

## 천일염이 된장의 품질특성에 미치는 영향

장 미<sup>1</sup> · 김인철<sup>2</sup> · 장해춘<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>조선대학교 식품영양학과

<sup>2</sup>목포대학교 식품공학과

## Effect of Solar Salt on the Quality Characteristics of *Doenjang*

Mi Chang<sup>1</sup>, In Cheol Kim<sup>2</sup>, and Hae Choon Chang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Food Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea

### Abstract

Bacterial-koji was prepared by using *B. subtilis* DJI and *Doenjang* was prepared by using the bacterial-koji and purified salt or solar salt at 12% (w/v) concentration. Characteristics of the *Doenjangs* were examined after 2 months of aging. Moisture contents of the purified salt-*Doenjang* was decreased from 51.55% to 45.38% whereas that of the solar salt-*Doenjang* was decreased from 51.88% to 47.90%. Acidities of the *Doenjangs* were gradually increased. Hunter's L (lightness) color values of the *Doenjangs* were decreased. Browning reaction rate of purified salt-*Doenjang* was faster than solar salt-*Doenjang*. The content of free amino acids in solar salt-*Doenjang* was higher than those in purified salt-*Doenjang*. The major free amino acids of the *Doenjang* were glutamic acid (252.34 mg%~284.07 mg%), phenylalanine (184.72 mg%~224.71 mg%), leucine, tyrosine and valine.

**Key words:** *Doenjang*, solar salt, quality characteristics, bacterial-koji

### 서 론

된장은 청국장, 간장 등과 함께 대표적인 콩 발효식품으로서 콩을 주원료로 하여 발효·숙성과정 중 생성되는 각종 펩타이드, 아미노산, 유리당 등에 의해 구수한 맛과 향을 가지는 식품이다(1). 특히, 된장은 곡류 위주의 식생활에서 부족되기 쉬운 필수아미노산 및 지방산, 유기산, 미네랄, 비타민류 등의 영양소를 보충해 줌으로써 영양학적으로도 중요한 기능을 가진다(2). 또한 된장은 각종 생리활성, 즉 콜레스테롤 및 혈압강하(3-6), 항돌연변이 및 항암작용(7-9), 혈전용해능(10,11), 항산화작용(12,13) 등의 효과가 우수함이 입증되어 된장에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 된장은 제조 방식에 따라 재래식 된장과 개량식 된장으로 대별되며, 재래식 된장은 개량식 된장보다 제조기간이 오래 걸리고 자연발효 방식을 취하므로 잡균의 혼입과 같은 문제점을 지닌다. 개량식 된장의 경우 코지 제조 시 *Aspergillus* 속을 중심으로 사용하여 발효의 인위적 조절과 잡균의 오염 차단 효과가 있으나, 곰팡이 코지의 생육이 용이하도록 전분질 원료를 혼입하여 사용하므로 콩 된장의 독특한 풍미가 결여되고 그 기능성도 재래된장과는 차이가 있다(14). 된장의 우수한 기

능성은 주로 발효 콩 단백질에 존재하는 여러 가지 생리활성 물질(saponin, isoflavone, 항암 peptide, trypsin inhibitor 등)에서 유래하므로 개량식 된장은 맛이나 영양학적인 성분 및 기능적인 측면에서 전통 재래된장과는 상당한 차이가 있는 것으로 평가되고 있다(14). 본 연구팀은 전보(15)에서 된장 제조 시 전분질 원료 혼입 없이 100% 콩을 원료로 하여 우리나라 전통 된장 맛을 구현하고자 하였다. 종균으로 사용된 *B. subtilis* DJI은 다른 *Bacillus* 속보다 균체생육이 빠르고 일찍 포자를 형성하는 생육상의 특징을 지닌다. 이와 같은 *B. subtilis* DJI의 특징은 삶은 콩에 이를 접종하고 배양하였을 때 점질물( $\gamma$ -poly glutamic acid)을 형성하기 이전에 단백분해효소의 다량생성 및 방출과 포자형성으로 곰팡이 코지와 유사한 형태의 세균형 코지 제조가 가능한 *B. subtilis* DJI만의 독특한 특성을 지닌다. 이에 종균(*B. subtilis* DJI)의 특이한 생육특성을 이용한 새로운 개념의 세균형 코지를 제조하였으며, 이를 활용하여 위생적이면서도 재래 된장 고유의 구수한 풍미를 지닌 맛있는 된장제조가 2개월 안에 제조 가능함을 보고한 바 있다(15).

소금은 우리의 식생활에서 중요한 조미료로 사용되고 있으며, 신경이나 근육흥분성을 유지하고 신진대사를 촉진시

\*Corresponding author. E-mail: hcchang@chosun.ac.kr  
Phone: 82-62-230-7345, Fax: 82-62-230-7452

킬 뿐 아니라 체내의 삼투압을 일정하게 유지시켜 산과 알칼리의 균형을 이루게 한다(16). 또한 소금은 NaCl이 주성분이지만 해수를 원료로 하기 때문에 해수의 무기질 조성과 제조하는 방법에 따라 소금이 함유하는 무기질의 함량이 다르게 존재하는 것으로 알려져 있다(16,17). 특히 된장, 김치, 젓갈과 같은 발효식품중의 염은 부패미생물의 생육을 억제하고 내염성의 발효미생물이 선택적으로 성장할 수 있도록 조절해 주는 역할을 하고 있다(18). 이중 천일염은 염전에 해수를 유입하여 태양열과 바람 등을 이용하여 수분을 증발시킨 후 소금을 결정 석출시킨 소금을 말하며, 정제염은 해수를 이온교환막에 전기투석 시켜 정제한 농축함수 또는 암염이나 천일염을 용해한 것을 진공증발관에 넣어 제조한 소금을 말한다(19). 이러한 천일염은 NaCl을 주요성분으로 Ca, Mg 등의 다가 양이온을 비롯한 많은 무기질이 함유되어 있어, NaCl의 함량이 99.8% 이상인 정제염과 달리 발효식품의 품질특성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(20-22).

