

숙성 기간에 따른 대두콩과 검은콩간장의 특성 비교연구

김지상¹ · 김현오² · 문갑순³ · 이영순^{1*}

¹경희대학교 생활과학대학 식품영양학과, ²장안대학 식품영양과,
³인제대학교 식품과학연구소 · 식품생명과학부 · 바이오헬스소재연구센터

Comparison of Characteristics between Soy Sauce and Black Soy Sauce according to the Ripening Period

Ji-Sang Kim¹, Hyun-Oh Kim², Gap-Soon Moon³ and Young-Soon Lee^{1*}

¹Dept. of Food and Nutrition, Kyung-Hee University, Seoul 130-701, Korea

²Dept. of Food and Nutrition, Jang-An College, Gyeonggi 445-756, Korea

³Food Science Institute, School of Food and Life Science, and Biohealth Products Research Center, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

Abstract

This study was conducted to develop functional black soy sauce with (S2) and without (S3) an outer skin and then compare these products to a control soy sauce (S1). In addition, the effects of different fermentation periods on the pH, buffering power, titratable acidity, total acidity, salt content, and browning and Lab value were evaluated. Furthermore, the antioxidative activities of the black soy sauce were compared to those of the control soy sauce based on the total phenolic compounds and free radical scavenging activity, including the 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazil (DPPH) scavenging activity and the thiobarbituric acid value (TBA value). The pH and buffering power of S2 were lower than of S1 and S3, while the titratable acidity and total acidity were higher. The salt content of all samples decreased after 60 days of fermentation, after which it increased slightly for up to 180 days. Additionally, the browning intensity of all samples increased as the fermentation periods increased, with the browning intensity at 420 nm of S1 being the highest followed by S3 and S2. After 150 days of fermentation, the L value of S1 was higher than that of S2 and S3, but the while a value of S2 was higher than those of S1 and S3 and was increased as the fermentation periods. Moreover, the b value of S1 was the highest at the end of the fermentation period, followed by the b values of S3 and S2. The amount of total phenolics in S1 was greatest, followed by S2 and S1. Conversely, the DPPH radical scavenging activity of S2 was the highest, followed by S3 and S1. Finally, the TBA value increased rapidly from day 30 to day 180 of the fermentation period, and the TBA value of S2 was lower than those of S1 and S3.

Key words : Black soy sauce, ripening period, outer skin.

서 론

우리나라는 쌀을 주식으로 하는 전형적인 농경사회로 식문화 형성에 따른 염장 발효 식품이 다양하게 개발되어 저장 식품의 한 형태로 전래되어져 왔으며, 예로부터 대두를 이용한 여러 가지 가공법을 발달시켜 독특한 식품의 형태로 발전시켜왔다. 특히 간장은 대두를 이용한 대표적인 한국 전통 발효 가공 식품의 하나로 발효 중 생성되는 아미노산에 의한 구수한 맛, 당분에 의한 단맛, 소금에 의한 짠맛 등 여러 가지 유기성분에 의한 향기와 색을 형성하여 음식의 맛과 향을 좌우한다. 곡류와 채식 위주의 우리의 식생활에 있어서 간장은 기본 조미료로서 다른 장류와 더불어 우리 민족 고유한

식문화에 기여해 왔다(Lee SW 1988). 간장의 주된 역할은 식품에 염미와 간장 고유의 색이나 맛과 향 등이 어우러져 간장의 품질을 결정하는 주된 요인이다.

간장 및 된장은 대두 발효 식품으로 식품 고유의 갈색화 반응의 산물로서 장류의 색은 갈변 반응에 의해 형성되고 Maillard reaction이 주를 이루며 장류의 갈색화 반응에 관여하는 원인물질로는 당, 총질소, 카보닐화합물, 펩티드, 아미노산과 tyrosine, 3-deoxy-osone, Amadori 생성물, reductones, aldol 축합화합물, 철분, 구리, 식염이 관여한다(Motai H 1975, Motai H 1976, Hashiba H 1971).

콩단백질은 미생물에 의해 발효 시 여러 종류의 펩티드가 생성되어 다양한 생리활성을 나타낸다. 특히 대두 자체 및 대두 콩을 이용하여 발효시킨 전통 장류는 콩단백질 및 식품에 함유되어 있는 여러 가지 성분에 의해 항산화성(Kim SH

* Corresponding author : Young-Soon Lee, Tel : +82-2-961-0263, Fax : +82-2-968-0260, E-mail : yysilee@hanmail.net

et al 2005, Bae et al 1997, Moon et al 1987, Ryu et al 2005), 항암작용과 항돌연변이성(Park et al 1996), Natto균에 의한 혈전용해성(Akimoto et al 1976), 콜레스테롤 감소 및 혈압강화(Ogawa & Yee 1992, Sugamo & Yamada 1990) 등 콩에 함유되어 있는 올리고당은 면역 기능 강화 및 장관의 연동 운동 촉진 작용이 있으며, 특히 신현경(1997)은 우리나라에서 제조된 전통 장류인 된장, 간장 등이 항산화 기능 및 항돌연변이 기능이 있다고 보고하였다.

