

원료콩의 증자조건을 달리한 검정콩 간장의 질소화합물 및 유리아미노산

고영란* · 권선화** · 최재훈** · 손미예** · 박석규***

*순천대학교 식품영양학과, **한국전통발효식품연구소

Nitrogen Compounds and Free Amino Acids of Black Bean *Kanjang* Prepared with Different Cooking Conditions of Whole Black Bean

Young-Ran Ko*, Sun-Hwa Kwon**, Jehun Choi**, Mi-Yae Shon and Seok-Kyu Park***

*Department of Food and Nutrition, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

**Korea Fermented Food Research Institute, Suncheon 666-962, Korea

Abstract

Total nitrogen(TN) contents in all samples were in the range of 308.3 to 925.9 mg% and TN value of *kanjang* prepared with high pressure(HPK)-heated bean was lower than that of normal pressure(NPK) and steam(SPK)-heated bean. TN content was slightly increased according to the heating time of bean. Amino type nitrogen(AIN) contents in all samples were in the range of 133 to 451.5 mg% and AIN value of NPK(451.5 mg%) was higher than that of HPK(133~171.5 mg%) and SPK(178.9~224 mg%). Ammonia type nitrogen(AON) contents in all samples were in the range of 23.5 to 142.0 mg% and AON value of HPK was lower than that of HPK and SPK. Free amino acid(FA) contents in all samples were in the range of 133 to 451.5 mg%, and then FA content of NPK was higher than that of SPK(178.9~224 mg%) and HPK(133~171.5 mg%). Lightness(L) value of Hunter color in all samples were in the range of 45.13 to 49.08 and was similar with each other. Redness(a) and yellowness(b) value were in the range of 25.30~34.43 and 52.55~74.13, respectively.

Key words : *kanjang*, black bean, free amino acid, nitrogen compound

서 론

전통 간장은 양질의 단백질의 공급원이면서 각 가정의 음식 맛을 좌우하는 조미료로서(1,2), 그 제조법은 지방에 따라 약간의 차이가 있으나 대두를 삶아서 찜은 다음 성형한 후, 겨울철 실온에서 3~4개월 방치하여 주위의 여러 미생물이 착생, 번식한 메주를 소금물에 30~45일 담가, 최소 2~6개월 이상을 발효·숙성시켜 만드는 것으로 많이 알려져 있다. 또한 전통 간장은 사용하는 원료의 종류, 메주의 형상과 발효도, 제조방법 및 관여하는 미생물의 양상에 따라 맛과 향기가 달라진다. 우리나라 고유의 전통간장은 일본 간장 또는 *Aspergillus oryzae*를 증자한 콩에 접종하여 단기간에 메주를 발효시켜 된장과 간장을 분리하는 개량식 간장에 비하여 아미노산 등에서 오는 맛난 맛과 단맛은 적으나 소금 농도가 비교적 높아서 짠맛이 강하지만 전통 간장 특유의 담백한 맛과 향을 지니고 있다(3,4).

한편, 최근에는 검정콩으로 두부와 간장, 된장 등을 만들어 검정콩의 기능성을 부각시켜 판매하고 있는데 연간 27,000여 톤 이상이 생산 이용되고 있다(1). 일본에서는 전통적으로 검정콩을 정초에 삶아서 먹는 음식으로 애용하고 있으며 우리나라에서도 콩을 껍질까지 포함하여 이용하고 있다. 특히 검정콩 종피의 검은색 부위에서 최근 항산화 및 항암 물질의 isoflavone류인 genistein과 daidzein이 대두와 마찬가지로 검출되고 있으며, 대두에 비하여 검은색이 짙을수록 강한 항산화 효과가 나타나는 것으로 밝혀졌다. 특히 genistein은 유해한 활성 산소종을 제거하여 항산화 효과를 나타내며 (5~11), 암세포가 면역시스템에 의한 공격을 피해 살아남을 수 있게 도와주는 HSP(heat shock protein), GRPs(glucose - related protein)와 같은 스트레스성 단백질의 생성을 저해함으로써 유방, 직장 및 전립선암 등에 대한 항암작용을 나타내는 것으로 알려져 있다(12~16). 또한 daidzein은 위에서 알코올의 배출 속도를 지연시킴으로써 음주 후 급격한 혈중 알코올 농도 상승을 억제하는 것으로 보고되어 있다(17).

