

전북지역 전통 된장의 품질특성 및 항산화 활성

†송영은 · 한현아 · 이송이 · 신소희 · 최소라* · 김소영**

전라북도농업기술원 지방농업연구사, 전라북도농업기술원 지방농업연구관*, 국립농업과학원 농식품자원부 농업연구사**

Quality Characteristics and Antioxidant Activity of Regional Traditional Soybean Pastes (Doenjang) in Jeonbuk Province

†Young Eun Song, Hyun Ah Han, Song Yee Lee, So Hee Shin, So Ra Choi* and So Young Kim**

Researcher, Division of Crops & Food, Jeollabuk-do Agricultural Research & Extension Services, Iksan 54968, Korea.

*Senior Researcher, Division of Crops & Food, Jeollabuk-do Agricultural Research & Extension Services, Iksan 54968, Korea

**Researcher, Department of Agro-Food Resources, National Institute of Agricultural Science, RDA, Wanju 55365, Korea

Abstract

The purpose of this study was to investigate the quality characteristics and antioxidant activity by collecting four times on six samples of Jeonbuk regional soybean pastes (Doenjang) traditionally prepared for this study. The water content of samples decreased according to progress of the aging period and the water content of the fourth sample collected was 42.40~59.64% ($p<0.05$). The salinity of the fourth Doenjang samples was 11.80~18.60%. The amino-type nitrogen content was 122.67~540.33 mg% immediately after the preparation of Doenjang in the Jeonbuk region and the content of the fourth collection samples increased from 251.49 to 982.36 mg% ($p<0.05$). The isoflavone glycosides decreased but daidzein, genistein and glycitein, which are aglycones, increased during aging periods. The total polyphenol content of the fourth collected samples was 11.99~19.27 mg GAE/g ($p<0.05$). The DPPH radical scavenging activity, ABTS radical scavenging activity and FARP of the fourth Doenjang samples were 51.88~81.21%, 84.14~90.32%, and 1.08~3.11 mg Trolox/g, respectively. As a result of quality analysis on Doenjang, the superiority of traditional Doenjang has been proven by the increase of amino nitrogen content and antioxidant activity according to the aging period. However, factor analysis on quality differences of regional Doenjang should be conducted to ensure standardization and quality improvement.

Key words: quality, antioxidant activity, isoflavone, Doenjang, Jeonbuk

서 론

된장은 콩을 주원료로 발효, 숙성시킨 우리나라 고유의 대표적인 발효식품으로 한식의 기본적인 조미료로 사용되어 왔다(Chae & Lee 1990). 곡류 위주의 식생활을 영위해 온 우리 민족에게는 단백질과 아미노산 함량뿐만 아니라, 지방산, 유기산, 미네랄, 비타민 등의 영양원으로 이용되어 왔다(Ghang JH 1969). 특히 된장 등 콩 발효식품은 콩에서 전이된 tocopherol, isoflavone 및 phenolic acids 등의 항산화 성분을 함유하고 있다(Ahn 등 2012). 된장은 제조방식에 따라 전통된장과 개량된장으로 나눌 수 있으며, 전통된장은 종균을 사용

하지 않고 자연발효하며 개량된장은 개량메주와 탈지대두로 제조되어 맛과 생리활성에 차이를 보이며, 전통된장이 개량된장보다 기능성이 우수하다고 알려져 있다(Oh 등 2009). 이와 관련한 연구로는 재래식 된장의 암세포 성장 저해효과(Choi 등 1999), 다시마 분말 첨가 된장 에탄올 추출물의 항돌연변이 및 항암효과(Cui 등 2002), 약용식물 첨가 된장의 angiotensin 전환효소 저해와 혈전용해 활성 및 항산화 활성(Lee 등 2003), 된장의 숙성기간과 분획 추출물에 의한 항산화 및 항암효과(Kwon & Shon 2004), 된장의 물 추출물 대장암 억제효과(Jung 등 2006), 된장과 청국장 항산화 및 아질산염 소거능 효과(Oh & Kim 2007), 전통된장의 숙성기간에

† Corresponding author: Young Eun Song, Researcher, Division of Crops & Food, Jeollabuk-do Agricultural Research & Extension Services, Iksan 54591, Korea. Tel: +82-63-290-6042, Fax: +82-63-290-6059, E-mail: sjm964@korea.kr

다른 γ -aminobutyric acid(GABA), isoflavone 함량(Jo 등 2011), 시판 된장과 재래 된장의 항산화 효과(Ahn 등 2012), 된장에서 추출된 7,3,4-trihydroxyisoflavone 항비만 효과(Roh 등 2015), 된장, 청국장 등 장류식품에 대한 기능성 연구(Shin & Jeong 2015), TNF- α 자극에 의해 유도되는 혈관염증에 대한 전통식품 품질인증 된장의 효능 평가(Kim 등 2016)가 보고되었다. 전통된장은 제조 특성상 메주제조에서부터 자연에서 유래한 수식 종의 곰팡이와 세균 등 미생물에 의해 콩 단백질이 분해되어 아미노산을 생성하게 된다. 이때 같이 첨가한 쌀, 밀가루의 전분이 포도당과 맥아당으로 분해되어, 아미노산과 당이 어울려 독특한 맛과 풍미를 생성한다. 이러한 발효, 숙성과정에서 미생물에 의한 대사 작용으로 된장의 향과 맛 등 품질특성이 좌우되기 때문에 제조장소 및 시기에 따라 전통된장의 품질에 차이가 많아, 된장의 특성을 정확하게 제시하기 어려운 실정이다(Park 등 2016).

따라서 본 연구에서는 전통적인 방법으로 직접 제조한 전북 도내 전통 된장을 지역별로 수집하여 된장의 품질특성과 항산화성을 비교 분석함으로써 전북 도내에서 제조되는 전통 된장의 표준화 및 품질향상 자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료 및 시약

전라북도 내 6개 지역 전통 장류업체를 전통식품인증 및 국내산 원료 사용을 고려하여 2018년도에 선발한 후, 된장을 직접 제조하여 1차 시료는 제조 직후, 2차, 3차, 4차 시료는 3개월 간격으로 7월, 10월 그 다음해 1월에 수집하였다. 된장 품질분석에 사용한 시료는 수집 후 직접 사용하였고, 항산화 활성 및 이소플라본 함량분석에 사용된 시료는 동결건조한 후 -20°C 에 보관하면서 사용하였다. 이소플라본 표준품(daidzin, genistin, glycitin, daidzein, genistein, glycitein), Folin-Ciocalteu's phenol reagent는 Sigma Aldrich Co.(St. Louis, Mo, USA)에서 구입하였다.

2. 품질특성 분석

1) 시료 추출

된장 시료를 일정량 취하여 증류수로 5배 희석하고, 호모제나이저(WiseMixTM HG-15D, Daihan Scientific, Korea)로 균질화한 후 8,000 rpm에서 10분간 원심분리(3-30KS, Sigma, Germany)하여 상층액을 여과지(Whatman No. 2)로 여과한 후 여액을 pH, 산도, 아미노태 질소, 암모니아태질소, 환원당 분석에 사용하였다. 또한 총 폴리페놀, DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), ABTS(2,2'-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6- sulfonic

acid) 소거활성 및 FRAP (ferric reducing antioxidant power) 활성은 시료의 20배로 희석하여 분석시료로 사용하였다.

2) 수분 함량

수분함량은 AOAC법(1990)에 따라 105°C 상압건조법에 의해 분석하였으며, 된장 2 g을 dry oven(WTC BINDER GmbH, Tuttlingen, Germany)에서 105°C , 5시간 가열한 후, 30분 방냉을 반복하여 항량이 될 때까지 건조하여 백분율(%)로 계산하였다.

3) 염도

염도는 Mohr법(Chae 등 2000)으로 측정하였다. 즉, 된장 2.5 g을 증류수로 20배 희석하여 진탕기(VS-203D, Vision. Co. Ltd, Korea)에서 500 rpm, 1시간 동안 추출 후 여과지(Whatman No.2)로 여과하고, 10 mL를 취해 5% K_2CrO_4 지시약을 첨가하여 0.1 N AgNO_3 로 적정하였다.

4) pH

pH는 pH meter(Seven ExcellenceTM, Mettler Toledo, Switzerland)를 이용하여 측정하였다.

5) 산도

산도는 시료액 10 mL에 1% phenolphthalein 지시약을 첨가하여 시료 pH가 8.3에 도달할 때 까지 소비된 0.1 N NaOH의 양을 측정하여 젯산 환산계수(0.0090)로 계산하였다.

