

## 韓國醬類食品의 脂質成分에 관한 研究

### 2. 된장 酸酵熟成中の 脂質成分變化

李 淑熙 · 崔 弘植

釜山大學校 食品營養學科  
(1984년 11월 1일 접수)

## Studies on the Lipids in Korean Soybean Fermented Foods

### II. [Changes of Lipid Composition during Daenjang Fermentation (Ripening)]

Sook-Hee Rhee and Hong-Sik Cheigh

Dept. Food Sci. & Nutrition, Pusan National Univ., Pusan, Korea  
(Received November 1, 1984)

### Abstract

Daenjang, a traditional Korean fermented soybean paste, was prepared by the fermentation with *Aspergillus oryzae* for 3 days, and then ripened with salt addition(13%) for 45 days. The changes of composition and fraction pattern of lipid in Daenjang during ripening period were studied. The total lipid of initial Daenjang(0 day ripening) consisted of 91.8% of neutral lipid, 7.1% of phospholipid and 1.1% of glycolipid, and minor changes of the composition were observed during the ripening. The contents of free fatty acid and esterified sterol in nonpolar lipid fraction were increased, however, no significant changes in polar lipid fraction were observed from the Daenjang in ripening. Linoleic, oleic, palmitic acids were the major fatty acyl moiety in the fractions of total lipid, triglyceride and free fatty acid, respectively. No significant changes in fatty acid compositions of the fractions were noted, although the saturated fatty acyl moiety of the fraction were increased a little during Daenjang ripening.

### 序論

하여 일어지는 酸酵食品이다.

우리나라 傳統食品의 하나인 醬類食品은 調味料로서, 그리고 營養素의 供給源으로서 우리 食生活에 중요한 위치를 차지하고 있다. 이들 醬類食品들은 콩 및 기타 곡물류를 주원료로 하되 미생물이 관여

된장은 콩을 주원료로 하여 酸酵過程을 통하여 만들어 지며, 발효과정 중 미생물학적, 생화학적 그리고 식품화학적 변화 등 여러가지의 변화가 일어나고 있다.<sup>1)</sup> 특히 醬類의 酸酵熟成중 콩脂質成分의 변화에 관한 연구 결과들을 보면 酸價의增加에 관한

연구<sup>2~4)</sup>가 있고, 또 koji 제조중에 트리글리세리드가 감소하고 유리지방산이 증가된다는 연구보고가 있다.<sup>5)</sup> 이들 대부분의 연구들은 콩외에 쌀, 보리, 밀 등을 함께 배합하여 제조한 일본의 miso-dama koji 또는 일본의 간장과 된장에 관한 것이다. 그러므로 콩脂質의 변화를體系적으로 알아보기 힘들 뿐만 아니라, 우리나라 된장의脂質變化를 미루어 고찰하기가 어렵다. 한편 콩만을 원료로 하여 만든 콩 koji 제조과정중의總脂質, 極性脂質, 非極性脂質 및 脂肪酸變化를究明한研究<sup>6,7)</sup>와 콩을 원료로 한 청국장 발효과정중의脂質成分變化에 관한 보고가 있다. 그러나 콩 koji에 식염을 첨가하여 마쇄한 후 장기간 된장熟成을 행할때 일어나는脂質成分에 관한 체계적인 연구결과는 아직 발표되어 있지 않다.

본 연구에서는 콩된장의醣酵熟成過程(45일간) 중의總脂質의變化, 極性 및 非極性脂質의變化, 그리고 脂肪酸組成의變化를 조사하여有意性 있는結果를 얻었기에 報告한다.

### 材料 및 方法

#### 1. 材 料

試料로 사용한 콩은 江原道 三陟地方에서 생산된長端白目品種으로水分 9.4%, 粗蛋白質 38.0%, 粗脂肪 19.8%를 함유하고 있었다. 그리고 된장담금용食鹽은 市販精製鹽(한주소금주식회사)을, 菌株는 *Aspergillus oryzae*(숙명여자대학 식품영양학과 보관군주)를 각각 사용하였다. 그리고 中性脂質, 檬脂質, 糖脂質 및 脂肪酸의標準物質, 그리고 기타分析用試藥은 前報<sup>8)</sup>와 같다.