이에 본 연구에서는 한국인의 기호와 입맛에 잘 부합하고, 우리나라 전통간장의 고유한 맛을 재현하면서도 우수한

Corresponding author : Seok-Kyu Park, Department of Food and Nutrition, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea
e-mail : bestmeju@suncheon.ac.kr

기능성을 갖는 고품질의 검정콩 간장을 제조하기 위한 기초적인 연구로서 검정콩의 증자조건을 달리한 6종의 메주를 제조하여 담근 전통 검정콩 간장의 질소화합물 및 유리아미노산을 분석하여 그 발효특성을 평가하였다.

재료 및 방법

재료

검정콩 간장 제조용의 콩[Glycine max(L.) Merrill] 은 2000년 한국전통발효식품연구소에서 수확한 검정콩 대립종(서리태·속 파란콩)을 사용하였다. 소금은 한주소금을 사용하였다.

증자조건

검정콩을 수침하여 상압증자는 충분히 수침·팽윤시킨 불린 검정콩을 일반 가마솥에서 100℃로 2시간 30분간 가열하였으며, 가압증자는 autoclave에서 118℃로 30분, 60분간 가열처리를 하였고, 스팀증자는 스팀장치에서 최대 스팀량이 방출된 이후부터 3시간 30분, 4시간, 4시간 30분간 가열하였다.

메주제조

검정콩(서리태)를 사용하여 12시간 불린 다음, 가열하여 삶은 후 메주를 성형하였는데 메주의 전체 크기는 15×10×20 cm의 목각형으로 만들었다. 3일간 자연건조하여 한국전통발효식품연구소의 황토방 대형 발효실에서 온도 28℃, 습도 50%로 메주를 7일 동안 발효시킨 후, 2차 발효실로 이동시켜 30일간 자연발효를 행한 후 최종 메주로 사용하였다.

간장담금과 숙성

메주를 흐르는 물에 깨끗하게 세척하여 물을 자연상태에서 말린 후 전통 옹기항아리에 넣고 21도로 조절된 염수를 메주 무게비로 환산하여 용기의 90%를 채운 후에 60일간 자연 숙성시켰다.

총질소

총질소(TN)의 측정은 간장액 5 mL를 취하여 micro Kjeldahl 법(18)으로 측정하였다.

아미노태 질소 측정

아미노태 질소(NH₂-N)의 측정은 간장액 5 mL를 250 mL로 정용한 후 25 mL를 취한 다음, 중성 포르말린용액 20 mL과 증류수 20 mL를 첨가하여 0.1N NaOH로 pH 8.4까지 적정하였다(18).

$$\text{NH}_2\text{-N}(\%) = \frac{(\text{A}-\text{B}) \times 1.4 \times \text{F} \times 100}{\text{시료량}(\text{mL})}$$

A : 0.1N NaOH용액의 시료 적정량(mL)

B : 0.1N NaOH용액의 blank시험 적정량(mL)

F : 0.1N NaOH의 factor

암모니아태 질소 측정

암모니아태 질소(NH₃-N)의 측정은 간장 20 mL에 30% NaOH 2 mL와 소포제로 실리콘 수지 3 mL를 넣은 다음 증류장치에서 5분간 증류한 다음, 이때 발생하는 가스를 3% boric acid로 포집한 후, pH meter를 이용하여 0.02N HCl로 pH 4.04까지 적정하여 HCl 소모량으로 산출하였다(18).

펩티드태 질소 측정

펩티드태 질소의 측정은 총질소 함량에서 아미노태 질소와 암모니아태 질소 함량을 제외한 것으로 환산하여 계산하였다(18).

