

한국 재래식 메주 발효과정에 있어서 지질 및 지방산 조성의 변화

손양도 · *최춘언 · 안봉전 · 손규목 · 최 청

영남대학교 농축산대학 식품가공학과, *오뚜기 식품연구소
(1985년 9월 1일 수리)

Changes in lipid and Fatty Acid Composition in Korean Native Meju during Fermentation

**Yang-Don Son, *Chun-Un Choi, Bong-Jeun An,
Gu-Mok Son and Cheong Choi**

Department of Food Science and Technology, College of Agriculture and Animal Science, Yeongnam University, Gyongsan 632,
*Ottogi Food Co., LTD, Anyang 160, Korea

Abstract

Changes in lipid and fatty acid composition in Korean native Meju were investigated at one week interval over 6 weeks of fermentation. For the systematically, salicylic acid column chromatography and gas liquid chromatography were used. Following results were obtained.

1. The lipid fraction obtained from the soaked soybean and the cooked soybean were mainly composed of 72.47%~92.35% of neutral lipid, phospholipid and glycolipid were 4.64% and 4.88%, respectively. During fermentation period, lipid content decreased to 80.59%, but glycolipid and phospholipid contents increased.
2. The triglyceride contents of nonpolar lipids prepared from the cooked soybean and the soaked soybean was 89.66% and 87.83% respectively. Free fatty acid, diglyceride and sterol contents increased during fermentation, whereas triglyceride content decreased.
3. Lipids extracted from the soaked soybean and the cooked soybean were composed of 54.58% linoleic acid, 22~20% oleic acid, 10~12% palmitic acid and 3~5% stearic acid.
4. During the Korean native Meju fermentation in palmitic acid decreased from the second week and stearic acid through 3rd~4th week. Oleic acid and linoleic

- acid content decreased gradually, but linolenic acid content increased.
5. During the fermentation, myristic acid content of glycolipid fraction increased.
- Lipase activity reached to the maximum at the 3rd week.

서 론

메주는 우리나라를 비롯하여 동양각국의 조미 식품인 간장 및 된장의 원료로서 우리 식생활에 중요한 위치를 차지하고 있다. 된장 및 간장은 콩을 주원료로 하여 발효과정을 통하여 만들어지며 발효과정 중 미생물학적 및 생화학적으로 여러가지 변화가 일어나고 있다. 장류발효 중 콩의 성분변화에 관한 연구에 있어서 아미노산, 펩티드 및 단백질¹⁻⁴⁾, 당류와 유기산⁵⁻⁷⁾, 휘발성 향기와 맛⁸⁻⁹⁾ 등에 관한 연구 보고가 있으나 장류 발효과정에 있어서 콩의 지질 성분 변화에 관한 연구결과는 단편적으로 이등^{10,11)}은 *Aspergillus oryzae*를 접종한 콩 koji 제조과정에 있어서 지질성분의 변화를 발표하였고 Yoshida¹²⁾는 콩만으로 제조한 Miso의 발효과정에 있어 Miso의 산가와 유리지방산이 증가하는 반면, triglyceride는 감소한다고 하였다. Kiuchi^{13,14)}는 일본의 Miso-dama koji의 지방함량 변화와 Miso의 불포화지방산의 변화에 대해 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 콩만으로 주원료로 하여 재래식 메주 발효과정 중에 있어서 총지질 중의 극성, 비극성 지질의 변화와 중성지질, 당지질 및 인지질의 지방산 조성의 변화 그리고 lipase 활성의 변화를 분석한 그 실험결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용된 대두(*elycine max L*)는 1984년도산 장려품종인 長端白日을 대구시중에서 구입하였으며, 그의 일반성분은 수분 9.31%, 조단백질 40.86%, 조지방 19.74%, 당질 21.91%, 조섬유 3.92%, 조회분 5.26%였다. 지질표준품은 gas chromatography 공업제(일본, 대판)의 제품을 사용하였고, silicic acid 및 silica gel G(Merk사제)를 구입 사용하였으며, 기타 일반시약은 특급품을 사용하였다.

