

재래식 고추장의 숙성 중 질소성분의 변화

김영수 · 신동빈 · 구민선 · 오훈일*

한국식품개발연구원, *세종대학교 식품공학과

Changes in Nitrogen Compounds of Traditional *Kochujang* during Fermentation

Young-Soo Kim, Dong-Bin Shin, Min-Seon Koo and Hoon-Il Oh*

Korea Food Research Institute

*Department of Food Science and Technology, King Sejong University

Abstract

Changes in free amino acids and amino nitrogen of traditional *kochujang* were investigated during 180 days of fermentation. Tested *kochujang* included Sunchang *kochujang* prepared with glutinous rice, Boeun *kochujang* prepared with barley, and Sachun *kochujang* prepared with wheat. Amino acids remarkably increased during fermentation were methionine, glutamic acid, isoleucine, leucine and tyrosine. However, regardless of kinds of *kochujang* major free amino acids were serine, aspartic acid, glutamic acid and proline. Glutamic acid was noted as the most contributing to the savory taste of *kochujang* in relation to the increasing ratio and content among free amino acids during fermentation. The correlation coefficient between totals of free amino acids and the contents of amino nitrogen were relatively high ($0.87 < r < 0.97$). In consequent, amino nitrogen was recognized as a indicator for changes of free amino acids during fermentation of *kochujang*.

Key words: *kochujang*, free amino acid, amino nitrogen

서 론

고추장의 특징적인 맛 중에 하나로서 구수한 맛을 들 수 있다. 고추장 제조에 사용된 곡물류의 단백질이 효소작용에 의하여 분해되면 아미노산이 생성되고 이것이 구수한 맛을 발현하는 것으로 생각된다.

고추장에 유리된 질소성분의 분석과 관련하여 이¹⁾는 재래식 및 개량식 장류제품 전반에 걸쳐 18종의 전 아미노산 조성을 분석하였고, 이 등²⁾은 고오지 고추장의 전 아미노산을 측정하였으나, 양자 모두 구수한 맛과 직접적으로 연관된 유리아미노산을 측정하지 않았다. 그러나 박과 박³⁾은 전분질을 분리하여 만드는 5종의 고오지 고추장(공장 제곡식 방법에 의한 고추장)을 2개월 숙성시킨 후 전 아미노산과 유리 아미노산을 동시에 측정하여 아미노산의 유리율과 함량조성을 분석하였으나 경시적 변화에 대한 검토가 없었고, 전⁴⁾은 메주를 포함한 4종의 발효원을 이용하여 제조한 고추장에서 숙성 30일 및 90일 경에 유리아미노산 함량을 측정하였지만 재래식

고추장의 유리 아미노산 변화를 좀더 광범위하게 고찰 하기 위하여는 숙성 초기 및 상기 실험기간 이후에서의 유리 아미노산 조성을 조사할 필요가 있다고 생각된다.

한편 효모의 첨가 유무 또는 담금 원료의 종류, 국균 및 국의 종류, 숙성과정에 따른 고오지 고추장 중 아미노태 질소의 변화에 대하여 많은 연구보고^{5, 6)}가 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 질소성분과 관련된 고추장의 연구는 재래식 고추장보다는 일본식 고오지를 이용하여 제조한 공장산 고추장에 관하여 많은 연구가 이루어져 있고, 더욱이 숙성과정 중 유리 아미노산의 경시적 변화에 대한 연구는 좀 더 체계적인 검토가 필요한 실정이다. 또한 재래식 고추장에 대한 연구도 고추장의 담금 및 숙성을 모두 실험실 내에서 수행하였기 때문에 전통 고추장 전래식의 미생물 생태, 기후 등의 조건하에서 숙성되는 재래식 고추장에 대한 연구는 다른 결과를 나타낼 수도 있다.

따라서 본 연구에서는 참쌀 고추장으로 유명한 순창 이외에 보리 및 밀 고추장을 전통적으로 많이 담그어 온 보은과 사천 지방에서 전래적인 방법으로 고추장을 제조하고 현지에서 6개월간 숙성하면서 경시적으로 유리아미노산과 아미노태 질소를 비교분석하여 재래식 고추장의 구수한 맛 성분의 조성변화를 구명코자 하였다.

