

# 貯藏간장의 生化學的 研究

張 智 鉉

서울 農業 大學

(1967年 12月 28日 受理)

## The Biochemical Studies on Stored Soy-sauce

Chi Hyun Chang

Seoul Agricultural College

### Summary

Studies were carried out in order to elucidate chemical components and microflora in three types of soy-sauce, 12-year aged soy-sauce prepared by improved method, 7-year aged and 20-year aged soy-sauce prepared by ordinary method. The results are summarized as follows:

1. The followings are found to be the important factors affecting the quality of soy-sauce.

a. Organic acids, reducing sugars and free amino acids were increased in the course of storage.

b. In the aged soy-sauces under study non-volatile organic acid increased while volatile organic acid decreased and the total acidity was dependent only upon the latter.

c. It was found that salt concentration decreased during the storage.

2. The results of investigation of microflora in the stored soy-sauce are shown as follows.

Soy-sauce Microbe	Improved			Ordinary		
	12-Y.	20-Y.	7-Y.	12-Y.	20-Y.	7-Y.
Aerobic bacteria colony/1ml.	6	123	2			
Halophilic/lactic acid bacteria colony/1ml.	4	6	10			
Osmophilic yeast colony/1ml.	$828 \times 10^4$	248	—			

b. In the stored soy-sauces, aerobic bacteria are incapable of growing due to drop in pH value and the influence of salt concentration.

c. Halophilic lactic acid bacteria are incapable of growing due to drop in pH value, even the salt

concentrations decreased during the storage.

d. Osmophilic yeast are still growing in low pH value and in the decreasing salt concentration during the storage.

3. The results of amino acid analysis by paper partition chromatographic and colorimetric methods are shown as follows.

a. Fourteen kinds of amino acid and thirteen amino acids were detected in the soy-sauce of 12-year aged improved soy-sauce and 7-year aged and 20-year aged ordinary one, respectively.

b. The contents of aspartic acid, glutamic acid, serine, valine, leucine, lysine, histidine and methionine increased in the 20-year aged ordinary soy-sauce compared to the 7-year aged one. On the other hand those of alanine, tyrosine, phenylalanine and cystine decreased.

4. The results of sugar analysis by paper chromatography are as follows.

a. In the 12-year aged improved soy-sauce, galactose, glucose, arabinose, xylose, rhamnose, maltose and an unknown were detected, and their amounts were in the above order except maltose and an unknown.

b. Both in the 7 and 12-year aged ordinary soy-sauces, galactose, arabinose, xylose, glucose and rhamnose were detected and the amounts of the sugars were in the above order.

c. In the non-aged ordinary soy-sauce, glucose was not detected but detected from 7-year and 20-year aged ordinary soy-sauce.

5. The results of organic acid analysis by paper chromatography were as follows.

a. As volatile acids, acetic, propionic and butyric

acids were detected in the 7-year aged ordinary soy-sauce. On the other hand in both the 20-year aged ordinary soy-sauce and the 12-year aged improved ones, only acetic acid was abundant while propionic and butyric acids were found in trace.

It was found that propionic and butyric acids, as the unpleasant flavor components, decreased during the storage.

b. In the ordinary soy-sauce, citric acid were produced during the storage and lactic, malic and tartaric acids increased in the course of aging while succinic, glycolic, fumaric and malonic acids were shown to decrease. Glutaric and oxalic acids disappeared.

Citric acid was produced also in the improved soy-sauce, but lactic, tartaric, succinic, malic, and glycolic acids decreased, while both malonic and glutaric acids disappeared.

From the above results the citric acid production was considered to be a favorable factor for the taste.

c. In the aged soy-sauces, pyruvic,  $\alpha$ -ketoglutaric and probably acetoacetic and oxaloacetic acids (both in trace) were present and their amounts were in the above order. All of the  $\alpha$ -keto acid abruptly decreased during the storage.

The author wish to express his gratitude to Dr. H.S. Kim dean of agricultural college, S.N.U. and professor C.Y. Lee not only for their criticism, but also their interest and encouragement.

## 緒 言

간장은 古來로 부터 傳해진 우리나라의 唯一한 調味食品인 同時에 널리 東洋 諸國의 醱酵食品으로 알려져 있다. 간장의 由來를 史적으로 살펴 보면 中國에 있어서는 언제부터 傳해진 것인지 確實한 年代는 알 수 없으나 論語의 鄉黨篇中の「不得其醬不食」이란 語句로 미루어 紀元前에 이미 類似간장이 食用되고 있었음을 알 수 있다. 그리고 後魏의 賈思勳이 著述한 齊民要術 가운데도 醬에 관한 것이 있다.

우리나라의 경우에도 간장 食用에 對한 確實한 年代는 알길 없으나, 三國史記 卷八 新羅本紀 第八神文王 3年 2月(683年) 句節中에 간장을 幣帛으로 使用한 것으로 보아 統一新羅時代 初期에 이미 간장이 食用되고 있음을 알 수 있고, 高麗史 志第三十四 食貨三 顯九年 正月條(1018年)에 兵荒으로 굶주리는 百姓에게 鹽醬을 給한 記錄이 있어 高麗時

代에도 醬을 食用 하였다는 것을 알 수 있다.

後代로 내려와 李奎報(1168~1241年)의 著書인 東國李相國集中에 家圃六詠中에도 간장 이야기 가 나오고, 成宗(1500年) 때의 姜希孟이 지은 衿陽雜錄中에서도 간장 記錄을 찾아 볼 수 있다.