종래 광물로 분류되어 식품산업에서는 사용할 수 없었던 천일염이 2008년부터 식품으로 분류되면서 천일염의 사용이 식품산업에서 전면 허용되었다(23). 그러나 우리나라 민간에서 특히 전통발효식품에서는 수세기 전부터 천일염을 사용하여 왔다. 본 연구에서는 천일염이 된장의 품질특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 이에 본 연구팀이 전보에서 보고한 바 있는 세균형 코지를 사용한 새로운 된장 제조방법(15)을 사용하여 된장제조의 모든 조건(원료, 발효미생물, 발효조건 등)을 동일하게 하여주고, 이때 첨가되는 천일염과 정제염(대조구)에 따른 차이가 된장의 발효수성 중 된장 품질특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 된장제조 및 발효

된장 제조 시 사용하는 소금을 달리하여 두 가지 종류의 된장을 제조하였다. 소금은 정제염(Chunil-salt, Seoul, Korea)과 천일염(Shinan-docho, Korea)을 사용하였으며, 세균형 코지는 *B. subtilis* DJI을 이용하여 Chang(15)에 의해 보고된 방법으로 제조하였다. 제조된 세균형 코지에 삶은 콩(원료콩을 기준)을 1:1 비율로 첨가하였다. 소금은 최종 제조된 된장의 소금농도가 12%(w/w)가 되도록 소금물의 상태로 첨가하였다. 이와 같이 제조된 된장은 10°C, 20°C, 30°C에서 60일간 숙성시키면서 각각의 온도에서 숙성 30일, 60일에 된장을 취하여 다음 실험의 시료로 사용하였다.

### 소금의 음이온 및 무기질 분석

소금의 음이온 및 무기질 분석을 위하여 된장제조에 사용된 정제염과 천일염을 증류수에 0.1%(w/v) 되도록 녹인 다음 0.45 µm syringe filter(Advantec, Tokyo, Japan)로 여과한 후 분석시료로 사용하였다. 음이온 분석은 이온크로마토

그래피(Compact IC 790, Metrohm, Herisau, Switzerland)를 이용하였고, 무기질 분석은 유도결합 플라즈마 원자방출 분광계(Agilent 7500 Series, Agilent, Palo Alto, USA)로 분석하였다. 이중 Ca, K, Mg, Na는 원자 흡광광도계(Hitachi Z-2300, Hitachi, Tokyo, Japan)를 이용하였다.

### 수분, pH, 산도 및 색도 측정

된장의 수분은 105°C 상압 건조법으로 분석하였으며(24), pH는 된장 4 g에 증류수 40 mL를 가하여 균질화 한 후 filter paper No. 2(Whatman, Maidstone, England)로 여과한 다음 pH meter(Pinnacle 545, Corning, New York, USA)를 이용하여 측정하였다. 산도는 된장 4 g에 증류수 40 mL를 가하여 균질화 한 후 filter paper No. 2로 여과한 다음 여액 20 mL를 취하여 0.1 N NaOH로 pH 8.3이 될 때까지 적정한 후 된장 100 g 당 1 N NaOH의 mL 수로 환산하여 나타내었다. 색도는 색차계(CM-3500d, Konica minolta, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정된 후 Hunter's scale L, a, b 값으로 표시하였다.

### 관능평가(신맛)

훈련된 조선대 식품영양학과 대학원생 10명의 관능요원을 대상으로 된장의 신맛에 대한 관능평가를 시행하였다. 본 연구에서 제조된 천일염 된장, 재래된장-1, 재래된장-2, 이상 3종의 된장에 대한 신맛을 관능적으로 평가하여 신맛의 순위를 정하였다. 시료는 물 300 mL에 된장 30 g을 풀어 5분간 끓인 후 냉각하여 실온(≈25°C)에 이르면 이를 시료로 제공하였으며, 한 개의 시료 평가 후 반드시 물로 입안을 헹군 뒤 다음 시료를 평가하도록 하였다. 관능평가는 토너먼트방식으로 진행하였으며, 각각의 된장의 신맛을 비교하여 가장 신맛이 심한 된장(1위)부터 신맛이 낮은 된장(3위)을 결정하여 순위를 정하였다.

### 유기산 분석

각각의 된장 5 g에 증류수 45 mL를 가하여 균질화한 후 원심분리(9,950×g, 15 min)한 다음 filter paper No. 2로 여과하였다. 여과한 추출액은 0.45 µm syringe filter로 여과하고 Sep-pak C18 cartridge(Waters, Milford, USA)로 정제하여 이온 크로마토그래피(DX-500, Dionex, Sunnyvale, USA)로 분석하였다.

### 미생물 검사

본 연구에서 사용된 된장시료는 20°C에서 60일 동안 숙성시킨 정제염 된장과 천일염 된장을 시료로 사용하였으며 각각의 된장 3 g을 멸균 증류수 30 mL에 희석하여 균질화 시킨 후 여과한 다음 순차적으로 희석하고, 희석액을 LB(Luria-Bertani, 1% bacto-tryptone, 0.5% yeast extract, 1% NaCl) 고체배지에 도말하여 37°C에서 24시간 평판 배양하였다.

### 유리아미노산 분석

유리아미노산은 식품공전에 준하여 측정하였다(19). 시료

1 g을 취하여 70% ethanol 30 mL를 가하고 1시간동안 균질화 한 후 10분간 방치하였다. 원심분리(21,000×g, 15 min) 후 상정액을 농축플라스크로 옮겨 70% ethanol 25 mL로 2회 반복 추출하고, 침전물에 다시 70% ethanol 25 mL를 넣고 2회 추출한 후 추출액을 합하여 rotary vacuum evaporator(N-1000SW, Eyela, Tokyo, Japan)로 감압농축 하였다. 이를 증류수 30 mL에 녹여 0.45 µm syringe filter로 여과한 후 아미노산 자동분석기에 주입하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 소금의 음이온 및 무기질 분석

이온크로마토그래피에 의한 소금의 음이온을 분석한 결과(Table 1), 천일염의 Cl, Br, NO<sub>3</sub> 및 SO<sub>4</sub>의 함량은 526,268.00 mg/kg, 725.00 mg/kg, 282.00 mg/kg, 30,744.00 mg/kg으로 이중 Br, NO<sub>3</sub> 그리고 SO<sub>4</sub>의 함량은 정제염에 비해 높은 함량이 검출되었다. 특히 해수 중의 염이 일반적으로 NaCl, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgBr 순으로 조성되어 있어 Cl 음이온 다음으로 SO<sub>4</sub>가 대부분을 차지하고 있다고 알려진 바(17)와 같이, SO<sub>4</sub>의 경우 천일염에서 Cl 다음으로 높은 함량을 나타내었다. 이는 전라북도에서 생산되는 6종의 천일염의 음이온을 분석한 결과 SO<sub>4</sub> 함

량이 1.93~3.72% 검출되었다는 보고(25)와 비슷한 함량을 나타내었다.

