

콩 삶은 물을 첨가한 청국장 제조시 항산화활성 및 관련 성분들의 변화

이경희 · 류승희¹ · 이영순² · 김영만 · 문갑순¹
동의대학교 식품영양학과, ¹인제대학교 바이오헬스 소재 연구센터,
식품과학연구소 및 식품생명과학부, ²경희대학교 식품영양학과

Changes of Antioxidative Activity and Related Compounds on the *Chungkukjang* Preparation by Adding Drained Boiling Water

Kyung-Hee Lee, Seung-Hee Ryu¹, Young-Soon Lee¹, Young-Man Kim¹, Gap-Soon Moon¹
Dept. of Food Science and Nutrition, Dong-eui University

¹*Biohealth Products Research Center, Food Science Institute, and School of Food and Life Sciences, Inje University*

²*Dept. of Food Science and Nutrition, Kyung-hee University*

Abstract

Soybean is an important plant as the source of protein and oil, as well as phytochemicals such as genistein, daidzein, phenolic acids, phytic acid, tocopherol, and saponin. *Chungkukjang*, a fermented soybean paste, is common in Korean meals and *bacillus* is usually used in the fermentation of steamed soybean. For its processing, whole soybeans are boiled in water until the beans are soft, and then the drained beans are wrapped with rice straw or starter and set in a warm place at 65°C for 3~4 days. Normally, the remaining cooked water which was drained from the steamed beans is discarded. We supposed that this water possesses high amounts of useful components, and we therefore developed a modified method using the cooked water. After fermentation, we added the remaining cooked water which had been drained from the beans to the fermented soy beans and boiled them together. To investigate the bio-functionality of the modified *chungkukjang*, the total antioxidative activity, isoflavones contents, phenolic acids, and 3-deoxyglucosone (3-DG) were measured at each stage of the preparation of *chungkukjang*. The original and modified *chungkukjang* possessed a high antioxidative activity compared with the other samples, as did the drained water after steaming of the soybean. The contents of genistein, daidzein, and phenolic acids, which contained antioxidative activity, were also increased in the original *chungkukjang* and their contents were similar in the modified *chungkukjang*. The content of 3-DG was increased in the modified *chungkukjang* compare with the original. It is suggested that the active soybean components delivered to the drained water during the steaming process were useful for increasing the bio-functionality of the modified *chungkukjang*.

Key words : *chungkukjang*, antioxidative activity, isoflavones, phenolic acids, 3-deoxyglucosone

1. 서 론

콩은 양질의 단백질과 지질이 풍부하여 쌀에서 부족한 영양성분을 보완하는 식품이며, 생리활성물질을 다

량 함유하여(Kwon TW 2000) 아시아뿐만 아니라 서구에서도 건강식품으로 인식되고 있다(Kenedy AR 1995). 특히 콩의 이소플라본은 여성호르몬인 에스트로젠과 유사한 구조와 활성을 가지며 tyrosine kinase, 신생혈관 생성억제 등의 작용으로 항암활성을 가질 뿐만 아니라 골다공증 예방, 항산화활성에 의한 심혈관질환 억제에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Fortis T 등 1995, Messina M과 Messina V 2000, Barnes S 등

Corresponding author: Gap-Soon Moon, Inje University, 607 Obang-Dong, Gimhae, Kyungnam, 621-749, Korea
Tel: 82-55-320-3234
Fax: 82-55-321-0691
E-mail : fdsnmoon@inje.ac.kr

1998). 우리나라는 다양한 방법으로 콩을 식생활에 이용하며 콩 그 자체로서 뿐만 아니라 두부나 두유 형태로 이용하거나 발효시켜 간장이나 된장으로 사용하여 왔다. 우리나라의 된장, 간장, 청국장과 일본의 미소, 낫또, 인도네시아의 템페 등은 대표적인 콩 발효식품으로 콩을 발효시키는 제조과정 중 콩 속에 함유되어 있는 이소플라본 및 유용성분의 배당체가 당이 떨어진 아글리콘 형태로 변화하여 콩 자체보다 높은 생리활성을 나타내는 것으로 밝혀지고 있다(Ryu SH 2002). 특히 청국장은 *bacillus natto*나 *bacillus subtilis*류가 생산하는 효소의 작용으로 콩 단백질이 분해되어 가용성 질소화합물인 펩톤, 펩타이드, 아미노산 등이 생성되어 소화되기 쉽고 청국장 특유의 구수한 맛을 형성하는 동시에 끈끈한 점질물이 생성되면서 독특한 향미를 내는 우리 고유의 전통식품이다(Kim KJ 등 1982). 청국장은 된장, 간장과는 달리 발효기간이 2~3일로 매우 짧고 소금이 거의 들어가지 않는 무염 발효식품으로 최근 청국장의 건강기능성이 새로이 주목받고 있으며, 고혈압방지, 혈중콜레스테롤 저하, 항돌연변이능, 항암, 항산화성, 혈전용해능 등의 생리활성이 알려져 있다(Kim SH 등 1999). 일반적인 청국장 제조과정은 콩을 물러지도록 푹 삶은 다음 *bacillus*균을 이용하여 발효시키며 이때 콩을 삶은 때 이용한 물은 제거한 뒤 콩만을 건져 발효시키게 된다. 이 과정에서 유용한 수용성 성분들이 버려질 것으로 여겨지며 따라서 이 물을 이용하여 청국장을 제조하였을 때에는 본래의 청국장보다 생리활성물질의 함량 및 기능이 증진될 것으로 기대되어진다. 뿐만 아니라 띄운 청국장을 한 번 더 삶음으로서 청국장의 독특한 냄새와 고미를 줄일 수 있고 배당체 형태의 이소플라본을 유리형태인 아글리콘으로 만들어 생체 내 흡수를 더욱더 높일 수 있을 것으로 기대되어진다. 이를 확인하기 위하여 본 연구에서는 일반적인 청국장에 부산물로 버려지는 콩 삶은 물을 첨가하여 한 번 더 끓인 변형 청국장을 제조하고 각 제조 단계별로 시료를 취하여 항산화활성 측정 및 항산화 관련 성분인 이소플라본, 페놀 화합물과 Maillard 반응 생성물인 3-deoxyglucosone(3-DG)의 변화를 측정하였다. 그리고 이러한 결과는 전통식품을 생리활성이 더 우수한 제품으로 변형, 보급하기 위한 기초자료로 이용하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 사용한 콩은 국산 진품콩을 사용하였고 ABTS(2,2'-azonobis(3-ethylbenzothiazoline 6-sulfonate))와 potassium persulfate, genistein, daidzein 및 11종의 phenolic acid 표준품은 Sigma로부터 구입하였다.