이로부터 50年後인 明宗(1555年) 때에 救荒撮要中에는 具體的인 간장 製造法(沒醬法)이 載여져 있으며 梅주 만드는 法과 간장 담금法이 仔細히 著述되었다. 文獻上으로 보아 간장 담금法은 이 時代에 具體化 되지 않았나 生覺된다.

또한 李朝 肅宗 41年(1715年) 洪萬選에 依하여 著述된 山林經濟中에는 더욱 具體的으로 多色多樣한 醬類 44種이 整理되어 있으며 第9篇의 「治膳」中에 收錄되어 있다. 이 治膳篇은 우리나라 最古의 農產製造關係 著書로 알려져 있으며, 그 中 오늘날의 간장 製造法과 直接關係된 淸醬類 10種이 밝혀져 있다. 이들 淸醬(간장) 製造法은 未醬(메주)을 主原料로 하고 있으며 未醬은 造鼓法에 밝혀져 있으며 大豆를 主原料로 삼고 있다.

메주만드는 法 및 간장 담금法은 以上에서 찾아볼 수 있었으나, 메주만드는 時期라든지, 담금時期, 간장 드는 時期에 關하여는 「學祥(丁茶山의 次男)(1787~1859年)이 지은 農家月令歌에서 찾아 볼 수 있고, 또 戊午 12月 初9日(1798年) 朴趾源著書인 燕巖集 卷之16 別集 課農少抄 授時中에도 밝혀져 있다. 이들 中에서 보면, 2,3월에 간장을 담고, 6월에 간장 드고, 10월에 메주를 만드는 것으로 되어 있어, 오늘날 一般家庭에서 施行되고 있는 간장 만드는 行事와 一致하고 있다.

이로부터 오늘날까지 民間製造法은 以上の 史實을 그대로 踏고 내려 온듯 하며 多少의 變法을 許容하는 가운데 간장 製造法이 거히 單一化 되어 現在의 在來式 간장으로 固定된 듯 하다.

世界 第二次大戰 直後 趙伯顯, 金浩植 兩氏에 依하여 在來式메주가 지닌 短點을 質的인 面에서 改善을 꾀한 改良式 메주에 依한 改良式간장 담금法이 이루어져 現在 一般家庭에서 在來式간장과 改良式 간장이 兼行되고 있다.

이와같이 在來式 및 改良式간장 製法이 固定되었으나 그의 質的인 즉 化學的인 研究는 上野<sup>(1)</sup>의 在來式간장의 一般成分 分析과 Jo<sup>(2)</sup>의 在來式 간장中の 總窒素와 食鹽分析에 關한 報告가 있고, 宋等<sup>(3)</sup>에 依하여 腐敗 간장 中の 酵母分離가 이루어졌을 뿐 別로 알려져 있지 않았다.

著者는 在來式 및 改良式 兩간장에 對하여 質的인 面에 關係되는 化學的 諸成分을 分析, 檢討한바

있으며 質의으로 改良式이 在來式 간장보다 良好하였다는 것을 報告(4,5,6,7)한바 있다.

햇간장과 같이 一般家庭에서는 진간장을 오래 묵혀가며 愛用하고 있으며, 진간장의 語源은 史實로 미루어 보아 救荒撮要中の 造清醬法中 “陳甘醬”에서 由來한 것 같다. 衆論에 依하면 “간장은 오래 묵을수록 색이 까매지고 단맛이 돈다”고 하고 있으며 이와 같은 貯藏간장은 一般的으로 釀造物을 오래 묵힐수록 그의 맛이 醇化되어 香와 진다는 것이 定說이고 보면 貯藏할수록 좋은 간장 즉 좋은 진간장을 얻을 수 있다는 것을 말할 수 있다.

햇간장에 이어서 貯藏간장의 化學的 諸成分 및 microflora를 살펴 보기 위하여 著者는 12年 묵은 改良式간장과 20年, 7年 묵은 在來式간장을 試料로 하여 分析檢討 한바 있어 이를 報告하고자 한다.

## 實 驗

### I. 材 料

常法에 따라 담근, 12年묵은 改良式 간장과 20年 및 7年 묵은 在來式간장을 實驗材料로 하였다.

### II. 實驗方法

#### 1) 一般分析

常法에 따라 比重, 總酸, 非揮發酸, 揮發酸, 總窒素, ammonia 熊窒素, 遊離 아미노酸, 還元糖, 全糖, 純 extract, 食鹽, pH 및 色도를 定量 또는 測定 하였다.

#### 2) 生菌數의 測定

町(8), 山里(9), 西澤(10), 等の 方法을 參照하여

Table 1. Methods for the enumeration of viable microorganisms

Aerobic bacteria	Halophilic lactic acid bacteria	Osmophilic yeast
media %		
glucose 1.0	glucose 1.0	glucose 2.5
yeast extract 1.0	yeast extract 1.0	yeast extract 0.5
polypepton 0.5	polypepton 0.5	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.5	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.5	soy-sauce 10.0
NaCl 1.0	NaCl 10.0	NaCl 10.0
soy-sauce 4.0	soy-sauce 4.0	Na-propionate 0.2
agar 1.5	Na-thioglycolate agar 0.1	agar 2.0
	agar 1.5	
pH=7.0	pH=7.0	pH=5.0
30°C	30°C	30°C
1~2 days	7~10 days	5~7 days

10% 食鹽水로서 段階稀釋하여 Table 1과 같은 分離培地로 一般細菌, 耐鹽性乳酸菌, 耐鹽性酵母를 平板培養 하였다. 乳酸菌의 分離培養은 10% 食鹽의 寒天에 依한 重層培養으로 嫌氣培養 하였다.