중금속을 포함해 소금이 함유하고 있는 총 23종의 무기질 함량을 분석한 결과(Table 1), Mg의 경우 천일염에서는 17,370.00 mg/kg이 검출되어 Na를 제외한 미량원소 가운데 가장 많은 함량을 나타내었으나, 정제염은 17.60 mg/kg으로 천일염에 비해 훨씬 적은 함량이 검출되었다. Mg는 소금의 쓴맛에 영향을 미치지 않지만 P나 Ca와 함께 인체의 기능을 유지시켜 주는 필수 무기질로 알려져 있다(17,25). 또한 K와 Ca의 경우 천일염은 5,628.00 mg/kg, 190.30 mg/kg, 정제염은 386.50 mg/kg, 26.47 mg/kg 검출되어, 천일염이 정제염에 비해 많은 함량을 함유하는 것을 알 수 있었다. 특히 Ca는 C, H, O, N 다음으로 체내에 많이 함유되어 있는 원소로 뼈와 치아를 형성하고 근육의 수축이완, 신경전달 등에 관여한다고 알려져 있다(25). 이밖에도 식품공전(19)에 명시된 중금속 가운데 Hg는 두 소금 모두 검출되지 않았고, As, Cd, Pb의 경우 각각의 규격(As, Cd, Pb: 0.5, 0.5, 2.0 mg/kg) 이하로 검출되었다.

### 된장의 수분함량 분석

본 연구에서 세균형 코지를 사용하여 제조한 된장의 숙성에 따른 수분함량 변화를 측정된 결과(Fig. 1), 숙성 후 30일,

Table 1. Anion and mineral contents of purified salt and solar salt

Element	Purified salt		Solar salt		
	Content (mg/kg)	Ratio (%)	Content (mg/kg)	Ratio (%)	
Cation	Li	0.02±0.01	0.00	1.97±0.18	0.00
	Na	388,050.00±10,394.47	40.61	357,920.00±20,768.84	38.11
	Mg	17.60±0.15	0.00	17,370.00±1,850.61	1.85
	Al	0.32±0.16	0.00	0.44±0.10	0.00
	Si	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00	0.00
	K	386.50±13.15	0.04	5,628.00±509.23	0.60
	Ca	26.47±11.47	0.00	190.30±15.70	0.02
	Cr	0.00±0.00	0.00	0.01±0.01	0.00
	Mn	0.18±0.01	0.00	5.77±0.42	0.00
	Fe	0.00±0.00	0.00	0.13±0.09	0.00
	Co	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00	0.00
	Ni	0.06±0.00	0.00	0.05±0.02	0.00
	Cu	7.19±0.17	0.00	0.38±0.07	0.00
	Zn	5.46±0.46	0.00	5.98±1.09	0.00
	Ge	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00	0.00
	As	0.41±0.01	0.00	0.08±0.02	0.00
	Se	0.36±0.07	0.00	0.20±0.00	0.00
	Sr	0.38±0.00	0.00	68.59±6.66	0.01
	Ag	0.01±0.00	0.00	0.01±0.01	0.00
	Cd	0.01±0.01	0.00	0.02±0.01	0.00
	Hg	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00	0.00
Pb	0.04±0.00	0.00	0.28±0.17	0.00	
U	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00	0.00	
Anion	Cl	566,720.00±6,561.95	59.31	526,268.00±153.44	56.03
	Br	145.00±0.00	0.02	725.00±20.51	0.08
	NO <sub>3</sub>	236.00±0.94	0.02	282.00±0.88	0.03
	SO <sub>4</sub>	0.00±0.00	0.00	30,744.00±1,766.35	3.27
Total	955,596.01±3,834.42	100.00	939,211.21±24,215.41	100.00	

Values are means±SD from duplicate determinations.

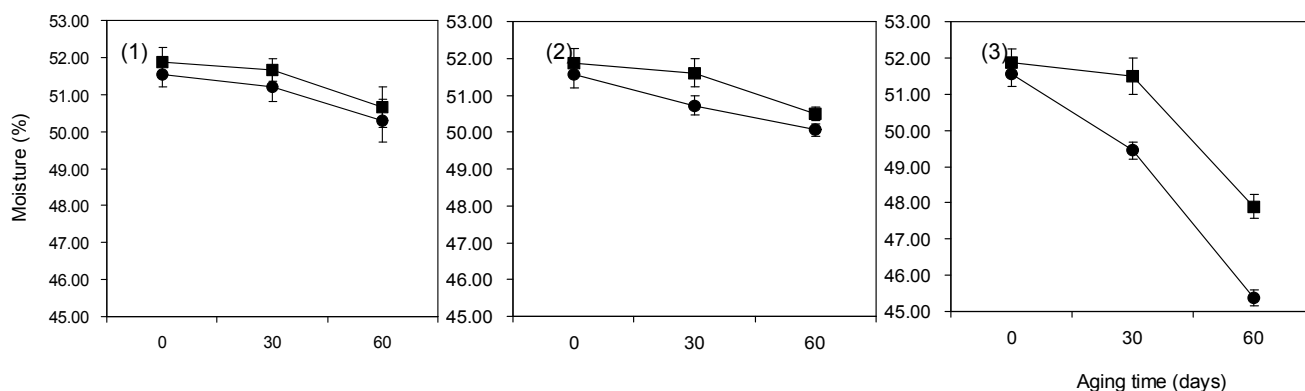


Fig. 1. Changes of moisture contents in purified salt-Doenjangs and solar salt-Doenjangs. (1) 10°C, (2) 20°C, (3) 30°C. ●: purified salt-Doenjang, ■: solar salt-Doenjang.

