

韓國 간장中의 有機酸에 對하여

張 智 鉉

서울 農業大學

(1967年 3月 14日 受理)

Organic Acid in Korean Soy-Sauces

Chi Hyun Chang

Seoul Agricultural College

Summary

Korean soy-sauces were prepared by the ordinary and improved method and its analyses on the organic acid. The results obtained is as following:

1. In analysing general components of prepared soy-sauce, total acid, volatile acid and non-volatile acid were found more in improved soy-sauce than in ordinary soy-sauce.

2. Volatile organic acid were analysed by gas-chromatography method. As a result, the followings was attained:

a) In the ordinary soy-sauce, formic acid, acetic acid, propionic acid, and butyric acid were detected. Butyric acid was in the highest amount and then propionic acid, acetic acid and formic acid are followed in the order.

b) In the improved soy-sauce, formic acid, acetic acid, propionic acid and butyric acid were detected. Acetic acid was in the highest amount and then propionic acid, butyric acid and formic acid are followed in the nrder.

3. Non-volatile organic acid were analysed by paper partition chromatography method. As a result, the followings were attained:

a) Lactic, glutaric, fumaric, malonic, malic, glycolic, oxalic, tartaric, and succinic acid and two unknown spots were detected in ordinary soysauce. Lactic acid was in the highest amount and then succinic, glycolic, oxalic, tartaric, glutaric, malic, fumaric and malonic acid are followed in the order.

b) Lactic, glutaric, malonic, malic, glycolic, tar-

taric, succinic and galacturonic acid and two unknown spots were detected in the improved soy-sauce. Lactic acid was in the highest amount and then succinic, glycolic, malic, glutaric, tartaric, galacturonic and malonic acid are followed in the order.

4. α -keto acid were analysed by paper partition chromatography. As a result, the followings were attained:

Pyruvic acid and α -keto glutaric acid and an unknown spot were detected in the ordinary and improved soy-sauce. Pyruvic acid was in the highest amount and then α -keto glutaric acid are ollowed in the order.

5. Stale flavor in the ordinary soy-sauces seems to be partly affected by butyric acid and propionic acid.

6. Substances influencing taste, such as lactic acid and succinic acid, were found more in improved soy-sauce than ordinary soy-sauce.

1. 緒 言

調味料로서 日常 大量으로 使用되는 간장 中에서 酸味와 香氣成分의 一部分을 차지하고 있는 成分으로서 有機酸이 알려져 있으며, 우리나라 간장이 香氣成分에 있어서 特異性を 지니고 있는 한편, 酸味에 있어서 많이 뒤떨러 지고 있으나 이에 對하여 別로 알려져 있지 않다.

日本 간장에 對하여는 有機酸에 關하여 paper partition chromatography, silicagel elution analysis 및 gas chromatography 法 등으로 有働⁽¹⁾, 石塚⁽²⁾, 山本⁽³⁾, 井上⁽⁴⁾, Inoue⁽⁵⁾, 堀⁽⁶⁾, 日野⁽⁷⁾, 後安⁽⁸⁾, 上田⁽⁹⁾, 森口^(10,11,12,13), 上田^(14,15), 石上^(16,17), 藤原⁽¹⁸⁾, 森本⁽¹⁹⁾ 等氏에 依해서 分離, 分析, 檢討되었

다. 日本 간장 中の 有機酸 組成을 보면 大體로 揮發性 有機酸으로서는 formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid 等이고, 非揮發性 有機酸으로서는 succinic, lactic, pyroglutamic glycolic, oxalic, malic, citric, fumaric acid 等이고, α -keto acid 로서는 pyruvic, α -ketoglutaric acid 等이 알려져 있다.

著者は 在來式 및 改良式 韓國 간장에 對하여 揮發性 有機酸을 gas chromatography 에 依해서, 또 非揮發性 有機酸 및 α -keto acid 를 paper partition chromatography 法에 依해서 分離 分析하여 結果를 얻었음으로 여기에 報告하고자 한다.

2. 實驗之部

1) 材 料

常法에 따라 實驗室에서 在來式 및 改良式 간장을 담고, 約 10 個月을 거친 生간장에 對하여 實驗材料로 하였다.

2) 一般 分析

分析試料를 濾取하여 常法⁽²⁰⁾에 따라 比重, 總酸,

揮發酸, 非揮發酸, 總窒素, 還元精, 食鹽, pH 를 測定하고 또 總酸은 ether 抽出物에 對하여서도 아울러 分析하였다.

3) 揮發性 有機酸의 分析

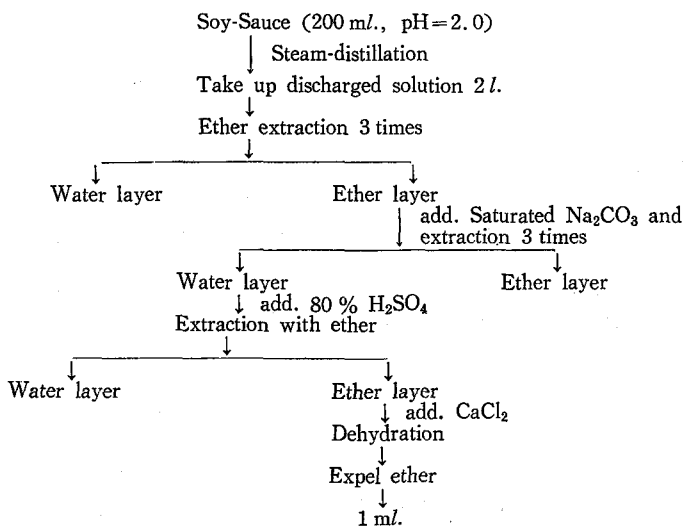
揮發性 有機酸의 分離, 定量은 gas chromatography 法에 依해서 施行하였다.

