 제조하고 그 된장 코오지의 효소활성 변화와 된장 숙성과정 중 화학성분 변화 및 향기성분의 분석 그리고 관능검사 등을 조사하여 적정원료 배합비와 된장 품질과의 관계를 분석하였다.

Key words : Doenjang koji, its mixture
Corresponding author : H. K. Joo

실험 및 방법

재료

1) 원료

원료대두(*Glycine max* Merr)는 1990년도 미국에서 수입된 대두(soybean Yellow No. 1)이며 소맥분은 시판용 중력분(동아제분, 한국)이고 식염은 순도 97%인 정제염(한주소금)이다. 종국용 쌀은 1990년산 통일쌀을 사용하였으며 재래메주는 시장(경동시장 : 동진식품)에서 구입 사용하였다.

2) 메주

Rhizopus delemar(KCTC 1272)는 한국과학기술원에서, *Aspergillus oryzae*(100Q-CD)는 샘표식품공업(주)에서 분양받아 사용하였다.

방법

1) 종국재료

쌀코오지 당화액(Brix 24)을 Brix 10으로 조절한 agar 배지에 *Asp. oryzae, Rh. delemar*를 각각 접종한 후 48시간 배양하여 이를 각 종균으로 사용하였다.

혼합종균 배양은 위 방법에 따라 *Asp. oryzae* 1백금이와 *Rh. delemar* 1백금이를 각각 접종하여 사용하였다.

2) 원료의 전처리 및 제국

대두는 각 시험구별로 2,720g씩 칭량, 수세하여 12시간 물에 침지시킨 후 물빼기를 하고 stainless steel case(35×23×6 cm)에 담아 autoclave에서 0.8 kg/cm^{2}로 60분 증자하여 사용하였다.

소맥분원료는 각 시험구별로 2,720g에 각각 25%의 물을 첨가하여 혼합하고 stainless steel제 상자에 담아 autoclave에서 0.8 kg/cm^{2}로 30분 종자한 후 냉각하고, 여기서 *Asp. oryzae, Rh. delemar* 및 그 혼합종국을 각각 0.5%씩 접종하여 30℃ 항온실에서 48시간 배양, 담금용 제국으로 하였다. 특히 재제국용 koji는 우선 *Asp. oryzae*로 제국한 후 이를 60℃에서 30분간 살균 건조하고 여기에 45% 정도 가수하여 *Rh. delemar*를 접종, 배양하여 담금용 제국으로 하였다.

3) 된장제조

각각 제조한 koji의 배합은 Table 1과 같이 7개의 시험구로 하고 각각의 koji에 소금 1,200g을 첨가하여 염농가 10±1% 되도록 조절하였고 수분 함량은 50±1% 되도록 조절하여 chopper로 파쇄한 후 70% ethanol로 소독한 15*l* 용기에 담아 항온 배양식(30±1℃)에서 40일간 숙성시켰다.

4) 화학성분의 분석

화학성분의 분석은 상법[21-23]에 따라 수분함량은 건조감량법, 조단백질 함량은 Kjeldah법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 총당 및 환원당은 Bertrand법, 아미노태질소는 Formal 적정법, Ethanol 함량은 증류법, 산가 및 휘발성 염기질소는 식품공전, 산도는 증화법에 준하였고, pH는 pH meter(Fischer 971, U.S.A.)로, 염도는 각 시료 5g을 증류수 50 m*l*로 희석한 후 2%-K_2CrO_4 용액을 지시약으로 하여 0.01 N-$AgNO_3$ 용액으로 적정하였다.

5) 효소의 활성측정

(1) 조효소액의 조제

Koji 5g에 2% NaCl(Junsei : 日本)액을 가하여 100 m*l*로 하고 shaking water bath(25℃)에서 3시간 추출 후 여과한 액을 조효소액으로 하였다.

(2) 활성도 측정

α-Amylase는 片倉의 blue value법,[24] β-amylase는 芳賀 등의 방법,[25] protease는 AnSon 萩原變법[26]에 준하여 흡광도 660 nm에서 spectrophotometer(Hitach 100~600)을 측정하고 tyrosine양(μg/m*l*)으로 환산하였다.

6) 유기산의 정량분석

유기산의 정량은 Marsili 등의 방법[27]에 준하여 Table 2의 조건에서 HPLC로 분석하여 표준 유기산의 chromatogram peak의 면적에 대한 표준곡선으로 그 함량을 구하여 각 시료의 유기산 함량으로 하였다.

7) 향기성분의 추출분석

향기성분의 추출은 Yokotsuka 방법[28]에 준하였고, gas chromatographic pattern은 HP 3365 integrator가 장착

Table 1. Mixing ratio for making Doenjang

Materials \ Treament	A	B	C	D	E	F	G
Steamed soy bean	5,440	–	5,440	5,440	5,440	5,440	5,440
Aspergillus oryzae koji	3,260	–	1,630	–	–	1,630	–
Rhizopus delemar koji	–	–	1,630	–	–	–	3,260
(*Asp. oryzae*+*Rh. delemar*) koji	–	–	–	3,260	–	–	–
Rh. delemar koji after *Asp. oryzae* koji	–	–	–	–	3,260	–	–
Traditional meju	–	5,000	–	–	–	1,630	–
Salt	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
Water	2,000	5,200	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

된 HP 5890 II형 GC로 Table 3의 조건에서 분석하였다.