근래에는 웰빙을 지향함과 동시에 건강을 중시하는 black foods에 대한 관심이 증대되고 있으며, 이를 이용한 식품을 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 검정콩은 종피가 두껍고 조직이 조금 단단하며 종피와 육질에 항균 물질이 존재하고 종피에 안토시아닌 색소에 의한 약리적 작용과, isoflavone 류인 genistein 및 daidzein 등이 함유되어 항산화성과 항암 효과가 있음을 보고하였으며(Wei et al 1993), Kim & Kim (2005)은 국내산 황금콩과 약콩 및 흑태의 일반 성분과 기능성 성분 분석을 통해 isoflavone 함량을 연구, 여성 호르몬인 에스트로겐과 유사한 기능으로 폐경기에 유발되는 골다공증과 유방암 예방 효과를 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 대두와 검은콩(과피 유·무)을 원료로 하여 전통적인 방법으로 메주를 제조 및 간장을 제조하여 숙성 기간에 따른 갈색 색소의 특성 및 검은콩의 과피에서 용출된 색소 성분이 간장의 항산화 효과에 미치는 영향에 대해 비교 검토하였다.

연구 내용 및 방법

1. 간장 제조

경상북도 영주 지방에서 수확한 콩을 이용, 가내공업형태의 전통적인 방법으로 만든 벽돌형 메주(S1)와 검은콩을 이용하여 만든 벽돌형 검은콩메주(S2) 및 검은콩의 과피를 제거한 후 만든 검은콩메주(S3)를 사용하여 3월 장법으로 식염 농도는 20%, 메주와 물의 비율은 1:4로 간장을 제조하였다. 장류 제조 시 사용한 소금은 천일염(한일)을 사용하였다. 담근 용기는 투명 유리 용기로 멸균한 유리병에 넣어 25℃에서 180일간 숙성하였고, 멸균한 거즈를 이용하여 걸러서 30일 간격으로 채취, -20℃에 보관하며 시료로 사용하였다.

2. pH 측정

숙성 기간에 따른 발효 진행 정도를 알아보기 위하여 pH meter(coming 440, USA)를 이용하여 시료 간장의 pH를 3회 반복 측정하였다(AOAC 1980).

3. 완충능

각 시료 5 g에 증류수 50 mL를 가하여 균질화 시킨 다음 잘

교반하여 시료 5 mL를 취하여 pH를 측정 후 0.1N NaOH 3 mL를 넣어 pH를 측정하여 전후의 차를 완충능으로 하였다(AOAC 1980).

4. 적정 산도

숙성 기간에 따른 발효 진행 정도를 알아보기 위하여 산도를 측정하였다. 시료 5 mL에 증류수 20 mL를 가하여 희석한 다음 교반하면서 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 pH 7.0 일 때의 적정치를 산도 I로 하고 적정을 계속하여 pH 8.3에서 적정을 중지하였다. 이때 소요된 NaOH 적정치를 산도 II라고 하여 양자의 총합을 적정 산도로 하였다(Ikenebomeh 1989).

5. 총 산도 측정

시료 5 mL에 증류수 20 mL를 첨가하여 pH 8.3이 될 때까지 0.1N NaOH로 적정하여 시료 100 mL에 함유되어 있는 acetic acid의 양으로 총 산량을 표시하였다(AOAC 1990).

6. 염도 측정

염도 측정은 Mohr법을 이용하여 시료 5 mL에 증류수 250 mL를 가하여 희석하고 이 중 10 mL를 삼각플라스크에 취하여 2% K₂Cr₂O₄ 1 mL를 넣고 0.1N AgNO₃로 적갈색이 될 때까지 적정하였다(주 등 1996).

7. 갈색도 측정

시료의 갈색도는 UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 420 nm(Chung & Toyomizu 1968), 400 nm과 500 nm에서의 흡광도 비율(Lee et al 1987)을 갈변의 척도로 사용하였다.

8. 색도의 측정

숙성 기간에 따른 간장 시료의 색소 형성 과정의 색도를 알아보기 위하여 색도계(Color Techno System Co., LTD, Japan)를 이용하여 L, a, b를 측정하였다. 표준판은 L=98.13, a=-0.11, b=-0.06)의 값을 가진 백색판을 이용하였다.

9. 전자 공여능

DPPH(1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 16 mg을 100 mL 99% ethanol에 용해한 후 증류수 100 mL를 가하고 Whatman filter paper No.1로 여과하였다. 여과한 여액 2.5 mL에 시료 용액 0.5 mL를 가하여 혼합하여 10분 방치한 후 528 nm에서 흡광도를 측정하여 전자 공여능을 계산하였다. 대조구는 시료대신 증류수를 동량 첨가하여 측정하였다(Yen & Hsieh 1995).