60일이 경과함에 따라 각각의 숙성 온도에서 된장의 수분함량이 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 정제염을 첨가하여 제조된 된장(정제염 된장)은 제조직후 수분함량이 51.55%였으며 숙성온도 10°C, 20°C, 30°C에서 60일 이후 각각 50.30%, 50.06%, 45.38%로 감소하였고, 천일염을 첨가하여 제조된 된장(천일염 된장)은 제조직후 51.88%에서 각각 50.65%, 50.50%, 47.90%로 감소하였다. 이상의 결과로부터 된장의 숙성기간이 경과함에 따라 수분함량이 감소하는 경향이 나타나며, 이러한 현상은 숙성온도가 높을수록 더욱 많이 감소하지만 천일염 된장이 정제염 된장에 비해 수분함량이 적게 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 천일염이 정제염보다 더 높은 무기질 함량을 나타내므로 이 무기질의 흡수 능력에 기인한 것으로 추측된다.

pH 및 산도의 변화

제조된장의 숙성기간에 따른 pH 및 산도의 변화를 측정 한 결과(Fig. 2) 숙성기간이 30일, 60일 경과함에 따라 두 된장 모두 pH는 감소하고, 산도는 증가하는 경향을 나타내었다. 정제염 된장은 제조직후 pH 6.4에서 숙성온도 10°C, 20°C, 30°C에서 60일 이후 각각 pH 6.2, pH 6.1, pH 5.7로 저하되었으며, 천일염 된장도 제조직후 pH 6.4에서 pH 6.2, pH 6.0, pH 5.6으로 저하됨을 확인하였다. 또한 숙성온도

10°C, 20°C, 30°C에서 60일 이후 산도는 정제염 된장은 제조 직후 8.75에서 11.60, 16.65, 21.20으로 증가하였고, 천일염 된장도 제조직후 8.90에서 14.20, 17.15, 22.55로 증가함을 알 수 있었다.

제조된장의 pH와 산도 변화에 있어서 소금에 따른 큰 차이는 없는 것으로 보이며, 두 된장 모두 숙성기간이 지남에 (30일~60일) 따라 pH는 저하되고 산도는 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 2). 이는 소금의 종류를 달리하여 제조한 된장의 숙성 중 pH는 발효가 진행되면서 크게 저하되었으며 이러한 변화에 있어서 소금의 종류는 큰 영향을 미치지 않았다는 보고(21)와 일치하였다. 또한 Kim 등(26)도 된장의 숙성 전에 살균을 하지 않은 생된장의 pH는 살균된장에 비하여 심하게 저하되었으며 이는 미살균 된장 내에 존재하는 유산균, 산생성 세균, 효모에 의한 것이며 살균한 된장에서는 유산균, 효모 등이 감소 또는 사멸하였기 때문에 pH 저하가 느리다고 보고하였다. 위와 같이 숙성중의 pH 저하와 산도의 증가는 된장에서 보편적으로 보이는 현상으로(14,21, 26), 이는 숙성중의 미생물 대사산물과 밀접한 관련이 있으며 미생물의 대사 작용으로 인해 생성되는 lactic acid 및 acetic acid 등의 유기산의 축적으로 인해 일어나는 현상으로 알려져 있다(27-29).

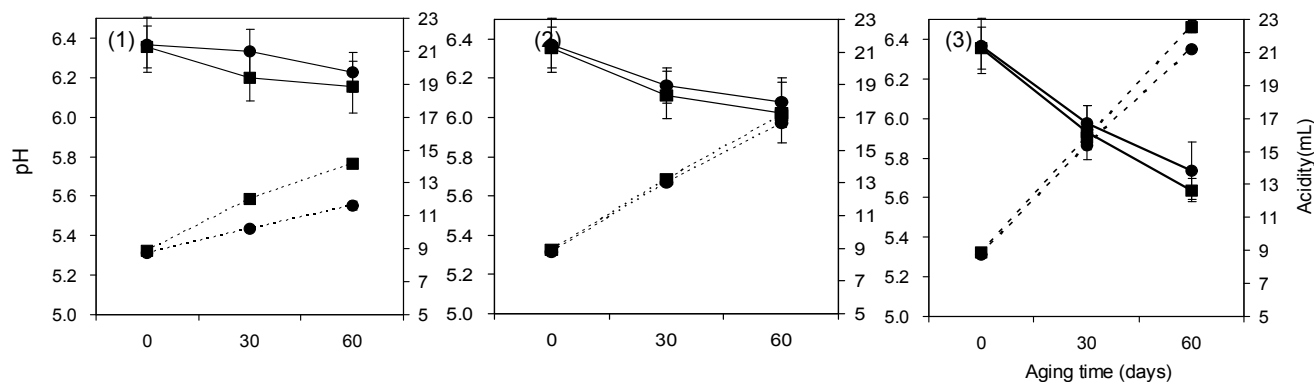


Fig. 2. Changes of pH and acidity in purified salt-Doenjangs and solar salt-Doenjangs. (1) 10°C, (2) 20°C, (3) 30°C. ●: purified salt-Doenjang (pH), ■: solar salt-Doenjang (pH), -●-: purified salt-Doenjang (acidity), -■-: solar salt-Doenjang (acidity).

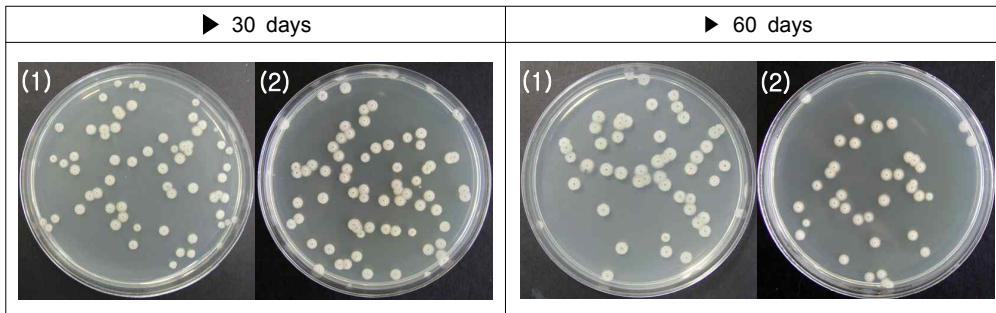


Fig. 3. Screening of micro-organism *Doenjangs* with purified salt-*Doenjangs* and solar salt-*Doenjangs*. *B. subtilis* DJI from (1) purified salt and (2) solar salt-*Doenjang*.