2. 청국장의 제조

국산대두(진품콩)를 이용하여 청국장을 제조하고 제조과정 단계별 시료를 동결건조하여 시료로 사용하였다(Fig. 1). 즉 정선한 콩은 수세하여 물을 완전히 뺀 후 타지 않도록 주의하면서 갈색이 날 때까지 15분 동안 볶았고 다시 물을 넣어 콩이 완전히 물러질 정도로 1시간 가량 삶았다. 삶아진 콩은 건져서 청국장 제조에 이용하였고, 콩을 삶았던 물의 일부는 동결건조하여 시료로 사용하였다. 청국장의 제조는 시판 청국장((주)풀무원, 오일의 장맛)을 스타터로 이용하여 10%로 희석한 물을 콩의 2% 농도가 되도록 첨가한 후 84시간 동안 청국장 발효기(성광전자, 쿠쿠)에서 발효시켰고, 발효된 청국장에 콩 삶은 물을 다시 넣고 가열하여 변형청국장을 제조하였다. 기본청국장 및 변형청국장 제조과정 중 생성되는 시료의 양과 동결건조 후 시료의 양은 콩 100 g을 기준으로 환산하여 Table 1에 나타내었다.

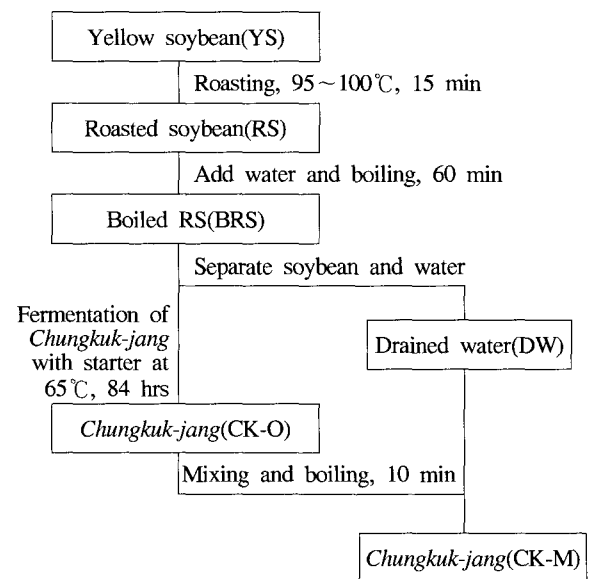


Fig. 1. Preparation of samples

3. 실험방법

1) 총항산화능의 측정

변형청국장 제조단계별 생성물의 항산화효과를 살펴 보기 위해 75% 메탄올로 추출한 시료의 TEAC(Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) 값을 Roberta RE 등 (1999)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 0.2 g의 동결 건조된 시료에 75% 메탄올 4 mL을 가한 후 ultrasonicator (Branson Ultrasonic Corporation, CT, USA)에서 3시간동안 추출하고 0.4 μ L regenerated cellulose syringe filter로 여과한 후 사용하였다. 7 mM ABTS (2,2'-azonobis(3-ethylbenzothiazoline 6-sulfonate))와 2.45 mM potassium persulfate를 혼합하여 ABTS radical cation($ABTS^{\cdot+}$)을 만들어 12시간 이상 방치한 후 이 용액을 734 nm에서 흡광도가 0.70(\pm 0.02)이 되도록 5 mM PBS(pH 7.4)로 조정하였다. 30 μ L의 시료 추출물 또는 표준물질인 Trolox에 $ABTS^{\cdot+}$ 용액 3.0 mL를 첨가하여 734 nm에서 6분간 흡광도를 측정하고 이 값을 Trolox 표준용액을 이용하여 만든 표준직선에 대입하여 시료들의 항산화효과를 Trolox 농도로 표시하였다.