유리아미노산 측정

유리아미노산 측정은 간장을 여과하고, 20% trichloroacetic acid(TCA) 15 mL를 가한 다음 하룻밤 냉장고에서 방치시켜 침전된 단백질을 원심분리(8,000 rpm, 15 min)하여 제거시켰다. Dowex anion exchange(2×8 Cl) 칼럼에 통과시키고, 용출액에 다시 diethylether 40 mL를 가하여 TCA, 지용성 물질 등을 제거하였다. 수용액층을 40℃이하에서 농축시키고, 0.2N citric acid buffer(pH 2.2) 용액으로 전체의 양이 25 mL 되게 정용한 다음, 0.2 μm membrane filter로 여과한 후 20 μL를 아미노산 분석기로 분석하였다. 분석조건은 LKB 4150, alpha autoanalyzer, Li⁺ ion exchange resin, 0.2N Na-citrate buffer (pH 3.20, 4.25, 10.0) 유속 40 mL/hr, ninhydrin 유속 25 mL/hr, column temp. 50~80℃로 하였다(19).

색도 색차계

색차계 색도의 측정은 간장을 색채색차계(Chroma Meter CR-200, MINOLTA, Japan) 시료 측정대에 담은 후, L(lightness), a(redness) 및 b(yellowness) 값을 각각 5회 반복 측정한 평균값과 표준 백색판의 L, a, b값(89.2, 0.921, 0.78)을 비교하였다(18).

결과 및 고찰

총질소

원료 콩의 증자조건에 따른 검정콩 간장의 숙성 후의 총

질소 함량을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 검정콩 간장의 시험구별의 총질소 함량은 308.3~925.0 mg%로 나타났으며, 상압(832.2 mg%)나 스팀(616.7~925.0 mg%)에 비하여 가압으로 증자한 간장의 총질소 함량이 308.3~339.2 mg%로 아주 낮았고, 특히 스팀으로 증자하였을 때, 증자시간이 길어짐에 따라 총질소 함량이 증가하였다. 이와 같은 검정콩 간장의 총질소 함량의 차이는 증자조건에 따른 콩 단백질의 변성도와 메주 발효 및 간장 숙성과정에서 콩 단백질의 분해율이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 결론적으로 검정콩을 이용한 전통간장의 제조는 낮은 온도에서 가능한 장시간 동안에 콩 단백질을 충분히 변성시키는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

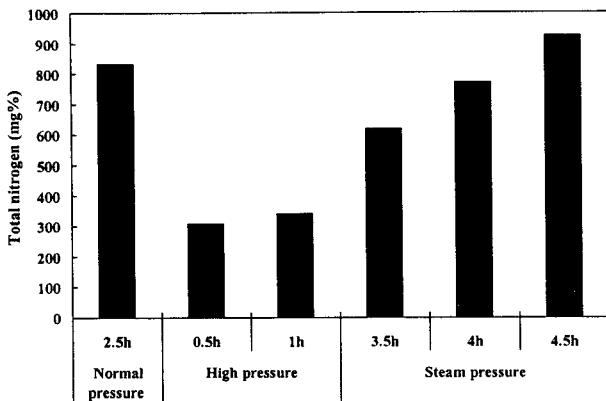


Fig. 1. Changes in total nitrogen of black bean *kanjang* prepared with different cooking conditions of whole black bean.

Kim 등(20)은 대두를 이용하여 제조한 재래식 조선간장의 총질소 함량을 0.90~1.10%로 보고하였는데, 이는 본 실험의 검정콩 전통간장과 비교하여 비슷하거나 약간 높은 함량을 나타내었다.