#### 2. 된장의調製 및 試料의採取

李 등의 方法<sup>6)</sup>에 따라 調製한 콩메주에 식염(매주량의 13%)을 첨가하여 마쇄한 다음 27°C에서 45일간熟成시켜 된장을 만들었다. 이때 된장熟成 0, 15, 30, 45일 후 分取한 시료들을 李 등의 方法<sup>6)</sup>에 따라 각각 냉동저장하고, 이를 분쇄하여 polyethylene film 주머니에 담고 봉한 후 -20°C의 냉동고에 보관하면서, 분석시료로 사용하였다.

#### 3. 一般成分 및 脂質特性分析

試料의 총 질소는 Kjeldahl法<sup>9)</sup>, 아미노태질소는 Formol法<sup>9)</sup>, 환원당은 Somogyi法<sup>10)</sup>, 그리고 식염은 Mohr法<sup>11)</sup>에 따라 각각 분석하였다. 그리고 시료에

서 추출된各脂質성분의酸價는 AOCS法<sup>12)</sup>의 Ca 5a-40으로, 오오드價는 Wijs法<sup>11)</sup>으로過酸化物價는 AOCS法<sup>12)</sup>의 Cd 8-53에 의하여 각각 분석하였다.

#### 4. 脂質成分의 抽出 및 分割定量

試料중總脂質은 chloroform-methanol(2:1, v/v)로 각각 추출하고, Folch 등의 方法<sup>13)</sup>에 따라精製하였으며, 이를 silicic acid column chromatography<sup>14,15)</sup>에 의해中性脂質, 檬脂質, 糖脂質로分別하고 그量을 계산하였다.

分割된極性 및 非極性劃分을 Stahl의 方法<sup>16)</sup>에 따라再分割하였으며, 이때의 thin layer chromatography의 plate, 展開溶媒, 同定 및 定量方法은前報<sup>6)</sup>와 같다.

그리고各脂質劃分의脂肪酸組成은試料를 Mctcalfe 등의 方法<sup>17)</sup>으로 지방산에스테르로 만들고 이를 gas liquid chromatography로 분석하였으며, 機器의 분석조건 및 方法은前報<sup>6)</sup>에 준하여 실시하였다.

### 結果 및 考察

#### 1. 醣酵熟成중 主要環境要因 및 成分變化

삶은콩에 *Aspergillus oryzae*를 접종시켜 製麴한 콩 koji에食鹽을가하고마쇄한 다음 45일간 된장 담금을 행하였으며, 이때 된장熟成중의水分, 溫度 및 pH의 변화는 Table 1과 같다.水分은숙성과정중 대체로 54%정도로 큰변화가 없었으며, 온도는 27°C내외를유지하였고 pH는 5.79~5.85를 나타내고 있었다.

그리고 된장숙성중의 望素化合物, 還元糖 및 食鹽 함량들의 변화는 Table 2와 같다.總望素는 5.7%정도로숙성중큰변화는없었으나, 아미노태질소는初期 1,698 mg%(乾物基準)가 2,011 mg%로 계속증가하는경향을보였다. 환원당역시 다소증가

Table 1. Changes of moisture content, temperature and pH during Daenjang ripening

	Ripening period (days)			
	0	15	30	45
Moisture (%)	54.5	54.1	54.3	54.2
Temperature (°C)	26.7	27.5	27.0	27.0
pH	5.85	5.82	5.80	5.80

**Table 2. Changes of the contents of nitrogen compounds, reducing sugar and sodium chloride during Daenjang ripening**

	Soybean koji**	Ripening period(days)*			
		0	15	30	45
Total nitrogen (%)	7.96	5.64	5.70	5.70	5.66
Amino nitrogen (mg %)	1,532	1,698	1,899	1,938	2,011
Reducing sugar (%)	0.68	1.14	1.46	1.48	1.61
Sodium chloride (%)	—	12.46	12.43	12.47	12.39

\* All values are expressed as dry weight basis.

\*\* Data from Rhee *et al.* (Reference 6)

하는 현상을 나타내고 있었고 식염함량은 변화가 거의 없었다.