10. 총 페놀성 화합물

총 페놀성 화합물은 Rhee's(Rhee 1981)의 방법에 준하여 측정하였다. 시료 0.1 mL에 2% Na₂CO₃ 2 mL를 가하여 충분히 혼합하고 2분 후 2N Folin-Denis 시약 0.2 mL를 넣어 상온에서 30분 방치한 후 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 함량은 tannic acid를 표준 물질로 하여 검량선에서 구하였다.

11. Thiobarbituric Acid Value(TBA)

AOAC 법에 준하여 각 시료 간장의 TBA를 측정하였다 (AOAC 1990).

12. 통계 처리

통계 분석은 SPSS Ver. 10.01 package program를 이용하여 각 군의 평균과 표준편차를 산출하고 군간의 차의 유무를 $p < 0.05$ 유의 수준에서 One-way ANOVA로 분석하였고 사후 검증은 차이가 있는 경우 Duncan's multiple range test로 사후 검정하였다.

결과 및 고찰

1. pH, 완충능의 변화

숙성 기간 동안의 pH, 완충능의 결과는 Table 1에 나타내었다. pH는 숙성 기간이 증가함에 따라 S1는 6.67~5.34, S2는 6.50~4.42, S3는 6.65~5.53으로 낮아지는 경향을 나타내었으며, 특히 S2의 경우 S1, S3에 비해 낮은 것으로 나타났다. Kim *et al*(1996)은 채래식 조선간장과 시판 양조간장의 이화학적 특성 연구에서 조선간장 pH는 6.98~5.11라고 보고하여 본 결과와 유사한 결과를 보고하였고, S2의 경우 Seo & Lee (1995), Im *et al*(1998)보다는 약간 높은 경향을 나타내었다.

완충능의 변화를 보면 수치가 적을수록 완충 작용이 강함 (Joo *et al* 1997)을 나타내며, 이현주(1997)는 특히, 시판 간장의 완충능은 그 기준을 2.2 이하로 하며, 완충 능치가 낮을수록 우량 간장이라고 보고하였다. 숙성 기간에 따른 시료군 모두 감소하는 경향을 나타냈으며, S2의 경우 S1, S3에 비해 더 감소하는 것으로 나타나 S2가 완충 작용이 강한 것으로 나타났다.

2. 적정 산도, 총 산의 변화

숙성 기간 동안의 적정 산도, 총 산의 결과는 Table 2에 나타내었다. 적정 산도는 발효 저장 식품의 신선도 판정 지표로서 이용되고 있다(Lee & Kim 1995). 시료군 모두 숙성 기간에 따라 증가하였으며, 특히 S2(4.83~7.98)의 경우 S1(4.97~6.81), S3(4.47~6.35)에 비해 증가율이 가장 높게 나타났으며, 숙성 90일에는 급격히 증가 후 최대치를 나타낸 이후 서서히 증가하였다. 적정 산도는 pH 변화 양상과 대체로 일치하는 결과가 나타났으며, Seo & Lee(1992)의 결과와 유사하게 나타났다. 총 산은 간장의 신맛과 향미에 관여하는 것(Joo *et al* 1997)으로 S2가 가장 높았으며, 다음으로 S1, S3 순으로 나타났고 90일 이후로는 숙성 기간이 경과함에 따라 완만하게 증가하는 경향을 보였다.

3. 식염 함량의 변화

식염 함량을 Fig. 1에 나타내었다. 식염 함량은 S1(15.13~19.52), S2(14.98~19.24), S3(15.18~19.59)로 숙성 기간 60일 까지 감소하는 경향을 나타내었으나, 60일 이후부터 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 장기 숙성이나 겹장 제조 시 식염이 과포화 상태로 결정이 침적되거나(Joo *et al* 1997) 과포화 된 염분이 결정을 형성하여 염도가 감소

Table 1. The changes in pH and buffering power of soy sauce and black soy sauce during different fermentation periods

Samples ¹⁾	0	30	60	90	120	150	180	
pH	S1	6.67±0.05 ^a	5.62±0.02 ^b	4.58±0.02 ^b	5.52±0.02 ^c	5.39±0.03 ^d	5.38±0.02 ^{de}	5.34±0.03 ^e
	S2	6.50±0.09 ^a	5.91±0.02 ^b	4.54±0.03 ^b	4.56±0.03 ^b	4.56±0.01 ^b	4.51±0.05 ^b	4.42±0.04 ^c
	S3	6.65±0.07 ^a	5.88±0.02 ^b	5.53±0.01 ^c	5.78±0.03 ^c	5.70±0.02 ^d	5.75±0.02 ^{cd}	5.53±0.02 ^e
Buffering power	S1	3.49±0.02 ^a	1.89±0.01 ^b	1.51±0.04 ^c	1.49±0.02 ^d	1.11±0.02 ^e	0.97±0.01 ^f	0.83±0.02 ^g
	S2	3.63±0.08 ^a	1.85±0.02 ^b	1.59±0.06 ^c	1.28±0.04 ^d	0.93±0.03 ^e	0.65±0.04 ^f	0.63±0.03 ^f
	S3	3.49±0.06 ^a	1.97±0.05 ^b	1.69±0.06 ^c	1.68±0.06 ^d	1.36±0.02 ^e	0.98±0.02 ^f	0.88±0.01 ^g

Values are Mean±SD.