아미노태 질소

원료 콩의 증자조건에 따른 검정콩 간장의 숙성 후의 아미노태질소 함량을 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 아미노태 질소 함량은 메주 콩단백질의 발효율을 나타내는 지표인데, 검정콩 간장의 시험구별의 아미노태질소 함량은 133~451.5 mg%로 나타났으며, 상압(451.5 mg%)이 가장 높았으며, 스팀(178.9~224 mg%)이 가압으로 증자한 간장(133~171.5 mg%)에 비하여 약간 높은 편이었다. 대체로 상압증자한 검정콩으로 제조한 간장은 가압이나 스팀증자하여 제조한 것에 비하여 3배 정도 높은 콩 단백질 발효율을 나타내었고, 총질소 함량도 높아 검정콩 간장제조에 유리한 것으로 판단된다.

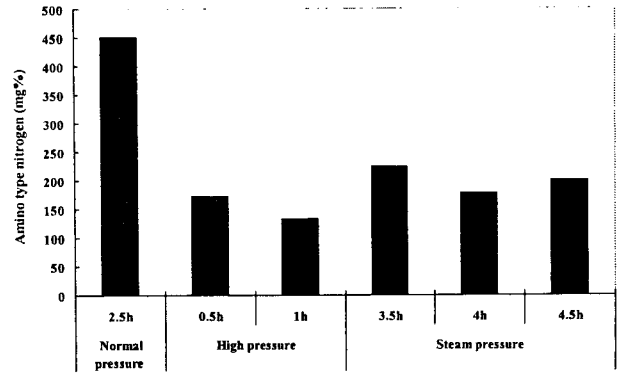


Fig. 2. Changes in amino type nitrogen of black bean *kanjang* prepared with different cooking conditions of whole black bean.

암모니아태 질소

원료 콩의 증자조건에 따른 검정콩 간장의 숙성 후의 암모니아태 질소 함량을 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. 검정콩 간장의 시험구별의 암모니아태 질소함량은 23.5~142.0 mg%로 나타났으며, 상압(142.0 mg%)과 스팀(29.0~40.75 mg%)에 비하여 가압으로 증자한 검정콩 간장이 암모니아태 질소의 함량이 23.5~35.5 mg%로 1/3 정도 낮게 나타났다. 일반적으로 아미노태 질소의 함량과 암모니아태 질소의 함량은 발효 과정을 통하여 발효도에 따라 증감의 정도가 다르지만 전체적인 비율은 비슷한 경향을 나타내는데, 본 실험에서도 유사한 경향을 나타내었다.

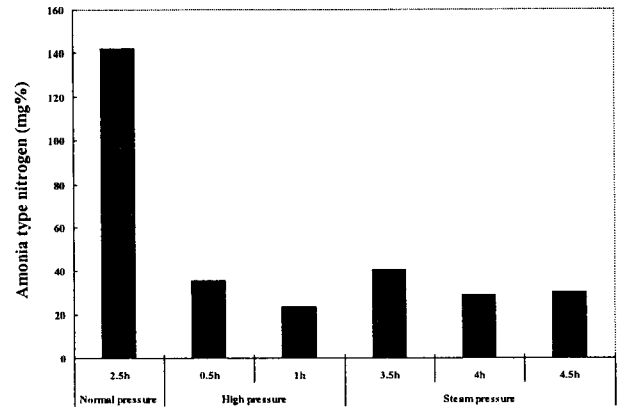


Fig. 3. Changes in ammonia type nitrogen of black bean *kanjang* prepared with different cooking conditions of whole black bean.

펩티드태 질소

원료 콩의 증자조건에 따른 검정콩 간장의 숙성 후의 펩티드태 질소 함량을 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 검정콩 간장의 시험구별의 펩티드태 질소함량은 101.33~717.5 mg%

범위로 나타났으며, 상압(239 mg%)나 가압(101.33~182.67 mg%)으로 증자한 검정콩 간장에 비하여 스팀으로 증자한 검정콩 간장이 펩티드태 질소 함량이 351.92~717.5 mg%로 높았다. 즉, 스팀으로 증자하여 검정콩 간장은 상압이나 가압증자한 것에 비하여 최종적으로 발효·숙성된 검정콩 간장 중에 미분해 잔존 단백질성 화합물이 많이 존재하는 것으로 판단된다.