Corresponding author: Young-Soo Kim, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Boondang-gu, Seongnam 463-420, Republic of Korea

Table 1. Instrument and working conditions for amino acid analysis by amino acid analyzer

Instrument	LKB 4151 Alpha amine acid analyzer
Integrator	LKB 2220 integrater
Flow rate	Buffer 35 ml/hr, ninhydrin 25 ml/hr
Wave length	440 nm, 579 nm
Column size	4.6 mm×200 mm
Buffer	pH 3.2-pH 4.25-pH 6.45, sodium citrate
Temperature	55°C -58°C -90°C

재료 및 방법

재래식 고추장의 제조

김 등⁽¹¹⁾의 방법과 동일하게 제조하였다. 즉, 농협중앙회의 각 도지부로부터 우리나라의 대표적인 재래식 고추장으로 알려진 찹쌀 고추장, 보리 고추장 및 밀 고추장을 만들고 있는 농가를 전라북도 순창, 충청북도 보은, 경상남도 사천 지역에서 추천받은 후, 90년 3월말 그 지역에서 재배된 원료, 전래되어 오는 방법 및 배합비에 의거하여 각각 1종씩 고추장을 담근 후 현지에서 6개월간 숙성시켰다.

유리아미노산의 분석

고추장 1.5 g을 취해 75% 에탄올 100 ml에 넣고 30분간 진탕시킨 후, 7,000×g에서 10분간 원심분리하여 상정액을 취하고 남은 잔사를 다시 75% 에탄올 50 ml를 가해 원심분리하고 상정액을 취해 앞의 상정액과 합하여 45°C 이하의 온도에서 감압농축하여 에탄올을 제거하였다. 에탄올을 제거한 액에 25% trichloroacetic acid(TCA) 용액 20 ml를 넣어 단백질을 제거하고, 에틸에테르를 이용 여액중의 TCA를 제거한 다음 남은 물층을 45°C 이하의 온도에서 감압농축하여 에틸에테르를 제거하였다. 에틸에테르를 제거한 후 amberlite IR120(H⁺) 수지가 충전된 컬럼을 통과시켜 아미노산을 흡착시킨 후 2 N 암모니아 용액으로 용출시켰다. 용출액을 감압 농축하여 건조시킨 후 이를 loading buffer soln.(0.2 N sodium citrate, pH 2.2)으로 용해하여 전체량이 20 ml가 되게 정용한 다음 membrane filter(pore size 0.2 μm)로 여과하여 아미노산 자동분석기에 의하여 Table 1과 같은 조건으로 유리아미노산을 분리 정량하였다.

아미노태 질소

포르몰데 질소⁽¹²⁾ 함량에서 암모니아태 질소⁽¹³⁾의 함량을 공제하여 산출하였다.

결 과

순창, 보은, 사천 지역의 대표적인 재래식 고추장 각 1종을 6개월간 숙성시키면서 유리아미노산의 함량변화를 측정한 결과 15 종의 아미노산이 검출되었다(Table

2, 3, 4). 박과 박⁽¹⁴⁾은 17종의 아미노산을 검출하였는데 본 실험에서 분리되지 않은 threonine 및 tryptophan을 보고하였다. 한편 전⁽¹⁵⁾은 16종의 아미노산을 검출하였는데 역시 본 실험에서 분리되지 않은 threonine을 보고하였다.

순창 고추장의 유리아미노산 및 아미노태 질소 변화

순창 고추장에서 검출된 유리아미노산(Table 2) 중에서 proline, glutamic acid 등 12종의 아미노산은 숙성 90일경에 최대값을 보였으며, serine과 arginine은 숙성 60일경에, aspartic acid는 숙성 180일경에 최대값을 나타내었다.

유리아미노산의 총량은 100g 중의 건물 기준으로 90일경에 1009 mg으로서 최대값을 보였으며 아미노태 질소 역시 100g 중의 건물 기준으로 숙성 90일경에 121 mg으로서 최대값을 보였다. 변화 양상이 비슷한 양 측정치 간의 상관관계는 Pearson의 상관계수 $r=0.86915(p=0.0557)$ 였다.