G. C. MSD 조건은 HP 5870 G. C. MSD system을 사용하였으며, 각 peak의 확인은 liberlay serching과 EPA/MIH spectral data base와 상호비교하여 확인하였다.

8) 관능검사

40일간 숙성시킨 된장을 맛, 향, 색에 대하여 숙련된 관능요원 12명으로 관능검사를 실시하였다. 관능평가의 오차를 줄이기 위하여 일정한 시간에(11시) 5점 평가법으로, 대단히 좋다 5점, 좋다 4점, 보통이다 3점, 나쁘다 2점, 아주 나쁘다 1점으로 평가하고 각 시료별 유의성 검정은 Duncan's multiple range test[29]로 하였다.

결과 및 고찰

효소활성 비교

각 코오지별 효소활성을 측정한 결과는 Fig. 1과 같이 α-amylase의 활성은 *Asp. oryzae* koji(A구)가 312 μg/m*l*를 나타냈으며, 다음이 *Asp. oryzae* koji와 *Rh. delemar* koji를 혼합한 구(C구)가 88 μg/m*l*이었다.

α-Amylase 활성이 가장 낮은 것은 *Rh. delemar* koji와 재래메주가 16 μg/m*l*이었으며 이를 기준으로 보면 E구는 3.5배, D구는 약 2.9배 그리고 C구는 5.5배를 나타내 α-amylase의 효소활성은 *Asp. oryzae* koji(A구)가 가장 높았다.

또한 β-amylase의 활성에 있어서도 A구가 235 μg/m*l*로 가장 높았고 다음이 C구로 136 μg/m*l*였다. 가장 낮은 B구를 기준으로 보면 16.79배(A구), 9.71배(C구), 7.0배(D, E구) 순으로 α-amylase와 같은 형태의 효소활성을 나타냈다.

Koji의 배합에 따른 α-amylase와 β-amylase의 효소활성의 차이는 재래메주와 *Asp. oryzae* koji의 α-amylase가 β-amylase보다 높았으며 다른 구에서는 α-amylase보다는 β-amylase가 높은 활성도를 나타냈다.

Protease활성은 모든 시험구에서 거의 비슷하나 *Rh. delemar* 단독처리구만이 가장 낮았다. 이는 *Asp. oryzae* koji의 효소활성이 균주에 따라서 차이가 있으며 국(麴)의 사용기질에 따라서 차이가 있다는 김 등[35]의 보고와 유사한 효소활성(312 μg/m*l*, 235 μg/m*l*)을 나타냈으나 protease 활성은 0.001 μg/m*l*로 아주 낮은 값을 나타냈다.

Table 2. Operating conditions of HPLC for analysis of organic acid

HPLC	: Waters
Column	: Aminex-HPX-87H
Detector	: UV at 210 nm
Mobile phase	: 0.08 N-H_2SO_4
Flow rate	: 0.5 m*l*/min
Chart speed	: 0.5 cm/min
Column temp.	: 24.5 ℃

Table 3. Operating conditions for gas chromatography

Detector Temp.	: 250 ℃
Injector Temp.	: 250 ℃
Column	: DB-5, 30 m×0.25 mm I.D.
Column Temp.	: 60 ℃에서 10분 머문 후 220 ℃까지 10 ℃/min으로 programming
Split ratio	: 100 : 1
Injection volumn	: 1 μ*l*

된장 숙성 중의 일반성분 변화

1) 수분, 염분 및 질소성분

된장 숙성 중의 수분함량 변화는 Table 4와 같이 된장 담금 직후 수분함량은 평균 47.77±2.07%이었으며, 40일 숙성 후에는 평균 52.98±2.18%로 숙성기간 경과에 따라 수분함량은 증가하는 경향이고 전체구에서 B구를 제외하고는 높은 상관관계를 보였다(r = 0.898 이상) 이는 박[36]의 된장숙성 과정에서 담금 직후부터 계속 감소되었다는 결과와는 상반되었으나 고추장에서 수분의 함량이 숙성기간 동안 증가된다는 김 등[37]의 보고와는 유사한 결과

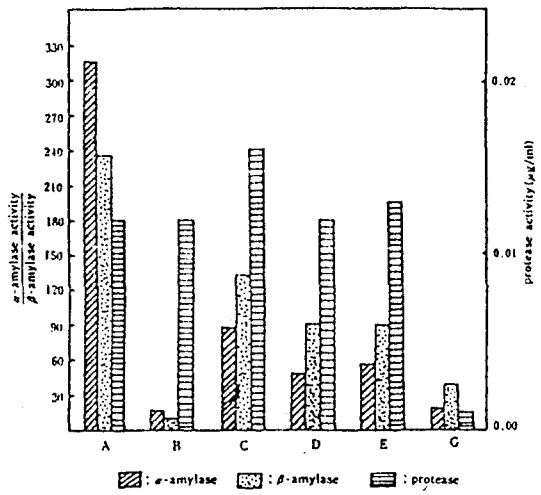

Fig. 1. Compaired with enzyme activity in the amylase and protease at various mixture koji.
A: *Asp. oryzae*, B: Traditional Meju, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji, E: *Rh. delemar* koji after *Asp. oryzae* koji, G: *Rh. delemar* koji.