2) 이소플라본 함량 측정

Genistein과 daidzein의 함량은 Wang G 등(1990)의 방법에 따라 UV photodiode array detector가 장착된 HPLC(Agilent, USA)를 사용하여 분리하였다. 이소플라본 분석을 위해 0.2 g의 동결건조된 시료에 1 mL의 탈이온수와 3 mL의 HPLC용 메탄올을 넣은 후 혼합하고 ultrasonicator(Branson Ultrasonic Corporation, CT,

USA)에서 3시간동안 추출하였다. 추출한 시료는 0.4 μ L regenerated cellulose syringe filter로 여과 한 후 HPLC에 주입하였다. 이때 칼럼은 ZORBAX SB C₁₈ 역상칼럼을 사용하였고, 이동상은 MeOH : 1 mM ammonium acetate(6:4), 칼럼오븐 온도는 30°C, 유속은 1 mL/min이었으며 260 nm에서 피크를 확인하였다. genistein과 daidzein 표준물질은 Sigma사에서 구입하여 사용하였고 피크 면적을 비교하여 동결건조된 시료 중의 유리 이소플라본 함량을 계산하였다.

3) Phenolic acid 함량 측정

Phenolic acids 함량은 이소플라본 분석과 동일한 기기를 사용하여 HPLC로 분석하였다(Ryu SH 2002). 동결건조된 시료들은 위의 이소플라본 분석용 시료와 동일하게 처리하였다. 칼럼은 ZORBAX SB C₁₈ 역상칼럼을 사용하였고, 이동상은 1% 초산과 메탄올을 gradient로 하여 260 nm에서 검출하였다. 칼럼온도는 40°C, 유속은 0.8 mL/min이었고, gradient 조건은 1% 초산용액을 기준으로 0분에서 100%, 25분까지 70%, 40분에 30%, 45분에서 50분까지는 10%, 55분에 다시 100%로 하여 55분내에 검출될 수 있도록 하였다. 사용한 표준품 phenolic acid들은 gentisic acid, p-hydroxybenzoic acid, chlorogenic acid, vanillic acid, syringic acid, caffeic acid, p-coumaric acid, benzoic acid, salicylic acid, ferulic acid, trans-cinnamic acid 등 11종이었고 농도별로 조제된 phenolic acids 표준품으로 표준곡선을 그린 뒤 피크 면적을 비교하여 함량을 계산하고 시료 중에 들어있는 양으로 환산하였다.

4) 3-DG 함량 측정

청국장 제조 단계별 동결건조 시료의 Maillard 반응 정도를 알기 위하여 3-DG(deoxyglucosone) 함량을 Kato 등(1961)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 시료를 diethyl ether로 3회 추출한 후 0.4% 2,4-DNPH/2 N HCl을 첨가하여 30 \pm 0.5°C에서 2시간동안 교반한 후 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 침전물을 얻었다. 이를 메탄올로 재현탁하고 농축하여 연노란색 hydrazone과 hydrazin 결정체를 얻은 후 다시 에틸아세테이트로 추출하여 hydrazone 결정체를 얻었다. Hydrazone 결정체를 2 N-HCl로 3회, 증류수로 6회 씻어낸 후 에틸아세테이트로 재현탁하여 sodium sulfate로 탈수하고 여과

Table 1. Yields of samples

Products ¹⁾	Yields (g)	
	Original samples ²⁾	Lyophilized samples ³⁾
YS	100.00	98.88
RS	97.60	92.48
BRS	208.40	82.36
DW	48.00	6.33
CK-O	173.20	73.86
CK-M	285.00	76.47

¹⁾YS, RS, BRS, DW, CK-O, and CK-M mean yellow soybean, roasted soybean, boiled roasted soybean, drained water, original chungkuk-jang, and modified chungkuk-jang adding the drained boiling water, respectively.

²⁾Yields of original sample mean the amount of samples made from 100 g yellow soybean.

³⁾Yields of lyophilized sample mean the amount of lyophilized samples made from 100 g yellow soybean.

하였다. 에틸아세테이트 추출물을 진공 데시케이터로 건조시켜 3-DG-2,4-DNP 유도체를 얻고 이를 다시 메탄올에 용해시킨 후 TLC판에 점적하고 톨루엔 : 에탄올(6:1) 용액을 전개용매로 하여 전개하였다. 3-DG 표준품과 동일한 Rf치를 가지는 부분을 긁어모은 후 메탄올을 가해 ultrasonicator에서 추출하고, 3,000 rpm에서 15분간 원심분리한 후 상등액을 취해 430 nm에서 흡광도를 측정하였다.

4. 통계처리

통계 분석은 SPSS Ver. 10.0 package program을 이용하여 각 군의 평균과 표준편차를 산출하고 군간의 차이 유무를 one-way ANOVA로 분석한 뒤 $p < 0.05$ 에서 유의한 차이가 있는 경우 Tukey법을 이용하여 사후검정하였다(김병수 등 2003).