순창 고추장의 숙성기간 중 유리아미노산의 최대값이 숙성초기의 측정값보다 현저하게 증가한 아미노산은 methionine(3.6배), glutamic acid(2.6배), isoleucine(2.1배), glycine(2.0배) 및 tyrosine(1.9배)순이었다.

한편 숙성 90일을 최적 이용 시점으로 가정할 경우 비교적 양적으로 많은 아미노산은 serine(155 mg), proline(105 mg), aspartic acid(95 mg) 및 glutamic acid(92 mg) 순으로 나타났다.

보은 고추장의 유리아미노산 및 아미노태 질소 변화

보은 고추장에서 검출된 유리아미노산 중에서(Table 3) serine, aspartic acid, proline 등 10종의 아미노산은 숙성 90일경에 최대 함량을 나타내었고, methionine 및 tyrosine은 숙성 60일경에, lysine 및 arginine은 숙성 180일경에, glutamic acid는 숙성 30일경에 최대 함량을 나타내었다.

유리아미노산의 총량은 90일경에 1197 mg으로서 최대값을 보였으며 아미노태 질소 역시 숙성 90일경에 135 mg으로서 최대값을 보였다. 양 측정치 간의 상관관계는 Pearson의 상관계수 $r=0.93802(p=0.0183)$ 로서 비교적 높은 상관성을 나타내어 양자 간의 변화양상은 매우 비슷하다고 말할 수 있다.

숙성기간 중 유리아미노산의 최대값이 숙성초기의 측정값보다 현저히 증가한 아미노산은 isoleucine(5.0배), leucine(2.7배), methionine(2.4배), tyrosine(1.9배), aspartic acid(1.5배) 순이었다.

한편 숙성 90일을 최적 이용 시점으로 가정할 경우 양적으로 많은 아미노산은 serine(191 mg), aspartic acid(146 mg) 및 proline(134 mg)순으로 나타났다.

사천 고추장의 유리아미노산 및 아미노태 질소 변화

사천 고추장에서 검출된 유리아미노산 중에서(Table

Table 2. Contents of free amino acids and amino nitrogen in Sunchang *kochujang* during fermentation
(mg/100 g dried *kochujang*)

Fermentation time (days)	Asp	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	His	Lys	Arg	Total	Amino nitrogen
0	60	147	35	81	13	45	34	5	21	35	30	63	33	47	64	713	92
30	65	155	46	86	15	50	36	12	23	42	32	65	35	51	68	781	100
60	95	<u>156*</u>	72	99	22	53	40	15	33	43	36	65	35	52	73	888	120
90	95	155	<u>92</u>	105	<u>26</u>	<u>57</u>	<u>61</u>	<u>18</u>	<u>45</u>	<u>45</u>	<u>56</u>	<u>81</u>	<u>50</u>	<u>53</u>	70	<u>1009</u>	<u>121</u>
180	<u>124</u>	152	77	<u>109</u>	22	27	30	7	30	27	27	46	30	40	<u>74</u>	822	116

*Underlined values are the maximum contents during fermentation.

Table 3. Contents of free amino acids and amino nitrogen in Boeun *kochujang* during fermentation
(mg/100 g dried *kochujang*)

Fermentation time (days)	Asp	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	His	Lys	Arg	Total	Amino nitrogen
0	97	153	62	93	25	70	48	11	13	32	32	62	35	58	63	853	106
30	96	161	<u>73*</u>	100	27	72	59	16	39	48	51	80	36	60	69	987	118
60	136	165	63	114	27	69	59	<u>28</u>	50	70	<u>62</u>	81	36	<u>71</u>	64	1096	122
90	<u>146</u>	<u>191</u>	43	<u>134</u>	<u>36</u>	<u>77</u>	<u>68</u>	27	<u>65</u>	<u>87</u>	55	<u>99</u>	<u>38</u>	64	65	<u>1197</u>	<u>135</u>
180	142	168	36	98	27	60	61	17	44	86	58	85	37	65	<u>75</u>	1061	130

*Underlined values are the maximum contents during fermentation.