^{a-g} Means in a row by different superscripts are significantly different at the $p < 0.05$ by Duncan's multiple ranged test.

¹⁾ S1 : Traditional soy sauce.

²⁾ S2 : Black soy bean sauce with outer skin.

³⁾ S3 : Black soy bean sauce without outer skin.

Table 2. The changes in titrable acidity and total free acid of soy sauce and black soy sauce during different fermentation periods

Samples ¹⁾		0	30	60	90	120	150	180
Titrable acidity	S1	0.07±0.06 ^g	4.97± 0.00 ^f	5.56±0.00 ^d	6.36±0.00 ^d	6.51±0.00 ^c	6.82±0.00 ^b	6.81±0.02 ^a
	S2	0.08±0.01 ^f	4.83± 0.12 ^e	5.16±0.00 ^e	7.80±0.00 ^c	7.89±0.00 ^b	7.95±0.00 ^{ab}	7.98±0.00 ^a
	S3	0.07±0.01 ^g	4.47± 0.06 ^f	5.02±0.01 ^e	6.02±0.00 ^d	6.03±0.00 ^c	6.10±0.00 ^b	6.35±0.02 ^a
Total free acids (mg%)	S1	10.43±0.35 ^g	741.11± 8.68 ^f	1137.25±0.03 ^d	955.95±0.00 ^d	979.27±0.00 ^c	1010.26±0.00 ^b	1024.78±2.30 ^a
	S2	12.03±1.30 ^f	1027.91±17.37 ^e	776.57±0.00 ^e	1173.99±0.00 ^c	1186.16±0.00 ^b	1195.93±0.09 ^{ab}	1200.39±0.00 ^a
	S3	10.53±0.75 ^g	672.4 ± 9.15 ^f	905.73±1.50 ^e	830.66±0.01 ^d	907.07±0.00 ^c	918.16±0.00 ^b	954.74±2.30 ^a

Values are Mean±SD.

^{a-g} Means in a row by different superscripts are significantly different at the $p<0.05$ by Duncan's multiple ranged test.

¹⁾ Legends are referred in Table 1.

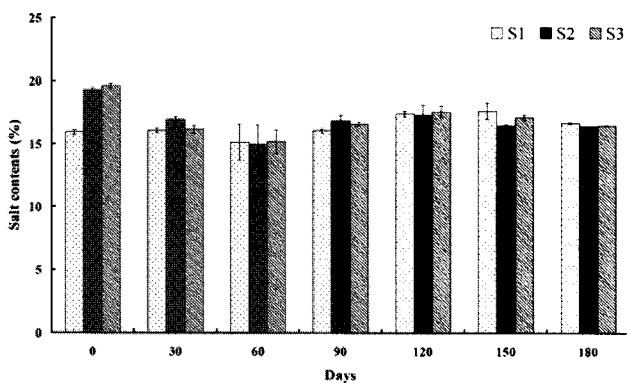


Fig. 1. The changes in salt contents of soy sauce and black soy sauce during different fermentation periods.

Legends are referred in Table 1.

되기 때문인 것으로 추정되었다(Kim JS 2005).

4. 갈색도의 변화

Lee *et al.*(1987)은 적색색소 최대 흡수 파장은 500 nm이고, 황색색소 최대 흡수 파장은 400 nm임을 고려하여 간장의 색도를 두 가지 파장에서 흡광도 비율을 측정하여 보고하였다. 숙성 기간에 따른 시료군의 광학적 흡광 특성 측정 결과는 Table 3에 나타내었다. 흡광도 420 nm에서 측정된 결과, 시료군 모두 숙성 기간이 길수록 흡광도가 증가하는 것으로 나타났으며, 흡광도가 가장 높은 군은 S1(0.02~3.94)이고, S3 (0.01~2.82), S2(0.02~2.12)로 나타났고, 흡광 비율도 S2가 S1에 비해 흡광 비율이 낮은 것으로 나타났다. Jeon *et al.*(2002)은 제조 조건에 따른 한국 전통 간장의 색 특성 연구에서 유리병에 담긴 간장 색 변화가 뚜렷하지 않았다고 보고하였으며, Lee *et al.*(1987)은 한국의 시판 간장의 흡광 비율은 3.13~3.39로 보고하여 본 결과와 유사한 결과로 나타났다.