III. 결과 및 고찰

청국장 제조과정 중 항산화효과의 변화

청국장 조제 단계별 시료를 동결건조하여 항산화효과를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 원료 콩의 TEAC값은 0.68 ± 0.06 mM이었고, 콩을 볶은 후 0.61 ± 0.03 mM

로 나타나 약간 감소하였지만 통계적으로는 차이가 없었다. 삶은 콩의 TEAC 값은 0.35 ± 0.04 mM로 가장 낮았으며 콩을 삶고 남은 물은 1.63 ± 0.07 mM로 매우 높은 것으로 나타나 볶은 콩을 다시 삶는 과정에서 항산화 관련 물질들이 삶는 물로 이행하였음을 알 수 있었다. 콩을 띄워 청국장 형태로 만들었을 때 2.09 ± 0.08 mM로 가장 높은 값을 나타내었고 기본청국장에 콩 삶은 물을 가하고 다시 삶아 변형청국장을 제조하였을 때에도 2.07 ± 0.08 mM로 청국장과 비슷한 정도의 항산화효과를 나타내었다.

Moon GS 등(2003)은 DPPH법, FRAP법과 TEAC법을 이용하여 콩 성분의 항산화효과를 측정하고 방법간의 차이를 비교한 연구에서 TEAC법이 가장 유용함을 보고한 바 있으며 본 연구에서도 항산화효과 측정방법으로 TEAC법을 이용하였다.

청국장 제조과정 중 이소플라본 함량 변화

청국장 제조과정 중 이소플라본 함량의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며 이때 동결건조된 시료를 사용하였다. 노란콩의 유리 daidzein과 genistein 함량은 각각 0.90 ± 0.04 mg%와 0.49 ± 0.03 mg%였고 볶는 과정 중 증가하여 6.88 ± 0.01 mg%와 4.04 ± 0.49 mg%로 측정되었

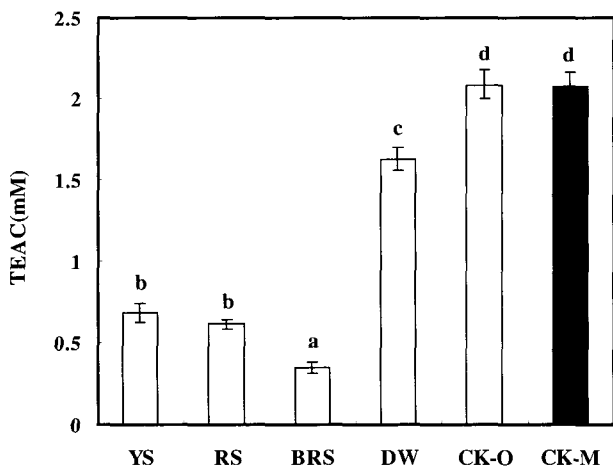


Fig. 2. Total antioxidative activity of samples as measured by TEAC assay.

Abbreviations of sample name are same as the legend of Table 1.

^{a-d)} Different alphabets on the bar mean significantly different analyzed by one-way Anova followed Tukey's test at the level of 0.05.

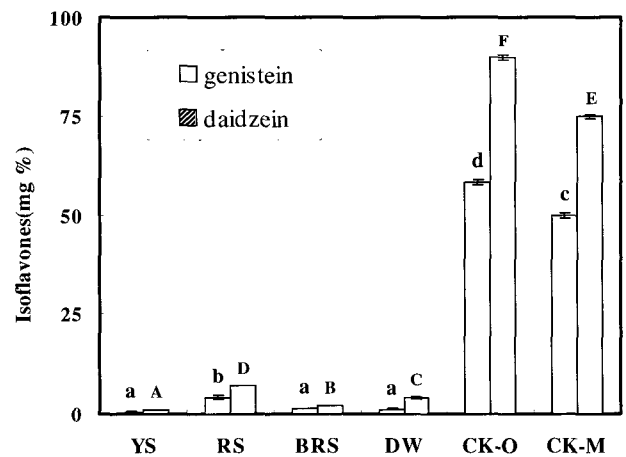


Fig. 3. Isoflavone contents of lyophilized samples.

Abbreviations of sample name are same as the legend of Table 1.

^{a-d,A-F)} Different alphabets on the bar mean significantly different analyzed by one-way Anova followed Tukey's test at the level of 0.05.