Table 4. Contents of free amino acids and amino nitrogen in Sachun *kochujang* during fermentation
(mg/100 g dried *kochujang*)

Fermentation time (days)	Asp	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	His	Lys	Arg	Total	Amino nitrogen
0	66	113	45	78	19	31	39	10	21	27	12	33	16	27	40	573	85
30	128	135	79	42	13	36	34	5	25	13	11	49	19	48	53	690	98
60	<u>183*</u>	128	130	88	24	44	52	14	38	46	48	69	31	56	53	1005	122
90	154	136	137	<u>132</u>	37	65	60	<u>45</u>	44	66	62	<u>91</u>	33	<u>63</u>	73	1199	140
180	164	<u>165</u>	<u>159</u>	97	<u>37</u>	74	<u>63</u>	42	61	<u>78</u>	<u>67</u>	70	<u>35</u>	47	91	<u>1250</u>	<u>163</u>

*Underlined values are the maximum contents during fermentation.

4) serine, glutamic acid, arginine 등 10종의 아미노산은 숙성 180일경에 최대값을 보여 순장 및 보은 고추장보다 숙성이 늦음을 알 수 있었다. proline, glycine, methionine, phenylalanine 및 lysine은 숙성 90일경에, aspartic acid는 숙성 60일경에 최대값을 보였다.

유리아미노산의 총량은 숙성 180일경에 1250 mg으로서 최대값을 보였으며 아미노태 질소 역시 숙성 180일경에 163 mg으로서 최대값을 보였다. 양 측정치 간의 상관관계는 Pearson의 상관계수 $r=0.97412(p=0.0050)$ 로서 매우 높은 상관성을 나타내었는 바, 아미노태 질소를 측정함으로써 유리아미노산의 총체적인 함량변화를 추정할 수 있다고 판단된다.

유리아미노산 함량 중 최대값이 숙성초기보다 현저하게 증가한 아미노산은 tyrosine(5.6배), methionine(4.5배), glutamic acid(3.5배), isoleucine(2.9배) 및 leucine(2.9배) 순이었다.

한편 숙성 90일을 최적 이용 시점으로 가정할 경우 비교적 양적으로 많은 아미노산은 aspartic acid(154 mg),

glutamic acid(137 mg), serine(136 mg) 및 proline(132 mg) 순으로 나타났다.

고 찰

이상에서 살펴본 바와 같이 본 실험에 사용한 재래식 고추장의 유리 아미노산은 지역별로 약간의 차이는 있으나 숙성 90일을 전후하여 최대함량을 나타내고 있는데 유리 아미노산 총량과 아미노태 질소의 함량도 숙성 90일경에 최대값을 나타내었다. 또한 숙성기간 중 유리 아미노산 총량과 아미노태 질소 함량 간의 상관계수 r 값의 범위는 $0.87 < r < 0.97$ 로서 비교적 높은 값을 나타내고 있어 아미노태 질소는 유리 아미노산의 변화를 간접 측정하는 지표로서 신뢰성이 높다고 말할 수 있다. 따라서 국가규격 또는 사내 품질관리 기준으로서 아미노태 질소의 이용은 고추장 숙성의 정도와 구수한 맛을 예측하는데 효과적이라고 사료된다.