a) 分析用 試料의 調製

鎬木⁽²¹⁾氏의 tobacco 葉의 揮發性 有機酸 分析法을 參照하여 調製하였다. 즉 간장 200 mL.를 取하여 80 % 硫酸으로 pH 2.0 로 하여 水蒸氣蒸溜를 거쳐 溜出液 2 l.를 받아 가지고 ether 로 3 回 抽出하며 水層을 버리고 ether 層에 對해서 飽和 炭酸소다를 加하여 3 回 抽出하여 ether 層을 버리고 炭酸소다 水層에 對해서 80 % 硫酸으로 酸性을 만들고, ether 로 3 回 抽出한 ether 層에 對해서 無水 鹽化칼슘을 加하여 脫水하고, 減壓下에 ether 를 溜去해서 1 mL. 로 하며 gas chromatography 用 試料로 하였다(Table 1 參照).

b) Gas chromatography 의 施行

Table 1. Preparation method of sample for gas chromatography



Gas chromatography 法에 依한 分析 條件는 다음과 같다.

Apparatus; Beckman GC-2 A gas chromatograph

Column; Silicagel 28~200 mesh

Column temperature; 130°C

Carrier gas; He gas

Flow rate; 30 mL./min.

Sample size; 10 μ l

Recorder sensibility; 5.5 mV

Chart speed; 1 in/min.

Bridge current; 200 mA

各 成分의 同定은 推定物質로서 formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid 의 20 % 溶液을 ether 로 抽出하여 試料를 調製하였으며, 이에 關하여 上記 條件下에서 展開하여 標準物質의 peak 를 各各 確認하고, 各物質의 retention time 을 決定한 後 調製한 간장의 試料를 injection 하여 展開시켜 同定하였다.

c) 揮發性 有機酸의 定量

Gas chromatography 法에 依해서 얻은 chart 上의 chromatogram 를 各 peak 마다 面積을 planimeter 로 測해서 同一試料間의 面積比로서 表示하였다.

4) 非揮發性 有機酸의 分析

本實驗은 paper partition chromatography 法에 따라 分離 定量하였다.

a) 分析用 試料의 調製

上田⁽²²⁾, 高井⁽²³⁾ 諸氏 및 野田研究報告⁽²⁴⁾ 等の 方法에 따라 간장 250 ml.를 80% 硫酸으로 pH 1.5 로 調節한 뒤 連續 ether 抽出裝置⁽²⁵⁾를 利用하여 100 時間 抽出, ether 를 溜去하고 蒸溜水 20 ml. 에 轉溶하여 paper partition chromatography 用 試料로 하였다.

paper 用 標準有機酸의 調製⁽²⁶⁾는 50% aceton 水 溶液으로 2% 溶液을 만드러 使用하였다.

b) paper partition chromatography 의 展開⁽²⁶⁾

各試料를 Toyo filter paper No. 50 (30×30 cm)의 原點(2×2 cm)에 spotting 해서 一次展開는 Ethanol: NH₄OH : Water=80 : 5 : 15 로, 二次展開는 Phenol:

Water : Formic acid=75 : 25 : 1 로 室溫(20~25°C)에서 各各 展開시켜 乾燥한 다음 發色劑 Bromphenol blue 로 發色하여 黃色의 chromatogram 를 얻었다.

spotting 하는 試料의 量은 10 μl 式 增加시켜 가며 더 以上 새로운 chromatogram 가 나타나지 않는 最少量으로 50 μl 式 使用하였다.

各 chromatogram 의 同定은 推定 有機酸를 4 入式 하나 하나 增加시켜 가며 二次展開를 거쳐 얻어진 chromatogram 의 Rf 값 및 位置를 試料의 展開에서 나타난 未知物質과 對照하여 가며 한 가지式 同定하였다.

c) 非揮發性 有機酸의 定量^(26,27)

paper partition chromatography 法에 依해서 얻은 各 chromatogram 의 面積의 크기를 利用하는 面積法에 따라 定量하였다.

7) 標準曲線의 作成

chromatogram 의 呈色面積은 各成分의 量의 對數에 比例한다는 概念을 利用하여 11 種의 標準物質 2% 溶液을 1 μl 式 paper 原點에 spotting 하여 前述한 展開條件에 따라 二次展開, 發色시켜 얻은 各