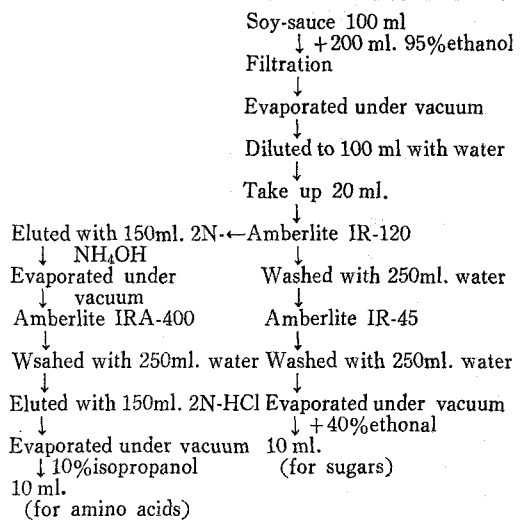
### 3) 遊離 아미노酸의 分離分析

遊離아미노酸의 分離는 paper chromatography에 依하여 施行하였으며, 定量은 直接比色法으로 定量可能한 9가지에 대하여 施行 하였다.

#### a) Paper chromatography 用 試料의 調製

간장中の 鹽分을 除去하기 위하여 Block(11) 및 濱田(12)의 ion-交換樹脂法을 利用 하였으며, 아울러 遊離糖類 檢索用 試料를 同時에 얻기 위하여 麻生(13), 濱田(14), 本間(15), 佐竹(16)等に 依한 ion-交換樹脂法을 相互連結하여 同時에 아미노酸 및 糖類 混合物을 各各 얻었다.

Table 2에 遵하여 간장 100ml.에 95% ethanol 200 ml.를 添加하여 生진 沈澱物을 除去한 後, 濾液을  
Table 2. Preparation of the sugar and amino acid mixture for chromatographic determination



減壓濃縮하고 Amberlite IR-120 및 Amberlite IR-45를 通過시킨 液을 減壓濃縮하고, 40% ethanol로 溶解시켜 糖類分析用으로 하였고, Amberlite IR-120에 吸着된 아미노酸을 2N-NH<sub>4</sub>OH로 溶出시켜서 얻은 液을 減壓濃縮하여 Amberlite IRA-400에 옮겨 2N-HCl로 溶出, 減壓濃縮하고 10% isopropanol에 녹여 아미노酸 分析用으로 하였다.

#### b) Paper chromatography의 施行

Ion-exchange resin을 通過시켜서 얻은 試料를 Toyo filter paper No. 50(30×30 cm)을 使用하여 展開溶媒로는 一次元으로 Phenol:H<sub>2</sub>O=4:1, 二次

元으로 BuOH : HAc : H<sub>2</sub>O = 4 : 1 : 5를 사용하였고, 0.2% ninhydrin 으로 發色시켜 結果를 얻었다.

#### c) 아미노酸의 定量

比色用試料로서 간장을 活性炭으로 脫色 시키고, 9가지 아미노酸을 既報<sup>(4)</sup>한 바와 같이 各各다음 方法으로 比色 定量 하였다.

- ① Methionine; Hess and sullivan method<sup>(17)</sup>
- ② Phenylalanine; Hess and sullivan method<sup>(18)</sup>
- ③ Tyrosine; Folin method<sup>(19)</sup>
- ④ Histidine; Knop method<sup>(20)</sup>
- ⑤ Cystine; Sullivan and Hess method<sup>(21)</sup>
- ⑥ Arginine; Sakaguchi method<sup>(22)</sup>
- ⑦ Tryptophan; Sullivan and Hess method<sup>(23)</sup>
- ⑧ Proline; Chinard method<sup>(24)</sup>
- ⑨ Lysine; Nelson method<sup>(25)</sup>

#### 4) 遊離 糖類의 分離分析

前述한(아미노酸 分離) ion-exchange resin 으로 除鹽한 試料을 paper chromatography 에 依하여 分離, 定量 하였다.

##### a) Paper chromatography 의 施行

展開는 Toyo filter paper No.50(30×50 cm)을 使用하여 一次元 上昇 3 回多重展開法으로 室溫에서 展開하였고, 溶媒로는 Pyridine: Butanol: Water = 4 : 6 : 3을 主로 使用 하였으며, 發色劑로는 AHP (Aniline Hydrogen Phthalate)와 resorcinol-HCl 을 使用하여 分離 同定 하였다.

##### b) 各種 糖類의 定量

Paper chromatography 를 應用한 比色法<sup>(26)</sup>으로 實施 하였다. 즉 調製한 試料 50 μl. 를 定量的으로 上記 Toyo filter paper No. 50 (30×50 cm)에 spot 하고, 前述한 分離溶媒를 써서 3 回多重展開하고, guide strip 를 發色시켜서 該當部分을 切取하여 물로 抽出後 5 ml. 로 만들고 이 抽出液 2 ml. 를 0.2% anthrone-conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 5 ml. 를 加하여 急冷後, 620 mμ 에서 比色 定量 하였다.