6) 환원당

환원당 함량은 DNS법(Kim & Yi 2008)에 따라 분석하여 측정하였다. 시료액 1 mL에 DNS 시약 3 mL를 혼합하여 100°C 의 물에서 5분 동안 증탕한 것을 충분히 식힌 후 분광광도계(SPECORD 205, Analytik Jena AG, Germany)를 이용하여 550 nm에서 흡광도를 측정하였다. 포도당을 표준물질로 하여 작성한 검량곡선으로부터 환원당 함량(%)을 계산하였다.

7) 아미노태 질소

아미노태 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 Formol 분석법(AOAC 1990)을 일부 변형하여 측정하였다. 시료액 5 mL에 증류수 10 mL, 중성 formalin(pH 8.3) 10 mL를 넣어 0.1N NaOH로 미홍색(pH 8.3)이 될 때까지 적정하였다. 대조구는 중성 formalin을 대신하여 증류수를 사용하여 측정하였다.

8) 암모니아태 질소

암모니아태 질소는 추출한 시료액 0.1 mL에 A용액(phenol 10 g, sodium nitroprusside dehydrate 0.05 g/L)과 B용액($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot$

12H₂O 9 g, NaOH 6 g, NaOCl 10 mL/L)을 각각 2 mL씩 차례로 넣고 37°C에서 20분간 반응시켜 분광광도계(SPECORD 205, Analytik Jena AG, Germany)를 이용하여 630 nm에서 흡광도를 측정하였다. 황산암모늄 [(NH₄)₂SO₄]을 표준물질로 하여 작성한 검량곡선으로부터 암모니아태 질소 함량(mg%)을 계산하였다.

9) 색도

색도는 색도계(CM-5, Konica Minolta, Osaka, Japan)를 이용하여 L(명도), a(적색도), b(황색도)값을 측정하였다.

3. 이소플라본 함량 분석

이소플라본은 Cho 등(2011) 방법으로 동결건조 된장 시료에 50% 메탄올 10배를 첨가하여 25°C, 280rpm, 24시간 추출한 후 원심분리(3-30KS, Sigma, Germany)하여 상층액을 여과하여(Whatman No. 42) 0.45 µm syringe filter를 거친 후 분석시료를 조제하여 사용하였다. HPLC 분석은 Jung 등(2016) 방법으로 아래와 같이 실시하였다. 분석기기는 UltiMate 3000 UHPLC system(Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA, USA)을 이용하여 칼럼 Capcell Pak C₁₈ MG(4.6×250 mm, 5 µM, Shiseido Co., Ltd., Tokyo, Japan)으로, 칼럼온도 40°C, UV 검출기 260nm에서 이소플라본을 측정하였다. 이때 이동상의 gradient 조건은 A용매(water/methanol/acetic acid, 88/10/2, v/v)와 B용매(methanol/acetic acid, 98/2, v/v)비율을 90:10(0분) → 60:40(21분) → 60:40(32분) → 40:60(35분) → 90:10(36분)으로 유속은 1.0mL/min 조건으로 설정하였다.

4. 총 폴리페놀 함량 분석

총 폴리페놀함량은 Folin-Ciocalteu's법을 변형하여 측정하였다(Singleton & Rossi 1965). 각 추출액 100µL에 2%(w/v) Na₂CO₃ 용액 1 mL를 첨가하여 3분간 방치한 후 50%(w/v) Folin-Ciocalteu's reagent 100 µL를 첨가하여 반응액을 30분간 상온 방치한 후 ELISA microplate reader(Epoch2, Biotek, Winooski, USA)로 흡광도(750 nm)를 측정하였다. 추출물의 총 폴리페놀 함량은 gallic acid를 표준물질로 사용하여 검량선을 작성한 후 시료 1 g 중의 mg gallic acid equivalent(GAE, dry basis)로 표시하였다.

5. 항산화 활성 분석

1) DPPH 라디칼 소거 활성

DPPH 라디칼 소거 활성은 Blois MS(1958) 방법을 약간 변형하여 측정하였다. 메탄올에 용해시킨 용액 20 µL와 0.1 M Tris-HCl 완충용액(pH 7.4) 100 µL 및 500 µM DPPH 메탄올

용액 80µL를 96-well plate에 넣고 실온에서 20분간 방치한 다음 흡광도 517 nm에서 측정하였다. 이때 대조구는 항산화제로 많이 사용되고 있는 합성 항산화제 BHT (butylated hydroxytoluene)를 500 µg/mL 농도로 첨가하여 시료와 동일한 방법으로 측정하였다. DPPH 라디칼 소거활성은 (1 - 시료첨가구 흡광도/무첨가구 흡광도)의 백분율로 계산하였다.

2) ABTS 라디칼 소거활성

ABTS(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)) 라디칼소거활성은 Arnao 등(2001)의 방법을 변형하여 측정하였다. ABTS 7 mM 용액과 potassium persulfate 245 mM 용액을 조제한 후, 실온, 암소에서 12~16시간 반응 후 100% 에탄올로 희석하여 흡광도가 0.70±0.02가 되도록 조정한 후 ABTS 용액 3 mL와 시료 30 µL를 혼합하여 30°C, 20분 반응시킨 후 흡광도 734nm에서 측정하였다. 대조구는 합성항산화제 BHT(butylated hydroxytoluene)를 500 µg/mL 농도로 첨가하여 시료와 동일한 방법으로 측정하였다.

3) FRAP 활성 분석

FRAP(ferric reducing antioxidant power)활성은 Benzie & Strain(1996)의 방법을 변형하여 측정하였다. 300 mM sodium acetate buffer(pH 3.6), 20 mM FeCl₃ · 6H₂O 및 10 mM TPTZ (2,4,6-tripyridyl-s-triazine)를 제조하여 10:1:1 비율로 혼합하여 FRAP reagent를 제조하였다. 제조된 FRAP reagent 1.5 mL에 추출물 시료 50 µL와 증류수 150 µL를 첨가한 후 37°C에서 5분간 반응시킨 다음 microplate reader(Epoch2, Biotek, Winooski, USA)를 사용하여 593 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구는 항산화제인 Vit C(ascorbic acid)를 250 µg/mL 농도로 첨가하여 동일한 방법으로 측정하였다. 결과 값은 표준물질인 Trolox를 이용하여 표준 검량선에 대입하여 FRAP를 계산한 다음 mg Trolox/g으로 나타내었다.

6. 통계처리

실험값에 대한 통계분석은 SAS 9.1 program(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)을 이용하여 통계처리 하였으며, Duncan's multiple range test 방법을 이용하여 평균값 간에 유의수준 $p < 0.05$ 에서 유의성을 검정하였다. 상관관계는 피어슨 상관분석법(Pearson's correlation)을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 전북지역 된장의 품질 특성

전북도내 지역별로 나누어 전통적인 방법으로 직접 제조한 된장을 3개월 간격으로 수집하여 수분과 염도를 분석한

결과는 Table 1과 같다. 된장 제조 직후(1차 수집시료)의 수분 함량은 56.40~60.32%이며, 숙성된 4차 수집시료는 42.40~59.64%까지 감소하였다. 수분함량은 숙성기간이 증가함에 따라 유의적으로 감소하였다($p<0.05$). Shim 등(2018)은 직접 제조한 된장 수분이 제조직후 58.4%를 나타냈고, 6개월 발효 시 54.0%까지 감소하였다고 보고하였으며, Park 등(2016)의 보고에서도 지역별 된장 수분함량은 52.34~63.06%를 나타내었다. 우리나라 전통식품 품질인증 기준은 전통된장의 수분 함량을 60%이하로 규정하고 있는데(National Agricultural Products Quality Management Service 2016), 본 연구에서 숙성 후 4차 수집된 된장 모두 60% 이하를 나타내어 전통식품 품질규격에 적합하였다.

식염은 된장 미생물의 생육에 매우 중요한 역할을 하며, 부패를 방지하고 제조 후 저장성을 부여한다(Mok 등 2005). 하지만 과다한 식염의 사용은 강한 짠맛으로 품질에 나쁜 영향을 주며, 고혈압, 뇌졸중과 같은 성인병을 유발하는 것으로 알려져(Kim 등 1995; Park 등 2002) 적절한 된장의 염도를 유지하는 것이 중요하다. 전북 전통 된장 지역업체의 제조 직후 된장 염도는 11.80~20.26%였으나, 4차 수집 시료의 염도는 11.38~18.74%를 나타냈다. 제조지역별로 발효기간에 따른 증감에 차이가 있는데, 이는 각 지역업체별로 된장 숙성이 경과함에 따라 초기에 고루 혼합되지 않은 염이 확산되어 농도가 평형화 되어가는 것으로 생각된다(Jang 등 2000). 전통식품품질인증을 받은 시판된장 제조지역별로 총 24개를 수집하여 분석한 결과, 염도는 12.53~16.51%, 평균값은 14.63% 이었고(Kang 등 2013), 국내 시판 전통된장의 염도를 측정할 결과 평균 11.8%를 나타냈다(Park 등 2000). 또한 Jeon 등

(2016)은 전통된장과 개량된장의 염도를 분석한 결과, 전통 된장 11.77~14.22%, 개량된장 10.80~11.40%를 나타내 저장성 등을 고려하여 전통된장의 염도를 높인 것으로 추측하였다. 본 연구 또한 조사지역별 된장의 염도가 Kang 등(2013)과 Park 등(2000)이 제시한 전통 된장의 염도 평균값보다 높아, 염도를 낮추는 방법 등을 고려해야 것으로 생각된다.