그러나 본 연구에서 된장 제조 시 도입한 종균(*B. subtilis* DJI)은 배지 내 산을 축적하지 않으며, 숙성과정 중 된장으로 부터 미생물을 스크리닝한 결과 종균 이외의 다른 미생물이 검출되지 않아, 외부로부터 오염균주의 생육이 차단되었음을 확인하였다(Fig. 3). 이와 같이 숙성된장 내 사용된 종균 이외 다른 미생물의 검출이 없음에도 불구하고, 본 연구에서 제조된 천일염 된장, 정제염 된장 모두 산도가 일정 수준으로 상승하는 현상을 규명하고자 하였다. 이에 본 연구에서 제조된 된장과 기존 재래된장(2종)의 산도측정 및 신맛 관능검사를 시행하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 재래된장-2와 본 연구의 천일염 된장(20°C, 60일 숙성)은 산도 값이 17.65와 17.15로 비슷하나 재래된장-2는 가장 신맛이 심하여 신맛 관능검사서서 1위를 차지하였고, 본 연구에서 제조된 천일염 된장은 신맛을 거의 나타내지 않아 3종의 시료 중 가장 낮은 신맛 강도를 나타내었다. 재래된장-1은 산도 값이 15.03으로 본 연구에서 제조된 천일염 된장에 비해 훨씬 낮으나 신맛은 3종류의 시료 중 중간 정도의 신맛을 나타내었다. 1~3위로 결정된 관능평가 결과(재래된장-2>재래된장-1>천일염 된장)는 된장 신맛의 강도 차이가 뚜렷하여 실험에 참여한 10명의 관능요원 모두 동일한 평가를 반복적으로 내었다. 따라서 본 결과로부터 측정된 산도 값은 관능적으로 느껴지는 신맛과 일치하지 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 된장의 산도 측정 시 된장 추출물을 pH

8.3까지 적정한 후 시료 100 g에 대한 0.1 N NaOH 용액의 적정 수치를 나타내는 적정산도법을 이용하였으나, 된장 내에는 여러 종류의 유기산이 혼재하므로 수소 이온 농도만을 나타내는 pH 값을 이용한 산도 측정 방법의 한계로 사료된다.

이에 된장의 산도 측정과 아울러 정확한 된장 내 유기산 함량을 분석한 결과(Table 2), 총 유기산 함량이 본 연구에서 제조된 천일염 된장은 2375.92 mg%, 재래된장-1과 재래된장-2는 각각 1710.33 mg%와 3694.45 mg%로 나타나, 재래된장-2가 가장 높은 유기산 함량을 나타내었으며 된장 내 총 유기산 함량은 된장의 산도 값과 동일한 결과를 나타내었다. 그러나 재래된장-1은 3종의 된장 시료 중 가장 낮은 유기산 함량을 나타내었음에도 관능적인 신맛은 3종의 시료 중 2위를 나타내었다. 이에 Table 2의 된장 내 총 유기산 조성을 살펴보면 관능검사서서 강한 신맛을 나타낸 재래된장-2와 재래된장-1은 lactic acid의 함량이 356.96 mg%와 241.51 mg%로 본 연구에서 제조된 천일염 된장의 1.76 mg%에 비해 100배 이상 높게 검출되어 된장의 신맛에 lactic acid가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 이밖에도 관능적으로 느끼는 신맛은 된장 내 존재하는 유기산 이외에 숙성과정 중 생성된 신맛 peptide나 여러 성분 간의 이화학적 반응에 의한 산성 물질 등이 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각되어진다. 또한 단순한 pH 및 산도가 된장의 신맛의 지표가 될 수는 없으며 된장 내 존재하는 미생물의 대사산물(역치 값이

Table 2. Acidity, sour taste order and organic acid of solar salt-*Doenjang* in this study and traditional *Doenjangs*

	Solar salt- <i>Doenjang</i> in this study	Traditional <i>Doenjang</i> -1	Traditional <i>Doenjang</i> -2	
Acidity (mL)	17.15±0.61	15.03±0.53	17.65±1.02	
Sour taste order	3	2	1	
Organic acid (mg%)	Oxalic acid	2326.72±156.31	1464.76±53.45	3326.65±51.33
	Tartaric acid	8.03±2.61	—	0.69±0.24
	Citric acid	37.24±2.02	0.97±0.14	5.10±0.63
	Malic acid	1.60±0.27	0.98±0.07	1.64±0.41
	Formic acid	—	—	—
	Lactic acid	1.76±0.18	241.51±4.46	356.96±20.82
	Acetic acid	0.57±0.02	2.11±0.03	3.41±0.21
	Succinic acid	—	—	—
	Fumaric acid	—	—	—
Propionic acid	—	—	—	
Total	2375.92±161.41	1710.33±58.00	3694.45±73.65	

*Doenjang* fermentation experiments were preformed in duplicate which means±SD were calculated from duplicate determinations.

Table 3. Changes of surface color value of purified salt-*Doenjangs* and solar salt-*Doenjangs*

<i>Doenjang</i>	Aging condition		Color value		
	Temp. (°C)	Time (days)	L	a	b
Purified salt- <i>Doenjang</i>	Initial		60.16±0.21	6.01±0.02	27.01±0.15
	10	30	58.54±0.12	6.47±0.02	26.78±0.15
		60	58.07±0.19	6.73±0.28	26.46±0.48
	20	30	56.81±0.14	6.68±0.02	25.54±0.10
		60	55.70±0.15	7.09±0.47	25.82±0.44
	30	30	53.83±0.25	8.41±0.02	26.19±0.23
60		46.00±0.68	9.63±0.41	22.06±0.61	
Solar salt- <i>Doenjang</i>	Initial		61.18±0.28	5.73±0.06	27.35±0.21
	10	30	59.63±0.19	6.16±0.08	27.19±0.18
		60	57.80±0.63	6.11±0.21	26.23±0.55
	20	30	58.41±0.15	6.34±0.11	27.58±0.21
		60	55.91±0.12	6.73±0.07	26.55±0.04
	30	30	53.94±0.22	7.87±0.03	27.04±0.26
60		52.48±0.11	10.32±0.06	30.51±0.14	

*Doenjang* fermentation experiments were performed in duplicate which means  $\pm$ SD were calculated from triplicate determinations. L: lightness, +white~black, a: redness, +red~-green, b: yellowness, +yellow~-blue.

서로 다른 유기산)의 조성에 따라 실제로 느끼는 신맛은 달라질 수 있음을 의미하는 결과이다.

#### 색도의 변화

제조된장의 숙성기간에 따른 색도의 변화를 Hunter's scale에 의한 L, a, b값으로 표시한 결과 Table 3과 같다. 첫 번째로 된장의 명도를 나타내는 L(lightness) 값의 변화를 측정된 결과 숙성기간이 30일, 60일 경과함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 정제염 된장은 제조직 후 60.16에서 10°C, 20°C, 30°C에서 숙성 60일 이후 58.07, 55.70, 46.00으로 각각 감소하였으며, 천일염 된장도 제조직 후 61.18에서 57.80, 55.91, 52.48로 각각 감소하여 숙성기간이 경과함에 따라 된장의 색이 어두워짐을 확인하였다. 두 번째로 적색도를 나타내는 a(redness) 값과 황색도를 나타내는 b(yellowness) 값을 측정된 결과 a 값은 두 개의 된장 모두 숙성기간이 경과함(30일~60일)에 따라 수치가 증가하는 경향을 나타내었고, b값은 거의 변화가 없었다. 이는 갈변이 진행되면서 붉은색의 정도가 증가하기 때문이라 생각되어진다.