Pentose<sup>(27)</sup>만은 0.05% anthrone-conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液에 依하여 同波長으로 比色 하였다.

標準曲線은 上法에 따라 標準物質을 spot, 展開, 切取, 抽出, 比色하여 얻었다.

##### 5) 有機酸의 分析

Paper chromatography 를 應用하여 揮發性 有機酸, 非揮發性 有機酸 및 α-keto 酸을 分離, 定性, 定量 하였다.

##### a) 揮發性 有機酸의 分離

###### ① 分析用 試料의 調製

Ammonia 鹽法으로 分離 하기 위하여 佐竹<sup>(28)</sup>法

을 參照하여 간장 50 ml. 를 conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 로서 pH ≍ 2 로 하여 水蒸氣蒸溜하고, 溜出液을 ammonia 水로 中和後 減壓下에서 될 수 있는대로 濃縮 黃色液 3 ml. 式을 얻었다.

###### ② Paper chromatography 의 施行

調製된 ammonia 鹽을 Kennedy<sup>(29)</sup>法에 따라 分離 하였다. 즉 Toyo filter paper No. 50(20×30 cm)에 다 spot 하고 展開溶媒로 95% Ethanol : 25% Ammonia water = 100 : 1 를 써서 室溫에서 上昇法으로 8 時間 展開하고, 100°C 에서 5 分間 말린다음 bromphenol blue 로 發色 시켰다. 아울러 formic acid 와 acetic acid 를 分別하기 위하여 silver nitrate<sup>(30)</sup>로 發色, 同定 하였다. 標準物質은 各有機酸을 ammonia 水로 中和後 될 수 있는대로 減壓濃縮하여 濃縮物을 freeze-dryer 로 乾燥, 粉末로 얻어 標準物質로 하였다.

##### b) 非揮發性 有機酸의 分析

本實驗은 既報<sup>(7)</sup>한 paper chromatography 에 따라 分離, 定量 하였다.

###### ① 分析用 試料의 調製

上田<sup>(31)</sup>, 高井<sup>(32)</sup>, 및 野田研究報告<sup>(33)</sup> 등의 方法에 따라, 간장 250 ml. 를 conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 로서 pH 1.5 로 調節한뒤, 連續 ether 抽出裝置를 利用하여 100 時間 抽出, ether 를 溜去하고, 蒸溜水 20 ml. 에 轉溶하여 paper 用 試料로 하였다.

###### ② Paper chromatography 의 展開<sup>(34)</sup>

Toyo filter paper No. 50(30×30 cm)에 試料을 spot 하여 一次元으로는 Ethanol: NH<sub>4</sub>OH : Water = 80 : 5 : 15 로 二次元은 Phenol : Water : Formic acid = 75 : 25 : 1 로 展開, bromphenolblue 로 發色하여 黃色의 chromatogram 을 얻었다.

###### ③ 非揮發性 有機酸의 定量

Paper chromatography 에 依하여 얻은 各 chromatogram 의 面積의 크기를 利用하는 面積法<sup>(35)</sup>에 따라 定量 하였다. 乳酸만은 paper 上의 乳酸部分을 切取하여 Friedemann<sup>(36)</sup>法으로 定量 하였다.

##### c) α-Keto 酸의 分析

既報<sup>(7)</sup>한바와 같이 前述한 ether 抽出物 5 ml. 를 Seligson<sup>(37)</sup>法에 따라 2,4-dinitrophenyl hydrazone 으로 만드러 Toyo filter paper No. 50(20×30cm)를 使用하여 展開溶媒로 BuOH: EOH: 0.5N-NH<sub>3</sub> = 7 : 1 : 2 를 써서 paper chromatography 로 分離하였다.

定量은 역시 Seligson 法에 따라 chromatogram 을 切取, 1 N-NaOH 5 ml 에 녹여 455 mμ 에서 比色 定量 하였다.

## 結果 및 考察

### 1) 간장의 物理化學的 諸性質

常法에 따라 一般成分을 分析한 結果는 Table 3 과 같았다. 參考로 既報<sup>(4)</sup>에서 얻은 一般成分, 分析值를 並記 하였다.

#### a) 比重

간장의 比重은 主로 食鹽濃度와 可溶性物質의 多少의 依하여 影響을 받을 것이며, Table 3에서 보는바와 같이 在來式간장, 改良式 간장 다 같이 貯

Table 3 General properties of stored Korean soy-sauce

Soy-sauce	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce <sup>(4)</sup>	
	Improved	Ordinary		Impr-oved	Ordinary
Item	12-Y.	20-Y.	7-Y.	Impr-oved	Ordinary
Specific gravity Bé	27.55	27.75	27.55	25.03	23.60
Total acid g/100ml.	1.160	1.371	0.914	0.57	0.45
Non-volatile acid g/100ml.	1.043	1.334	0.767	—	—
Volatile acid g/100ml.	0.078	0.025	0.098	—	—
Total nitrogen g/100ml.	0.79	1.28	1.30	0.85	0.91
Ammonia nitrogen g/100ml.	0.14	0.26	0.46	0.080	0.233
Formol-N g/100ml.	0.44	0.60	0.73	0.36	0.47
Free amino acid (NH <sub>3</sub> -N)-(Formol-N)g/100ml.	0.30	0.34	0.27	0.28	0.24
Reducing sugar g/100ml.	1.26	0.88	0.45	0.91	0.35
Total sugar g/100ml.	1.52	1.02	0.58	—	—
True extract g/100ml.	20.00	24.31	22.14	9.00	7.05
Sodium Chloride g/100ml.	25.71	24.91	26.17	26.88	26.59
pH	4.50	4.79	5.48	5.25	5.37
Color as OD (Diluted 100 times)	0.155	0.410	0.236	0.142	0.158