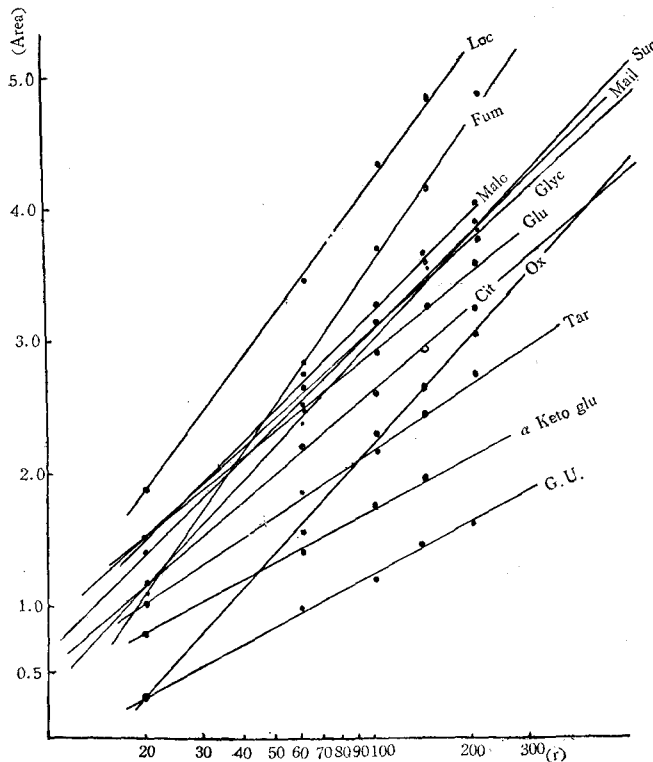


Fig. 1. Standard curves of non-volatile acids

Table 2. Areas of chromatogram of various non-volatile organic acid (unit: arbitrary)

Acids	Spotting Quart.				
	20r	60r	100r	140r	200r
Oxalic acid	0.3	1.6	2.35	2.7	3.1
Citric acid	1.2	2.2	2.65	3.0	3.35
Malic acid	1.4	2.55	3.2	3.5	3.9
Malonic acid	1.5	2.8	3.3	3.65	4.1
Fumaric acid	1.1	2.75	3.75	4.2	4.95
Succinic acid	1.2	2.7	2.9	3.55	4.4
Glutaric acid	1.5	2.5	2.85	3.3	3.65
Glycolic acid	1.5	2.7	3.2	3.5	3.85
Lactic acid	1.9	3.5	4.4	4.9	—
Tartaric acid	1.0	1.75	2.2	2.5	2.8
Galacturonic acid	0.3	1.0	1.25	1.5	1.65

chromatogram의 면적을 planimeter로 재고 같은 방법으로 3λ, 5λ, 7λ, 10λ式량을 증가시켜서 얻은 결과를 Semi-logarithm paper의 縱軸에 呈色面積(單位任意), 橫軸에 分量으로 놓고 作圖하여 Table 2, Fig 1과 같은 결과를 얻었다.

ㄴ) 乳酸의 定量

paper 위에 나타난 乳酸의 면적은 너무 커서 標準曲線內에 드러가지 않음으로 50λ式 spotting하여 얻은 乳酸部分의 spot를 切取하여 切取한 spot 3枚를 細片으로 만드려 試驗管에 옮기고 10 ml.의 蒸溜水로 溫水中에 浸漬, 溶出하여 Friedemann法⁽²⁸⁾에 따라 乳酸을 MnO₂로 酸化시켜, 生成한 acetaldehyde를 酸性亞硫酸소다로 捕捉하고, 過量의 酸性亞硫酸소다를 Iodine으로 消去시키고, 炭酸소다로 알칼리성을 만드려 生成된 酸性亞硫酸을 0.01 N-I₂溶液으로 滴定하였다.

5) α-Keto 酸의 分離, 定量

2,4-Dinitrophenyl hydrazone으로 만드려 paper partition chromatography法으로 分離하여 比色法으로 定量하였다.

a) paper用 試料의 調製法

Seligson⁽²⁹⁾法에 따랐으며, 直接 간장 50 ml.를 쓰든가, ether로 抽出하여 얻은 20 ml. 水溶液中에서 5 ml.를 取하고 IM-TCA 5 ml.를 加하여 除蛋白하고, 0.4% 2,4-DNPH in 2N-HCl 5 ml.를 加하여 室溫에서 30分間 反應시킨 다음 ethyl acetate로 抽出하고 10% Na₂CO₃를 加하여 3回抽出, ethyl acetate로 反應하고 나머지 2,4-DNPH를 洗滌한 다음, 冷 6N-HCl로 酸性을 만드려 다시 ethyl acetate로 抽出, 抽出液을 溫和한 空氣로 蒸發시켜 3.5 ml.를

얻었다.

標準 α-keto 酸인 pyruvic acid, α-ketoglutaric acid도 前法에 따라 2,4-DNPH 鹽을 만드려 使用하였다.

b) paper partition chromatography의 實施

Toyo filter paper No. 50 (10×30 cm)를 使用하여 上昇法으로 展開하였으며, 溶媒⁽³⁰⁾로는 n-Butanol: Ethanol: 0.5 N NH₄OH=7:1:2를 使用하였다. spot 自體가 黃色이므로 發色시킬 必要는 없었으나, 強化시키기 위해서 2% Ethonolic KOH로 發色시켜 red-brown spot를 얻었다.

c) α-Keto 酸의 定量

Seligson⁽²⁹⁾法에 따라 試料 40λ를 spotting해서 展開시켜 얻은 各 chromatogram를 切取하여 細片을 만드려 試驗管에 넣고 1N-NaOH 5 ml.를 加해서 10分間 shaking하여 hydrazone을 溶出시키고 Bausch and Lomb spectronic 20를 使用하여 455 mμ에서 比色定量하였다.