전북 지역별 제조된 된장 pH, 산도, 환원당 함량은 Table 2와 같다. 제조 직후는 5.41~6.90, 4차 수집된장의 pH는 5.02~5.93으로 유의적으로 감소하였다($p<0.05$). 또한 제조 직후 된장의 산도는 0.24~1.01%에서 숙성이 진행됨에 따라 0.53~1.77%까지 증가하였다. 이는 숙성 중에 당이나 단백질이 미생물 작용에 의해 휘발성 혹은 비휘발성의 유기산을 생성하고, 이에 따라 산도가 증가되어 pH는 감소한다고 보고한 Hong & Rhee(1994), Choi DW(2003)의 결과와도 같았다. 숙성 중 된장의 환원당은 제조 직후 1.85~2.35%까지 증가하였다가 점차 감소하여 4차 수집시료에는 0.99~1.25%까지 감소하였다. 이는 발효기간이 진행될수록 미생물 영양원 또는 유기산 발효의 기질로 유리당이 소모되어 감소된 것으로 사료된다(Byun 등 2014).

전북 지역별 된장의 아미노태질소와 암모니아태질소 함량을 분석한 결과(Table 3), 제조 직후 된장의 아미노태질소 함량은 122.67~540.33 mg% 범위를 나타내었으며, 숙성이 진행됨에 따라 아미노태질소함량이 유의적으로 계속 증가하여 ($p<0.05$) 4차 수집 시료는 251.49~982.36 mg%을 나타냈다. 지역별 된장의 아미노태질소 함량은 익산 지역 된장 함량이 982.36 mg%으로 가장 높았다. 전통된장의 아미노태질소 함량은 전통식품 기준규격에서 300 mg% 이상으로 규정하고

Table 1. Changes on moisture and salinity of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods

Contents	Aging periods	R1 ²⁾	R2	R3	R4	R5	R6
Moisture (%)	1 st)	59.42±0.14 ^{aB3)}	56.73±0.24 ^{aD}	60.32±0.52 ^{aA}	56.40±0.23 ^{bD}	57.30±0.03 ^{bC}	57.72±0.33 ^{aC}
	2 nd	56.82±0.14 ^{bB}	54.61±0.01 ^{bD}	60.03±0.15 ^{abA}	56.92±0.09 ^{aB}	55.72±0.13 ^{cC}	54.47±0.30 ^{cD}
	3 rd	56.93±0.03 ^{bC}	54.72±0.50 ^{bE}	59.61±0.15 ^{bA}	56.13±0.05 ^{bD}	58.32±0.11 ^{aB}	55.90±0.17 ^{bD}
	4 th	42.40±0.31 ^{cE}	46.12±1.03 ^{cD}	59.64±0.31 ^{bA}	48.20±0.18 ^{cC}	51.83±0.35 ^{dB}	52.00±0.05 ^{dB}
Salinity (%)	1 st	20.26±0.03 ^{aA}	11.80±0.04 ^{dE}	12.56±0.24 ^{aD}	15.46±0.06 ^{dC}	19.76±0.27 ^{aB}	12.74±0.12 ^{cD}
	2 nd	19.12±0.05 ^{bA}	12.91±0.04 ^{dD}	10.89±0.09 ^{bF}	17.67±0.21 ^{eB}	13.94±0.12 ^{bC}	12.58±0.02 ^{dE}
	3 rd	19.08±0.08 ^{bA}	13.68±0.05 ^{bD}	11.11±0.02 ^{bE}	18.40±0.04 ^{bB}	14.11±0.02 ^{bC}	14.11±0.03 ^{aC}
	4 th	18.60±0.44 ^{cA}	14.11±0.02 ^{aB}	11.38±0.13 ^{cC}	18.74±0.14 ^{aA}	14.04±0.58 ^{bB}	13.90±0.01 ^{bB}

1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan.

2) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan.

3) Each value represents mean±SD(n=3).

^{a-d} Means with different in the same column are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

^{A-F} Means with different in the same row are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

Table 2. Changes on pH, titratable acidity and reducing sugar of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods

Contents	Aging periods	R1 ²⁾	R2	R3	R4	R5	R6
pH	1 st)	6.50±0.01 ^{aB3}	5.65±0.01 ^{aE}	5.41±0.01 ^{aF}	5.81±0.02 ^{aD}	6.41±0.01 ^{aC}	6.90±0.01 ^{aA}
	2 nd	6.17±0.01 ^{bA}	5.36±0.01 ^{bE}	5.19±0.01 ^{bF}	5.68±0.02 ^{bB}	5.50±0.00 ^{cC}	5.44±0.00 ^{bD}
	3 rd	5.91±0.03 ^{cA}	5.12±0.02 ^{cD}	4.97±0.01 ^{dE}	5.48±0.02 ^{cB}	5.50±0.00 ^{cB}	5.23±0.01 ^{dC}
	4 th	5.93±0.01 ^{cA}	5.07±0.00 ^{dD}	5.02±0.01 ^{cE}	5.34±0.04 ^{dC}	5.56±0.02 ^{bB}	5.37±0.01 ^{cC}
Titratable acidity(%)	1 st	0.24±0.00 ^{cD}	1.01±0.05 ^{cA}	0.65±0.04 ^{cB}	0.54±0.01 ^{dC}	0.62±0.07 ^{cB}	0.60±0.04 ^{cBC}
	2 nd	0.55±0.00 ^{aF}	1.55±0.03 ^{bA}	1.14±0.05 ^{aD}	0.79±0.00 ^{cE}	1.27±0.02 ^{aC}	1.43±0.02 ^{bB}
	3 rd	0.56±0.01 ^{aF}	1.50±0.04 ^{bB}	1.08±0.00 ^{bD}	0.90±0.00 ^{bE}	1.18±0.00 ^{bC}	1.58±0.00 ^{aA}
	4 th	0.53±0.01 ^{bF}	1.77±0.03 ^{aA}	1.11±0.01 ^{abD}	1.02±0.02 ^{aE}	1.35±0.06 ^{aC}	1.57±0.01 ^{aB}
reducing sugar(%)	1 st	1.85±0.02 ^{dE}	2.29±0.01 ^{aB}	1.87±0.01 ^{aE}	2.35±0.01 ^{aA}	2.03±0.02 ^{aD}	2.15±0.01 ^{aC}
	2 nd	1.17±0.01 ^{bD}	1.39±0.01 ^{bB}	1.10±0.02 ^{bF}	1.74±0.01 ^{bA}	1.12±0.01 ^{bE}	1.25±0.01 ^{bC}
	3 rd	0.84±0.03 ^{dB}	0.84±0.01 ^{dB}	0.82±0.04 ^{dB}	1.13±0.01 ^{dA}	0.81±0.01 ^{dB}	0.81±0.01 ^{dB}
	4 th	0.99±0.01 ^{cC}	1.02±0.00 ^{cB}	1.00±0.00 ^{cC}	1.25±0.01 ^{cA}	0.99±0.00 ^{cC}	0.99±0.01 ^{cC}

1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan.

2) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan.

3) Each value represents mean±SD(n=3).