다. 그러나 콩을 삶는 과정에서 이소플라본의 일부는 물로 이행하여 2.12 ± 0.01 및 1.24 ± 0.01 mg%로 나타났다. 콩 삶은 물은 건고량을 기준으로 daidzein이 3.97 ± 0.25 mg%, genistein이 1.17 ± 0.09 mg% 함유되어 있었고, 청국장으로 발효시켰을 때 이소플라본 함량이 가장 높아 daidzein 89.57 ± 0.70 mg%, genistein이 58.15 ± 0.55 mg%로 급격히 증가되었음을 알 수 있었다. 콩 삶은 물과 기본청국장을 함께 가열한 변형청국장은 daidzein 74.83 ± 0.58 mg%, genistein 49.91 ± 0.66 mg%로 약간 감소하였으나 여전히 이소플라본 함량이 높음을 알 수 있었다. 이 결과를 콩 100 g으로부터 만들어진 각 시료 중 이소플라본 함유량으로 환산한 결과(Table 2) 기본청국장의 이소플라본 함량이 가장 높았고 그 다음이 변형청국장의 순이었으며 다른 시료들도 유사한 경향을 나타내었으나 콩물의 경우 이소플라본 함량이 매우 낮음을 알 수 있었다.

지금까지 여러 선행 연구에 의하면 이소플라본은 콩의 여러 가지 유용한 생리활성에 크게 기여하는 특징적인 성분이다. 특히 phytoestrogen으로써 폐경기 증상을 완화시키고, 심혈관계 질환의 진전을 막으며 호르몬 의존성 암을 예방하는 효과가 있다(Maubach J 등 2003). 콩에는 이소플라본이 100~300 mg% 정도 함유되어 있다고 보고되어 있는데 Choi JS 등(1996)과 Kim SR과 Kim SD(1996)이 국내산 콩 품종을 대상으로 이소플라본 함량을 측정된 결과 각각 46~232 mg%와 46~418 mg% 범위였으며, 함량과 조성이 품종 및 재배환경에 따라 큰 차이가 있다고 보고하였다. 콩 뿐만 아니라 콩 제품의 이소플라본 함량도 차이가 나타나는

데 특히 콩 발효식품인 된장, 미소, 낫또, 템페의 이소플라본 함량을 비교해본 결과 총 이소플라본 함량은 각각 31.52 ± 9.26 mg%, 42.55 ± 9.18 mg%, 58.93 ± 7.33 mg%와 43.52 ± 8.34 mg%로 보고된 바 있다(Haytowitz DB 등 1999). 콩 속에 존재하는 주요 이소플라본인 daidzin, genistin과 이들의 아글리콘은 Walter ED (1941)에 의해 처음 분리되었고 발효식품에 존재하는 이소플라본은 대부분의 배당체가 가수분해된 아글리콘의 형태로 존재한다. 이후 콩 발효식품 등에서 새로운 이소플라본을 발견하기 위한 분석들이 시도되고 있으며(Klaus K와 Brarz W 1998, Esaki H 등 1998) 특히 daidzein의 대사물질인 equol의 생리활성에 대한 관심이 증가하고 있다. Equol은 자연적으로 식물에서는 존재하지 않으나 daidzein을 섭취하였을 때 장내 세균에 의해 대사되어 생성되며(Setchell KDR 2003), *in vitro*에서 항산화효과 역시 다른 이소플라보노이드보다 우수하다(Hodgson JM 등 1996, Mitchell JH 등 1998). 따라서 청국장에서 이소플라본의 아글리콘 뿐만 아니라 이들의 대사물질의 생성은 총항산화능의 증가와 밀접한 관계가 있는 것으로 보이며 콩의 유용 성분을 효과적으로 흡수하기 위해 좀 더 대사되어진 단계의 콩식품 섭취가 권장되어야 할 것으로 보여진다.

청국장 제조과정 중 phenolic acids 함량 변화

콩에는 이소플라본 뿐만 아니라 상당량의 phenolic acid들이 함유되어 있는 것으로 밝혀져 있다. 청국장 제조과정 중 phenolic acids의 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다(Table 3). 동결건조된 원료콩에서는 gentisic acid, chlorogenic acid, syringic acid, p-coumaric acid, benzoic acid, salicylic acid 및 t-cinnamic acid가 유리 상태로 존재하였고 콩을 볶는 과정에서 chlorogenic acid, p-coumaric acid 및 salicylic acid의 뚜렷한 증가가 나타났다. 그러나 삶는 과정에서 물로 이행되어 유리 phenolic acids의 함량이 감소하였고, 그 대신 삶은 물에 gentisic acid, chlorogenic acid 및 p-coumaric acid의 함량이 높아짐을 알 수 있었다. 삶은 콩으로 청국장을 발효시켰을 때 gentisic acid의 함량이 157.59 mg%로 급격하게 증가되었고 chlorogenic acid도 21.85 mg%에서 35.37 mg%로 증가하였다. 뿐만 아니라 삶은 콩에는 존재하지 않았던 caffeic acid와 ferulic acid가 각각 8.57 mg%와 13.66

Table 2. Isoflavone contents of samples made from 100 g soybean

Products ¹⁾	(unit : mg)	
	Genistein	Daidzein
YS	0.483 ²⁾	0.887
RS	3.737	6.360
BRS	1.019	1.745
DW	0.074	0.251
CK-O	42.952	66.156
CK-M	38.166	57.222

¹⁾Abbreviations of sample name are same as the legend of Table 1.