2. 방 법

1) 메주제조

대두 2,500g을 평량하여 약 12시간 수침하고 물을 빼다음 15 Lbs, 1시간 동안 autoclave로 가압 증자 한 후 30°C까지 냉각시켜 약 300g의 메주를 제조하여 상온에서 7일간 방치한 다음, 35±1°C의 배양기에서 1에서 6주간 발효시켜 각 실험의 시료로 사용하였다.

2) 총지질의 추출

대두 및 메주의 발효과정에 있어서 조지방의 추출은 Folch법¹⁵⁾에 따라 Fig. 1과 같이 시료에 20배의 chloroform-methanol(2 : 1, v/v)용매를 가하여 균질화한 것을 흡인여과 한 다음 용매와 잔사를 재분리후 여액을 합하여, 증류수로 세척하여, 분리되는 chloroform층을 취하여 40°C이하에서 rotary evaporator로 농축한 것을 조지질로 하였다.

3) 비극성 및 극성지질의 분리

시료에서 추출한 지질은 Rouser¹⁶⁾의 방법에 따라 Fig. 1과 같이 silicic acid column chromatography(SACC)에 의해 중성지질, 당지질 및 인지질로 분리, 정량하였다.

4) 중성지질의 분리 및 정량

Thin layer chromatography(TLC)를 이용하여 중성지질 성분을 분리하였다. 즉, 20×20cm의 glass plate에 silica gel G로 0.5mm두께의 plate를 만들어 건조시켜, 110°C에서 1시간 활성화시켰다. 시료지질은 chloroform에 용해하여 micro-pipette으로 spotting하고 pet. ether : diethyl-ether : acetic acid(80 : 30 : 1, v/v)를 전개용매로 전개시켰다. 이것을 1% iodine : pet ether용액으로 분무하여 표준시료의 Rf치와 비교동정하고 각 중성지질 성분은 Ament¹⁷⁾으로 정량하였다.

5) 지방산 조성

조지질, 중성지질, 당지질 및 인지질에서 분리한 triglyceride의 지방산 조성은 일본유지 및 유지제품 시험법¹⁸⁾에 따라 gas liquid chromatography(GLC, Hitachi model 063, 일본)로 분석하였다. 이때 사용한 column은 chromosorb W(60~70 mesh)에 이의 10% DEGS와 1% H₃PO₄를 입힌 것을 충전시킨 glass column(3m×2mm)를 사용하였고 oven, injector 및 detector의 온도는 각각 175°C, 250°C 및 250°C이었다.