^{a-d} Means with different in the same column are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

^{A-F} Means with different in the same row are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

Table 3. Changes on amino-type nitrogen and amonia-type nitrogen of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods

Contents	Aging periods	R1 ²⁾	R2	R3	R4	R5	R6
Amino-type nitrogen (mg%)	1 st)	122.67±4.25 ^{cf3)}	418.37±3.07 ^{cB}	270.40±9.01 ^{dD}	190.70±5.68 ^{cE}	540.33±1.42 ^{dA}	297.11±4.25 ^{dC}
	2 nd	219.47±1.06 ^{bF}	885.65±2.84 ^{bA}	509.82±2.84 ^{dD}	379.04±6.74 ^{bE}	753.09±5.67 ^{bB}	656.15±7.81 ^{cC}
	3 rd	253.86±0.71 ^{aF}	881.41±4.96 ^{bA}	562.32±0.71 ^{bD}	407.66±1.65 ^{aE}	763.30±4.83 ^{bB}	710.54±3.54 ^{bC}
	4 th	251.49±4.09 ^{aF}	982.36±3.04 ^{aA}	590.44±2.17 ^{aD}	417.42±5.73 ^{aE}	867.53±2.78 ^{aB}	735.47±9.83 ^{aC}
Amonia-type nitrogen (mg%)	1 st	39.85±0.70 ^{dF}	161.74±1.07 ^{dB}	88.38±3.13 ^{cD}	63.15±0.77 ^{dE}	182.30±3.71 ^{cA}	129.69±3.68 ^{cC}
	2 nd	48.10±1.28 ^{cF}	271.59±3.67 ^{cA}	140.07±0.29 ^{bD}	87.25±0.74 ^{cE}	209.88±0.85 ^{bB}	194.06±2.64 ^{bC}
	3 rd	58.43±1.05 ^{bF}	284.03±2.10 ^{aA}	165.65±1.16 ^{aD}	104.51±0.44 ^{bE}	234.17±1.47 ^{aC}	217.13±1.25 ^{aB}
	4 th	61.92±0.45 ^{aF}	276.49±0.16 ^{bA}	163.94±0.27 ^{aD}	109.55±0.56 ^{aE}	234.44±0.47 ^{aB}	220.66±0.27 ^{aC}

1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan.

2) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan.

3) Each value represents mean±SD(n=3).

^{a-d} Means with different in the same column are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

^{A-F} Means with different in the same row are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

있는데, 조사지역 일부업체는 300 mg% 이하의 값을 나타내어 이에 대한 보완이 필요하였다. 아미노태 질소는 된장의 정미성분으로 발효기간이 경과함에 따라 지속적으로 증가하므로 된장의 숙성도를 평가하는 척도로 이용되며, 색도 및

다른 성분과 함께 기호성과도 관계가 있다(Jun & Song 2012). 또한 된장 특유의 맛과 향에 영향을 미치는 요인은 숙성 과정 중에 원료 단백질로부터 생성되는 아미노산이 풍미에 크게 영향을 미치며, 아미노산성질소와 유리아미노산이 주도

적으로 관여하는 것으로 알려져 있다(Kim & Lee 2003). Park 등(2016)은 지역별 전통된장의 아미노산태질소 함량 범위는 442.25~1,049.19 mg%, 평균값은 775.75 mg%를 보고하여 본 연구 결과보다 높았으나, Kang 등(2013)은 전통식품인증된장의 아미노산태질소 함량을 최저 105.76 mg%, 최고 318.93 mg%, 평균 214.58 mg%로 보고하여 이는 본 연구 결과보다 낮은 함량을 나타내었다. 이는 지역별 사용원료, 발효미생물, 기간 등에 따른 차이로 생각된다. 또한 발효와 숙성이 진행됨에 따라 단백질분해에 관여하는 protease 등 효소 활성이 높아져 아미노산태질소 함량 증가와 더불어 휘발성 질소인 암모니아 태질소도 제조직후 39.85~182.30 mg%에서 4차 수집시기에는 61.92~276.49 mg%로 증가하였다.

전북 지역별 된장의 색도는 명도(L) 40.85~53.41, 적색도(a) 8.02~9.96, 황색도(b) 16.92~22.64 범위였고, 4차 수집 시료의 명도는 15.53~46.86, 적색도 6.57~12.47, 황색도 9.08~27.24를 나타내었다(Table 4). 명도는 제조 직후 된장에 비해 숙성기간이 경과됨에 따라 감소하였으며, 익산 지역 된장 색도가 명도 15.53~40.85, 적색도 6.59~11.06, 황색도 9.08~18.73으로 가장 낮았다. Park 등(2016)의 연구에 따르면 전국 지역 전통된장의 색도를 측정한 결과, 명도는 32.55~47.09, 적색도 3.85~8.71, 황색도 2.05~17.54(평균 40.54, 6.08, 5.92)를 나타냈다. 본 연구결과, 제조 직후 된장의 명도는 지역별 차이가 크

게 나타났는데, 이는 제조업체별 원료, 첨가비용, 염수 침지 기간, 제조방법 등이 각기 다르기 때문으로 생각된다. 된장의 색은 콩의 단백질과 전분이 분해되어 생성된 당과 아미노산 화학반응인 Maillard 반응 등 비효소적 갈변화와 tyrosinase에 의한 melanoids 형성 등 효소적 갈변화에 기인한다(Himenokunio & Kodegen 1973). 이때 관여하는 발효 미생물, 원료의 종류에 따라 다소 다르나, 발효 중 색깔의 40~50%가 이루어진다고 보고되어 있다(Park & Kyung 1986). Maillard 반응의 최종 단계에서 갈색을 형성하는 melanoidin은 색소 이외에 풍미와 향산화성에도 기여한다(Franzke & Iwainsky 1954).

2. 전북지역 된장의 이소플라본 함량

전북 지역별 수집된 된장의 이소플라본 함량은 Table 5와 같다. 된장 제조 직후에는 배당체 이소플라본(daidzin, glycitin, genistin)의 총 함량은 42.93~370.68 µg/g, 비배당체인 아글리콘 이소플라본(daidzein, glycitein, genistein)의 총 함량은 498.87~887.87 µg/g이었다. 지역별로 차이는 있으나 숙성기간에 따라 배당체 이소플라본은 유의적으로 감소하였고($p<0.05$), 비배당체 이소플라본(aglycone)은 증가하여 3차 수집시료에서 508.87~1,106.04 µg/g을 나타냈다($p<0.05$). 완주 지역의 배당체 이소플라본 함량은 27.47~42.93 µg/g으로 가장 낮았으나, 비배당체 이소플라본 함량이 887.87~1,106.0 µg/g으로 가장 높

Table 4. Changes on color of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods

Contents	Aging periods	R1 ²⁾	R2	R3	R4	R5	R6
L (Lightness)	1 st)	52.47±0.02 ^{aB3)}	40.85±0.52 ^{aE}	51.20±0.01 ^{aC}	53.41±0.01 ^{aA}	46.93±0.03 ^{aD}	52.66±0.01 ^{aB}
	2 nd	51.02±0.02 ^{bA}	31.48±0.03 ^{bF}	50.77±0.02 ^{bB}	48.99±0.04 ^{bC}	43.38±0.01 ^{bE}	46.44±0.02 ^{bD}
	3 rd	43.54±0.01 ^{dA}	24.43±0.02 ^{cF}	43.27±0.01 ^{dB}	35.33±0.20 ^{dD}	33.32±0.06 ^{dE}	37.41±0.02 ^{cC}
	4 th	46.86±0.09 ^{cA}	15.53±0.10 ^{dF}	43.79±0.03 ^{cB}	42.41±0.03 ^{cC}	34.65±0.04 ^{cD}	33.49±0.02 ^{dE}
a (Redness)	1 st	9.35±0.01 ^{dB}	8.68±0.14 ^{bD}	9.96±0.02 ^{cA}	8.10±0.01 ^{dE}	8.02±0.00 ^{dE}	8.99±0.01 ^{dC}
	2 nd	11.09±0.03 ^{cC}	11.06±0.01 ^{aC}	9.13±0.02 ^{dE}	11.18±0.02 ^{bB}	10.06±0.01 ^{bD}	12.16±0.02 ^{bA}
	3 rd	14.14±0.02 ^{aB}	8.69±0.01 ^{bE}	10.97±0.01 ^{bD}	16.22±0.11 ^{aA}	12.33±0.06 ^{aC}	12.26±0.02 ^{aC}
	4 th	12.47±0.04 ^{bA}	6.57±0.06 ^{cF}	11.15±0.01 ^{aC}	8.76±0.02 ^{eE}	9.99±0.01 ^{cD}	12.00±0.02 ^{cB}
b (Yellowness)	1 st	22.64±0.01 ^{dA}	16.92±0.23 ^{bF}	20.24±0.04 ^{dD}	21.36±0.02 ^{cB}	18.78±0.03 ^{dE}	20.59±0.02 ^{cC}
	2 nd	27.14±0.03 ^{cA}	18.73±0.06 ^{dF}	21.60±0.05 ^{cE}	25.90±0.02 ^{bB}	22.75±0.03 ^{bD}	24.26±0.03 ^{aC}
	3 rd	35.61±0.02 ^{aA}	12.38±0.08 ^{cF}	26.51±0.03 ^{aD}	33.75±0.53 ^{aB}	28.41±0.11 ^{aC}	21.08±0.03 ^{bE}
	4 th	27.24±0.09 ^{bA}	9.08±0.05 ^{dF}	24.70±0.01 ^{bB}	11.90±0.05 ^{dE}	19.61±0.05 ^{cC}	18.73±0.03 ^{dD}

L : black(0)~white(100); a : red(+70)~green(-80); b : yellow(+70)~blue(-80)

1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan.

2) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan.

3) Each value represents mean±SD(n=3).

^{a-d} Means with different in the same column are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

^{A-F} Means with different in the same row are significantly different at $p<0.05$ by a Duncan's multiple range test.

Table 5. The contents of isoflavones of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods

(uni : µg/g)

Regions	Aging periods	Glucosides				Aglycones			
		Daidzin	Glycitin	Genistin	Total	Daidzein	Glycitein	Genistein	Total
R1 ²⁾	1 st)	21.19±0.02 ³⁾	29.05±1.12	81.70±0.07	131.94±1.20 ^{aC}	324.85±0.32	63.62±0.58	214.86±0.21	603.33±1.11 ^{dC}
	2 nd	8.71±0.15	11.52±0.26	22.91±0.03	43.14±0.45 ^{bD}	350.80±0.09	73.45±0.18	262.57±0.05	686.83±0.32 ^{bD}
	3 rd	7.81±0.05	11.65±0.08	21.65±0.04	41.10±0.01 ^{cC}	383.87±0.39	78.09±0.04	282.25±0.09	744.21±0.44 ^{aC}
	4 th	7.78±0.11	11.23±0.32	19.90±0.52	38.91±0.95 ^{dC}	321.23±0.57	66.67±0.00	234.52±0.02	622.43±0.55 ^{cE}
R2	1 st	12.87±0.02	16.27±0.06	67.90±0.35	97.05±0.31 ^{aD}	231.43±0.12	69.35±0.11	198.11±0.10	498.89±0.13 ^{bF}
	2 nd	8.15±0.20	17.62±0.16	50.22±0.12	76.00±0.48 ^{bB}	239.96±0.06	63.89±1.19	179.85±0.07	483.69±1.06 ^{cF}
	3 rd	6.71±0.84	14.43±0.97	51.23±0.05	72.36±0.08 ^{cB}	259.79±0.00	69.40±0.01	179.67±0.16	508.87±0.15 ^{aF}
	4 th	7.25±0.67	16.96±0.29	44.02±0.06	68.23±1.02 ^{dB}	205.74±0.04	56.47±0.01	143.85±0.15	406.06±0.20 ^{dF}
R3	1 st	9.09±0.06	11.21±0.35	22.63±1.30	42.93±1.01 ^{aF}	425.70±0.11	78.86±0.04	383.32±0.17	887.87±0.10 ^{cA}
	2 nd	8.32±0.04	8.52±0.38	14.20±0.15	31.04±0.58 ^{bF}	489.20±3.23	94.57±2.38	461.64±0.30	1,045.40±5.32 ^{bA}
	3 rd	7.50±0.84	8.92±1.13	11.30±0.10	27.72±1.87 ^{dE}	515.14±0.31	99.10±0.13	491.80±0.65	1,106.04±1.09 ^{aA}
	4 th	6.82±0.03	8.23±0.05	12.42±0.03	27.47±0.06 ^{cE}	491.38±3.48	96.57±2.90	465.39±0.66	1,053.34±7.03 ^{bA}
R4	1 st	35.54±0.06	16.90±0.05	121.93±0.35	174.36±0.47 ^{aB}	312.22±1.76	69.84±2.31	296.60±0.11	792.61±3.96 ^{dB}
	2 nd	7.99±0.04	9.65±0.03	28.04±0.01	45.68±0.02 ^{bC}	353.87±0.27	73.55±0.04	365.77±0.26	793.18±0.57 ^{aC}
	3 rd	7.00±0.02	10.57±0.51	19.65±0.21	37.22±0.74 ^{dD}	336.53±0.13	67.62±0.02	331.71±0.26	735.85±0.36 ^{cD}
	4 th	6.91±0.01	11.09±0.89	22.10±0.86	40.10±1.77 ^{cC}	347.81±1.21	71.18±0.52	328.30±0.07	747.28±1.65 ^{bC}
R5	1 st	8.09±0.05	12.64±0.17	54.78±0.08	75.51±0.03 ^{dE}	238.57±0.14	76.15±0.10	204.14±0.09	518.87±0.33 ^{dE}
	2 nd	8.42±0.19	12.28±0.09	75.46±0.06	96.16±0.23 ^{aA}	297.01±0.06	93.62±0.02	282.08±0.47	672.71±0.43 ^{aE}
	3 rd	8.58±0.05	11.31±0.23	66.94±0.19	86.83±0.46 ^{cA}	262.68±0.82	84.95±1.12	237.76±0.54	585.39±1.40 ^{cE}
	4 th	8.80±0.18	11.83±0.01	67.16±0.07	87.79±0.12 ^{bA}	283.12±0.20	91.50±0.01	261.97±0.21	636.59±0.42 ^{bD}
R6	1 st	89.92±0.01	49.28±1.90	231.48±0.17	370.68±2.09 ^{aA}	316.89±0.23	77.14±0.06	157.82±0.02	551.85±0.27 ^{dD}
	2 nd	7.19±0.06	12.67±0.18	14.72±0.03	34.58±0.09 ^{bE}	417.45±0.33	100.82±0.17	381.28±0.06	899.54±0.55 ^{bB}
	3 rd	6.45±0.22	13.55±2.64	15.18±0.10	35.18±2.52 ^{bD}	452.68±0.45	107.07±0.17	383.54±0.35	943.29±0.98 ^{aB}
	4 th	7.17±0.65	11.57±1.28	13.58±0.03	32.32±1.90 ^{bD}	379.14±0.77	92.40±1.71	333.73±0.00	805.27±2.49 ^{cB}

1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan.

2) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan.

3) Each value represents mean±SD(n=3).

Means with different in the same column^(a-d): aging periods, ^(A-F): regions) are significantly different at $p < 0.05$ by a Duncan's multiple range test.

았다. 이러한 비배당체로의 증가는 된장의 원재료인 콩의 이소플라본이 대부분이 배당체 형태로 존재하나, 숙성이 진행됨에 따라 β-glucosidase 등 효소와 미생물에 의해 생체 내 흡수율이 높은 비배당체로 전환되기 때문이다(Coward 등 1993; Bowey 등 2003). 본 연구 결과는 장기간 숙성에 따른 된장의 비배당체 이소플라본 증가(Jo 등 2011), 마늘 첨가 된장의 숙성 중 비배당체 이소플라본 증가(Kang 등 2014)와 동일한 결과이다. 비배당체 이소플라본 중 daidzein 함량이 가장 높고, 그 다음 genistein 함량이 높았는데, 이는 전통식품 품질인증 된장의 이소플라본 함량을 조사한 결과, 이소플라본 중 daidzein은 86.7~681.8 ppm, genistein은 0~50.0 ppm의 범위를

나타내어 평균적으로 daidzein은 338.6 ppm, genistein은 17.0 ppm 존재한다는 결과와도 동일하다(Kang 등 2013).

3. 전북지역 된장의 총 폴리페놀함량

전북 지역별 수집 된장의 총 폴리페놀함량은 Fig. 1과 같다. 총 폴리페놀 함량은 제조 직후 7.83~14.90 mg GAE/g 범위를 나타내었으며, 4차 수집시료의 총 폴리페놀 함량은 11.99~19.27 mg GAE/g 범위까지 증가하였다. 숙성기간이 길어짐에 따라 총 폴리페놀함량은 증가하였고, 익산지역 된장의 총 폴리페놀 함량이 13.33~19.27 mg GAE/g으로 가장 높았다. 이러한 결과는 된장 제조 직후 총 폴리페놀 함량은 1912.6 mg/L

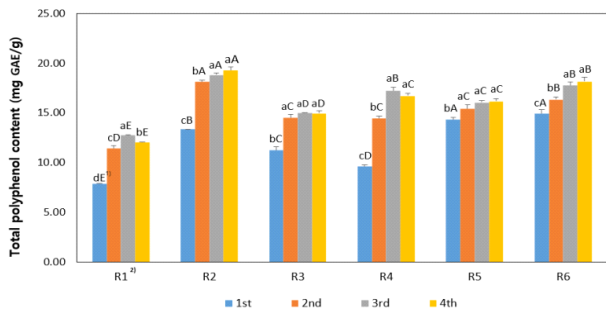


Fig. 1. Change on total polyphenol content of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods. 1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan. 2) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan. Error bars indicate the standard error of each mean value (n=3). Means with different in the same bar^(a-d): aging periods, ^{A-E}: regions) are significantly different at $p < 0.05$ by a Duncan's multiple range test.