였다. 이와같은 결과는 초기의 수분함량과 숙성기간 중의 상대습도 차이에 의한 상대적인 증가라고 생각된다.

한편 숙성과정 중의 염도변화는 Table 5와 같이 숙성기간에 따라서 각 시험구별 변화율이 0.003~0.0123으로 변화가 없었으며 이는 숙성 기간에 따른 염도의 변화가 거의 없었다는 보고[38]와 유사하였다. 된장의 숙성기간 중 총질소 함량변화는 Fig. 2와 같이 B구가 가장 많았고 다음 F구가 높았으며 다른 구는 거의 비슷한 값을 나타냈고, 숙성기간 중의 변화는 0.0004~0.0023으로, 약간 감소되었다. B구와 F구에 대한 총질소 함량차이는 koji의 배합 비율 차이에 의한 것으로 생각된다. 또한 시험구간의 총질소 함량변화는 김 등[39]의 보고와 같이 유의적인 차이가 없었다.

아미노태질소 함량변화는 Fig. 3과 같이 각 시험구간의 차이는 초기에서 A구와 D구, F구가 유사한 수준의 높은 함량(270~277 μg/%)을 나타냈으며 E구는 49 μg/%로 가장 낮은 함량이었다. 숙성기간에 따른 아미노태질소 변화는 숙성기간 경과에 따라 증가하였으며, 그 증가율은

Table 4. Changes in moisture during the Doenjangs fermentation

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	48.71	48.90	49.96	51.97	51.98
B	48.62	49.00	48.52	48.50	49.62
C	50.93	50.98	51.24	53.86	53.94
D	53.06	53.60	54.37	56.14	55.64
E	47.29	48.80	48.82	51.65	52.76
F	47.76	48.24	48.77	50.87	50.98
G	52.03	53.02	55.00	56.52	55.96

Table 5. Changes in salt during the Doenjangs fermentation (%)

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	11.03	10.98	11.12	11.20	11.34
B	11.72	11.86	11.97	11.58	12.01
C	10.73	10.89	10.94	11.10	11.24
D	10.69	10.75	10.55	10.84	10.93
E	12.74	11.96	12.48	11.76	22.43
F	10.99	10.98	11.16	10.90	11.45
G	10.81	10.93	10.91	10.95	11.31

A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

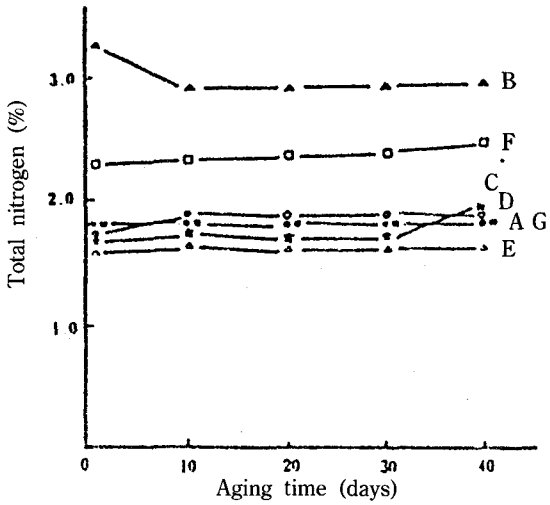

Fig. 2. Changes in total nitrogen content on the aging of Doenjang.
A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang

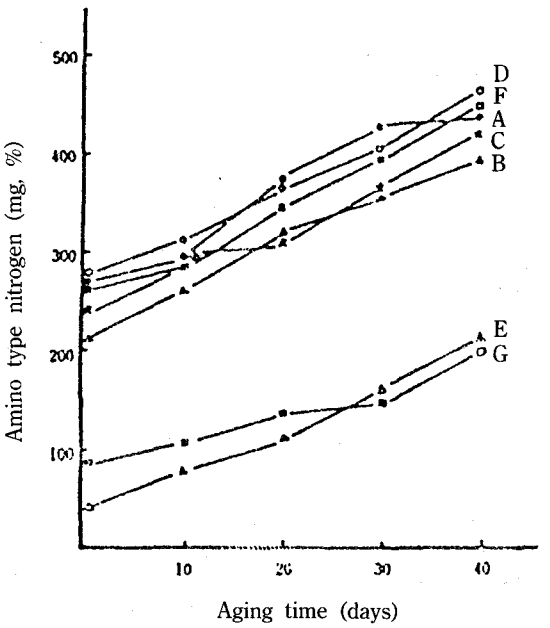

Fig. 3. Changes in amino type nitrogen on the aging Doenjang.