6) Lipase활성의 측정

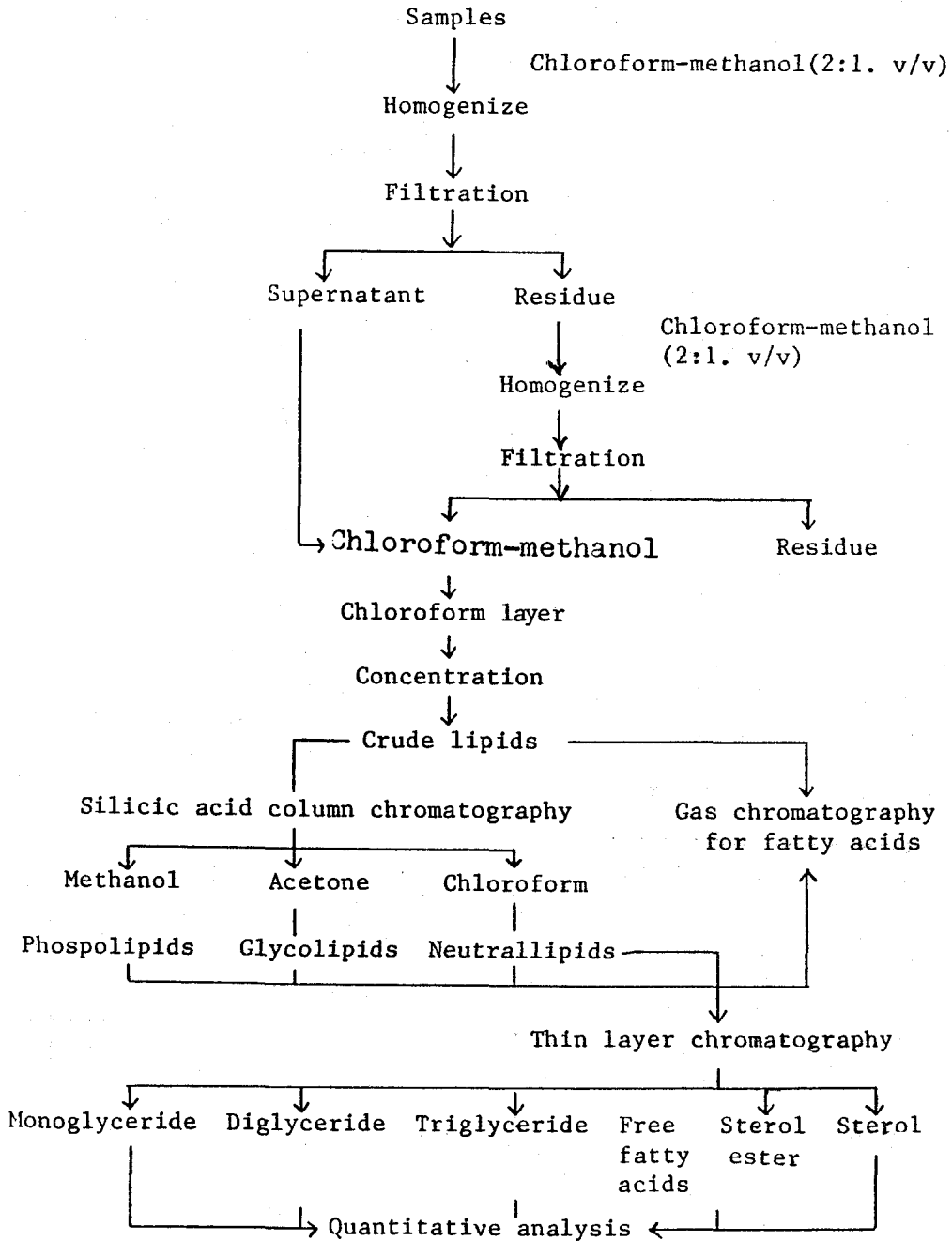


Fig. 1. Extraction separation and fractionation of lipids fermented Korean native Meju.

Nord등의 변법¹⁹⁾을 이용하여 효소역가를 측정 하였으며, 효소액의 조제는 발효된 각 주의 메주 시료 5g을 분쇄하여 0.1M-phosphate buffer를 50 ml 가하고 균질기로 2분간 균질화 한 다음 20,000 Xg에서 원심분리하여 그 상등액을 효소액으로 사

용하였다.

결과 및 고찰

1. 비극성 및 극성지질의 함량

첨지한 대두(이하대두), 삶은콩 및 메주의 발

효과정 중 총지질을 SACC방법에 의하여 중성지질 당지질 및 인지질의 분획을 분별정량한 결과는 Table 1와 같다. 삶은 콩의 중성지질, 당지질 및 인지질의 조성은 92.35%, 2.77%, 4.88%로 양 등²⁰⁾의 보고와 비슷하였고, 발효과정중의 당지질 인지질은 각각 5.06%, 6.20% 증가 하였으며 중 성지질이 11.88%로 감소하였다.