를 나타냈으나, 6개월, 1년 숙성된 된장이 각각 2,185.9 mg/L, 8992.2 mg/L로 각각 1.14, 4.70배 증가한 Shim 등(2018)의 결과와 동일하였다. 소금 종류별로 제조된 된장의 숙성기간에 따른 총 폴리페놀화합물 함량 증가(Shim 등 2016), 장기 숙성 3년 이상에서 된장의 총 폴리페놀 함량이 증가한 Ku 등(2014)의 결과와도 일치한다. 이는 된장의 주재료인 콩에 포함된 isoflavones, tocopherol과 발효과정에서 미생물 효소 작용 등에 의해 콩에 존재하지 않는 caffeic acid와 ferulic acid 등 phenolic acid 함량도 증가하기 때문이다(Ruiz-Larrea 등 1997; Ahn 등 2012). 또한 페놀성 성분은 식물체에 널리 분포되어 있는 대사산물의 하나로 다양한 구조를 갖고 있는데, 특히 이 중 phenolic hydroxyl기가 항산화활성 등 생리활성을 나타낸다(Gramza 등 2006; Oh & Kim 2007). 본 연구 결과의 총 폴리페놀 함량이 11.99~19.27 mg GAE/g으로 국내 시판 전통된장의 총 폴리페놀 함량이 18.71~25.47 mg GAE/mL로 보고한 Ahn 등(2012)의 결과와 비슷한 값을 나타내었다.

4. 전북지역 된장의 항산화 활성

전북 도내 된장의 항산화 활성을 DPPH 라디칼 소거능, ABTS 라디칼 소거능, FRAP으로 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 2-4와 같다. DPPH 라디칼 소거능은 항산화 활성이 있는 물질이 안정한 DPPH radical을 환원시켜 탈색반응이 나타나는 원리를 이용한다(Blois MS 1958). 전북 지역 된장의 DPPH 라디칼 소거능 분석 결과는 Fig. 2와 같다. 제조 직후 된장 시료의 DPPH 라디칼 소거능은 34.2~65.9% 범위였으나, 4차 시료는 53.4~82.2% 범위의 라디칼 소거능을 나타냈다. 또한

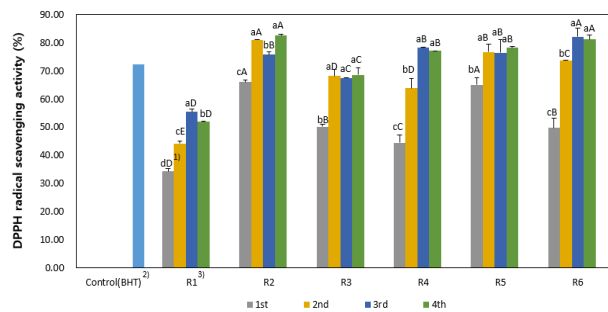


Fig. 2. DPPH radical scavenging activity of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods. 1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan. 2) Control : BHT (500 µg/mL), 3) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan. Error bars indicate the standard error of each mean value (n=3). Means with different in the same bar^(a-d): aging periods, ^{A-E}: regions) are significantly different at $p < 0.05$ by a Duncan's multiple range test.

발효기간이 길어짐에 따라 증가하였으며($p < 0.05$). 총 폴리페놀 함량이 높았던 익산, 진안 지역 된장의 DPPH 라디칼 소거능이 82.2%로 가장 높았다. Shim 등(2018)의 연구에서도 제조직후 DPPH 라디칼 소거능이 95.1%였으나, 6개월 숙성 시에는 99.3%를 나타내 유의적으로 증가하였다. DPPH 라디칼 소거능은 cysteine, glutathione과 같은 황을 포함하는 아미노

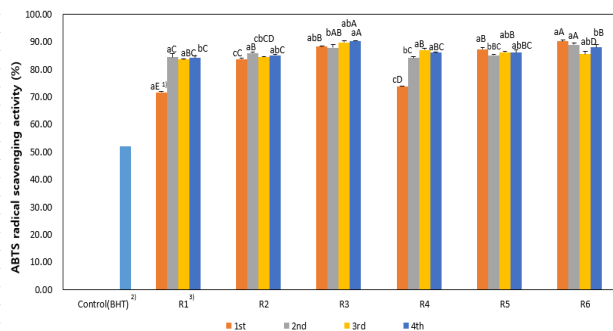


Fig. 3. ABTS radical scavenging activity of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods. 1) 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan. 2) Control : BHT (500 µg/mL), 3) R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan. Error bars indicate the standard error of each mean value (n=3). Means with different in the same bar^(a-d): aging periods, ^{A-E}: regions) are significantly different at $p < 0.05$ by a Duncan's multiple range test.

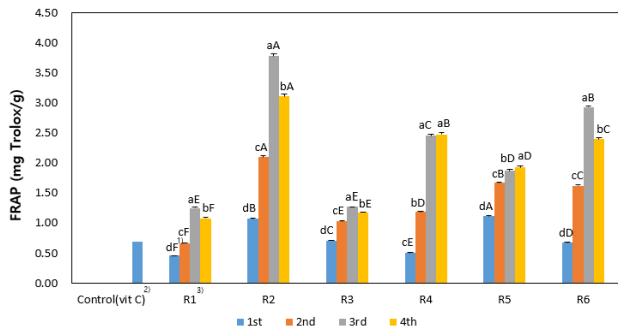


Fig. 4. FRAP of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods. ¹⁾ 1st, 2nd, 3rd and 4th aging periods were collected immediately after preparation, Jul, Oct, following Jan. ²⁾ Control : Vit C (500 µg/mL), ³⁾ R1: Gunsan, R2: Iksan, R3: Wanju, R4: Buan, R5: Jeongeup, R6: Jinan. Error bars indicate the standard error of each mean value (n=3). Means with different in the same bar (^{a-d}: aging periods, ^{A-F}: regions) are significantly different at $p < 0.05$ by a Duncan's multiple range test.

산과 hydroquinone과 같은 polyhydroxy aromatic compounds, aromatic amine 등에 의해 항산화활성이 나타난다고 보고되었다(Choi 등 2009). 이는 숙성이 진행됨에 따라 미생물 활성으로 콩 단백질이 분해되어 항산화에 관여하는 아미노산 및 방향족 화합물 등이 증가하며, 된장에 함유된 항산화 물질들은 발효과정을 통해서 더욱 활성화된 형태로 전환되는 것으로 알려져 있다(Coward 등 1993; Bowey 등 2003). 또한 Ahn 등(2012)은 국내 지역별 된장의 DPPH 라디칼 소거능 차이는 된장의 주원료인 콩 원료와 발효조건에 따라 생성되는 아미노산의 종류와 함량 차이에 기인한 것이라고 보고하였다.

ABTS 라디칼 소거능은 potassium persulfate와의 반응에 의해 생성된 ABTS^{•+} free radical이 된장 속의 항산화력 물질에 의해 제거되어 radical 특유의 색인 청록색이 탈색되는 것을 상대적으로 측정하는 방법이다(Jo & Park 2008). 전북 도내 지역별 된장의 ABTS 라디칼 소거능을 분석한 결과, 제조 직후에는 72.00~90.24%를 나타내었고, 발효 숙성한 4차 수집시료 분석결과는 83.35~90.63%를 나타내었다. 제조 직후에 비해 발효숙성을 거친 4차 수집시료에서 ABTS 소거능이 증가함을 확인하였다($p < 0.05$). 이는 Shim 등(2018)의 ABTS 라디칼 소거능은 숙성 전 93.4%, 6개월과 1년 후 93.1%, 94.0%로 증가하였고, 숙성기간이 증가할수록 모든 된장의 항산화성은 증가하여 3년 숙성 천일염을 이용한 91일 발효 된장이 가장 높은 결과(Shim 등 2016)와 시판 된장의 총 폴리페놀, ABTS 소거능이 5년 동안 지속적으로 증가한 결과(Oh 등 2014)와도 일치하였다. 이는 지역별 된장의 전통 제조방법과 발효미생물의 발효환경에 따른 활성차이로 항산화효과의 차

이가 발생하는 것으로 생각된다(Ahn 등 2012).