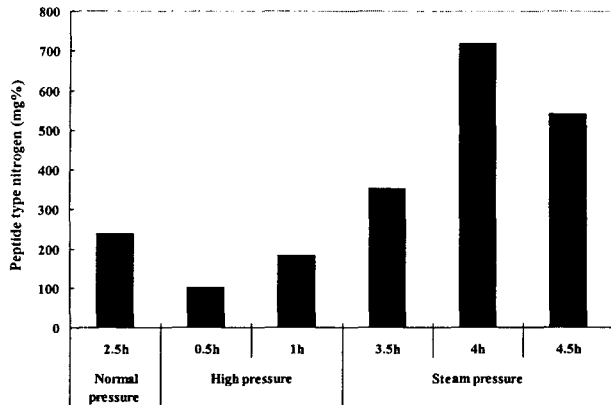


Fig. 4. Changes in peptide type nitrogen of black bean *kanjang* prepared with different cooking conditions of whole black bean.

유리아미노산

원료 콩의 증자조건에 따른 검정콩 간장의 숙성 후의 유리아미노산의 함량을 측정된 결과는 Table 1과 같다. 유리아미노산 함량은 아미노태질소와 마찬가지로 메주 콩단백질의 발효율을 나타내는 지표로서 검정콩 간장의 시험구별 그 함량은 24.53~53.82 mg%로 나타났으며, 상압(53.82 mg%)이 가장 높았으며, 스팀(30.52~39.92 mg%)과 가압으로 증자한 간장(24.53~43.74 mg%)은 비슷한 경향이였다. 대체로 상압 증자한 검정콩으로 제조한 간장은 가압이나 스팀증자하여 제조한 것에 비하여 2.19~1.23배 정도 높은 콩 단백질 발효율을 나타내었고, 총질소 함량도 높아 검정콩 간장제조에 유리한 것으로 판단된다.

Kim 등(20)은 대두를 이용하여 제조한 재래식 조선간장의 유리아미노산 함량을 77.09~93.66 mg%로 보고하였는데, 이에 비해 본 실험의 검정콩 전통간장은 그 함량이 약간 낮은 함량을 나타내었다. 또한 유리아미노산의 조성도 다른 보고자들의 경우에 비하여 glutamic acid, valine, alanine 등이 낮은 함량을 나타내었는데, 이는 자연발효에 의하여 제조되는 발효식품이므로 메주콩의 종류와 발효법, 발효 환경조건 등이 다르고, 특히 메주와 간장발효에 관련되는 미생물의 분포와 그 분해산물에 차이가 있기 때문으로 생각된다.

Table 1. Changes in free amino acids of black bean *kanjang* prepared with different cooking conditions of whole black bean (unit : mg%)

Amino acids	Normal pressure (100°C)	High pressure (118°C)			Steam pressure(100°C)		
	2.5 h	0.5 h	1 h	3.5 h	4 h	4.5 h	
Aspartic acid	2.55	1.28	1.61	1.87	1.50	1.66	
Threonine	2.25	1.25	1.38	1.84	1.68	1.62	
Serine	2.20	2.06	1.65	2.90	2.59	2.16	
Glutamic acid	2.73	3.40	2.89	6.38	2.19	3.20	
Proline	18.00	3.20	22.43	5.22	4.01	4.72	
Glycine	0.25	0.82	0.83	1.64	1.16	1.01	
Alanine	3.73	2.24	2.07	2.84	2.55	2.48	
Cystine	1.05	0.42	1.19	0.89	0.70	0.25	
Valine	2.70	0.53	0.43	1.88	2.34	1.96	
Methionine	1.89	1.00	0.09	1.52	1.24	0.93	
Isoleucine	3.07	2.95	2.08	2.24	1.69	1.24	
Leucine	4.22	0.41	0.24	3.68	3.27	2.78	
Tyrosine	1.64	1.10	0.79	1.92	1.53	1.14	
Phenylalanine	3.35	0.08	1.04	2.35	1.82	0.01	
Histidine	1.99	2.00	1.80	2.13	1.96	2.02	
Lysine	2.15	1.62	1.62	0.12	1.69	1.66	
Arginine	0.05	0.17	1.60	0.50	1.36	1.68	
Total amino acids	53.82	24.53	43.74	39.92	33.28	30.52	