G구를 제외하고 4.36~4.74로 거의 비슷한 수준이고, G구는 다른 시험구와 비교할 때 52.95% 정도 증가되어 이는 아미노태 질소함량이 낮은 것으로 나타났다. 숙성기간에 따른 아미노태 질소함량의 변화는 매우 높은 상관관계를 나타내었다(r = 0.969 이상). 김 등[35]의 숙성기간 중이 아미노태 질소함량 변화는 증가하여 30일에서 166~231 mg%의 함량을 가진다는 결과보다는 A, B, C, D, F구에서 더 높았다.

수용성질소의 변화는 Table 6과 같이 숙성기간이 경과하면서 시험구 모두 증가하여, 담금 직후 0.47~0.81%가 숙성 40일에서는 0.76~1.17%로 약 1.5배 증가되었다. 숙성기간 중 수용성 질소함량의 증가율은 박[36]의 보고와 유사한 경향으로 증가하였으며 그 상관성은 높았다(r = 0.917).

2) 단백분해율과 단백용해율

단백분해율(아미노태질소/총질소×100)은 Table 7과 같이 담금 직후에는 2.89~15.82%가, 숙성 40일이 됨에 따라 증가하여, 10.88~25.13%로 최대치를 나타냈다. 한편 담금 초기 B, F, G구 단백분해율이 각각 6.70%, 2.89%, 4.80%로 낮았는데 이는 *Rh. delemar*의 단백분해력이 낮기 때문인 것으로 생각되며, 이 변화율은 B, F, G구가 모두 유사한 값(0.1445~0.1738)으로 상관성이 비교적 높았다(r = 0.9594 이상).

단백용해율(수용성 질소/총질소×100)은 Table 8과 같이 담금 직후 21.11~45.71%였던 것이 숙성됨에 따라

Table 6. Changes in water soluble nitrogen during the Doenjangs fermentation (%)

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	0.75	0.80	0.92	1.00	1.03
B	0.68	0.76	1.02	1.09	1.14
C	0.76	0.92	1.02	1.04	1.06
D	0.80	0.84	1.02	1.08	1.10
E	0.47	0.57	0.69	0.72	0.76
F	0.81	0.90	1.03	1.16	1.17
G	0.72	0.84	0.98	1.04	1.05

Table 7. Changes in protein hydrolysis ratio during the aging of Doenjangs (%)

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	15.33	16.02	21.66	2.64	24.66
B	6.70	9.23	10.67	12.10	13.23
C	14.02	16.20	17.71	20.56	22.78
D	15.82	17.12	20.22	22.22	25.13
E	2.89	4.39	6.39	9.13	12.22
F	11.48	12.23	14.66	16.47	18.05
G	4.80	5.93	7.52	8.22	10.88

A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

Table 8. Changes in protein solubility ratio during the aging of Doenjangs

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	41.66	44.19	51.11	55.24	57.22
B	22.11	26.38	34.45	37.07	38.77
C	43.67	51.39	58.28	59.09	56.68
D	45.71	46.40	56.66	60.00	60.10
E	27.81	32.94	40.11	41.61	44.44
F	34.46	38.94	43.27	48.73	47.36
G	39.77	46.15	53.84	57.77	58.33

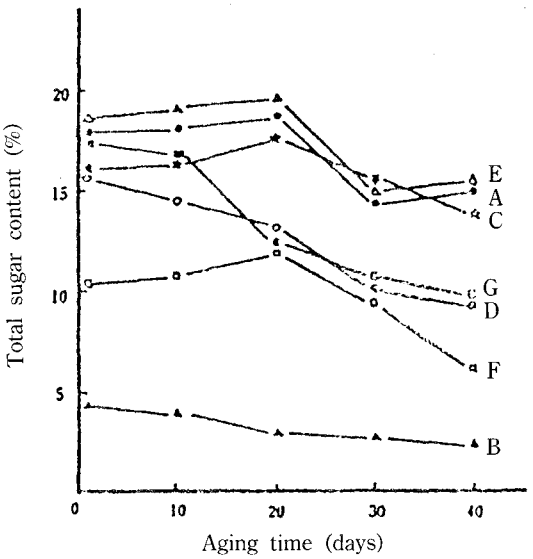

Fig. 4. Changes in total sugar content on the aging of Doenjang.

A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

점점 증가하여, 숙성 40일에는 38.77~60.10%에 도달하여 C, F구가 상대적으로 낮은 증가율을 보인 반면 다른 시험구는 모두 유사한 증가율을 보였다.