FRAP 활성은 낮은 pH에서 환원제에 의해 ferric tripyridyl triazine(Fe^{3+} -TPTZ) 복합체가 파란색의 ferrous tripyridyl triazine (Fe^{2+} -TPTZ)으로 환원되는 원리로 대부분의 항산화제가 환원력을 이용한다(Benzie & Strain 1996). 제조 직후 된장의 FRAP 활성은 0.45~1.11 mg Trolox/g에서 9개월 숙성한 후 4차 된장시료는 1.08~3.11 mg Trolox/g까지 증가하였으며, 익산 지역 된장의 FRAP 값이 가장 높았다. 또한 3차 된장시료에서 FRAP 값이 높아 DPPH와 ABTS 분석 결과와 다른 양상을 보였는데, 이는 항산화활성의 라디칼의 소거활성을 측정하는 DPPH, ABTS 실험방법과는 다른 메커니즘의 항산화활성 측정법에 의한 결과로 생각되며(Yoo 등 2007), Min 등(2018)의 FRAP 활성 결과와도 비슷한 결과를 나타내었다. 이러한 항산화 활성은 발효 중 콩 원료의 분해로 항산화 성분인 아미노산, 펩타이드, 페놀화합물 및 melanoidin 등이 생성에 기인한 것으로 보고되어 있다(Kim 등 1994).

전북 도내 된장의 제조 지역 및 숙성기간에 따라 총 폴리페놀 함량, DPPH 라디칼 소거능, ABTS 라디칼 소거능, FRAP를 분석한 결과, 익산지역 된장 시료의 함량이 높았으며($p < 0.05$), 제조 직후에 비해 숙성기간이 경과함에 따라 각각의 성분 함량도 증가하였다($p < 0.05$). 이러한 항산화 활성은 발효 균주(Esaki 등 1997), 발효 및 숙성기간(Kwon & Shon 2004), 갈변물질의 생성정도(Lee 등 1991; Lee 등 1994; Kim 등 2002), 페놀물질 분획(Kim 등 1994)에 따라 다른 것으로 보고되었다(Oh & Kim 2007).

전북 도내 지역별 된장의 품질과 항산화성과의 상관관계를 분석한 결과는 Table 6과 같다. 산도와 아미노태질소 함량의 상관관계수는 0.929로 유의적으로 높은 상관관계를 나타냈는데($p < 0.01$), 이는 Do 등(1989)이 비효소적 갈변 반응과정에 기인한 것으로 보고하였다. 또한 아미노태질소 함량과 총 폴리페놀 함량, DPPH 라디칼 소거능과의 상관관계수는 0.850, 0.870으로 높은 상관관계를 나타냈다($p < 0.01$). Kim 등(1994)이 발효 중 콩 원료의 분해로 아미노산, 펩타이드, 페놀화합물 등 항산화 성분 생성과 관련된 것으로 생각된다.

요약 및 결론

본 연구는 전통적인 방법으로 직접 제조한 전북 도내 지역별 전통 된장을 수집하여 된장의 품질특성과 항산화성을 비교 분석하여 전북 도내에서 제조되는 전통 된장의 표준화 및 품질향상 자료로 활용하고자, 전북 도내 6개 지역 전통 장류 업체를 전통식품 인증 및 국내산 원료 사용 등을 고려하여 2018년도에 선별한 후 된장을 직접 제조하여 1차 시료는 제

Table 6. Correlation analysis results between chemical compounds and antioxidant activity of regional traditional soybean pastes (Doenjang) during aging periods

	Moisture	Salinity	pH	Acidity	Reducing sugar	Ammonia -type nitrogen	Amino -type nitrogen	Total polyphenol	DPPH	ABTS	FRAP
Moisture	1										
Salinity	-0.259	1									
pH	0.107	0.556**	1								
Acidity	-0.270	-0.602**	-0.736**	1							
Reducing sugar	0.268	0.092	0.586**	-0.531**	1						
Ammonia-type nitrogen	-0.169	-0.571**	-0.517**	0.896**	-0.378	1					
Amino -type nitrogen	-0.241	-0.512*	-0.607**	0.929**	-0.514*	0.972**	1				
Total polyphenol	-0.321	-0.408*	-0.569**	0.878**	-0.531**	0.825**	0.850**	1			
DPPH	-0.283	-0.419*	-0.692**	0.899**	-0.542**	0.817**	0.870**	0.930**	1		
ABTS	0.017	0.518**	-0.345	0.430*	-0.371	0.403	0.407*	0.605**	0.529*	1	
FRAP	-0.433*	-0.153	-0.589**	0.794**	-0.585**	0.722**	0.758**	0.864**	0.814*	0.245	1

* and ** were significant at 0.05 and 0.01 level respectively.

조 직후, 2차, 3차, 4차 시료는 3개월 간격으로, 7, 10월 그 다음해 1월에 수집하였다. 수분 함량은 숙성기간이 길어짐에 따라 유의적으로 감소하여($p < 0.05$), 4차 시료의 수분함량 범위는 42.40~59.64%를 나타냈고, 염도는 11.80~18.74%를 나타냈다. 4차 수집시의 pH, 산도 분석 결과 제조직후에 비해 pH는 유의적 감소하였고, 산도는 증가하였다($p < 0.05$). 된장의 숙성도를 평가하는 아미노태질소는 제조 직후 122.67~540.33 mg% 범위였으나, 4차 된장시료에서는 251.49에서 982.36 mg%까지 유의적으로 증가하였고($p < 0.05$). 익산지역 된장의 아미노태질소함량이 982.36 mg%로 가장 높았다($p < 0.05$). 이소플라본 함량은 숙성기간이 길어짐에 따라 β -glucosidase와 미생물의 영향으로 배당체 이소플라본은 감소하고 비배당체 이소플라본(aglycone) 함량은 증가하였다. 완주 지역 된장의 비배당체 이소플라본(aglycone) 함량이 1,106.04 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았다. 4차 수집된 된장의 총 폴리페놀함량은 11.99~19.27 mg GAE/g으로 제조 직후에 비해 유의적으로 증가하였고($p < 0.05$), 익산 지역 된장의 총 폴리페놀 함량이 13.33~19.27 mg GAE/g으로 가장 높았다($p < 0.05$). 숙성기간이 증가함에 따라 항산화 활성도 제조 직후에 비해 증가하여 지역별 4차 된장 시료의 DPPH와 ABTS 라디칼 소거활성은 각각 51.88~81.21%, 84.14~90.32%, FRAP는 1.08~3.11 mg Trolox/g을 나타내었다.

전북 도내 지역별 된장의 품질 분석 결과, 숙성기간에 따른 아미노태질소 함량, 총 폴리페놀함량 및 항산화성 증가 등으로 전통된장의 우수성이 입증되었으나, 표준화와 품질

향상을 위해서는 지역별 품질차이에 대한 요인 분석 등이 추후 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 어젠다 연구과제(PJ01345606)의 지원에 의해 이루어진 것임.

References

- Ahn JB, Park JA, Jo H, Woo I, Lee SH, Jang KI. 2012. Quality characteristics and antioxidant activity of commercial Doenjang and traditional Doenjang in Korea. *Korean J Food Nutr* 25:142-148
- AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. 15th ed. p.335. Association of Official Analytical Chemists
- Arnao MB, Cano A, Acosta M. 2001. The hydrophilic and lipophilic contribution to total antioxidant activity. *Food Chem* 73:239-244
- Benzie IFF, Strain JJ. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Anal Biochem* 239:70-76
- Blois MS. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181:1199-1200