²⁾Data mean the amount of isoflavones in samples made from 100 g yellow soybean and were calculated from the yields as shown in Table 1.

mg%의 농도로 존재하여 발효과정 중 항산화 활성이 높은 유리 phenolic acid의 함량이 증가함을 알 수 있었다. 변형청국장의 경우에도 chlorogenic acid의 함량이 35.37 mg%에서 85.23 mg%로 2배 이상 증가하였고, ferulic acid의 함량도 다소 증가하였다. 특히 gentisic acid, chlorogenic acid, caffeic acid 및 ferulic acid는 항산화활성이 높은 물질들이며 청국장 및 변형청국장을 제조하는 과정 중 이들의 성분이 증가한 것과 앞의 실험에서 총항산화능이 증가되었던 것과 역시 관련이 있는 것으로 보여진다.

수율을 고려하여 100 g의 콩으로부터 만들어지는 시료 중의 phenolic acids 함량으로 나타낸 결과는 Table 4와 같다. 콩 삶은 물에는 153.79 mg의 phenolic acids가 용출되어 있음을 알 수 있었고 특히 gentisic acid나 chlorogenic acid와 같이 항산화 활성이 큰 phenolic

acids가 콩 삶은 물로 이행되어짐을 볼 수 있었다.

청국장 제조단계별 3-DG 함량의 변화

청국장 제조시 Maillard 반응이 일어나는지를 조사하기 위해 제조 단계별 시료 중의 3-deoxyglucosone (3-DG)의 함량을 측정된 결과는 Table 5와 같다. Maillard 반응은 단백질과 환원당 사이의 비효소적 갈변 반응으로 glucose가 Schiff base를 형성하면 일부는 Amadori 전위를 통해 안정화하게 된다. 이 과정 중 Amadori 생성물은 3-DG로 분해되므로 시료 중의 3-DG 함량은 Maillard 반응의 정도를 의미하며 간장이나 된장과 같은 식품에서도 검출되어진다(Kato 등 2000). 노란 콩의 3-DG 함량은 1.24 mg%였고, 볶는 과정 중 급격히 증가하여 8.59 mg%가 함유되어 있었다. 삶는 과정 중 물로 대부분 이행하여 삶은 콩에는 2.45

Table 3. Content of phenolic acids in lyophilized samples

Phenolic acids	(unit : mg%)					
	YS ¹⁾	RS	BRS	DW	CK-O	CK-M
<i>p</i> -OH benzoic acid	-	-	-	-	1.23±0.03	1.31± 0.07
Gentisic acid	79.47± 6.44	52.55±3.89	-	134.83±10.76	157.59±9.84	89.17±14.37
Chlorogenic acid	56.70±18.26	66.95±1.99	21.85±0.86	159.12±20.15	35.37±0.44	85.23± 0.41
Caffeic+vanillic acid	-	-	-	-	8.57±0.02	-
Syringic acid	2.65± 0.04	-	-	-	-	-
<i>p</i> -Coumaric acid	86.85±17.17	212.23±3.15	261.95±0.62	952.21± 4.00	14.85±5.21	265.47± 1.66
Ferulic acid	-	-	-	-	13.66±0.30	17.98± 0.32
Benzoic acid	123.10± 9.33	29.41±4.62	23.02±3.14	87.30± 0.28	58.37±1.01	85.46± 2.86
Salicylic acid	66.30±13.63	1906.77±4.07	436.38±0.25	1095.96± 3.28	70.85±2.71	331.88± 3.09
<i>t</i> -Cinnamic acid	0.69± 0.02	1.77±0.01	0.68±0.01	2.02± 0.10	1.38±0.24	1.77± 0.44
Total	416.0748	2,267.925	743.203	2,429.423	360.507	876.5014

¹⁾Abbreviations of sample name are same as the legend of Table 1.

Table 4. Content of phenolic acids in samples made from 100 g soybean

Phenolic acids	(unit : mg)					
	YS ¹⁾	RS	BRS	DW	CK-O	CK-M
<i>p</i> -OH benzoic acid	-	-	-	-	0.91	1.00
Gentisic acid	78.58 ²⁾	48.60	-	8.53	116.39	68.19
Chlorogenic acid	56.07	61.92	18.00	10.06	26.12	65.18
Caffeic+vanillic acid	-	-	-	-	6.33	-
Syringic acid	2.62	-	-	-	-	-
<i>p</i> -Coumaric acid	85.88	196.27	215.75	60.23	10.97	203.01
Ferulic acid	-	-	-	-	10.09	13.75
Benzoic acid	121.73	27.20	18.96	5.52	43.11	65.38
Salicylic acid	65.56	1769.12	359.42	69.32	52.34	253.79
<i>t</i> -Cinnamic acid	0.68	1.64	0.56	0.13	1.01	1.35
Total	411.12	2104.75	612.69	153.79	267.27	671.65

¹⁾Abbreviations of sample name are same as the legend of Table 1.