3) 당함량

된장숙성 과정 중의 총당 함량은 Fig. 4와 같이 숙성기간이 경과하면서 변화되어 담금 직후 4.12~18.74%였던 것이 숙성 40일에는 2.97~16.21%로 감소하였다. 숙성기간 과정 중 총당이 감소된 것은 당질의 일부가 알코올 발효 및 유기산 발효의 기질로 이용된 것으로 생각된다. 특히, G시험구 경우 17.20%에서 9.87%로 많은 감소를 보였는데 이는 *Rh. delemar*에 의한 대사전환에 의한 것으로 생각된다. 총당의 함량은 전체적으로 감소되었고, 감소변화는 D, F, G구에서 높은 일관성을 보였다

된장숙성 중 전 시험구의 환원당 함량은 Fig. 5와 같이 담금 직후 4.01~9.74%이었던 것이 숙성 20일까지는 7.17~13.11%로 증가하는 경향이, 숙성 30일부터 완만한 감소현상을 나타냈으며, 숙성 40일에는 D, F, G시험구의 경우 48~68%나 감소되었다. 담금 초기에는 당화 amylase의 작용이 미약하여 환원당의 생성이 적으나 담금 20일 경우에는 당화 amylase의 활성이 상승되어 당함량도 최대치를 나타내었고, 그 후 된장에 생육되는 미생물의 영양원, 알코올 발효, 유기산 발효의 기질로 당이 이용되었기 때문에 환원당 함량이 감소된 것으로 생각된다. 이는 담금 중반기에 환원당이 증가하였다가 그 후 감소되었다는 김 등[40]의 보고와 유사한 방향이었으며 상관성은 A, C, E구가 높았다(r = 0.6100~0.8499).

이러한 환원당으로의 전환을 당가수분해율로 살펴보면 Table 9와 같다. 된장숙성 30일까지는 당가수분해율이 계속 높아지다가 40일 이후 점차 낮아지는 경향을 나타내었고, E시험구의 당가수분해 변화율은 처음의 3배로 가장 크게 나타났다.

4) 적정산도

적정산도는 Fig. 6과 같이 숙성기간이 경과함에 따라 시험구간에 불규칙적인 증감현상을 나타냈다. A, E, F 시험구는 담금 초기부터 계속 증가하였으며, 그 상관관계에 있어서 유의성이 높았다(r = 0.8593~0.9897). 한편 C, D구는 담금 후부터 계속 감소되었는데 이는 미생물의 혼합에 따른 완충작용에 의한 차이때문인 것으로 생각된다.

5) 알코올

된장숙성 중의 된장풍미를 증대시키는 알코올 함량은 Table 10과 같이 숙성 10일에는 전 시험구가 생성되지 않았으나 숙성기간이 진행됨에 따라 증가하는 경향을 보여, 숙성 20일에는 0.1~0.55%이었던 것이 숙성 40일에는 0.26~3.42%로 크게 증가하였고, 특히 *Rh. dele-*

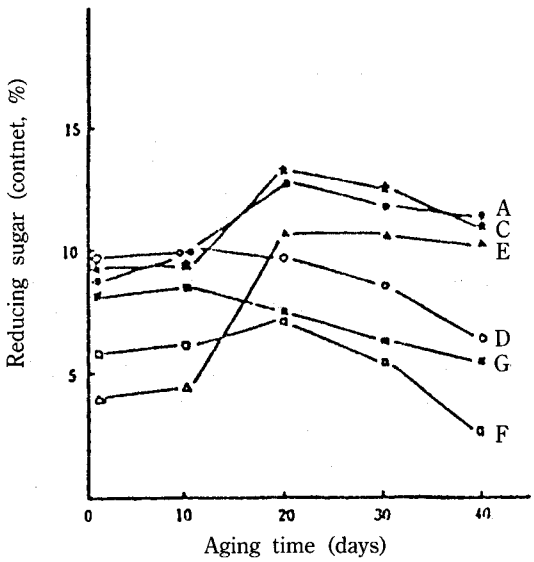

Fig. 5. Changes in reducing sugar content on the aging Doenjang.
A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

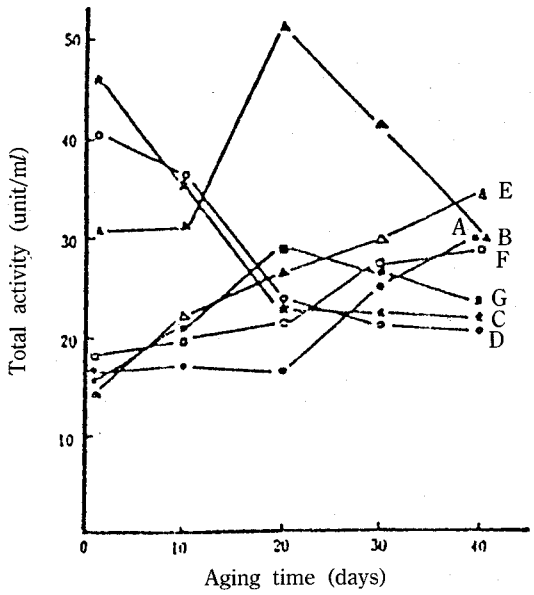

Fig. 6. Changes in total activity on the aging of Doenjang.