藏될수록 增加하고 있다는 것을 볼 수 있으며, 목은 간장間에서는 20년된 것이 다른 것과 別差異는 없으나 多少 많은 값을 지니고 있으며, 食鹽濃度는 이 간장이 第一 적음에도 不拘하고 比重이 많은 것은 extract에서 由來된 것이며, 목을 수록 水分이 蒸發되어 extract가 많아 짐과 同時에 比重도 增加되는 것 같다. 왜냐하면 햇간장에서 在來式에 比하여 改良式이 보다 많은 extract 값을 보였는 데도 不拘하고, 12년된 改良式 및 7년된 在來式 보다

20年 목은 간장中에서 늘어 나는 것은 主로 濃縮作用과 關係가 있기 때문인 것 같다.

#### b) 有機酸

貯藏간장中의 總酸量은 在來式, 改良式 간장을 不問하고 오래 묵힐 수록 햇간장에 比하여 많은 값을 나타내고 있으며, 목은 간장間에도 목을수록 總酸의 값이 많아지고 있다. 非揮發性 有機酸도 總酸과 같은 傾向을 보이고 있다. 그러나 揮發性 有機酸은 反對로 在來式간장, 改良式간장이 다 같이 오래 묵을 수록 減少하였다. 따라서 목은 간장의 경우는 主로 非揮發性 有機酸量에 依하여 酸度가 決定된다고 볼 수 있고, 간장中의 有機酸은 오래 묵힐 수록 揮發性 有機酸量은 減少하고, 非揮發性 有機酸量은 增加한다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 現象은 主로 오랜 貯藏時日을 거쳐 蒸發~濃縮이 계속하는 동안에 揮發性 有機酸은 揮發 또는 ester化에 依하여 減少되고, 非揮發性 有機酸은 蓄積되는 까닭으로 생각 할 수 있다. 아울러 Table 6에서와 같이 最少限으로 生存하는 乳酸菌에 依한 乳酸醱酵는 크게 期待 될 수 없고, 한편 간장 酵母의 存在로 有機酸의 一部가 炭素源으로 利用 될 것이다. 이 亦是 그 活動이 미약하므로 오히려 늘어 난 것은 앞서 말한 濃縮作用이 支配的인 까닭이 아닌가 본다.

이와 같은 事實은 간장 맛에 많은 影響을 미칠 것으로서, 非揮發性 有機酸은 主로 간장 맛에 酸味를 줌으로 調和味를 갖게 하고, 揮發酸 有機酸은 部分的으로 香氣에 좋지 않은 影響을 주는 것이다. 在來式 간장의 경우 既報<sup>(7)</sup>한 바와 같이 코린 냄새成分으로 推定되는 butyric acid, propionic acid같은 揮發性 有機酸이 간장이 목을 수록 減少된다면 그러한 異臭도 적어져 간장의 質도 좋아 지리라 믿어진다.

#### c) 總窒素 및 ammonia態 窒素

이들 試料는 同一 간장의 것이 아니기 때문에 貯藏 長短에 따르는 成分量을 定量的으로 論할 수는 없으나, 大體의인 傾向을 보면, 在來式 貯藏간장間에서는 總窒素量은 20年 목은 간장이 7년된 간장 보다 낮은 듯한 값을 나타내고 있고, 햇간장 보다는 목은 간장에 많아지는 傾向이다. 또 改良式 간장 間에서는 목을 수록 적어지는 傾向을 보이고 있다.

한편 햇간장 間에서 보면 改良式에서 보다 在來式에 總窒素量은 많고, 아울러 貯藏期間은 다르지만 목은 간장間에서는 역시 改良式 보다 在來式에 많은 總窒素量을 나타내고 있다. 太原<sup>(89)</sup>의 報告에 依

하면 一次的으로 간장의 總窒素量은 담금시의 鹽水濃度와 關係가 깊어서 食鹽濃度가 낮을 수록 總窒素量은 많다고 하였는데, 食鹽濃度가 비슷한 햇간장의 경우에서 보면 太田의 事實과 다르다. 卽在來式 간장은 納豆菌에 의한 蛋白分解力 또는 ammonia 態窒素 값으로 미루어서 腐敗菌에 基因하여 總窒素量이 改良式 보다 많다고 볼 때, 製메주의 關係가 깊은 것으로 생각되며, 햇간장 間의 差異는 그대로 목은 간장에 옮겨 지고 있다고 볼 수 있다.