2. 비극성 지질의 성분

대두, 삶은콩 및 메주의 발효과정에 있어서, 조

지질을 SACC로 분획한 비극성지질의 TLC정량은 Table 3과 같다. 삶은 콩에서의 비극성지질 분획 은 triglyceride가 87.83%로 대부분을 차지하였 으며 다음으로 free fatty acid, sterol ester, diglyceride, monoglyceride 및 sterol의 순이었 다. Triglyceride는 메주의 발효과정에 있어서 차 차 감소하는 반면 free fatty acid는 증가하였다. 이는 이동¹¹⁾의 보고에서 콩된장에 있어서 발효과 정에서 얻은 수치와 비슷한 경향을 나타내었다.

Table 1. Content of neutral lipid, glycolipid and phospholipid in soaked soybean and native Meju during fermentation

Lipids	Soaked soybean	Weeks(%)							
		0	1	2	3	4	5	6	
Neutral lipid	92.47	92.35	88.76	86.69	82.88	82.73	82.67	80.59	
Glycolipid	2.89	2.77	4.23	5.92	7.35	8.50	8.23	7.95	
Phospholipid	4.64	4.88	7.01	7.39	9.77	9.05	9.10	11.46	

Table 2. Composition of neutral lipid fractions in soaked soybean and native Meju during fermentation

Rf	Class	Soaked Soybean	Weeks(%)							
			0	1	2	3	4	5	6	
1.0	Sterolester	3.29	3.39	5.46	5.75	6.14	5.31	5.01	4.95	
0.85	Triglyceride	89.66	87.83	71.85	65.10	59.77	58.32	55.29	54.27	
0.65	Free Fattyacid	1.33	4.06	12.04	15.63	17.72	19.88	22.52	22.82	
0.48	Unknown	—	—	3.91	4.86	7.23	7.37	7.21	7.08	
0.42	Diglyceride	1.87	2.45	3.31	3.58	4.18	4.12	5.04	6.00	
0.07	Monoglycerid	3.16	1.98	2.54	4.17	3.78	3.75	3.74	3.70	
0.03	Sterol	0.69	0.79	0.89	0.91	1.18	1.25	1.19	1.18	

Table 3. Composition of fatty acid in crude lipid of native Meju during fermentation

Fatty acid	Soaked soybean	Week(%)							
		0	1	2	3	4	5	6	
14 : 0	t	t	t	t	t	t	t	t	
16 : 0	11.12	11.31	14.32	14.16	13.93	13.75	12.43	10.81	
18 : 0	3.41	3.48	3.87	4.33	5.18	4.73	4.58	4.13	
18 : 1	20.87	19.61	20.71	20.21	20.29	21.11	22.07	24.86	
18 : 2	57.36	57.77	51.53	51.46	51.68	51.89	53.35	52.72	
18 : 3	7.24	7.83	9.57	9.84	9.82	8.52	7.57	7.48	
Unknown	t	t	t	t	t	t	t	t	

t : trace

Table 4. Composition of fatty acid in neutral lipid fractions of native Meju during fermentation

Fatty acid	Soaked soybean	Week(%)						
		0	1	2	3	4	5	6
14:0	t	t	t	t	t	t	t	t
16:0	9.87	10.04	14.28	13.21	13.20	12.98	12.96	12.89
18:0	4.02	4.03	4.72	4.48	4.36	4.05	3.57	3.54
18:1	22.25	22.26	23.24	23.43	23.78	22.21	20.46	20.27
18:2	56.43	56.46	49.47	49.47	49.29	51.64	54.48	55.08
18:3	7.43	7.21	8.27	9.61	9.37	9.12	8.53	8.22
Unknown	t	t	t	t	t	t	t	t

t : trace

Table 5. Composition of fatty acid in glycolipid fractions of native Meju during fermentation

Fatty acid	Soaked soybean	Week(%)						
		0	1	2	3	4	5	6
14:0	t	t	2.03	2.74	2.74	2.17	2.02	2.02
16:0	12.39	12.39	12.51	12.50	12.38	12.29	11.87	11.78
18:0	4.77	4.86	4.36	4.88	5.31	4.85	4.16	4.03
18:1	22.51	22.57	24.54	22.17	22.23	21.82	21.58	20.62
18:2	54.35	54.05	48.35	49.06	50.87	51.58	52.55	53.34
18:3	5.98	6.13	8.21	8.56	6.55	7.39	7.73	8.03
Unknown	t	t	t	t	t	t	t	t

t : trace

Table 6. Composition of fatty acid in phospholipid fractions of traditional Meju during fermentation