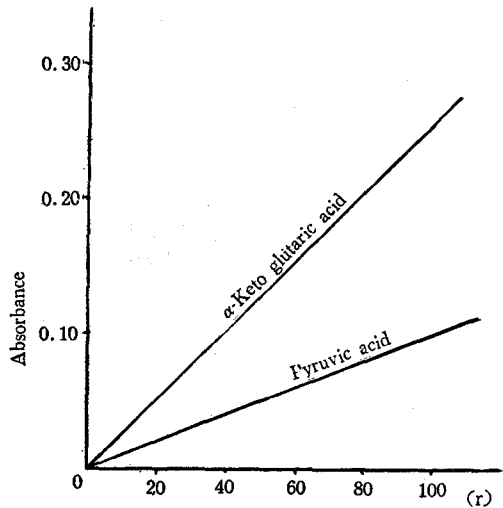


Fig. 2. Standard curves of α-Keto acid

標準曲線는 pyruvic acid, α Keto glutaric acid의 2,4-DNPH 鹽의 20r/5 ml., 40r/5 ml., 60r/5 ml., 80r/5 ml., 100r/5 ml.의 absorbance와 1N-NaOH 5 ml.를 blank로 해서 Fig. 2와 같이 作圖하였다.

3. 結果 및 考察

1) 간장의 物理·化學的 性質

常法에 따라 製造한 在來式 및 改良式 간장에 對해서 比重, 總酸, 揮發酸, 非揮發酸, 總窒素, 還元糖, 食鹽, PH에 關하여 分析한 結果는 다음과 같았다(Table 3 參照).

Table 3. General properties of korean soy-sauces

Item	soy-sauces	
	ordinary soy-sauce	Improved soy-sauce
Specific gravity Bé	20.7	20.7
Total acid g/100 ml	0.92	1.20
Total acid g/100 ml (Ether extracts)	0.94	1.24
Volatile acid g/100 ml	0.034	0.13
Non-volatile acid g/100ml	0.85	0.98
Total nitrogen g/100 ml	0.67	0.71
Reducing sugar g/100 ml	0.24	0.60
NaCl g/100 ml	19.80	19.65
pH	5.6	5.1

在來式 및 改良式 간장의 一般成分間의 關係에 對하여는 既報^(31,32,33) 한바와 같이 類似한 關係를 볼 수 있고, 特히 有機酸에 關하여 살펴 보면 總酸, 非揮發酸 및 揮發酸 다같이 改良式 간장이 在來式 간장보다 많은 값을 보이고 있고, 總酸에 關해서 ether 抽出物에 對하여도 分析한 結果는 常法으로 分析한 값보다 若干 많은 듯한 값을 가지나, 類似하다고 볼 수 있다. 그런데 常法에 依할 경우 規定 苛性소다로 滴定되는 對象은 有機酸外에 無機酸 主로 磷酸과 아미노酸으로 因하여 多少 影響을 받는다 할지라도, ether 抽出物이 類似한 값을 갖는다는 것은 ether 抽出로 全有有機酸이 抽出될 수 있고 물에 그대로 轉溶되었다는 것을 뒷받침하는 것으로 認定된다.

2) 揮發性 有機酸

Gas chromatography 에 依해서 在來式 간장 및

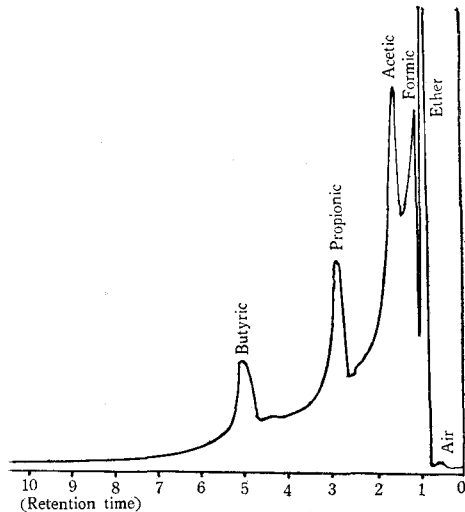


Fig. 3. Gas chromatogram for standard volatile acids

改良式 간장中の 揮發性 有機酸을 分析한 結果는 Fig. 4, Fig. 5와 같으며, 標準有機酸의 gas chromatogram은 Fig. 3에 圖示한 바와 같다.

Fig. 4, 5의 chromatogram를 살펴보면 在來式 및 改良式 간장中에 formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid를 다 같이 含有하고 있음을 볼

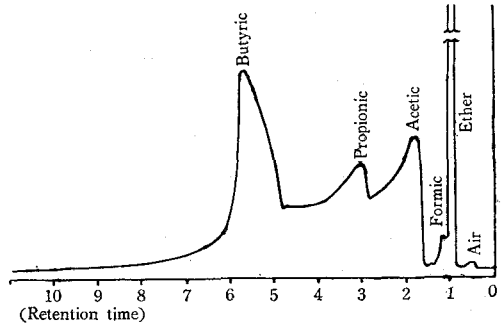


Fig. 4. Gas chromatogram for volatile acids in ordinary soy-sauce

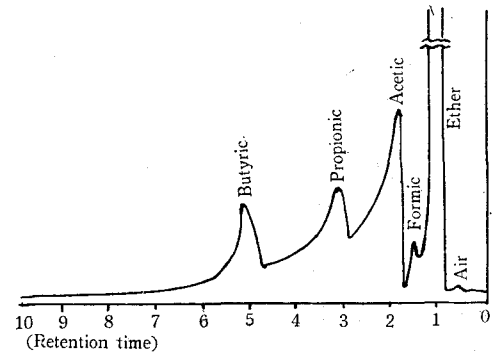


Fig. 5. Gas chromatogram for volatile acids in Improved soy-sauce.