한편 ammonia 態窒素에 있어서는 목은 간장間에는 목을 수록 적은 값을 나타내고 있고 햇간장과 貯藏간장 사이에는 在來式, 改良式을 不問하고, 목을 수록 많아지는 경향이 보이기는 하나, 앞서 말한 바와 같이 同一간장이 아니기 때문에 確言 할 수 없으나, 어느 時期까지는 湯川<sup>(39)</sup> 및 官路<sup>(40)</sup> 등에 의하여 밝혀진 바와 같이 一般細菌에 의하여 tyrosine 이 tyrosol 로 分解되면서 NH<sub>3</sub>가 生成되는 것과 같은 反應系에서 계속 만들어 지는 것으로 생각할 수도 있다. 그리고 在來式 간장에서와 같이 목을 수록 어느 時期以後는 NH<sub>3</sub>가 적어진다는 것은 ammonia 態窒素는 本來 揮發性이라는 點과 또 既報<sup>(6)</sup>한 바와 같이 담금 10週 前後에서 거의 平衡값을 이룬다는 것을 생각한 다면 長期間의 貯藏을 통하여 揮發도 되리라 생각 된다.

以上の 事實로 미루어 간장中の 鹽濃度가 水分蒸發로 因하여 增加 함에 따라 醬油 微生物의 生長이 억제 當하는 동안 濃縮이 더 계속 하여 耐鹽性 微生物만이 生存하며 그의 活動으로 窒素源의 利用內至는 NH<sub>3</sub>의 生成과 더불어 揮發 하면서 總窒素는 長期貯藏 간장中에서 多少의 變化를 許容하는 것 같다.

#### d) 遊離 아미노酸

간장의 구수한 맛을 支配하고 있는 遊離 아미노酸의 量的인 關係를 formol-N로 살펴 보면, 貯藏 간장 사이에서는 改良式 보다 在來式 간장에 많으며, 在來式 간장 間에서는, 7年목은 간장에서 보다 20年목은 간장 中에 적은 量을 나타내고 있다. 한편 햇간장과 貯藏간장 사이에서는 在來式, 改良式 모두 增加되고는 있으나 貯藏時日에 따르는 關係를 明白히 볼 수 없다.

Formol-N는 本來 ammonia 態窒素를 包含하고 있으므로 formol-N와 ammonia-N의 값의 差異를 遊離 아미노酸-N의 값으로 본다면 목은 간장 間에서는 목을 수록 增加하는 傾向이고, 在來式 간장 間에 있어서는 햇간장에 比하여 量的으로 많지는 못하나, 목될 수록 역시 增加하고 있다. 改良式간장 사이에서

도 목은 간장中에 遊離 아미노酸의 量이 많았다.

이와 같이 全般的으로 목을 수록 아미노酸이 極少이나마 增量은 되고 있으나, 貯藏時日에 따르는 큰 差異는 없었다. 鈴木<sup>(41)</sup>에 依하면 햇간장에서 遊離 아미노酸의 增加는 大體로 담금 1個月까지 急激히 增加되고, 3個月까지는 비슷한 값을 維持한다는 것과, 著者が 既報<sup>(6)</sup>한바와 같이 韓國 간장中에서 遊離 아미노酸은 8週까지는 急激히 增加하고, 그 後는 平衡값을 이룬다는 事實로 미루어 貯藏期間에 영향없이 一部는 微生物에 依하여 利用되면서 濃縮을 계속하는 것을 알 수 있다. 이로서, 목을 수록 遊離 아미노酸도 徐徐히 增加되고 맛도 좋아질 것이다.

#### e) Peptide

總窒素값에서 formol-N를 뺀 값을 peptide 값으로 간주 한다면, Table 4와 같으며 在來式 貯藏간

Table 4. Contents of peptides in Korean soy-sauce (N g/100ml.)

Soy-sauce Item	Aged soy-sauce			Non-aged <sup>(4)</sup> soy-sauce	
	Improved 12-Y.	Ordinary		Improved	Ordinary
		20-Y.	7-Y.		
Peptides	0,35	0,68	0,57	0,49	0,44

장 사이에서는 목을 수록 增加되고 있고, 햇간장과 比較하여 보아도 역시 貯藏時日에 따라 增加되고 있다. 그런데 改良간장의 경우는 이와 反對로 貯藏 간장보다 햇간장 中에 많은 peptide 값을 나타내고 있다. 이와 같은 在來式, 改良式 간장 間의 差異는 간장 種類 間의 영향으로 생각되며, 在來式 貯藏 간장에서와 같이 목을 수록 peptide의 量이 增加된다면 간장 맛에도 좋은 影響을 줄 것으로 생각된다.

#### f) 還元糖 및 全糖

糖含量의 多少는 간장 맛을 크게 支配한다. 還元糖을 分析한 結果를 보면, 貯藏간장과 햇간장 다 같이 在來式 보다 改良式에 많고, 간장 種類를 不問하고, 햇간장에 比하여 목될 수록 貯藏간장中에 糖含量이 增加되고 있다. 改良式과 在來式간장 間의 이러한 差異는 메주 製造法에 基因하므로 別로 疑心할 餘地가 없다.