*mar*를 단독 사용한 C시험구의 경우 알코올함량이 3.42 %로 가장 높았다. C, D시험구 경우 *Rh. delemar*가 관여한 관계로 높은 알코올함량을 나타낸 것으로 생각된다.

6) 조지방

된장숙성 중의 조지방 함량은 Table 11과 같이 재래메주가 혼합된 B와 F시험구는 콩 함량이 많은 관계로 높은 조지방 함량을 나타냈으며 시험구 모두 숙성기간 경과에 따라 다소 증가되었으나 B시험구만은 감소하는 경향이 현저하게 나타났다.

유기산 함량

20일 숙성된 된장의 유기산 함량은 Table 12와 같이 유기산 함량중 acetic acid가 6.16~17.16 mg이었으며 다음이 succinic, citric acid의 순이었다. Lactic acid는 메주가 혼합된 B와 F시험구에서만 검출되어 안 등[16]의 보고와 유사하였으며, *Rh. delemar*가 관여한 C, D, E, G시험구에서 acetic acid함량이 높았다.

일본된장의 경우 유기산 함량은 acetic, succinic, lactic, malonic, oxalic, malic, citric acid가 검출되었고 함량면에서 장기숙성시는 lactic acid가 많았고 acetic, citric, malic acid가 적었으며 백된장에서는 acetic acid가 많았고 lactic acid가 적었다는 보고[41]와 비교하면 유기산은 일본의 백된장과 유사하였으며, 안 등[16]의 사용균주를 달리한 된장에서 lactic, citric, acetic malic, oxalic acid가 검출되었고, *Asp. oryzae*구에서 citric acid가 가장 높았고,

Table 9. Changes in hydrolysis of polysaccharide during the Doenjangs fermentation (%)

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	50.3	55.56	67.75	79.72	73.15
B	—	—	—	—	—
C	55.79	57.69	73.44	81.08	77.79
D	61.10	66.71	71.60	85.62	77.79
E	21.39	23.51	53.74	69.82	63.04
F	56.87	57.12	59.55	56.55	45.80
G	47.67	51.44	58.87	59.43	57.24

A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

Table 10. Changes in alcohol during the Doenjangs fermentation (%)

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	Trace	Trac	0.12	0.98	1.46
B	Trace	Trace	0.09(T)	Trace	0.26
C	Trace	Trac	0.19	1.50	2.20
D	Trace	Trace	0.55	2.10	2.78
E	Trace	Trace	0.10	0.98	1.88
F	Trace	Trace	0.35	1.38	1.94
G	Trace	0.40	0.53	2.60	3.42

Table 11. The changes in crude fat during the aging of Doenjang (%)

Classification groups	Aging time (days)				
	0	10	20	30	40
A	5.03	5.10	5.34	5.60	5.34
B	10.55	10.38	10.27	10.14	9.77
C	5.01	5.20	5.33	5.60	5.74
D	5.55	5.50	5.93	5.80	6.17
E	3.37	3.68	3.90	4.20	4.14
F	7.40	7.48	7.74	8.00	8.09
G	5.13	5.29	5.83	5.60	4.57

Table 12. Compared with organic content in Doenjang fermentation for 20 days(mg/g)

Classification group	Aging time (days)				
	Citric acid	Malic acid	Lactic acid	Succinic acid	Acetic acid
A	3.67	0.36	—	22.80	6.16
B	1.62	0.78	2.97	—	13.59
C	3.55	0.78	—	19.80	76.20
D	3.72	0.90	—	19.20	92.40
E	3.36	0.78	—	34.80	96.00
F	3.75	0.60	—	2.07	9.99
G	3.67	0.84	—	13.32	171.60

재래메주에서 lactic acid가 가장 많았다는 보고와는 다소 차이가 있었다.

향기성분의 분석

숙성 10일과 40일된 A, C, E 및 G구 된장의 향기성분은 Table 13과 같이 주로 8가지 물질이 검출되었고, 이중 확인되지 않은 성분이 2가지가 있었으며, 6가지 성분은 phenol-2-methoxyl, 4H-pyran-4one-3-hydroxy-2-

Table 13. Changes flavor compounds Doenjang fermentation depend on mash making method

(Unit : Relative peak area% value)

Compounds	Aging time (days)	Retention time/min	Group			
			A	C	E	G
Phenol-2-methoxy	10	13.67	5.7	Trace	2.9	2.9
	40	13.67	8.9	5.1	2.4	12.4
4H-Pyran-4one	10	14.71	8.6	40.1	4.9	33.2
-3-hydroxyl-2-methyl	40	14.71	11.4	3.1	2.0	3.7
Unknown(1)	10	16.18	Trace	20.2	2.3	19.0
	40	16.18	8.6	5.6	5.3	5.8
Benzenthanol	10	16.49	Trace	Trace	44.3	4.6
	40	16.49	15.9	42.4	46.4	65.1
Unknown(2)	10	17.61	Trace	13.8	1.9	11.3
	40	17.61	11.2	12.9	13.7	0.4
1-octen-2-ol	10	19.53	43.1	3.0	24.5	9.0
	40	19.53	13.4	9.7	9.6	2.9
Tetramethyl pyrazine	10	22.62	37.1	8.9	16.0	12.9
	40	22.62	14.7	7.9	11.6	3.0
1,3,6-Cycloocta triene	10	29.71	5.6	13.9	3.2	6.9
	40	29.71	15.8	13.4	9.0	6.6