5. Hunter 색도계에 의한 색도

숙성 기간에 따른 시료군의 색도 측정 결과는 Table 4에 나타내었다. 명도를 나타내는 L값의 경우 모든 시료군이 150 일째 가장 높았고, S1(19.44), S2(15.87), S3(14.13)의 순으로 나타났으나, 통계적으로 유의적인 차이가 없어 검은콩의 과피 유무는 명도에 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 적색도를 나타내는 a값은 S2가 S1, S3보다 높은 수치를 나타냈으며, 숙성 기간이 길수록 증가하는 경향을 보였다. 황색도를 나타내는 b값의 경우 S1이 가장 높게 나타났고 S3, S2의 순으로 나타났다. 따라서 본 연구 결과는 Jeon *et al.*(2002)과 Kim *et al.*(2006)의 연구 결과와 같이 유리병에 담긴 간장의 경우 색도계에 의한 색도는 숙성 기간에 따른 뚜렷한 차이가 나타나지 않는다는 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

6. 전자 공여능 측정

시료간 전자 공여능을 측정한 결과를 Table 5에 나타내었다. 숙성 기간 증가에 따라 시료군 모두 증가하는 현상으로 나타났으며, S2(32.14~87.66), S3(30.04~84.10), S1(29.93~81.74)의 순으로 나타나 대두콩으로 제조한 전통식 간장(S1)보다 검은콩 종피 유무(S2, S3)메주로 제조한 간장이 전자 공여성이 높은 것으로 나타났다. 발효식품인 간장의 색은 주로 비효소적인 갈변 반응에서 기인하는 것으로 일부는 당의 카라멜화에 의하여 형성되나, 대부분은 Maillard reaction의 산물인 melanoidin 물질에 의한 것이며, 간장 내의 carbonyl 화합물과 아미노산, peptide, 단백질 등의 amino 화합물이 기질로 사용되어 갈색 색소를 형성한다. 갈색 색소는 Cheigh *et al.*(1993)의 연구 결과에 의하면 자동 산화 억제 반응과 간장의 melanoidin이 직접적으로 관련된다고 추정 보고하였고, 숙성 기간에 따라 증가하는 양상은 Kim & Kim(2005)의 연구에서도 증가하는 것으로 나타나 본 연구와도 유사한 결과로 나타났다.

Table 3. Optical characteristics of soy sauce and black soy sauce during different fermentation periods

Days	Samples ¹⁾	420 nm	400/500 nm
0	S1	0.02±0.00 ^g	4.31±0.14 ^a
	S2	0.02±0.00 ^g	3.52±0.11 ^a
	S3	0.01±0.00 ^g	4.91±0.00 ^a
30	S1	0.81±0.00 ^f	3.74±0.00 ^b
	S2	0.75±0.01 ^e	2.12±0.04 ^e
	S3	0.43±0.00 ^f	3.77±0.00 ^b
60	S1	1.11±0.02 ^e	3.38±0.05 ^c
	S2	0.56±0.00 ^f	3.04±0.00 ^b
	S3	0.60±0.01 ^e	3.30±0.02 ^d
90	S1	1.37±0.01 ^c	2.69±0.01 ^e
	S2	1.09±0.01 ^c	2.36±0.01 ^d
	S3	1.04±0.00 ^d	2.58±0.00 ^f
120	S1	1.31±0.03 ^d	2.85±0.01 ^d
	S2	0.93±0.01 ^d	2.60±0.00 ^d
	S3	1.34±0.01 ^c	2.75±0.02 ^e
150	S1	3.31±0.03 ^b	1.14±0.01 ^g
	S2	2.03±0.00 ^a	1.31±0.07 ^f
	S3	2.15±0.01 ^b	1.80±0.01 ^g
180	S1	3.94±0.00 ^a	2.23±0.01 ^f
	S2	2.10±0.00 ^b	2.56±0.00 ^c
	S3	2.82±0.00 ^a	3.39±0.02 ^c

Values are Mean±SD.

^{a~g} Means in a row by different superscripts are significantly different at the $p<0.05$ by Duncan's multiple ranged test.

¹⁾ Legends are referred in Table 1.

7. 총 페놀성 화합물의 변화

총 페놀성 화합물의 측정 결과를 Table 5에 나타내었다. 모든 시료군이 숙성 기간이 증가할수록 총 페놀 함량이 높게 나타났으며 특히 S3가 가장 높았고 다음 S2, S1의 순으로 나타났다. 식물성 식품자원의 항산화 효과는 주로 페놀 화합물에 의해 나타나며, 총 페놀 화합물의 양은 항산화 활성과 밀접하고(Hayase & Kato 1984), Ryu *et al*(2005)는 항산화 활성은 이소플라본 함량보다 총 페놀 함량에 밀접하다고 보고하였다. 본 실험의 연구 결과 S1(4.46~258.24 $\mu\text{g/mL}$) S2(3.10~298.24 $\mu\text{g/mL}$), S3(2.30~316.52 $\mu\text{g/mL}$)로, Kim & Kim(2005)의 연구에 의하면 S1의 경우 180일째 151.13 $\mu\text{g/mL}$ 로 나타