日本 햇간장에서 鈴木<sup>(41)</sup>은 담금後 5個月까지는 多量의 糖分量을 보이나 5~7個月 사이에서 急減한다는 것과 著者が 既報<sup>(6)</sup>한 바와 같이 時期的으로 酵母의 繁殖<sup>(42)</sup>이 가장 旺盛한 3月醬의 경우 改良式이 在來式보다 糖含量이 激減하여 平衡값을 이루는 時期는 늦으나, 大體로 兩者間에 8週부터

平衡値를 갖는다는事實로 미루어 간장中の 糖含量의 絕對量 減少와 더불어 糖의 代謝는 거이 끝나는 것으로 본다. 그 後의 變化는 Table 6 에서와 같이 食鹽濃度의 變化와 더불어 microflora 의 變化를 隨伴하여 緩慢한 醱酵가 이려날 것이라고 생각할 때, 木을 수록 糖含量이 濃縮으로 많아지는 것은 當然하다고 볼 수 있다. 뿐만 아니라 全糖의 경우도 在來式보다 改良式이 많고, 在來式間에는 木을 수록 많은데, 還元糖을 뺀 값을 oligosaccharide 의 값으로 본다면, 12年된 간장은 0.16, 20年된 것은 0.14, 7年된 것은 0.13 이다. 이와 같이 거이 비슷한 값을 보여주는 것은 어느 時期까지는 加水分解도 進行되어 還元糖이 增加할 수도 있을 것이다.

結論的으로 木을 수록 耐鹽性 酵母의 作用을 多少 받는다 할지라도 加水分解와 濃縮現象에 依하여 還元糖은 蓄積되는 것으로서 “木을 수록 단 맛이 돈다”는 衆論과 같이 貯藏할수록 간장의 맛이 좋아질 것이다.

#### g) 純 extract

純 extract 값은 在來式, 改良式을 不問하고 木을 수록 增加되었다. 이 extract 값에 영향을 주는 것은 간장中の 可溶性 成分量이 支配하고 있고, 結果的으로 木을 수록 全體 可溶性 成分이 濃縮하는데 따르는 것으로 考察되며 貯藏할수록 진한 진간장이 될 것이다.

#### h) 食鹽

食鹽量의 경우도 앞서 말한 바와 같이 同一條件의 간장이 아니라, 木은 간장 間에서는 木을 수록 적어지는 傾向을 보이고 있고, 鹹간장에 比하여 貯藏할수록 食鹽量이 減少하는 것을 確認하였다. 一般家庭에서도 木은 간장독 밑바닥에는 食鹽의 結晶이 생기는데, 이것은 蒸發濃縮으로 因한 食鹽濃度의 過飽和 때문일 것이고, 또한 여러 extract 成分이 關與할 것이다. 그러나 食鹽自體의 溶解度에 未達되는 濃度임에도 不拘하고 過飽和로 食鹽의 沈澱이 생긴다는 것은 可溶性 成分의 蓄積의 영향이 아닌가 생각된다. Jo<sup>(2)</sup>에 依하면 在來式 간장의 食鹽濃度は 27.3±2.86 g/dl로 報告하고 있으며, 이와 같이 높은 含量은 어느 時期까지는 貯藏할수록 水分 蒸發로 濃縮이 계속하다가 환경의 變化로 食鹽의 溶解性이 달라지면 다시 減少하기 始作하는 것으로 볼 수 있다.

간장中の 食鹽濃度を 再確認하기 위하여 다음과 같은 實驗을 하여 Table 5 와 같은 結果를 얻었다.

즉 간장 20 ml.를 各各 取하여 精製된 食鹽 10g. 를 넣고, 室溫에서 1時間 放置한 뒤, 上液을 傾斜

Table 5 Solubilization of added NaCl in to the stored soy-sauce

Soy-sauce Item	Improved	Ordinary	
	12-Y.	20-Y.	7-Y.
Added NaCl	10g	10g	10g
Residue NaCl	10.06g	10.12g	10.08g

하고 濾紙上에 95% ethanol 로 옮겨 洗滌하고, 105°C 로 充分히 乾燥한 다음 冷却하여 精秤하였다.

이 實驗을 통하여 回收된 食鹽量이 添加한 食鹽보다 많은 듯한 量을 갖는 것은, 食鹽의 添加로 因하여 可溶性 物質과의 不均衡으로 過飽和狀態가 되었기 때문인듯 하며, 더 以上 食鹽이 녹지 않을 뿐더러 各 간장마다 그 食鹽濃度에서 安定化 되어 있음을 의미하는 것이다. 即 貯藏함에 따라 溶解되어 있는 食鹽量은 줄어든다고 볼 수 있다.

#### i) pH

pH에 있어서는 木은 간장間에는 改良式 간장을 除外하고, 木을 수록 낮았고, 鹹간장에 있어서는 改良式이 在來式 간장보다 낮은 傾向인 것과 같이 貯藏간장 間에서도 貯藏時日은 다르나 改良式이 在來式 간장보다 낮다. 이것은 梅주의 材料配合에 따르는 것이고, 全體的으로 보아 貯藏할수록 pH가 낮아지고 있다. 直接的으로는 有機酸量과 糖 對照的이긴 하나, pH에 영향을 주는 것은 有機酸뿐 아니라, 아미노酸, 無機酸類 및 鹽基性 物質等の 緩衝物質이 영향을 주리라고 본다. 間接的으로는 食鹽濃度와 더불어 microflora 와 關係가 있을 것이다. 町<sup>(6)</sup>는 日本간장의 一年間의 變化에서 pH 4.84 까지 내려간다는 것을 觀察하고 있고, 著者<sup>(4,5)</sup>가 報告한 것으로는 在來式 鹹간장은 pH 5.37~5.60 이고, 改良式 鹹간장은 pH 5.0~5.25 이었다. 이 事實로 우리나라 간장은 糖源이 不足하고 高濃度의 食鹽 濃度下에서 完滿한 醱酵로 pH는 日本간장보다 높다고 할 수 있으나, 貯藏간장이 在來式, 改良式 다 같이 낮은 값을 나타내는 것은 Table 6 에서와 같이 少數이긴 하나 生酸菌의 完滿한 活動으로 간장은 木을 수록 有機酸의 增加와 더불어 pH가 낮아지는 것이라 推想된다.