이러한 된장의 색도변화는 각 된장의 시료 중 10°C로 숙성시킨 된장 L값의 갈변속도를 1.0으로 했을 때, 정제염 된장은 20°C에서는 2.1배, 30°C에서는 6.8배 촉진되었고, 천일염 된장은 20°C에서는 1.6배, 30°C에서는 2.6배 촉진되는 결과를 통해 숙성기간이 길수록, 숙성온도가 높을수록 갈변이 촉진되고 있음을 알 수 있었고, 정제염을 첨가한 된장보다 천일염을 첨가한 된장에서 갈변진행 속도가 현저히 느림을 확인할 수 있었다.

된장의 갈변은 크게 착색과 변색으로 구분하기도 하고 효소적 갈변과 비효소적 갈변으로 구분하기도 한다. 효소적 갈변은 된장에 함유되어 있는 tyrosine이 여러 반응단계를

거쳐 tyrosinase에 의해 갈색물질인 melanoids를 형성하며, 비효소적 갈변은 amino-carbonyl reaction(Maillard reaction)에 의한 갈변현상으로 된장은 간장과 같이 가열과정이 없으므로 비효소적 갈변보다는 효소적 갈변이 큰 비중을 차지한다고 알려져 있다(30,31). 따라서 본 연구에서 정제염보다 천일염을 첨가한 된장에서 갈변속도가 느려짐은 천일염에 존재하는 각종 무기 금속이온( $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) 등이 갈변을 촉진하는 효소활성에 영향을 미치는 것과, 다른 하나는 천일염이 갖는 환원력에 의한 갈변속도의 저하로 생각되어지며 된장 담금 시 천일염을 첨가하는 것이 된장의 제품화에서 과도한 착색현상에 의한 관능적 품질 저하현상을 개선할 수 있는 좋은 방안이라 사료된다.

#### 된장의 유리아미노산

된장의 숙성과정 중 효소작용으로 인해 원료 단백질에서 생성되는 아미노산의 구수한 맛은 된장 풍미 면에서 다른 여러 성분보다도 중요시 하는 성분의 하나이다. 제조된장의 숙성 중 유리아미노산 함량의 변화는 Table 4, 5와 같다.

숙성기간이 경과함에 따라 각각의 숙성 온도에서 제조된장의 유리아미노산 함량을 살펴보면, 숙성기간이 30일, 60일 경과함에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 정제염 된장(Table 4)은 10°C, 20°C, 30°C에서 숙성 60일 이후 각각 1241.43 mg%, 1628.01 mg%, 1937.13 mg%로 증가하였고, 천일염 된장(Table 5)은 1362.90 mg%, 1842.05 mg%, 2242.98 mg%로 각각 증가하였다. 또한 같은 숙성기간 동안 숙성 온도가 높을수록 유리아미노산의 함량이 제조직후에 비해 증가됨을 알 수 있었고, 각각의 숙성 조건에서 천일염 된장이 정제염 된장에 비해 유리아미노산 함량이 높게 검출되었다. 이는 숙성기간이 경과함에 따라 세균형 코지의 효소작용으로 콩 단백질의 가수분해가 계속되어 60일 이후에는

Table 4. Changes of free amino acids in purified salt-*Doenjang* (unit: mg/100 g)

Amino acids	Aging condition					
	10°C		20°C		30°C	
	30 days	60 days	30 days	60 days	30 days	60 days
ASP	11.83±0.97	12.58±1.44	16.41±0.72	18.78±2.91	23.71±3.17	57.97±5.02
THR	21.44±2.93	22.43±2.15	31.41±2.20	38.92±3.27	45.22±2.23	58.85±6.11
SER	24.85±3.63	25.90±3.31	39.54±3.15	48.72±4.59	61.48±5.34	82.46±7.29
GLU	166.10±9.37	179.07±8.48	197.24±7.24	207.37±9.11	222.74±9.22	252.34±8.27
SAR	30.09±2.98	31.57±3.92	44.20±2.09	50.51±9.66	59.64±7.09	66.62±5.55
GLY	22.14±1.59	23.10±2.41	29.19±3.14	34.57±6.63	40.85±3.52	46.34±4.07
ALA	53.60±2.36	55.38±1.62	69.86±5.77	77.50±2.57	100.12±6.22	109.10±5.01
CIT	19.61±2.25	19.76±2.57	26.72±1.79	32.20±4.45	15.18±2.00	16.52±3.07
VAL	94.18±8.31	98.92±9.39	113.96±8.44	120.51±8.25	132.71±7.02	138.62±8.78
CYS	7.32±3.57	7.40±0.16	7.70±1.07	7.87±1.61	7.89±1.07	7.38±1.58
MET	27.15±1.27	27.72±2.69	35.82±3.69	41.31±6.46	46.11±3.08	44.85±3.01
CYSTHI	9.81±0.06	9.75±1.75	12.51±1.33	13.29±6.09	15.40±6.00	16.00±0.95
ILE	89.63±2.01	92.54±2.58	114.52±9.01	123.04±7.76	131.12±9.77	129.07±9.32
LEU	93.11±3.38	95.60±3.22	119.60±8.59	132.02±6.96	149.82±8.23	158.94±5.11
TYR	109.01±9.98	113.64±9.88	136.93±9.45	143.98±9.81	158.13±7.95	157.69±7.30
PHE	116.00±8.47	120.87±7.32	144.28±9.07	151.68±8.62	177.37±9.35	184.72±7.07
GABA	32.59±2.53	33.21±1.80	38.72±2.38	39.20±0.08	39.07±0.78	35.46±2.19
TRP	37.18±3.06	36.58±2.64	38.18±1.59	38.31±5.92	47.23±1.58	40.66±3.15
ORN	5.85±2.86	6.36±3.01	5.97±1.11	5.41±6.03	5.67±0.56	5.02±1.99
LYS	60.73±7.19	64.43±4.38	81.63±3.63	90.19±8.13	106.34±3.24	114.59±7.34
HIS	44.25±5.80	46.67±2.78	52.83±2.81	54.98±7.31	57.38±6.18	56.68±5.82
CAR	46.67±4.19	48.77±3.03	61.83±7.28	59.45±2.35	29.96±3.09	27.51±0.01
ARG	47.57±3.73	50.70±2.20	67.68±5.18	78.38±6.97	96.42±7.22	107.84±5.92
PRO	17.83±2.70	18.45±1.36	19.13±3.73	19.81±6.30	20.27±1.78	21.91±2.01
Total	1188.54±87.75	1241.43±52.65	1505.86±67.59	1628.01±92.16	1789.81±38.98	1937.13±77.14

*Doenjang* fermentation experiments were preformed in duplicate which means±SD were calculated from duplicate determinations.