색차계 색도

원료 콩의 증자조건에 따른 검정콩 간장의 숙성 후의 색차계 색도를 측정된 결과는 Table 2와 같다. 검정콩 간장의 명도(L값)은 45.13~49.08의 범위로 시험구간에 큰 차이는 없었으나 대부분 상당히 낮은 값을 나타내어 검정콩 간장의 밝기가 아주 어두운 것으로 나타났는데, 그 이유는 검정콩의 종피에 다량 함유되어 있는 수용성 색소인 anthocyanin의 용출이 주된 원인으로 판단되며, 또한 메주발효 과정과 간장 담금 과정에서 일부 갈변 혹은 흑변현상으로 간장 색깔이 짙은 검은색으로 되는 부수적인 역할을 한 것으로 보인다. 적색도(a값)은 25.30~34.43의 범위로 시험구간에 약간 차이는 있었으며, 일정한 경향을 나타내지는 않았다. 황색도(b값)는 52.55~74.13의 범위로 아주 높은 값을 나타내었으며, 시험구간에 상당한 차이는 있었는데, 증자시간에 따른 일정한 경향을 나타내지는 않았다.

Table 2. Changes in Hunter color degree of black bean *kanjang* prepared with different cooking conditions of whole black bean

Hunter color	Normal pressure (100°C)	High pressure (118°C)			Steam pressure(100°C)		
	2.5 h	0.5 h	1 h	3.5	4 h	4.5 h	
L	45.73	45.03	46.59	49.08	45.13	48.66	
a	26.73	25.30	29.20	32.94	29.42	34.43	
b	58.05	56.44	61.83	52.55	74.13	58.87	

요 약

검정콩을 이용한 기능성 간장을 제조하기 위한 연구의 일환으로 원료 콩의 증자조건에 따른 검정콩 전통간장의 숙성 후, 질소화합물 및 유리아미노산의 함량을 조사하였다. 총질소 함량은 308.3~925.0 mg%로 나타났으며, 상압이나 스팀에 비하여 가압으로 증자한 간장의 총질소 함량이 아주 낮았고, 스팀증자 시간이 길어짐에 따라 총질소 함량이 증가하였다. 아미노태질소 함량은 133~451.5 mg%로 나타났으며, 상압(451.5 mg%)이 가장 높았으며, 스팀(178.9~224 mg%)이 가압으로 증자한 간장(133~171.5 mg%)에 비하여 약간 높은 편이었다. 암모니아태 질소함량은 23.5~142.0 mg%로 나타났으며, 상압과 스팀에 비하여 가압으로 증자한 검정콩 간장이 암모니아태 질소의 함량이 낮게 나타났다. 유리아미노산 함량은 133~451.5 mg%로 나타났으며, 상압(451.5 mg%)이 가장 높았으며, 다음으로 스팀(178.9~224 mg%)이 가압으로 증자한 간장(133~171.5 mg%)에 비하여 약간 높은 편이었다. 색도의 명도(L값)은 45.13~49.08의 범위로 시험구간에 큰 차이는 없었으나 대부분 상당히 낮은 값을 나타내었고, 적색도(a값)와 황색도(b값)은 각각 25.30~34.43, 52.55~74.13의 범위로 시험구간에 약간 차이가 있었다.