A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

Table 14. Duncan's multiple range test data for the sensory evalution of the Doenjang fermented for 40 days

		Duncan analysis						
Taste	Group	A	C	D	G	F	E	B
	Average	4.16	3.91	3.16	2.91	2.65	2.25	1.53
Flavor	Group	C	A	D	G	F	E	B
	Average	3.91	3.83	3.16	3.08	2.66	2.08	1.53
Color	Group	C	A	D	G	F	E	B
	Average	4.25	3.65	3.33	2.91	2.83	2.00	1.63
Total acceptability	Group	G	A	D	G	F	E	B
	Total	12.07	11.65	9.65	8.9	8.15	6.33	4.82

A: *Asp. oryzae* koji Doenjang, B: Traditional Meju Doenjang, C: *Asp. oryzae* koji+*Rh. delemar* koji Doenjang, D: *Asp. oryzae*+*Rh. delemar* koji Doenjang, E: *Rh. delmemar* koji after *Asp. oryzae* koji Doenjang, F: *Asp. oryzae* koji+Traditional Meju Doenjang, G: *Rh. delemar* koji Doenjang.

methyl, benzenethanol, 1-octen-3-ol, tetramethylpyrazine, 1,3,6-cyclooctatriene이었다. Phenol-2-methoxy flavor compound는 A, C, G구에서 숙성기간 경과에 따라 증가하였으며 반면 E구는 감소하였다.

4H-Pyran-4one-3-hydroxy-2-methyl은 A구에서는 증가하였고, 다른 시험구에서는 감소하였으며, tetramethyl pyrazine과 1-octan-3-ol은 숙성이 경과함에 따라 모든 시험구에서 감소하였다.

미확인물질도 A구는 10일에 trace를 나타낸 반면 40일에서 증가하였으며, E구도 숙성기간에 따라 증가하였으나 C, G구는 감소하였다.

1,3,6-Cyclooctatriene은 숙성과정 중 A 및 E구에서는 약 3배나 증가하였으나 C 및 G구는 거의 유사한 함량을 나타냈다.

Benzenethanol의 경우 숙성과정 중 A 시험구가 15.9%의 증가율을 보였으며, *Rh. delemar*가 관여한 C, E, F구는 42.35~65.06%로 높은 증가율을 나타냈다.

향기성분 중 1-octen-3-ol은 대두의 미숙상태인 green soybean이 주요향기 성분으로 밝혀졌는데[42] 이 성분은 C구를 제외한 A, E 및 G구에서 10일 된장보다 숙성 40일 된장이 2~3배 정도 감소된 것으로 나타난 반면 C구에서는 약 3배 증가하였다. 이상의 향기 성분들의 증감현상은 제국한 미생물의 종류와 원료배합에 따라서 차이가 있었으며 또한 기질 발효시에 고유의 향기성분들이 새로운 된장 향기성분으로 다양하게 전환되기 때문인 것으로 생각된다.

관능검사

숙성 40일된 된장의 맛, 향, 색에 대한 관능검사 성적은 Table 14와 같이 된장맛은 *Asp. oryzae* koji로 제조된 A시험구(4.16) 및 *Asp. oryzae* koji와 *Rh. delemar* koji가 혼합된 C시험구(3.91)가 가장 우수하였으며, 그 유의성이 인정되었다. 재래메주로 제조된 B시험구(1.58)는 매우 낮은 값으로 평가되었다. 된장향은 C시험구(3.91)가 가장 우수하였으며, A, D, G 시험구와의 유의적 차이는 없었다. 색에 대한 평가는 C시험구(4.25)가 가장 우수하였으며 A, C시험구와 유의적 차이는 없었다.

맛, 향, 색을 종합한 된장의 평가는 C구(12.07)와 A구(11.65)가 가장 우수하였으나 유의성이 낮았고, 그 외의 시험구는 D구(9.65), G구(8.9), F구(6.33), B구(4.82)순으로 낮았다.

이상의 실험결과와 관능평가를 종합하면 개량식메주와 *Rh. delemar* koji 및 *B. natto* 균을 배합한 것이 양호한 된장이었으며 앞으로 계속 연구되어야 할 과제이다.