수 있으며, 日本 간장中에서는 Inoue⁽³⁴⁾氏에 依하여 formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid를 hydroxamate 法의 paper partition chromatography에서 確認하고 있고, 일찍이 松本⁽³⁵⁾氏는 formic acid, acetic acid를 一般分析에서 確認하였고, 山本⁽³⁾氏도 paper chromatography에 依해서 formic acid, acetic acid, isovaleric acid, 그리고 上田⁽²²⁾氏에 依해서는 butyric acid, isobutyric acid, propionic acid, formic acid를 silicagel elution analysis에 依해서 分離하고 있으며, 以上에서 본 바와 같이 日本醬油에서도 C₁~C₄까지의 揮發酸이 우리나라의 간장中에서와 같이 共通하게 含有되어 있는 것을 볼 수 있다. (Table 4)

Table 4. Qualitative result of gas chromatogram for Korean soy sauces

Substances	Retention time	Ordinary S.S.	Improved S.S.
ormic acid	1.10 min	+	+
Acetic acid	1.30 min	+	+
Propionic acid	2.50 min	+	+
Butyric acid	5.00 min	+	+

Table 5. Area ratio of gas chromatograms for Korean soy-sauces

Acids	Area ratio	Ordinary (%)	Improved (%)
Formic acid		1.28	4.22
Acetic acid		21.15	49.10
Propionic acid		27.56	27.10
Butyric acid		37.20	19.58

간장에 함유된揮發酸의 量的인 關係를 gas chromatogram의 面積比로 表示한 結果를 Table 5에서 보면, 在來式 간장에 있어서는 butyric acid propionic acid, acetic acid, formic acid의 順位로 되어 있고, 改良式 간장에서는 acetic acid, propionic acid, butyric acid, formic acid의 順位를 차지하고 있다. 上田⁽³⁷⁾氏에 依하면는 揮發酸中 acetic acid는 메주中에서 보다는 當금中에 主로 生成되고, 好井⁽³⁸⁾氏에 依하면 formic acid의 出麴時, 最高 값을 갖는다는 것이 밝혀져 있다. 즉 이들 揮發酸中 acetic acid 外의 것은 主로 메주中에서 微生物에 依하여 生成되는 것으로 보며, 日本 간장中의 이들 揮發酸의 量的인 順位를 Inoue⁽³⁴⁾氏에 依해서 살펴보면, acetic acid, formic acid, butyric acid, propionic acid와 같으며, butyric acid와 propionic acid는 거의 同量이며 主로 acetic acid에 依해서 揮發酸은 支配되고 있음을 알 수 있다. 그런데 우리나라 간장中의 揮發性 有機酸의 順位는 이와 全然 다르다는 事實이다. 이 事實은 勿論 메주의 材料 및 管理의 相違點에 있다고 보겠으며, 메주의 質을 左右하는 하나의 表現인 同時에 간장의 質을 左右하는 示標가 되겠다. 森⁽⁴²⁾氏에 依하면 간장中에서 揮發性有機酸으로 主體가 되는 acetic acid는 醱酵中에 酵母 및 乳酸菌에 依해서도 生成되지만 主로 一般細菌에 依해서 生成된다 하며 食鹽量에 依해서 一般細菌의 活動이 억제된 때문에 小量이 生기지 않았나 生覺된다.

이들 揮發酸은 간장中의 香氣成分으로 알려져 있

으며, 이 酸의 順位는 간장의 香氣를 部分的이나마 左右하는 것으로 볼 수 있다. 우리나라 간장中 在來式 간장에 있어서는 butyric acid가 支配를 하고 있다는 것이 되고, 改良式에 있어서는 acetic acid가 支配를 하고 있다는 것이 結局 在來式 간장에 있어서 butyric acid에 依한 高린내를 먼키 어렵다는 結果가 된다고 生覺된다. 稻垣⁽³⁹⁾氏는 米과 大豆의 研究中에서 絲引 納豆의 냄새는 acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid phenylacetic acid, diacetyl를 들고 있으며, 이들 揮發酸들이 納豆의 “고린냄새”를 代表한다고 본다면 우리나라 在來式 메주의 냄새와 類似하다고 볼때, formic acid를 빼는 其他 揮發酸에 依해서 支配되고 있는 셈이 되며, 앞으로 더 研究할 必要를 느낀다. 結局 在來式 간장은 메주製造의 原始性을 보여 주는 것으로서 butyric acid 生成菌 및 propionic acid 生成菌이 메주 製造時에 많이 關與하지 않나 生覺되며 Butyric acid는 主로 脂肪酸에서 오지 않았나 生覺된다.

3) 非揮發性 有機酸

paper partition chromatography에 依한 간장中의 非揮發酸 有機酸의 分析 結果는 Fig. 6 및 Fig. 7과 같으며, Fig. 8에 標準을 表示하였다.