Table 4. Color values of soy sauce and black soy sauce during different fermentation periods

Days	Samples ¹⁾	L	a	b
0	S1	3.79±0.62 ^d	-4.80±1.90 ^d	1.42±2.23 ^d
	S2	7.82±0.97 ^d	-3.93±0.83 ^b	1.04±2.77 ^c
	S3	12.54±0.74 ^b	-2.39±0.44 ^{dc}	-0.02±2.27 ^d
30	S1	6.54±1.13 ^c	-3.51±0.69 ^{cd}	6.50±3.34 ^{cd}
	S2	7.35±0.15 ^d	-2.58±0.30 ^c	9.59±1.52 ^{ab}
	S3	8.01±0.67 ^d	-3.56±0.94 ^e	3.66±1.16 ^{cd}
60	S1	7.76±0.38 ^c	-2.24±0.55 ^c	11.10±1.25 ^{cb}
	S2	6.91±0.13 ^d	-2.66±0.93 ^c	1.64±2.05 ^c
	S3	9.92±1.14 ^c	-3.29±0.39 ^{de}	7.51±4.87 ^{bc}
90	S1	9.74±0.67 ^b	0.15±0.45 ^b	9.34±2.66 ^{bc}
	S2	10.27±0.43 ^b	-2.05±0.65 ^c	7.27±3.37 ^b
	S3	11.14±0.42 ^{bc}	-1.98±0.34 ^c	7.48±2.87 ^{cb}
120	S1	10.40±0.9 ^b	0.12±0.11 ^b	8.57±4.12 ^{bc}
	S2	9.08±0.68 ^c	0.02±1.08 ^b	7.74±2.56 ^b
	S3	10.11±1.11 ^c	-0.27±0.50 ^b	8.45±6.48 ^b
150	S1	19.44±0.28 ^a	1.66±0.19 ^a	24.01±3.81 ^a
	S2	15.87±0.61 ^a	0.63±0.17 ^b	13.01±1.66 ^a
	S3	14.13±0.61 ^a	2.02±0.10 ^a	11.21±3.31 ^b
180	S1	9.67±0.51 ^b	-2.46±0.63 ^c	12.57±1.77 ^b
	S2	7.74±0.48 ^d	2.74±0.48 ^a	13.07±3.75 ^a
	S3	7.88±0.69 ^d	-2.4±0.75 ^{cd}	15.31±0.65 ^a

Values are Mean±SD.

^{a~e} Means in a row by different superscripts are significantly different at the $p<0.05$ by Duncan's multiple ranged test.

¹⁾ Legends are referred in Table 1.

났으나 온도차에 따른 차이가 형성된 것이라 사려되며, 항산화 효과가 S1에 비해 S2, S3가 높게 나타났다. 특히 S2보다 S3가 높게 나타난 것은 메주 제조 시 S2의 종피에 따른 무게 함량 차에 의한 요인이라고 추정되어진다.

8. Thiobarbituric Acid Value(TBA) 측정

각 시료군의 TBA가 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 시료군이 숙성 기간 30일째 급격히 증가하는 양상을 보였으며, 특히 S1(0.00~308.9), S2(0.00~220.03), S3(0.00~230.17)의 순으로 나타났다. S2의 경우 S1, S3에 비해 낮게 나타난 것은 검정콩의 종피색소인 안토시아닌 물질의 항산화 효과

Table 5. The changes in electron donating ability and total phenolic compound of soy sauce and black soy sauce during different fermentation periods

Samples ¹⁾		0	30	60	90	120	150	180
Electron donating ability (DPPH) (%)	S1	29.93±0.03 ^e	45.78±11.46 ^d	61.90± 1.04 ^c	67.87± 0.22 ^{bc}	70.39±0.11 ^b	79.17±1.43 ^a	81.74±0.38 ^a
	S2	31.14±0.22 ^e	65.30± 0.49 ^f	69.68± 0.71 ^e	73.52± 0.05 ^d	78.84±0.99 ^c	85.58±0.49 ^b	87.66±0.82 ^a
	S3	30.04±0.55 ^e	37.50 ±0.22 ^d	49.62± 9.81 ^c	69.96± 0.22 ^b	70.89±0.49 ^b	83.06±0.16 ^a	84.10±1.54 ^a
Total phenolic compound (μg/mL)	S1	4.46±0.24 ^e	105.79±18.68 ^d	107.71±17.33 ^d	127.65±22.16 ^d	155.07±5.77 ^c	201.67±0.00 ^b	258.24±2.79 ^a
	S2	3.10±0.18 ^e	114.82± 2.45 ^d	115.14± 3.37 ^d	128.89± 1.66 ^c	130.24±0.09 ^{bc}	133.08±2.19 ^b	298.24±0.23 ^a
	S3	2.30±0.28 ^e	116.71± 0.48 ^d	122.71± 1.70 ^{cd}	122.10±24.16 ^{cd}	136.57±5.49 ^c	180.42±9.16 ^b	316.52±6.51 ^a

Values are Mean±SD.