Table 5. Changes of free amino acids in solar salt-*Doenjang* (unit: mg/100 g)

Amino acids	Aging condition					
	10°C		20°C		30°C	
	30 days	60 days	30 days	60 days	30 days	60 days
ASP	12.42±0.27	13.63±1.91	16.93±2.01	21.36±2.46	38.07±2.45	75.87±3.91
THR	22.31±1.42	25.21±2.84	38.63±3.22	46.15±9.98	53.26±3.70	73.95±7.84
SER	26.62±2.96	30.83±2.51	46.37±1.30	58.31±9.28	72.99±8.77	89.03±7.51
GLU	176.23±9.38	188.95±8.68	204.98±9.97	226.48±4.07	236.49±8.67	284.07±9.68
SAR	31.47±3.34	34.92±4.59	45.59±2.35	55.92±9.88	67.91±4.43	42.31±2.59
GLY	23.31±2.67	25.72±5.02	32.36±0.98	39.41±7.66	21.34±6.36	29.22±0.02
ALA	56.39±3.23	60.81±0.66	76.25±1.19	87.62±3.41	92.12±3.58	130.39±6.66
CIT	19.38±2.07	21.49±5.46	26.73±2.41	34.57±5.69	43.42±3.21	13.73±5.46
VAL	99.33±8.37	105.27±4.72	122.31±7.31	134.39±4.91	153.58±9.87	179.09±4.72
CYS	7.65±1.13	8.27±0.69	8.57±2.20	8.22±0.84	7.68±3.64	0.00±0.00
MET	27.89±3.82	31.06±2.94	40.23±1.68	47.39±3.05	51.11±5.60	58.55±7.69
CYSTHI	10.47±2.12	12.01±1.07	13.66±3.98	15.16±3.23	17.53±2.54	23.65±1.94
ILE	96.34±9.40	102.38±6.00	126.33±8.02	138.69±8.31	146.63±9.75	160.78±9.07
LEU	97.73±9.11	103.98±8.85	135.59±5.04	152.75±6.59	195.61±7.72	210.11±6.00
TYR	118.41±9.89	125.47±7.38	153.70±6.29	165.58±6.76	173.47±7.40	189.49±9.85
PHE	130.53±8.71	136.53±8.62	171.63±6.31	183.22±2.67	214.62±8.92	224.71±8.38
GABA	34.06±3.18	35.76±2.52	39.71±2.87	42.88±7.27	36.49±3.76	24.88±1.62
TRP	46.86±2.12	48.76±3.10	48.80±3.51	40.32±0.52	42.15±5.38	38.42±2.52
ORN	6.08±0.85	6.33±0.34	5.94±1.20	5.80±2.82	5.03±1.10	35.78±3.10
LYS	64.09±5.64	69.49±5.62	88.22±7.50	100.64±7.45	114.18±8.57	129.10±6.34
HIS	45.80±2.74	49.34±2.34	54.86±3.57	60.01±7.35	57.21±7.07	66.09±3.62
CAR	47.32±1.48	54.67±2.46	64.36±4.51	66.38±1.39	30.05±5.90	22.50±2.34
ARG	48.19±5.22	53.38±1.85	76.20±3.72	90.78±7.84	113.31±8.43	128.45±7.46
PRO	17.96±3.71	18.63±6.97	19.06±2.78	20.03±4.76	21.21±2.58	12.81±5.85
Total	1266.84±85.22	1362.90±74.23	1657.00±57.94	1842.05±92.90	2005.46±72.41	2242.98±76.55

*Doenjang* fermentation experiments were preformed in duplicate which means±SD were calculated from duplicate determinations.

유리아미노산의 함량이 증가됨을 알 수 있으며, 소금의 종류에 따른 무기 금속이온 성분의 차이가 protease 활성 발현에 영향을 미칠 수 있다는 보고를 통해 그 원인을 추정할 수 있었다(21). 이와 같이 된장의 풍미와 관능적 품질에 있어서 숙성 중에 원료 단백질로부터 생성되는 유리아미노산이 주도적으로 관여하므로(32) 제조된장의 유리아미노산 함량의 증가는 된장 특유의 독특한 맛과 향을 부여할 것으로 생각되어진다.

## 요 약

*B. subtilis* DJI 특유의 생육특징을 이용하여 제조된 세균형 코지에 첨가소금을 달리하여 두 가지 종류의 된장(정제염 된장, 천일염 된장)을 제조하였다. 된장 제조 시 사용된 소금의 무기질 함량을 분석한 결과 정제염은 Na와 Cl이 99.92%를 차지하였으며, 천일염은 Na와 Cl이 94.14%로 가장 많은 함량을 차지하였고 이외에도 SO<sub>4</sub>, Mg, K, Br, Ca 등이 5.85%로 검출되어, NaCl 이외에도 다양한 무기질이 존재함을 알 수 있었다. 제조된 된장은 10°C, 20°C, 30°C에서 60일간 숙성시키면서 그 품질특성을 살펴보았다. 된장은 숙성기간이 경과함에 따라 수분함량이 감소하는 경향을 나타내었고 숙성온도가 높을수록 더욱 많이 감소하였으나, 동일 조건에서 천일염 된장(51.88%→47.90%)이 정제염 된장(51.55%→45.38%)에 비해 수분함량이 적게 감소함을 알 수 있었다. 제조된장의 pH와 산도 변화에 있어서 소금에 따른 큰 차이는 없는 것으로 보이며 두 된장 모두 숙성기간이 지남에 따라 pH는 저하되고 산도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 본 연구에서 제조된 된장은 숙성기간이 길수록, 숙성온도가 높을수록 갈변이 촉진되었고, 천일염 된장이 정제염 된장에 비해 갈변진행 속도가 현저히 느림을 확인할 수 있었다. 제조된장의 숙성 중 유리 아미노산 함량은 정제염 된장과 천일염 된장 모두 증가하였으며, 각각의 숙성조건에서 천일염 된장(2242.98 mg%)이 정제염 된장(1937.13 mg%)에 비해 유리아미노산 함량이 높게 검출되었다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술 혁신 사업에 의한 연구비로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## 문 헌