Table 6에 依하여 綜合하여 보면 在來式 간장中에는 lactic, glutaric, fumaric, malonic, malic, glycolic, oxalic, tartaric, succinic, un-known acid 2個 合하여

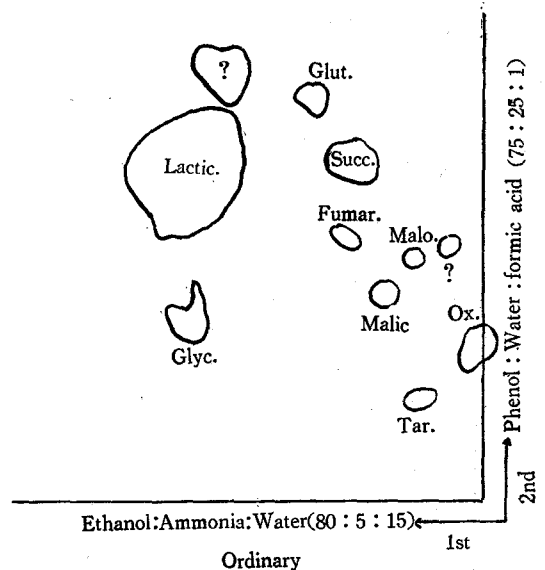


Fig. 6. Chromatograms of non-volatile acid in ordinary soy-sauce

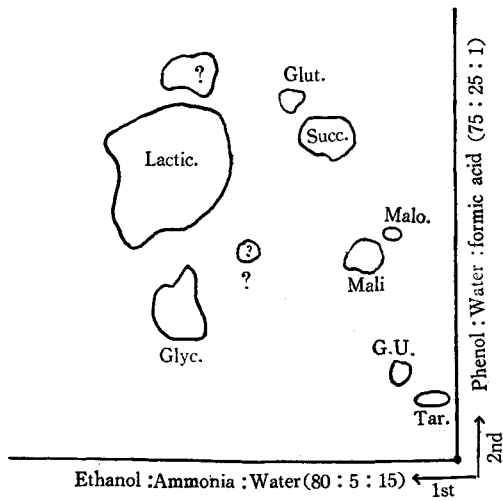


Fig. 7. Chromatograms of non-volatile acid in improved soy-sauce

Table 6. Kinds of non-volatile acid in Korean soy-sauces

Soy-Sauce	Ordinary	Improved	(8) Japan
Lactic acid	+	+	+
Glutaric acid	+	+	-
Fumaric acid	+	-	+
Malonic acid	+	+	-
Malic acid	+	+	+
Glycolic acid	+	+	-
Oxalic acid	+	-	+
Tartaric acid	+	+	-
Succinic acid	+	+	+
Galacturonic acid	-	+	-
Un-known	2	2	-
Citric acid	-	-	+

11 개의 有機酸이 分離되었고, 改良式에 있어서는 lactic, glutaric, malonic, malic, glycolic, tartaric, succinic, galacturonic, un-known 2 個 合하여 10 개의 有機酸이 分離되었다.

確認된 有機酸의 內容을 分別하여 보면 在來式에서는 改良式에 比해서 galacturonic acid 가 보이지 않고, 改良式에서는 在來式에 比하여 fumaric acid 와 oxalic acid 가 分離되지 않았다. 未知酸中 한가지는 (pyro-glutamic acid ?) 共通의으로 含有하고 있었으나 나머지 하나식은 서로 다른 chromatogram 를 가지고 있었다. 未知酸은 標準物質이 없어서 確認하지 못한 것이 매우 섭섭하다.

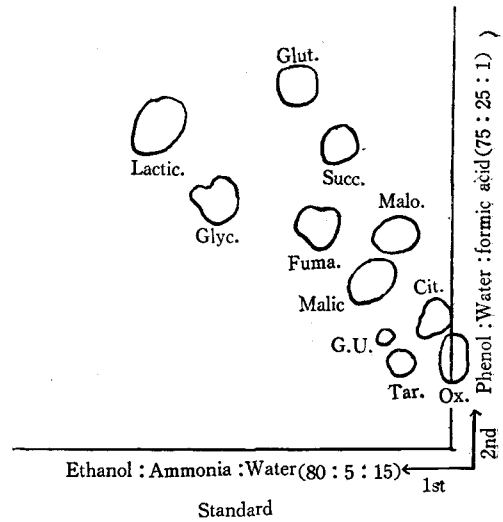


Fig. 8. Chromatograms of standard non-volatile acid

日本 간장 中에서 paper chromatography 法으로 가장 많은 酸을 分離하였다고 生覺되는 後安氏⁽⁸⁾의 것과 比較하여 보면 6 가지에 對해서 本實驗에서는 4~5 개의 더 많은 酸을 分離한 것이 되고, 우리나라 간장에서 發見 못한 citric acid 가 있었다는 것이 다르다. 그러나 다른 分析法을 통해서 日本 간장에서 볼 수 있는 有機酸과 比較하여 보면 즉 緒言에서 言及한 바와 같이 succinic, lactic, pyroglutamic, glycolic, oxalic, malic, citric, fumaric, tartaric acid 의 9 개와 比較하여 본다면 本實驗에서 分離된 것으로만 보면 citric acid 를 빼고 거이 一致한다는 것을 알 수 있다. 堀⁽⁶⁾, 上田⁽⁸⁷⁾ 諸氏에 依하면 메주 및 大豆中에 本來存在한 citric acid 와 malic acid

Table 7. Non-volatile acid contents in Korean Soy-Sauces (mg/100 ml.)