²⁾Data mean the amount of phenolic acids in samples made from 100 g yellow soybean and were calculated from the yields as shown in Table 1.

mg%, 삶은 물에는 12.67 mg%가 존재하였고 청국장 제조 중 증가하여 6.56 mg%, 콩 삶은 물은 첨가한 변형청국장에는 7.18 mg%가 함유되어 있었다. 즉, 기본청국장 및 변형청국장의 제조 과정 중 Maillard 반응이 일어나며 이들 식품의 색에 Maillard 반응이 관여함을 알 수 있었다. 이를 콩 100 g을 기준으로 만들어진 시료 중에 함유되어있는 양으로 환산한 결과, 볶은 콩의 경우 7.94 mg으로 가장 높았고, 변형청국장, 기본청국장, 삶은 콩, 원료콩, 콩 삶은 물의 순이었다.

Maillard 반응 생성물이 항산화활성을 나타낸다는 것은 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다. Cheigh HS와 Moon GS(1986, 1987)은 간장이 가열우유 및 리놀레산에 대하여 강한 항산화활성을 나타냄을 보고하였고, Ryu SH 등(2002)도 불포화지방산의 함량이 높은 생선 조리시 간장을 사용하면 지방 산화를 상당히 억제하는 것으로 보고하였다. 이때 간장의 항산화효과 원인 물질로는 대두에서 유래하는 flavone 물질, 각종 아미노산류, 펩티드들이 열거되고 있으나 가장 중요한 역할을 하는 것은 간장의 흑갈색 색소인 멜라노이딘인 것으로 밝혀져 있다(Cheigh HS와 Moon GS 1990). 특히 Maillard 반응의 초기 반응에서 생성되는 reductone 구조로 인한 환원작용과 금속 킬레이트 작용 등이 중요한 항산화 메커니즘으로 알려져 있다(Kirigaya N 등 1969). 본 실험에서 콩 삶은 물, 기본청국장, 변형청국장의 항산화효과가 높았던 것은 3-DG의 함량과도 관련이 있는 것으로 보여진다. 기본청국장 및 변형청국장에는 다양한 콩 유래 항산화성분과 함께 생성된 멜라노이딘의 시너지효과로 인해 더 강한 항산화효과를 가질 것으로 기대되어진다.

본 연구에서 콩을 발효시키는 과정을 통해 항산화활성이 3배 이상 증가하였고, 항산화 활성이 여러 가지

질병의 예방과 관련되어짐을 생각해볼 때 국민의 건강 증진을 위해 저염 발효식품의 섭취를 권장하는 것이 필요하다고 여겨진다. 본 연구에서 사용한 콩 삶은 물을 이용한 변형청국장의 경우 기본청국장의 활성과 유사하면서도 콩 삶은 물을 다시 이용하여 끓임으로써 유용성분의 이용률을 높이고 청국장에 함유되어 있는 고미를 일부 제거함으로써 맛을 증진시켰다.

IV. 요약 및 결론

콩 삶은 물을 첨가하여 청국장을 제조한 후 총항산화능을 측정된 결과 기본청국장 및 변형청국장의 활성이 가장 높았고 콩 삶은 물의 항산화능도 높아 항산화 활성물질이 콩을 삶는 과정 중에 일부 물로 이행함을 알 수 있었다. 유리 이소플라본 함량은 생콩, 볶은 콩, 삶은 콩, 콩 삶은 물에서는 매우 낮았고, 청국장으로 발효되는 과정에서 급격히 증가하였으며 변형청국장도 이와 유사하였다. 콩 100 g을 기준으로 청국장 제조과정별 유리 phenolic acids 함량을 비교한 결과 변형청국장의 경우 항산화 활성이 높은 chlorogenic acid, p-coumaric acid, ferulic acid의 함량이 가장 높았고, 기본청국장에서도 gentisic acid 및 caffeic acid의 함량이 증가하였다. Maillard 반응 정도를 나타내는 3-DG 함량을 측정된 결과 콩 삶은 물에서 가장 높았고, 볶은 콩, 변형청국장, 기본청국장의 순으로 나타났으나 콩 100 g으로부터 만들어지는 양으로 환산한 결과 볶은 콩, 변형청국장, 기본청국장, 삶은 콩, 원료콩, 삶은 물의 순이었다. 이상의 결과로 보통의 청국장 제조시 생기는 콩 삶은 물을 이용하여 변형청국장을 제조하였을 때 생리활성 성분들이 기본청국장과 유사하거나 약간 증가하여 좋은 조리방법으로 여겨진다.

V. 참고문헌

김병수, 배화수, 석경하, 조대현, 최국렬. 2003. SPSS를 이용한 통계학. 교우사. 서울.
 Barnes S, Kim H, Peterson G, Xu J. 1998. Isoflavones and cancer : the estrogen paradox. Korea Soybean Digest 15(2):81-93
 Cheigh HS, Moon GS. 1986. Antioxidative effect of soybean sauce on the lipid oxidation of cooked meat. Korean J Food Sci Technol 18(4):313-318
 Cheigh HS, Moon GS. 1987. Antioxidative characteristics of soybean sauce in lipid oxidation process. Korean J Food

Table 5. Contents of 3-DG in samples

Products ¹⁾	Lyophilized sample	Wet basis
	(mg%)	(mg/100 g soybean)
YS	1.24	1.22
RS	8.59	7.94
BRS	2.45	2.02
DW	12.67	0.80
CK-O	6.56	4.85
CK-M	7.18	5.49

¹⁾Abbreviations of sample name are same as the legend of Table 1.