- Bowey E, Adlercreutz H, Rowland I. 2003. Metabolism of isoflavones and lignans by the gut microflora: A study in germ-free and human flora associated rats. *Food Chem Toxicol* 41:631-636
- Byun MW, Nam TG, Chun MS, Lee GH. 2014. Physicochemical and sensory characteristics of Doenjang made by traditional methods. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43:1543-1548
- Chae HJ, Lee HJ. 1990. An analytical study on *Doenjang* analytical study on recorded in the literature. *Korean Life Sci Res* 8:29-69
- Chae SK, Kang KS, Ma SJ, Bang KJ, Oh MH, Oh SH. 2000. Standard Food Analytics. pp.460-463. Jigu Pub
- Cho KM, Lee JH, Yun HD, Ahn BY, Kim H, Seo WT. 2011. Changes of phytochemical constituents (isoflavones, flavanols, and phenolic acids) during cheonggukjang soybeans fermentation using potential probiotics *Bacillus subtilis* CS90. *J Food Comp Anal* 24:402-410
- Choi DW. 2003. A plan for improving quality of traditional soybean paste. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 16:218-223
- Choi GN, Jeong CH, Kim JH, Kwak JH, Shin YH, Lee SC, Cho SH, Choi SG, Heo HJ. 2009. Effect of storage temperature and water activity on antioxidant activities of powdered green tea extracts. *Korean J Food Preserv* 16:333-341
- 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
- Coward L, Barnes NC, Setchell KDR, Barnes S. 1993. Genistein, daidzein and their β -glycoside conjugates: Antitumor isoflavones in soybean foods from American and Asian diets. *J Agric Food Chem* 41: 1961-1967
- Cui CB, Lee EY, Lee DS, Ham SS. 2002. Antimutagenic and anticancer effects of ethanol extract from Korean traditional Doenjang added sea tangle. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31:322-328
- Do JH, Kim KH, Jang JG, Yang JW, Lee KS. 1989. Changes in color intensity and components during browning reaction of white ginseng water extract. *Korean J Food Sci Technol* 21:480-485
- Esaki H, Onozaki H, Kawakishi S, Osawa T. 1997. Antioxidant activity and isolation from soybeans fermented with *Aspergillus* spp. *J Agric Food Chem* 45:2020-2024
- Franzke C, Iwainsky H. 1954. Zur antioxydantiven Wirksamkeit der Melanoidine. *Deutsche Lebensmittel-Runschau* 50:251-254
- Ghang JH. 1969. A History of the Manufacturing Technology of Korean Native 'Changes'/Fermented Soy Souce, Soybean Mash and Other Related Soy Foods. Institute of Korean Culture
- Gramza A, Khokhar S, Yoko S, Gliszczynska Swiglo A, Hes M, Korczak J. 2006. Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *Eur J Lipid Sci Technol* 108:351-362
- Himenokunio M, Kodegen L, Hubetadaba L. 1973. Browning and reducing material of the grain for processing Miso. *Sci Tech Miso* 227:28
- Hong HJ, Rhee HS. 1994. Characteristics of bitter peptides from Doenjang. *Korean Soc Food Cookery Sci* 10:45-50
- Jang SM, Lee JB, An H, Rhee CH, Park HD. 2000. Change microorganisms, enzyme activity and physiological functionality in the Korean soybean paste with various concentrations ginseng extract during fermentation. *Korean J Postharvest Sci Technol* 7:313-320
- Jeon H, Lee S, Kim S, Kim Y. 2016. Quality characteristics of modified Doenjang and traditional Doenjang. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 45:1001-1009
- Jo HW, Park JC. 2008. Phenolic compounds isolated from the leaves of *Angelica keiskei* showing DPPH radical scavenging effect. *Korean J Pharmacogn* 39:146-149
- Jo SJ, Hong CO, Yang SY, Choi KK, Kim HK, Yang H, Lee KW. 2011. Changes in contents of γ -aminobutyric acid (GABA) and isoflavones in traditional Korean Doenjang by ripening periods. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40:557-564
- Jun HI, Song GS. 2012. Quality characteristics of doenjang added with yam (*Dioscorea batatas*). *J Agric Life Sci* 43:54-58
- Jung KO, Park SY, Park KY. 2006. Longer aging time increases the anticancer and antimetastatic properties of Doenjang. *Nutrition* 22:539-545
- Jung TD, Shin GH, Kim JM, Oh JW, Choi SI, Lee JH, Lee SJ, Heo IY, Park SJ, Kim HT, Kang BK, Lee OH. 2016. Assessment of validation method for bioactive contents of fermented soybean extracts by bioconversion and their antioxidant activities. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 45:680-689
- Kang JE, Choi HS, Choi HS, Park SY, Song J, Choi JH, Yeo SH, Jung ST. 2013. The quality characteristics of commercial doenjang certified for traditional foods. *Korean J Community Living Sci* 24:537-542

- Kang JR, Kim GM, Hwang CR, Cho KM, Hwang CE, Kim JH, Kim JS, Shin JH. 2014. Changes in quality characteristics of soybean paste Doenjang with addition of garlic during fermentation. *Korean J Food Cookery Sci* 30:435-443
- Kim EJ, Jang YJ, Kim SY, Choi HS, Park SY. 2016. Protective effects of quality certified traditional Doenjang in Korea on TNF- α -induced vascular inflammation in human umbilical vein endothelial cells. *Korean J Food Preserv* 23:378-386
- Kim HJ, Sohn KH, Chae SH, Kwak TK, Yim SK. 2002. Brown color characteristics and antioxidizing activity of doenjang extracts. *Korean Soc Food Cookery Sci* 18:644-654
- Kim JD, Choe M, Ju JS. 1995. A study on correlation between blood pressure and dietary Na, K intakes pattern in the family members of normal and cerebrovascular disease patients. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 24:24-29
- Kim JY, Yi YH. 2008. pH, acidity, color, reducing sugar, total sugar, alcohol and organoleptic characteristics of puffed rice powder added wheat flour Takju during fermentation. *J Food Eng Prog* 12:71-77
- Kim MH, Im SS, Yoo YB, Kim GE, Lee JH. 1994. Antioxidative materials in domestic-Meju and doenjang: 4. Separation of phenolic compounds and their antioxidative activity. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 23:792-798
- Kim SH, Lee KA. 2003. Evaluation of taste compounds in water-soluble extract of a doenjang (soybean paste). *Food Chem* 83:339-342
- Ku KH, Park K, Kim HJ, Kim Y, Koo M. 2014. Quality characteristics of Doenjang by aging period. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43:720-728
- Kwon SH, Shon MY. 2004. Antioxidant and anticarcinogenic effects of traditional Doenjang during maturation periods. *Korean J Food Preserv* 11:461-467
- Lee DH, Kim JH, Yoon BH, Lee GS, Choi SY, Lee JS. 2003. Changes of physiological functionalities during the fermentation of medicinal herbs Doenjang. *Korean J Food Preserv* 10:213-218
- Lee JH, Kim MH, Im SS, Kim SH, Kim GE. 1994. Antioxidative materials in domestic Meju and Doenjang: 3. Separation of hydrophilic brown pigment and their antioxidant activity. *J Korean Soc Food Nutr* 23:604-613
- 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
- Min KJ, Kwak EJ, Byeon JY, Choi IS. 2018. Analysis of the physicochemical characteristics and antioxidant activities with consumer acceptance test in commercial doenjang products of large corporations and small businesses. *Korean J Food Cookery Sci* 34:576-587
- Mok CK, Song KT, Lee JY, Park YS, Lim SB. 2005. Changes in microorganisms and enzyme activity of low salt paste (Doenjang) during fermentation. *Food Eng Prog* 9:112-117
- National Agricultural Products Quality Management Service [NAQS]. 2016. Traditional Food Standards. pp.95-99. NAQS
- Oh HJ, Kim CS. 2007. Antioxidant and nitrite scavenging ability of fermented soybean foods (Chungkukjang, Doenjang). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36:1503-1510
- Oh HJ, Lim JH, Lee JY, Jeon SB, Kang HY, Oh YS, Oh YJ, Lim SB. 2009. Quality characteristics of Jeju traditional Doenjang. *Korean J Culin Res* 15:298-308
- Oh SJ, Lee HJ, Lee SJ, Chung SH, Sung NJ. 2014. Evaluation of quality characteristics and antioxidant activities from Doenjang ripened for 30 years. *J Agric Life Sci* 48:253-271
- 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. *Korean J Food Sci Technol* 34:79-84
- Park SK, Kyung KH. 1986. Pigment-forming bacteria in the presence of L-tyrosine and their possible role in the browning of fermented soybean products. *Korean J Food Sci Technol* 18:376-381
- Park SK, Seo KI, Choi SH, Moon JS, Lee YH. 2000. Quality assessment of commercial Doenjang prepared by traditional method. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29:211-217
- Park SY, Kim S, Hong SP, Lim SD. 2016. Analysis of quality characteristics of regional traditional and commercial soybean pastes (Doenjang). *Korean J Food Cookery Sci* 32:686-695
- Roh C, Lee SJ, Nasir Uddin SM, Kim JK, Kan CK. 2015. Characterization of antio-besity compounds from soybean paste. *Eur Food Res Technol* 240:865-869
- Ruiz-Larrea MB, Mohan AR, Paganga G, Miller NJ, Bolwell GP, Rice-Evans CA. 1997. Antioxidant activity of phytoestrogenic isoflavones. *Free Radical Res* 26:63-70
- Shim HJ, Yun JH, Koh KH. 2018. Factors affecting to the quality of Korean soybean paste, Doenjang. *J Appl Biol Chem* 61:357-365
- Shim JM, Lee KW, Kim HJ, Kim JH. 2016. Proteases and antioxidant activities of Doenjang, prepared with different

- types of salts, during fermentation. *Microbiol Biotechnol Lett* 44:303-310
- Shin D, Jeong D. 2015. Korean traditional fermented soybean products: Jang. *J Ethnic Foods* 2:2-7
- Singleton VL, Rossi JA. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic* 16:144-158
- Yoo KM, Kim DO, Lee CY. 2007. Evaluation of different methods of antioxidant measurement. *Food Sci Biotechnol* 16:177-182
-
- Received 27 September, 2019
Revised 16 October, 2019
Accepted 31 October, 2019