Soy-Sauce	Ordinary	Improved	(8) Japan
Lactic acid	(539.50)	(672.00)	859.00
Glutaric acid	3.84	3.08	
Fumaric acid	3.04	-	
Malonic acid	1.92	0.10	
Malic acid	3.20	7.20	Trace
Glycolic acid	20.10	32.00	
Oxalic acid	19.20	-	4.00
Tartaric acid	4.00	2.72	
Succinic acid	41.60	48.00	28.00
Galacturonic acid	-	1.76	

* () result from Friedemann method

는 醱酵中에 消失되며, 이들 T.C.A. cycle에 關與하는 酸은 醱酵中 乳酸菌에 依한 作用으로 減少한다는 것이 알려져 있으며, 우리나라 간장에서 citric acid는 醱酵中消失된 것으로 生覺된다.

간장중에 含有된 各 有機酸의 量的 關係를 살펴보면 Table 7과 같으며, 兩 간장에서 lactic acid가 支配的이며 다음으로 succinic acid가 量을 比重을 차지하고 있다. 在來式 간장에서의 順位는 lactic, succinic, glycolic, oxalic, tartaric, glutaric, malic, fumaric, malonic acid이고, 改良式에서는 lactic, succinic, glycolic, malic, glutaric, tartaric, galacturonic, malonic acid의 順位로 되어 있다. 堀氏⁽⁶⁾에 依한 日本 간장(醱造간장)과 아울러 比較하여 보면 역시 lactic acid가 支配的이고 다음으로 succinic acid로 되어 있으며, 好井⁽³⁸⁾氏에 依하면 lactic acid가 耐鹽性的 乳酸菌에 依해서 醱酵中에 生成되고, succinic acid는 明白한 關係를 速斷하기 困難하지만 醱酵中에 酵母에 依해서 生成되어 이들 두 酸은 간장中에서 重要的 役割을 하고 있다 한다. 이것은 韓國 간장에도 類似한 關係를 보이고 있다.

간장맛을 支配하는 因子가 되는 有機酸中 市川氏⁽⁴⁰⁾에 依하면 lactic acid와 succinic acid라 하며, Inoue⁽⁵⁾는 日本 간장中の lactic acid 量은 全酸에 對해서 80%를 차지한다고 하고 있고, 特히 succinic acid가 맛과 關係있다는 것을 말하고 있는데, 이들 事實로 미루어 在來式 간장이 改良式 간장에서 보다 兩酸의 量이 적다는 것은 간장의 맛이 덜하다는 것으로 볼 수 있다.

4) α -keto 酸

paper chromatography 法에 依해서 α -keto 酸을 分

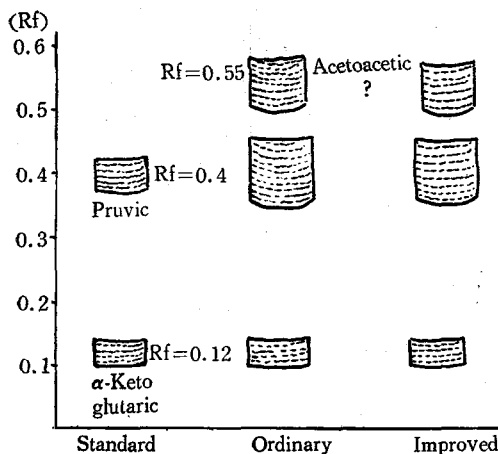


Fig. 9. Chromatogram of α -keto acid in Korean soy-sauce

離한 結果는 Fig. 9과 같으며, 兩간장 모두 α -keto glutaric acid 및 pyruvic acid를 含有하고 있으며, 未知酸 하나식(acetoacetic acid?)를 分離하였다. 未知酸은 標準物質을 얻지 못하여 確認 못하였다. 日本 간장^(13,22)에서도 이들 두 酸은 發見되었으며, 이들

Table 8. α -keto acid contents in Korean soy-sauce (mg/100 ml.)

Acids	Soy-Sauce	
	ordinary	Improved
α -keto glutaric	4.62	3.08
Pyruvic	20.30	12.04

의 量的인 關係를 살펴보면 Table 8에서와 같이 全般的으로 韓國간장에 있어서는 改良式 보다 在來式에 많이 含有되어 있는 것이 特徵이고, pyruvic acid가 α -keto glutaric acid보다 많은 量을 보이고 있으며, 日本 간장中에서와 같은 結果이다. α -ketoglutaric acid는 pyruvic acid와 같이 菌代謝物質로서 生成되지만, 森口⁽²²⁾氏의 結果로 보면 醱酵中 漸次로 減少傾向에 있다하며, glutamic acid를 만드는 것으로 보이고 glutamic acid는 堀氏⁽⁴¹⁾에 依하며는 다시 pyroglutamic acid로 變化한다고 하며, 日本간장中에서 많은 量的의 pyroglutamic acid가 含有되어 있는 것을 報告하고 있다.

끝으로 本實驗을 始終 指導하여 주신 서울大學校 農科大學 李春寧 博士와 研究施設을 開放하여 주신 專賣廳 煙草研究所 所長任께 深心한 謝意를 表하는 바이다.