- Sci Technol 19(6):537-541
- Cheigh HS, Moon GS. 1990. Separation and characteristics of antioxidative substances in fermented soybean sauce. Korean J Food Sci Technol 22(4):461-465
- Choi JS, Kwon TW, Kim JS. 1996. Isoflavone contents in some varieties of soybean. Foods and Biotechnology 5(2):91-93
- Esaki H, Onozaki H, Morimitsu Y, Kawakishi S, Osawa T. 1998. Potent antioxidative isoflavones isolated from soybeans fermented with *Aspergillus saitoi*. Biosci Biotech and Biochem 62(4):740-746
- Fotsis T, Pepper M, Adlercreutz H, Hase T, Montesano R, Schweigerer L. 1995. Genistein, A dietary ingested isoflavonoids, inhibits cell proliferation and in vitro angiogenesis. J Nutr 125(3):790-797
- Haytowitz DB, Beecher GR, Bhagwat S, Holden JM, Murphy PA. 1999. Development of a database on the isoflavone content of foods. IFT Annual Meeting p 106
- Hodgson JM, Croft KD, Puddey IB, Mori TA, Bellin LL. 1996. Soybean isoflavonoids and their metabolic products inhibit in vitro lipoprotein oxidation in serum. Nutr Biochem 7:664-669
- Kato H, Chuyen NV, Shinoda T, Sekiya F, Hayase F. 2000. Metabolism of 3-deoxyglucosone, an intermediated compound in the Maillard reaction, administered orally or intravenously to rats. Biochemica et Biophysica Acta 1035:71-76
- Kato H, Yamada Y, Izaka K, Sakurai Y. 1961. Studies on browning mechanisms of soybean products. Part 1. Separation and identification of 3-deoxyglucosone occurring in soy-sauce and miso. Biosci Biotechnol Biochem 35(5):412-415
- Kenedy AR. 1995. The evidence for soybean products as cancer preventive agents. J Nutr 125(3):733-743
- Kim KJ, Ryu MK, Kim SS. 1982. Chungkook-jang koji fermentation with rice straw. Korean J Food Sci Technol 14(4):301-308
- Kim SH, Yang JL, Song YS. 1999. Physiological functions of chongkukjang. Food Industry and Nutrition 4(2):40-46
- Kim SR, Kim SD. 1996. Studies on soybean isoflavones: I. Content and distribution of isoflavones in Korea soybean cultivars. RDA J Agric Sci 38:155-165
- Kirigaya N, Kato H, Fujimaki M. 1969. Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction products. Part 2. Antioxidant activity of nondialyzable browning reaction products. Nippon Nogei Kagaku Kaishi 43:484-491
- Klaus K, Brarz W. 1998. Formation of polyhydroxylated isoflavones from the isoflavones genistein and biochanin a by bacteria isolated from tempe. Phytochemistry 47(6):1045-1048
- Kwon TW. 2000. Soybean in the 21st century. Korea Soybean Digest 17(1):1-4
- Maubach J, Bracke ME, Heyerick A, Depypere HT, Serreyn RF, Mareel MM, DeKeukeleire D. 2003. Quantitation of soy-derived phytoestrogens in human breast tissue and biological fluids by high-performance liquid chromatography. J Chrom B 784:137-144
- Messina M, Messina V. 2000. Soyfoods, soybean isoflavones, and bone health: a brief overview. J Ren Nutr 10(2):63-68
- Mitchell JH, Gardner PT, McPhail DB, Morrice PC, Collins AR, Duthie GG. 1998. Antioxidant efficacy of phytoestrogens in chemical and biological model systems. Arch Biochem Biophys 360(1):142-148
- Moon GS, Kwon TW, Ryu SH. 2003. Comparison of antioxidative activities of soybean components by different assays. Korea Soybean Digest 20(1):28-36
- Roberta RE, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Rad Biol Med 26(9/10):1231-1237
- Ryu SH. 2002. Studies on antioxidative effects and antioxidative components of soybean and chongkukjang. Doctoral thesis. Inje University of Korea. pp 23-122
- Ryu SH, Lee YS, Moon GS. 2002. Effects of salt and soysauce condiment on lipid oxidation in broiled mackerel (*Scomber japonicus*). Korean J Food Sci Technol 34(6):1030-1035
- Setchell KDR. 2003. Equol-origins, actions and clinical relevance of this specific soy isoflavone metabolite. In Proceeding of 5th International symposium on the role of soy in preventing and treating chronic disease. Florida, USA, p 14
- Walter ED. 1941. Genistein(an isoflavone glucoside) and its aglycone, genistein, from soya beans. J Am Chem Soc 63:3273-3275
- Wang G, Kuan SS, Fransis OJ, Ware GM, Carman AS. 1990. A simplified HPLC method for the determination of phytoestrogens in soybean and its processed products. J Agric Food Chem 38:185-190

(2004년 12월 5일 접수, 2005년 4월 21일 채택)