감사의 글

본 연구는 미원문화재단부설 한국전통문화연구원 보조연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 이태녕: 장류, 한국식품연구 문헌총람, 461(1971)
2. 장지현: 서울농업대학 논문집 제1집(1963)
3. 上野敏勇: 조선총독부 중앙시험소 보고서 9회(1927)
4. 장지현: 한국재래장류제조사, 민족문화연구 제3호(1969)
5. 현인환: 영남대 대학원 박사학위논문(1985)
6. 안호선: 서울여대 대학원 석삭학위논문(1986)
7. 서정숙, 한은미, 이택수: 한국식량영양학회지, 15 : 1(1986)
8. 김금준: 개량메주제조방법 한국특허, 1884(1959)
9. 김광준: 개량메주제조방법 한국특허, 2082(1960)
10. 배정설: 대전실업전문학교 논문집 제2집(자연과학편), 13(1971)
11. 이양희: 한국식 간장 및 된장제조용 복합균 메주의 가공방법 특허공업 제216호(1970)
12. 이근혜: 종국의 제조방법 공개 특허공보(1986)
13. 이덕록: 개량메주의 제조방법 공개 특허공보 제974호(1984)
14. 조한옥: 서울대학교 석사학위논문(1961)
15. 이묘숙: 대한가정학회지, 33 : 230(1978)
16. 안고선, 배정설, 이택수: 한국농화학회지, 30 : 4(1987)
17. 김미정, 이혜수: 한국영양학회지, 17 : 69(1988)
18. 김수택, 김종규: 경상대논문집, 23 : 87(1984)
19. 장중규, 김종규: 한국산업미생물학회지, 12 : 153(1984)
20. 최성희, 지영애: 한국식품과학회지, 21 : 229(1989)
21. 유주현, 양한철, 정동효, 양 융: 식품공학실험, 탐구당(1984)
22. 보건사회부, 식품공전(1991)
23. 日本醬類研究所, 醬類實驗法(1989)
24. 片倉建仁, 火佃中午歲: 日本釀造協會誌, 54 : 68(1959)
25. 芳賀宏, 尹美子, 菅原孝志, 佐文木重夫: 日本調味化學, 11(1964)
26. Anson, M. L.: J. Gen. Physiol., 22 : 79(1938)
27. Marsili, R. T., Ostapenko, H., Simmons, R. E. and Green, D. E.: J. Food Science, 46 : 52(1981)
28. Gordon, A. H.: Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology. North Holland Publishing Co. Amsterdam(1975)
29. 장건형: 식품의 기호성과 관능검사, 개문사(1975)
30. 이갑상, 정동효: 한국식품과학회지, 5 : 163(1973)

31. 이철호: 한국식품과학회지, 8(1976)
32. 이철호: 한국식품과학회지, 5(1973)
33. 이숙희, 최홍식: 한국영양식량학회지, 14 : 67(1985)
34. 박성오, 이택수: 서울여대 논문집, 12(1983)
35. 김상순, 김순경, 유명기, 최홍식: 산업미생물학회지, 11 : 67(1983)
36. 박효숙: 숙명여자대학교, 석사학위논문(1987)
37. 김영성: 고려대학교 식량개발대학원, 석사학위논문(1989)
38. 이택수, 신보규, 주영하, 유주현: 산업미생물학회지, 1 : 79(1973)
39. 김재욱, 최준봉, 방찬식: 한국농화학회지, 32 : 98(1989)
40. 김재욱, 허병석, 박우포: 한국농화학회지, 32 : 91(1981)
41. 以東哲雄 等: 日本農藝化學會誌, 64 : 171(1990)
42. 管原稅子: 日本農藝化學會誌, 62 : 149(1988)

Chemical composition changes in fermented Doenjang depend on Doenjang koji and its mixture

Hyun-Kyu Joo, Dong-Hyun Kim and Kyun-Teak Oh (Graduate School of Agro-Livestock Development, Konkuk University, Seoul 133-701, Korea)

Abstract : In order to improve the qualities of Doenjang were investigated on the enzyme activity in the koji and changes in chemical composition, flavors and sensory envaluation of Doenjang which were prepared with *Rh. delemar* koji, *Asp. oryzae* koji and traditional Meju with mixed koji and soybean as the ratio of optimum mixture. *Asp. oryzae koji was indicated highest activities* α and β-amylase as 312 mg/m*l*, 235 mg/m*l* while *Rh. delemar* the lowest activities as 16 mg/m*l*, 38 mg/m*l* in aging for 40 days amino type ntrogen was the highest in the *Asp. oryzae* and *Rh. delmear* mixture koji(D group), *Asp. oryzae*(A group), and *Asp. oryzae* koji and *Rh. delemar* koji(C group) as 460 mg%, 440 mg% and 426 mg% in aging for 40 days. The main flavor components of Doenjang were detected as fellows phenol-2-kmethoxy, 4H-pyran-4-one-3-hydroxy-2-methyl, benzenthanol, 1-octan-3-ol, tetra-methyl pryrazine, 1,3,6 cyclooctatrien. *Asp. oryzae*(A) and *Asp. oryzae* koji with *Rh. delemar* koji mixture(C), group were the most excellent in taste, flavor color for formented Doenjang at 40 days.