## 2. 된장의 脂質特性 變化

된장熟成中 脂質含量, 요오드價 및 過酸化物價의 변화는 Table 3과 같다. 석유에테르抽出物 및 chloroform-methanol抽出物은 각각 21% 내외, 22% 정도로서 숙성기간중 큰 변화는 없었다. 그러나 요오드價는 숙성초기 103.4에서 숙성말기 98.2로, 酸價는 15.18에서 27.23으로 각각 변하고 있다. 이와 같은 현상은 tempeh<sup>5,18)</sup>, 일본된장<sup>2)</sup> 그리고 콩koji<sup>6)</sup> 등의 발효숙성과정에서도 보고되고 있으며 水分, 酵素 그리고 koji 微生物에 의하여 脂質의 加水分解에 따른 遊離脂肪酸의 축적과 일부 脂質의 酸化現象 등에 의한 것으로 판단된다.<sup>6)</sup>

**Table 3. Changes of the IV, AV, and POV during daenjang ripening**

	Ripening period (days)			
	0	15	30	45
Petroleum ether extracts (%)*	21.6	—	—	20.3
Chloroform-methanol extracts (%)*	22.7	—	—	22.1
Iodine value (IV)	103.4	102.9	102.6	98.2
Acid value (AV)	15.8	17.49	21.49	27.23
Peroxide value (POV)	1.8	1.7	1.1	1.5

\* All values are expressed as dry weight basis

## 3. 中性·磷·糖脂質의 含量變化

된장숙성中 中性脂質, 磷脂質 및 糖脂質의 조성

은 Table 4와 같다. 즉, 熟成初日의 그構成比는 91.8 : 1.1 : 7.1로써 콩koji의 그것과 유사하였으나<sup>6)</sup>, 숙성기간이 경과함에 따라 94.3 : 0.7 : 5.0으로 변화되어 中性脂質劃分은 상대적으로 증가하였고 다른 두획분은 감소하였다. 콩발효숙성中 합유 極性脂質의 감소현상은 吉田<sup>2)</sup>과 Kiuchi 등<sup>3)</sup>의 일본된장의 실험에서도 부분적으로 보고된 바 있다. 이러한 현상은 極性脂質劃分이 일부 分解되어 遊離脂肪酸이 축적되거나 非極性脂質로 전환되고 있음을 示唆하고 있다.

**Table 4. Composition of neutral, glyco- and phospholipid in total lipid separated from Daenjang during ripening (%)**

Lipid	Ripening period (days)			
	0	15	30	45
Neutral lipid	91.8	92.1	93.8	95.3
Glycolipid	1.1	1.2	1.0	0.7
Phospholipid	7.1	6.7	5.2	4.0
Recovery*	90.8	91.5	89.3	91.0

\* Recovery indicated as weight percent of recovered lipids to total lipids during column chromatography procedure.

## 4. 非極性 및 極性脂質의 組成

醸酵熟成中 된장시료에 함유된 非極性脂質의 성분조성은 Table 5와 같이, 熟成初日은 FFA(略字의 표식은 Table 5 참조) (40.0%), TG(33.1%), DG (15.8%) 등이 주성분으로서, 콩koji와 유사하였다.<sup>6)</sup> 그러나 숙성기간이 길어질수록 FFA 및 ester화된 sterol의 함량이 상대적으로 증가하고 TG 및

**Table 5. Relative proportions of various lipids in nonpolar lipid separated from Daenjang during ripening (%)**

Lipid	Ripening period (days)			
	0	15	30	45
Esterified sterols(ES)	3.9	4.0	6.1	7.0
Triglycerides (TG)	33.1	30.9	27.5	26.3
Free fatty acids (FFA)	40.0	42.2	47.8	49.3
Diglycerides (DG)	15.8	15.4	11.0	10.2
Free sterol (FS)	4.4	4.1	4.0	3.8
Monoglycerides (MG)	trace	trace	trace	trace
Unknown (UN)	2.7	2.8	3.0	3.2

FS 들이 감소하였다. 이와같은 현상은 숙성중에 유지의 가수분해 및 ester화 반응이 일어나고 있음을 알 수 있고, 이와같이生成된 세 물질들은 된장의 향기 형성에 크게 기여 할 것으로 판단된다. 일본된장의 향기 성분은 발효숙성중 생성된 carbonyl 化合物, alcohol 류, acid 류, ester 류, 韶化合物류 등 80여종 이상의 化合物이 관여하고 있음이 보고되고 있다.<sup>19,20)</sup>