Fatty acid	Soaked soybean	Week(%)						
		0	1	2	3	4	5	6
14:0	t	t	t	t	t	t	t	t
16:0	11.53	11.34	12.03	12.84	13.46	14.03	14.20	14.34
18:0	3.65	4.05	4.51	4.68	4.98	5.21	5.21	5.19
18:1	20.71	20.41	22.27	23.49	23.67	23.02	22.52	22.02
18:2	56.52	56.69	57.01	57.24	56.29	55.33	55.04	54.74
18:3	7.59	7.51	4.18	1.75	1.60	2.41	3.03	3.71
Unknown	t	t	t	t	t	t	t	t

t : trace

3. 지방산의 조성

GLC를 사용하여 분리한 메주 발효과정 중의 조지질, 중성지질, 당지질, 인지질의 지방산 함량

변화를 보면, Table 3에서 대두 조지질의 지방산 조성은 linoleic acid가 57.36%로 가장 많았고, oleic acid 20.87%, palmitic acid 11.12%, lino-

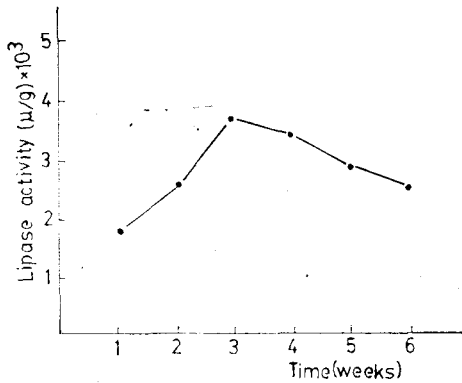


Fig. 2. Lipase activity of Korean native Meju during the fermentation

linolenic acid 7.24%, stearic acid 3.14%의 순이었다. 이러한 지방산 조성은 伊藤등²¹⁾과 Kiuchi등¹³⁾이 보고한 대두지질의 지방산 조성과의 유사하였으며, Kiuchi등¹³⁾의 결과와 같이 stearic acid와 linolenic acid는 4주째 까지, palmitic acid는 2주째까지 증가하다가 서서히 감소하는 경향은 나타내었다. Table 4에서 중성지질 분획의 지방산 조성은 대체로 조지질에서의 변화와 비슷한 경향은 나타내었고, 당지질의 지방산 조성에서, 대두와 삶은콩에서는 trace로 나타났던 myristic acid가 발효 1주째 부터 생성하여 2.17%까지 증가하였으며, palmitic acid, stearic acid가 3주째 까지 증가한 후 차차 감소하였고 linoleic acid는 1주째 부터 6주째 까지 점점 증가하였다. Table 6에서 보는 바와 같이 메주 발효과정 중 인지질의 linoleic acid가 4주째 부터 증가했으며, 3주째의 oleic acid, linoleic acid는 점점 감소하고 palmitic acid는 계속 증가하는 것으로 나타났다. oleic acid의 경우 3주째 23.67%로 가장 높은 함량을 보여주었다.

4. Lipase 활성의 측정

Eitenmiller등²²⁾의 대두 2%배지에서 lipase 생성량의 효소역가가 어느 일정기간동안 계속 증가하다가 감소한다는 것과 같이 효소의 역가는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 3주째 부터 차차 감소하였다.