참고문헌

1. Cancer Institute News : The anticarcinogenic properties of soybean. U.S.A., 1998. 3. 6.
2. Chang, C.H. (1967) Organic acid in Korean soy-sauces. J. Kor. Soc. Agri. Chem. Biotechnol., 8, 1-9
3. Chang, C.H. (1968) The biochemical studies on stored soy-sauce. J. Kor. Soc. Agri. Chem. Biotechnol., 9, 9-28
4. Chang, K.S., Yoon, H.K. and Kim, M.S. (1978) Studies on packaging of spray - dried soy sauce by means of flexible films and their laminates. J. Kor. Soc. Agri. Chem. Biotechnol., 21, 144-150
5. Cho, D.H. and Lee, W.J. (1970) Microbiological studies of Korean native soy - sauce fermentation-A study on the microflora of fermented Korean *maeju* loaves. J. Kor. Soc. Agri. Chem. Biotechnol., 13, 35-43
6. Cho, M.J. and Kim, Z.U. (1971) Studies on the quick ripening process for soy sauce. J. Kor. Soc. Agri. Chem. Biotechnol., 14, 19-28
7. Choi, C., Choi, K.S., Choi, Y.J., Lim, S.I., Kim, S., Son, J.H., Lee, H.D. and Kim, Y.H. (1996) Characteristics and action pattern of protease from *Bacillus subtilis* CCKS - 111 in Korean traditional soy sauce. Kor. Soc. Food. Sci.

- Nutr., 25, 915-922
8. Chu, Y.H., Yu, T.J. and Yu, J.H. (1975) Studies on the film forming yeasts isolated from commercial soy sauce. J. Korea Chem. Soc., 7, 61- 68
9. Chung, C.Y. and Toyomizu, M. (1959) Studies on discoloration of fish products. V. Mechanism of rusting in amino acid - reducing sugar - lipid system. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish, 34, 426-432
10. Chung, H.J. and Sohn, K.H. (1994) The changes of component in traditional Korean soy sauce during ripening period. J. Kor. Soc. Food. Sci., 10, 29-35
11. Chung, H.J. and Kwon, H.J. (1997) Dependence of ethyl carbamate formation on the fermentation variables in Korean traditional soy sauce. J. Kor. Soc. Food. Sci., 13, 92-99
12. Chung, H.J. and Sohn, K.H. (1994) The changes of component in traditional Korean soy sauce during ripening period(1). Korean J. Soc. Food Sci., 10, 29-34
13. Ensninger, A.H., Ensminger, M.E., Kpnlande, I.E. and Robinson, J.R.K. (1983) Food & Nutrition Encyclopedia, Vol. 2, pp. 1-8, U.S.A.
14. Han, K.S. and Yoon, S.S. (1991) A study on the influence of social changes on the management of indigenous fermented foods in Korean families. Korean J. Soc. Food Sci., 7, 1-9
15. Im, M.H., Choi, J.D., Chung, H.C., Lee, S.H., Lee, C.W., Choi, C. and Choi, K.S. (1998) Improvement of *meju* preparation method for the production of Korean traditional *kanjang*. Korean J. Food. Sci. Technol., 30, 608-615
16. Jha, H.C., von Recklinghausen, G. and Zilliken, F. (1985) Inhibition of in vitro microsomal lipid peroxidation by isoflavonoids. Biochem. Pharmacol., 34, 1367-1373
17. Ju, H.K., Ro, S.K. and Im, M.H. (1972) Studies on the fermentation on soy sauce by bacteria. Korean J. Food Sci. Technol., 4, 276-284
18. Shon, M.Y. (1999) Physicochemical properties and biological activities of *chungkugjang* produced from Korean black bean(*Glycine max*(L.) Merrill). Gyeongsang National University. Ph.D. Thesis
19. Park, S.K., Cho, Y.S., Park, J.R., Moon, J.S. and Lee, Y.S. (1995) Changes in the contents of sugar, organic acid, free amino acid and nucleic acid - related compounds during fermentation of leaf mustard-*kimchi*. J. Korean Soc. Food Nutr., 24, 48-53
20. Kim, J.K., Chung, Y.G. and Yang, S.H. (1985) Effective components on the taste of ordinary Korean soy sauce. Kor. J. Appl. Microbiol. Bioeng., 13, 285-287