한편, 된장 발효숙성중의 된장함유 極性脂質의組成은 Table 6과 같다. 즉, 熟成初日의 경우 PE(略字의 표식은 Table 6 참조) (11.5%), CE+UN(36.2%), MGDG(18.1%) 등이 주성분을 이루고 있어, 콩 koji의 것<sup>6)</sup>과 비슷하였으나 미확인된 성분들의 함량은 콩 koji에서 보다 더 증가하였다. 그리고 숙성기간이 길어짐에 따라 각 성분들의 변화는 현저하지 않으나 PE는 감소되는 경향을 보였다.

Table 6. Relative proportions of various lipids in polar lipids separated from Daenjang during ripening

Lipid	Ripening period (days)				(%)
	0	15	30	45	
Phosphatidyl ethanolamine (PE)	11.5	11.7	8.1	8.0	
Phosphatidyl inositol (PI)	Trace	—	—	—	
Phosphatidyl serine (PS)	—	0.4	0.7	0.8	
Digalactosyl diglyceride (DGDG)	Trace	—	—	—	
Cerebrosides(CE)+Unknown (UN)	36.2	34.3	35.3	40.3	
Monogalactosyl diglyceride (MGDG)	18.1	19.7	18.5	19.3	
Unknown (UN)	34.0	33.6	37.2	31.4	

Table 7. Fatty acid compositions of total lipid, triglyceride and free fatty acids from Daenjang during ripening

(%)\*

Fatty acid	Daenjang(0 day)			Daenjang(45 days)		
	TL**	TG**	FFA**	TL	TG	FFA
C <sub>16:0</sub>	11.3	10.5	12.4	11.8	10.4	12.5
C <sub>18:0</sub>	3.9	4.3	3.1	3.8	4.9	3.3
C <sub>18:1</sub>	19.5	21.7	17.0	19.4	22.2	16.8
C <sub>18:2</sub>	53.9	55.3	57.1	53.9	54.7	57.0
C <sub>18:3</sub>	10.8	8.2	10.4	10.6	7.8	10.0
C <sub>22:0</sub>	0.4	trace	trace	0.4	Trace	Trace
Saturated	15.6	14.8	15.5	16.0	15.3	16.2
Unsaturated	84.2	85.2	84.5	84.0	84.7	83.8

\* Percentage of total peak area

\*\* TL, total lipids; TG, triglycerides; FFA, free fatty acids.

### 5. 總脂質 TG 및 FFA의 脂肪酸組成

된장 熟成中 熟成初日 및 熟成最終日의 總脂質, TG(略字표식은 Table 7 참조) 및 FFA의 脂肪酸組成을 살펴보면 Table 7과 같다. 熟成初日의 總脂質의 脂肪酸組成은 linoleic acid(53.9%), oleic acid(19.5%), linolenic acid(10.8%) 그리고 palmitic acid(11.3%) 등이 주성분이었으며 이들은 콩 koji<sup>6)</sup> 및 伊藤<sup>21)</sup>이 보고한 콩의 그것과 유사하였고 숙성기간 중 큰 변화는 없었다. 그리고 TG의 各脂肪酸構成比도 TL의 그것과 비슷하였으며, 다만 linoleic acids 및 oleic acids들이 TL와 비교할 때 약간 그 함량이 높았고 숙성기간 중 큰 변화는 없었다. 또한 FFA의 脂肪酸組成은 linoleic 및 palmitic acids들이 상대적으로 높고 oleic acids가 낮은 경향을 보였으며 熟成후에도 큰 변화는 없는 것 같았다.

Kiuchi 등<sup>22)</sup>은 원료가 다른 일본 된장의 지방산 조성은 그 종류에 따라 달랐고, 숙성 중 FFA 희분의 지방산 조성은 숙성 2개월까지는 큰 변화가 없었다고 한다. 본 연구에서는 FFA 희분 뿐만 아니라 총 지질희분 및 TG 희분에서도 이와같은 경향을 발견할 수 있었다. 그리고 발효숙성중 불포화지방산의 상대적인 완만한 감소는 산화현상에 의한 것으로 밀어지며 이는 앞의 요오드價(Table 3 참조)의 감소 현상과 일치하고 있다.