추 록

재래식메주의 발효과정에 있어서 지질 및 지방

산 조성의 변화를 체계적으로 규명하기 위해 silicic acid column chromatography를 이용하여 중성지질, 당지질, 인지질은 분리하였으며 gas liquid chromatography를 이용하여 지방산 함량은 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 침지한 콩과 삶은콩으로부터 얻은 조지질의 분획은 중성지질이 각각 92.47%, 92.35%이었으며, 인지질 및 당지질이 4.64%, 4.88%로 각각 나타났다. 발효과정중 중성지질은 80.59%까지 감소했으며, 당지질과 인지질의 함량은 증가하였다.

2. 침지한 콩과 삶은콩의 비극성 지질에서 triglyceride함량은 89.66%, 87.83%로 주류를 이루었고, sterol ester, free fatty acid, diglyceride 및 sterol이 발효과정중 그 함량이 증가한 반면, triglyceride는 크게 감소했다.

3. 침지한 콩과 삶은콩에서, 조지질, 중성지질, 당지질, 인지질의 지방산 조성은 linoleic acid 54~58%, oleic acid 22~20%, palmitic acid 10~12%, stearic acid 3~5%였으며 myristic acid는 trace로 나타났다. 그러나 발효과정 중 당지질에서 myristic acid가 발효 2주째 부터 나타나며 약 2%정도를 유지했다.

4. 메주 발효기간 동안 지방산 함량의 변화는 palmitic acid가 2주째 부터 점차 감소했다. oleic acid와 linoleic acid는 약간씩 감소했으며, linolenic acid는 인지질에서 크게 감소한 반면, 조지질, 중성지질, 당지질에서는 약간씩 증가했다.

5. 발효기간 동안 당지질 분획에서 myristic acid가 증가하였으며, 지방분해효소의 활성은 3주째 최대치를 보였다. palmitic acid, stearic acid는 3주째 까지 증가한 후 차차 감소하였고 linoleic acid는 1주째 부터 6주까지 점차 증가하였다.

참 고 문 헌

1. 장지현 : 서울농업대학 논문지, 1 : 36(1963).
2. 김재욱 : 농화학회지, 6 : 79(1965).
3. 배만중, 윤상홍, 최정 : 한국식품과학회지, 15 : 370(1983).
4. 이철호 : 한국식품과학회지, 5 : 210(1973).
5. 장지현 : 한국농화학회지, 7 : 35(1966).
6. 장지현 : 한국농화학회지, 1 : 9(1968).
7. 장지현 : 한국농화학회지, 8 : 1(1967).
8. 김종규, 강애호 : 한국영양식품과학회지, 7 : 25

- (1978).
9. 김종규, 김창식 : 한국농화학회지, 23 : 89 (1980).
 10. 이숙희, 최홍식, 김창식 : 한국식품과학회지, 14 : 375(1982).
 11. 이숙희, 최홍식 : 한국영양식량학회지, 14 : 67(1985).
 12. Yoshida, F. and Yosh, H.: Miso no Lagaku to Gijustu, 179 : 1(1977).
 13. Kiuch, K., Ohta, T. and Ebine, H. : J. Japan Soc. Food Sci. Technol., 53 : 869 (1975).
 14. Kiuchi, K., Ohta, T. and Ebine, H. : J. Japan Soc. Food Sci. Technol., 23 : 45(1976).
 15. Folch, J. and Lees, M. : J. Biol. Chem., 226 : 497(1957).
 16. Rouser, G. and Kritchevsky, G.: Lipids, 2 : 37(1967).
 - 17) Amenta, J.S. : J. Lipid Res., 5 : 270(1964).
 18. 油脂 すよび 油脂製品試験法令 : 油化学, 19 : 337(1970).
 19. Nord, F.F. and Fiore, J.V.: Arch. Biochem. Biophys., 23 : 473(1943).
 20. 양수동, 배만중, 윤상홍, 최청 : 한국영양식량학회지, 12 : 3(1983).
 21. 伊藤精亮, 吉野安彦 : Res. Bull. Ohiniro Univ., 7 : 335(1975).
 22. Eitenmiller, R.R., Vakil, J.R. and Shahani, K.M.: J. Food Sci. Technol., 35 : 130(1970)