한편 숙성기간 중 현저하게 증가한 유리 아미노산은

지역별로 약간의 차이는 있으나 대체로 methionine, glutamic acid, isoleucine, leucine, tyrosine 등으로 나타났다. 그러나 양적으로 많은 유리 아미노산은 고추장의 종류에 관계없이 serine, aspartic acid, glutamic acid, proline 등으로 나타나서 지역별로 재래식 고추장의 구수한 맛에 대한 관능적 특성은 유사할 것으로 추측된다. 전⁽⁴⁾은 실험실내에서 제조한 메주로 담근한 고추장에서 16종의 유리 아미노산을 검출하였는데 이 중 glutamic acid, arginine 및 histidine의 함량이 비교적 높았고, 숙성 30일경보다 숙성 90일경에 모든 유리 아미노산이 감소하였는데 고추장의 원료조성과 발효숙성 조건에 따라 아미노산의 유리율, 소비량 등에 있어서 연구자마다 차이가 있을 것으로 사료된다. 박⁽⁵⁾과 박⁽⁶⁾은 맵쌀, 찹쌀, 보리, 밀가루, 옥수수를 전분질로 하여 만든 고오지 고추장을 2개월 숙성시킨 후 17종의 유리 아미노산을 분석하였는데 glutamic acid, proline, aspartic acid의 함량은 다른 아미노산보다 그 구성비율이 비교적 높았고 serine, methionine, histidine, glycine 등은 적었다고 보고하였다. 본 연구에서도 glutamic acid는 숙성과정 중 증가율 및 유리 아미노산 총량에서의 구성비율면에서 다른 아미노산보다 높은 값을 나타내고 있어 구수한 맛의 발현에 가장 중요한 역할을 하는 것으로 사료되며, 박⁽⁷⁾과 박⁽⁸⁾ 및 전⁽⁴⁾의 연구결과와 비교할 때 메주로 만드는 재래식 고추장 뿐만 아니라 고오지 고추장에서도 이와 같은 결론을 내릴 수 있을 것 같다.

요 약

순창의 찹쌀 고추장, 보은의 보리 고추장, 사천의 밀 고추장을 현지에서 제조하고 180일간 발효숙성시키면서 질소성분을 측정된 결과 현저히 증가한 유리 아미노산은 고추장별로 약간의 차이는 있으나 대체로 methionine, glutamic acid, isoleucine, leucine, tyrosine 등으로 나타났다. 그러나 양적으로 많은 유리 아미노산은 고추장의 종류에 관계없이 serine, aspartic acid, glutamic acid, proline 등으로 나타나서 glutamic acid는 숙성에 따른 증가율 및 함량면에서 가장 구수한 맛이 영향력이 있는

유리 아미노산으로 평가되었다. 한편 유리아미노산 총량과 아미노태 질소 함량 간의 상관계수 r 값의 범위는 $0.87 < r < 0.97$ 로서 비교적 높은 값을 나타내고 있어 아미노태 질소는 유리아미노산의 변화를 간접 측정하는 지표로서 신뢰성이 인정된다.

문 헌

1. 이철호: 장류제품의 아미노산 조성과 그 단백질 품질 평가에 관한 연구. 한국식품과학회지, 5, 210(1973)
2. 이택수, 조한옥, 유명기: 고추장의 맛성분에 관한 연구-(제1보) 전아미노산 함량과 질소성분. 한국영양학회지, 13(1), 43(1980)
3. 박수용, 박윤중: 담금 원료에 따른 고추장의 성분과 품질에 관한 연구. 충남대 농업기술연구보고, 6, 205(1979)
4. 전명숙: 담금 방법과 방사선 조사에 따른 고추장의 특성. 서울여자대학교 대학원논문집 (1989)
5. 이택수: 효모첨가에 의한 고추장의 양조에 관한 연구. 한국농화학회지, 22, 65(1979)
6. 이택수, 양길자, 박윤중, 유주현: 효모혼용에 의한 고추장의 양조에 관한 연구. 한국식품과학회지, 12, 313(1980)
7. 조한옥, 김종균, 이현자, 강주훈, 이택수: 전라북도 지방 전통 고추장의 제법조사와 성분. 한국농화학회지, 24, 21(1981)
8. 조한옥, 박승애, 김종균: 전통고추장의 품질개량에 있어서 재래식 및 개량식 고추장 메주의 효과. 한국식품과학회지, 13, 319(1981)
9. 이택수, 전명숙, 오경환: 麴의 종류가 고추장의 성분에 미치는 영향. 한국영양식품과학회지, 13, 238(1984)
10. 박창희, 박윤중: 국균이 고추장 품질에 미치는 영향. 계간 장류, 10, 16(1985)
11. 김영수, 권동진, 구민선, 오훈일, 강통삼: 재래식 고추장 숙성 중 미생물과 효소력의 변화. 한국식품과학회지, 25, 502(1993)
12. 공업진흥청: KS H 2120(고추장)-1993
13. 全國みそ技術會: 基準みそ分析法. 全國みそ技術會, 東京, p.134(1986)

(1994년 3월 7일 접수)