^{a-g} Means in a row by different superscripts are significantly different at the $p < 0.05$ by Duncan's multiple ranged test.

¹⁾ Legends are referred in Table 1.

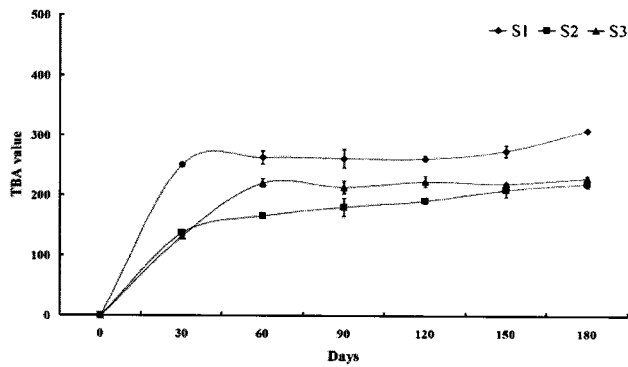


Fig. 2. The changes in TBA value of soy sauce and black soy sauce during different fermentation periods.

Legends are referred in Table 1.

를 나타내는 것에 의한 것이라 사려된다. 이와 같은 결과는 Kim *et al*(2005)의 페놀 화합물과 검정콩 종피색소인 안토시아닌 물질이 상승 작용하여 검정콩이 노란콩보다 항산화 효과가 높게 나타내는 것이라 추정한다는 연구 보고, Moon *et al*(1987)의 양조 간장의 항산화 작용 연구에서 숙성 초일에도 간장 속에 많은 양의 항산화 물질이 존재한다고 보고하였고, Kim & Kim(2005)의 연구에서도 숙성 기간에 따라 증가하는 현상을 보고 등과 일치하는 것으로 나타났다.

요약 및 결론

기능성 간장을 개발하고자 재래식의 일반적인 간장 제조에 사용되는 대두콩으로 만든 간장(S1)과 검은콩으로 메주를 제조 시 종피의 유무에 따른 간장(S2, S3)을 숙성 기간 동안 변화 특성을 비교 연구한 결과는 다음과 같다.

1. pH와 완충능은 S2가 S1, S3에 비해 감소하는 경향을

나타내었고, 적정 산도 총산은 S2가 S1, S3에 비해 증가하는 경향으로 나타났다.

2. 식염의 함량은 시료군 모두 60일까지 감소하고, 60일 이후부터 조금씩 증가하는 것으로 나타났다.
3. 시료군 모두 숙성 기간이 길수록 흡광도가 증가하였으며, 흡광 비율은 S1, S3, S2의 순으로 나타났다.
4. L값(명도)의 경우 시료군 모두 150일째 가장 높게 나타났으며, 특히 S1이 시료군 중 가장 높게 나타났다. a값(적색도)은 S2가 S1, S3보다 높은 수치를 나타냈으며, 숙성 기간이 증가할수록 a값이 증가하는 경향으로, b값(황색도)은 S1이 가장 높게 나타났고 S3, S2의 순으로 나타났다.
5. 항산화 활성을 측정하기 위해 총 페놀성 화합물, 전자 공여능, TBA를 측정한 결과, 총 페놀성 화합물은 S3가 가장 높게 나타났으며, 다음 S2, S1의 순이었고 전자 공여성은 S2, S3, S1의 순으로 나타났다. TBA는 숙성 30일 제부터 급격히 증가하여 180일까지 증가하는 현상을 나타내었으며, S2가 S1, S3에 비해 낮게 나타났다.

문헌

신현경 (1997) 기능성식품의 개발 및 연구 동향. 식품과학과 산업 30: 2-12.
 주현규, 조황형, 박충균, 조규성, 채수규, 마상조 (1996) 식품 분석법. 학문사, 서울. pp 344.
 Akimoto T, Yamada S, Matsumoto I (1976) The relation between proteases and γ -glutamyltranspeptidase activities and qualities of Natto. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 37: 872-877.