- Kwak EJ, Park WS, Lim SI. 2003. Color and quality properties of *Doenjang* added with citric acid and phytic acid. *Kor J Food Sci Technol* 35: 455-460.
- Yoo SK, Cho WH, Kang SM, Lee SH. 1999. Isolation and identification of microorganism in Korean traditional soybean paste and soybean sauce. *Kor J Appl Microbiol Biotechnol* 27: 113-117.
- Kim CH, Park JS, Sohn HS, Chung CW. 2002. Determination of isoflavone, total saponin, dietary fiber, soy oligo-saccharides and lecithins from commercial soy products based on the one serving size some bioactive compounds from commercialized soy products. *Kor J Food Sci Technol* 34: 96-102.
- Sohn HS, Lee YS, Shin HC, Chung HK. 2000. Recent research for physiological mechanism of soybean in preventing and treating chronic diseases. *Kor Soybean Digest* 17: 37-60.
- Kim SH, Lee YJ, Kwon DY. 1999. Isolation of angiotensin converting enzyme inhibitor from *Doenjang*. *Kor J Food Sci Technol* 31: 848-854.
- Kim YS, Rhee CH, Park HD. 2001. Isolation and characterization of a bacterium from Korean soy paste *Doenjang* producing inhibition of angiotensin converting enzyme. *Kor J Food Sci Technol* 33: 84-88.
- Choi SY, Cheigh MJ, Lee JJ, Kim HJ, Hong SS, Chung KS, Lee BK. 1999. Growth suppression effect of traditional fermented soybean paste (doenjang) on the various tumor cells. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 458-463.
- Chung KS, Yoon JD, Kwon DJ, Hong SS, Choi SY. 1997. Cytotoxicity testing of fermented soybean products with various tumour cells using MTT assay. *Kor J Appl Microbiol Biotechnol* 25: 477-482.
- Yoon KD, Kwon DJ, Hong SS, Kim SI, Chung KS. 1996. Inhibitory effect of soybean and fermented soybean products on the chemically induced mutagenesis. *Kor J Appl Microbiol Biotechnol* 24: 525-528.
- Hyun KW, Lee JS, Ham JH, Choi SY. 2005. Isolation and identification of microorganism with potent fibrinolytic activity from Korean traditional doenjang. *Kor J Microbiol Biotechnol* 33: 24-28.
- Kim DH, Song HP, Kim KY, Kim JO, Byun MW. 2004. A correlation between fibrinolytic activity and microflora in Korean fermented soybean products. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33: 41-46.
- Lee JH, Kim MH, Im SS. 1991. Antioxidative materials in domestic Meju and Doenjang. 1. lipid oxidation and browning during fermentation of Meju and Doenjang. *J Korean Soc Food Nutr* 20: 148-155.
- Lee MJ, Kim HD, Park JW, Kim DS. 1992. Comparison of the antioxidant activity of melanoidin with commercial antioxidants and their synergistic effects. *J Korean Soc Food Nutr* 21: 686-692.
- Kim DH, Lim DW, Bai S, Chun SB. 1997. Fermentation characteristics of whole soybean Meju model system inoculated with 4 *Bacillus* strains. *Kor J Food Sci Technol* 29: 1006-1015.
- Chang M, Chang HC. 2007. Characteristics of bacterial-Koji and *Doenjang* (soybean paste) made by using *Bacillus subtilis* DJI. *Kor J Microbiol Biotechnol* 35: 325-333.
- Heo OS, Oh SH, Shin HS, Kim MR. 2005. Mineral and heavy contents of salt and salted-fermented shrimp. *Kor J Food Sci Technol* 37: 519-524.
- Shin TS, Park CK, Lee SH, Han KH. 2005. Effects of age on chemical composition in sun-dried salts. *Kor J Food Sci Technol* 37: 312-317.
- Park BJ, Jang KS, Kim DH, Yook HS, Byun MW. 2002. Changes of microbiological and physicochemical characteristics of *Doenjang* prepared with low salt content and gamma irradiation. *Kor J Food Sci Technol* 34: 79-84.
- KFDA. 2007. Food code.
- Hahn YS. 2003. Effect of salt type and concentration on the growth of lactic acid bacteria isolated from Kimchi. *Kor*



- J Food Sci Technol* 35: 743-747.
21. Kim SH, Kim SJ, Kim BH, Kang SG, Jung ST. 2000. Fermented of *Doenjang* prepared with sea salts. *Kor J Food Sci Technol* 32: 1365-1370.
  22. Kim SJ, Kim HL, Ham KS. 2005. Characterization of *Kimchi* fermentation prepared with various salts. *Kor J Food Preserv* 12: 395-401.
  23. Jeon HY. 2009. New growth engines: Strategy for high value-added food industry. *Food Sci Industry* 42: 3-11.
  24. AOAC. 2005. *Official method of analysis*. 18th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. p 35.1.14, 35.1.15, 35.1.26.
  25. Jo EJ, Shin DH. 1998. Study on the chemical compositions of sun-dried, refined, and processed salt produced in Chonbuk area. *J Fd Hyg Safety* 13: 360-364.
  26. Kim JS, Choi SH, Lee SD, Lee GH, Oh MJ. 1999. Quality changes of sterilized soybean paste during its storage. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 1069-1075.
  27. Kim EY, Rhyu MR. 2000. The chemical properties of *Doenjang* prepared by monascus Koji. *Kor J Food Sci Technol* 32: 1114-1121.
  28. Kwak EJ, Lim SI. 2003. Effect of addition time of anti-browning agents of browning and fermentation characteristics in *Doenjang*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 495-500.
  29. Rhee CH, Lee JB, Jang SM. 2000. Changes of microorganisms, enzyme activity and physiological functionality in the traditional *Deonjang* with various concentrations of *Lintinus edodes* during fermentation. *J Kor Soc Agric Chem Biotechnol* 43: 277-284.
  30. Kwon DJ, Kim YJ, Kim HJ, Hong SS, Kim HK. 1998. Change of color in *Doenjang* by different browning factors. *Kor J Food Sci Technol* 30: 1000-1005.
  31. Lee SK, Kim ND, Kim HJ, Park JS. 2002. Development of traditional *Doenjang* improved in color. *Kor J Food Sci Technol* 34: 400-406.
  32. Kim JK. 2004. Changes of components affecting organoleptic quality during the ripening of traditional Korean soybean paste. *J Fd Hyg Safety* 19: 31-37.

(2009년 10월 5일 접수; 2009년 11월 5일 채택)