### 要 約

삶은 콩에 *Aspergillus oryzae*를 접종하여 3일간製麴한 다음 식염을 첨가하여 45일간 熟成시켰을 때, 된장 熟成過程중 된장 含有脂質의 변화에 관한 일련의 실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

熟成 중 水分은 54% 내외, 食鹽含量은 12% 내외 (乾物기준), 總蛋白素는 5.6% 내외(아미노酸 질소 1,532~2,011mg%), pH는 5.82내외, 온도 27°C 내외를 보였고 추출지질(chloroform-methanol extractables 22%내외)의 요오드價(熟成最終日: 98.2)는 저하되는 경향이었으며 酸價는 숙성 중 현저하게 증가(熟成最終日: 27.1)하였다. 된장숙성 중 總脂質 중의 中性脂質 함량은 계속 증가하였으나(熟成最終日: 94.3%), 麵 및 糖脂質의 함량은 微少하지만 상대적으로 감소하였다. 그리고 숙성이 진행됨에 따라 非極性脂質 회분에서 free fatty acid 및 esterified sterol 등이 증가하였으나, 極性脂質 회분에서의 각 성분은 현저한 변화는 없었다. 한편, 숙성初日 및 最終日의 總脂質, triglyceride 및 free fatty acid 회분들의 脂肪酸組成을 살펴본 결과, linoleic, oleic, palmitic acids 들이 주요성분이고 숙성기간 중 이들組成比의 輕微한 변화가 있었다.

### 文 献

- 鄭東孝: 酿造食品, 한국식품문헌총람(3), 한국식품과학회, 서울, 225(1984)
- 吉田弘美, 梶本五郎: 榮養と食糧, 25, 415(1972)
- Kiuchi, K., Ohta, T. and Ebine, H.: *J. Ferment. Technol.*, 53, 869(1975)
- 紫崎一雄, 木村繫昭: 日本食品工業學會誌, 16, 57(1969)
- Murato, K., Ikehata, H. and Miyamoto, T.: *J. Food Sci.*, 32, 580(1960)
- 李淑熙, 崔弘植, 金昌湜: 한국식품과학회지, 14(4), 375(1982)
- 梁洙東, 裴晚鍾, 尹相弘, 崔清: 韓國營養食糧學會誌, 12(3), 189(1983)
- 李淑熙, 金善淇, 崔弘植: 한국식품과학회지, 15(4), 339(1983)
- 東京大學編: 實驗農藝化學(別卷), 朝倉書店, 東京, p.157(1961)
- 東京大學編: 實驗農藝化學(下卷), 朝倉書店, 東京, p.639(1961)
- Associ. of Official Anal. Chemists: Official Methods of Analysis(11th ed.), Washington(1970)
- Am. Oil Chem. Soc.: Official and Tentative Methods, 3rd ed., Illinois(1968)
- Folch, J., Lees, M. and Sloane Stanley, G. H.: *J. Biol. Chem.*, 226, 497(1957)
- Rouser, G., Kritchevsky, G. and Simon, G.: *Lipids*, 2, 37(1967)
- Marnetti, G.V.: Liquid Chromatogr. Anal., Marcel Dekker Inc., New York, p.118(1967)
- Stahl, E.: Thin Layer Chromatography, Academic Press, New York, p.1-105(1969)
- Metcalfe, L.D., Schmitz, A.A. and Palka, J.R.: *Anal. Chem.*, 39, 514(1966)
- Wagenknecht, A.C., Lewin, L.M., Hand, D. B. and Steinkraus, K.H.: *J. Food Sci.*, 26, 373(1961)
- 平廣和: 酒造學會誌, 62, 367(1967)
- 望月務: 味噌の科學と技術, No. 219, 2(1972)
- 伊藤精亮, 吉野康, 藤野安彦: *Res. Bull., Obihiro Univ.*, 9, 335(1975)
- Kiuchi, K., Ohta, T. and Ebine, H.: *Nippon Shokuhin Kozyo Gakkaishi*, 23, 455(1976)