4. 總 括

在來式 및 改良式 간장을 製造하여 後熟 10個月을 거친 生간장에 對해서 有機酸을 分析한 結果는 다음과 같았다.

1) 一般分析結果는 在來式보다 改良式 간장中에 總酸, 揮發酸, 非揮發酸이 많았다.

2) 揮發性 有機酸의 gas chromatography 法에 依한 分析結果는 다음과 같았다.

a) 在來式 간장中の 揮發酸는 formic acid, acetic, propionic acid, butyric acid였고, 含有量의 順位는 butyric acid, propionic acid, acetic acid, formic acid였다.

b) 改良式 간장中の 揮發酸은 formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid였고, 含有量의 順位는 acetic acid, propionic acid, butyric acid, formic acid였다.

3) 非揮發性有機酸의 paper partition chromatography 法에 의한 分析結果는 다음과 같았다.

a) 在來式 醬油中의 非揮發酸는 lactic, glutaric, fumaric, malonic, malic, glycolic, oxalic, tartaric, succinic acid 및 未知酸 2 個였고 含有量의 順位는 lactic, succinic, glycolic, oxalic, tartaric, glutaric, malic, fumaric, malonic acid 였다.

b) 改良式 醬油中의 非揮發酸는 lactic, glutaric, malonic, malic, glycolic, tartaric, succinic, galacturonic acid 및 未知酸 2 個였다. 그리고 含有量의 順位는 lactic, succinic, glycolic, malic, glutaric, tartaric, galacturonic, malonic acid 였다.

4) α -Keto 酸의 paper partition chromatography 法에 의한 分析結果는 다음과 같았다.

在來式 및 改良式 醬油中의 α -Keto 酸을 pyruvic acid, α -Ketoglutaric acid 未知酸 1 個였다. 그리고 含有量의 順位는 pyruvic acid, α -Ketoglutaric acid 이다.

5) 在來式 韓國 醬油中의 코린넨새는 部分的이나 마 butyric acid, propionic acid 에依해서 支配되고 있는 것 같다.

6) 醬油의 맛을 支配하는 lactic acid, succinic acid 가 在來式 보다 改良式 醬油中에 많이 含有되어 있었다.

5. 引用 文 獻

- (1) 有働繁三; 日農化會誌 8, 673 (1932)
- (2) 石塚, 梅田; 調味科學 1, (1) 29 (1953)
- (3) 山本銀三; 日農化會誌 27, 114 (1953)
- (4) 井上昇; 日釀協會誌 51, 48 (1956)
- (5) T. Inoue; C.A. 50, 15987 (1956)
- (6) 堀信一; 日農化會誌 31, 22 (1957)
- (7) 日野哲雄; 調味科學 5, (3~4) 2 (1957)
- (8) 後安正大; 調味科學 5, 1 (1957)
- (9) 上田, 森口; 日釀工會誌 37, 99 (1959)
- (10) 森口, 林田; 日釀工會誌 39, 293 (1961)
- (11) 森口, 林田; 日釀工會誌 39, 297 (1961)
- (12) 森口, 林田; 日釀工會誌 39, 338 (1961)
- (13) 森口, 林田; 日釀工會誌 42, 35 (1964)
- (14) 上田, 森口; 日釀工會誌 42, 88 (1964)
- (15) 上田, 森口; 日釀工會誌 42, 93 (1964)
- (16) 石上, 上田; 日釀工會誌 43, 110 (1965)
- (17) 石上, 上田; 日釀工會誌 43, 115 (1965)
- (18) 藤原, 難波; 日釀工會誌 40, 384 (1962)
- (19) 森本, 村上; 日釀工會誌 44, 467 (1966)
- (20) 山田正一; 釀造分析法 p 213 (1956)
- (21) 鑄木陽一; 日農化會誌 36, 865 (1962)
- (22) 上田隆藏; 日釀工會誌 37, 94 (1959)
- (23) 高井康雄; 日土肥會誌 28, 7, 11 (1961)
- (24) 野田醬油株式會社; 研究報告 5, 21 (1961)
- (25) 緒方章; 化學實驗操作法 p 225 (1959)
- (26) Block J.B.; A manual of paper chromatography and paper electro phoresis p 226-239 (1958)
- (27) 佐竹一夫; Chromatography p 96 (1961)
- (28) 京都大學編; 農藝化學實驗書 p 1325 (1957)
- (29) Seligson, D.; Anal. Chem, 24, 754 (1952)
- (30) El Hawary, M.F.S.; Biochem 53, 340 (1953)
- (31) 張智鉉; 서울農業大學 論文集 第1輯 p 212 (1963)
- (32) 張智鉉; 農化學會誌 6, 8 (1965)
- (33) 張智鉉; 農化學會誌 7, 35 (1966)
- (34) T. Inoue; C.A. 50, 399 (1956)
- (35) 松本憲次; 日釀試驗 94, 260 (1926)
- (36) 好井, 中野; 日釀工會誌 34, 361 (1956)
- (37) 上田隆藏; 調味科學 12, (6) 1 (1965)
- (38) 好井, 川岸; 日農化會誌 35, 351 (1961)
- (39) 稻垣長典; 調味科學 12 (4) 24 (1965)
- (40) 市川邦介; 日釀工會誌 33, 198 (1955)
- (41) 堀信一; 醬油斗 技術 p. 111 (1956)
- (42) 森, 渡邊; 日釀工會誌 38, 581 (1960)