- AOAC (1990) *Official Methods of Analysis of AOAC Intl.* 15th ed. Association of official analytical chemists. Washington, DC, U.S.A.
- Bae EA, Kwon TW, Lee YS, Moon GS (1997) Analysis of phenolic acids in Korean soybeans and their antioxidative activities. *Korea Soybean Digest* 14: 12-20.
- Cheigh HS, Lee JS, Lee CY (1993) Antioxidative characteristics of melanoidin related products fractionated from fermented soybean sauce. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 22: 570-575.
- Chung CY, Toyomizu M (1968) Studies on discoloration of fish products. V. Mechanism of rusting in amino acid reducing sugar-lipid system. *Bull Japan Soc Fish* 34: 857-862.
- Hashiba H (1971) Studies on browning compounds in shoyu (Soy-sauce). *Nippon Nogei Gakkaishi* 45: 29-35.
- Hayase F, Kato H (1984) Antioxidative components of sweet potatoes. *J Nutr Sci Vitaminol* 30: 37-46.
- Ikenebomeh MJ (1989) The influence of salt and temperature on the natural fermentation of African locust bean. *Intl J Food Microbiol* 8: 133-139.
- Im MH, Choi JD, Chung HC, Lee SH (1998) Improvement of meju preparation method for the production of Korean traditional *kanjang* (soy sauce). *Korean J Food Sci Technol* 30: 608-614.
- Jeon MS, Sohn KH, Chae SH, Park HK, Jeon HJ (2002) Color characteristics of Korean traditional soy sauces prepared under different processing conditions. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 32-38.
- Joo MS, Sohn KH, Park HK (1997) Changes in taste characteristics of traditional Korean soy sauce with ripening period (I). *Korean J Dietary Culture* 12: 183-188.
- Joo MS, Sohn KH, Park HK (1997) Changes in taste characteristics of traditional Korean soy sauce with ripening period (II). *Korean J Dietary Culture* 12: 383-389.
- Kim JS (2005) A comparative of physicochemical characteristics of soy sauce and ÔYUKJANG during storage at different ripening temperatures. *MS Thesis* Kyung Hee University, Seoul. p 43.
- Kim JS, Moon GS, Lee YS (2006) Chromaticity and brown pigment patterns of soy sauce and ÔYUKJANG Korean traditional fermented soy sauce. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 23: 642-649.
- Kim MJ, Kim KS (2005) Functional and chemical composition of *Hwanggumkong*, *Yakong* and *Huktae*. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 21: 844-850.
- Kim SH, Kwon TW, Lee YS, Choung MG, Moon GS (2005) A major antioxidative components and comparison of antioxidative activities in black soybean. *Korean J Food Sci Technol* 37: 73-77.
- Kim YA, Kim HS, Chung MJ (1996) Physicochemical analysis of Korean traditional soy sauce and commercial soy sauce. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 12: 273-279.
- Lee CH, Kim GM (1995) Determination of the shelf-life of pasteurized Korean rice wine, *Yakju*, in aseptic packaging. *Korean J Food Sci Technol* 27: 156-163.
- Lee HJ (1997) Color characteristics and anitoxidizing ability of Korean traditional soy sauces with different aging periods and jar types. *MS thesis* Yonsei University, Seoul p 17.
- Lee SW (1988) The historical review of traditional Korea fermented foods. *Korean J Dietary Culture* 3: 331-339.
- Lee YS, Seiichi, Ko A (1987) Characterization of melanoidin in soy sauce and fish sauce by electrofocusing and high performance gel permeation chromatography. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 34: 313-319.
- Moon GS, Cheigh HS (1987) Antioxidative characteristics of soybean sauce in lipid oxidation process. *Korean J Food Sci Technol* 22: 461-465.
- Motai H (1976) Browning of Shoyu. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkakshi* 23: 372-384.
- Motai H, Inoue S, Hanaoka Y (1975) The contribution of soybean and wheat on the color formation of shoyu. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 22: 28-34.
- Ogawa T, Yee MG (1992) Hypocholesterolemic effect of the undigested fraction of soybean protein in rats fed no cholesterol. *Biosci Biotech Biochem* 56: 1845-1848.
- Park KY, Moon SH, Cheigh HS, Baik HS (1996) Antimutagenic effects of *Doenjang* (Korean soy paste). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 1: 151-158.
- Rhee KS, Ziprin YA, Rhee KC (1981) Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J Food Sci* 46: 75-77.
- Ryu SH, Lee YS, Moon GS (2005) Contents of isoflavones and antioxidative related compounds in soybean leaf, soybean leaf *jangachi*, and soybean leaf *kimchi*. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 21: 433-439.
- Seo JS, Lee TS (1992) Free amino acid in traditional soy sauce prepared from *meju* under different formations. *Korean J Dietry Culture* 7: 323-328.
- Seo JS, Lee TS (1995) The contents of organic acid and fatty

- acid in traditional soy sauce prepared from *meju* under different fermentations. *Korean J Food Nutr* 8: 206-211.
- Sugano M, Yamada Y (1990) Hypocholesterolemic effect of the undigested fraction of soy protein. *Monogr Atheroscler* 16: 85-96.
- Wei H, Wei L, Frenkel K, Bowen G, Barnes S (1993) Inhibition of tumor promotor-induced hydrogen peroxide formation *in vitro* and *in vivo* by genistein. *Nutr Cancer* 20: 1-12.
- Yen GC, Hsieh PP (1995) Antioxidative activity and scavenging effects on xylose-lysine Maillard reaction products. *J Sci Food Agr* 67: 415-420.
- (2008년 10월 17일 접수, 2008년 10월 31일 채택)