#### j) 色 度

Onaga<sup>(4)</sup> 法에 따라 計測한 木은 간장間의 optical density를 살펴보면, 간장은 木을 수록 確實히 色도가 짙다는 것을 알 수 있다. 勿論 만들어진 梅주의 性狀<sup>(44)</sup>에 따라서 一次的으로 色도는 이에 크게 支配 되겠지만, 全般的으로 보아 20年 木은 간장이 다른 간장에 比하여 2倍 以上 色도가 진하다. 卞

라서 “목질수축 색이 까매진다”는 來論과 一致한다.

2) 간장中の microflora

貯藏간장 中の microflora 는 Table 6 와 같았으며 아울러 햇간장 3 가지에 對한 microflora 를 參考로 並記하였다. 그리고 各 간장에 對하여 microflora 와 直接關係가 있는 몇 가지 一般成分도 表에 收錄하

였다.

a) 一般細菌

一般細菌을 Table 6 에서 보면, 12 年 묵은 改良式간장에 6 個, 20 年 묵은 在來式 간장에 123 個, 7 年된 在來式 간장에 2 個의 colony 를 나타내었으며, 간장의 一般成分으로 살피면 食鹽濃도에 큰 關

Table 6 Microflora and general properties in soy-sauce

Soy-sauce Item	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce		
	Improved	Ordinary		Improved		Ordinary
	12-Y.	20-Y.	7-Y.	2-Y.	5-M.	7-M.
Aerobic bacteria colony /ml.	6	123	2	60	320×10 <sup>3</sup>	12
Halophilic lactic acid bacteria (//)	4	6	10	60	920×10 <sup>3</sup>	108×10 <sup>3</sup>
Osmophilic yeast (//)	828×10 <sup>4</sup>	248	—	—	—	582
pH	4.50	4.79	5.48	4.60	5.56	5.30
NaCl g/100ml.	25.71	24.91	26.17	28.30	25.55	22.50
Reducing sugar //	1.26	0.88	0.45	0.53	0.135	0.238
Total nitrogen //	0.79	1.28	1.30	0.88	0.50	0.97

係를 가지고 있는 것 같으며, 食鹽濃도가 24.91% 로 가장 낮은 20 年된 在來式 간장中에 많이 生存하고 있다. 한편 햇간장의 一般細菌의 分布는 2 年된 改良式에 60 個, 5 個月된 改良式에 320×10<sup>3</sup> 個이고, 在來式 7 個月된 간장中에 12 個의 生菌數를 갖고 있다. 食鹽濃도와의 關係를 살피면, 食鹽濃도가 22.5%로 가장 낮은 7 個月된 在來式 간장中에 第一 적은 生菌數이고, 食鹽濃도가 12 年된 貯藏간장과 비슷한데도 5 個月된 改良式 햇간장에 6 萬倍 以上이 生存하고 있는 것으로 보아 食鹽濃도만으로 支配되지 않고 있고, pH의 影響을 고려하여야 될 것 같다. 사실 5 個月된 改良式 간장이 比較的 食鹽濃도가 높음에도 不拘하고, pH 5.56으로 多數의 生菌數를 보여 준다는 것은 pH의 支配도 큰 것을 알 수 있다.

日本간장에서 Sakaguchi<sup>(45)</sup>에 依하면 18% 食鹽下에서 醬油熟成에 關係있는 *Pediococcus* sp. 인 耐鹽性 乳酸菌이 자람에 따라 pH의 降下와 더불어 담금 2 個月 뒤( pH 5.0 附近) 一般乳酸菌인 *Lactobacillus*, *Streptococcus* 등이 담금 當時의 1×10<sup>8</sup> 個에서 1×10<sup>2</sup> 個로 줄어 든다는 것을 報告하였고, 同氏<sup>(46)</sup>는 또한 乳酸菌이 만들어 내는 酸 때문에 好氣性 細菌은 生育하지 못하고 간장中에서 그의 胞子만이 生存하고 있을 程度임을 밝혔다.

以上の 事實로 미루어 간장中에서 一般細菌은 一次的으로 食鹽濃도와 크게 關係되어 있어, 우리나라 간장이 大體로 日本간장보다 高濃度の 食鹽條件下에 있다는 것은 好鹽性 細菌일지라도 生存에 制

限을 받을 것이고, 또 二次的으로 pH에 따라 그의 生菌數가 크게 支配되는 것이라 할 수 있다. 따라서 貯藏간장에 있어서 특히 20 年된 간장, 12 年된 간장이 pH 5.0 以下라는 酸度에서는 이들 細菌은 生存이 거히 不可能할 것이므로 熟成간장中에서는 別意義가 없을 것이다.

b) 耐鹽性 乳酸菌

간장 熟成細菌으로 알려져 있는 이들 耐鹽性 乳酸菌의 生菌數를 살펴 보면, 貯藏간장은 모두 4~10 個의 colony 數를 가지고 있고, 거이 生存을 疑心할 狀態라 할 수 있다. 아울러 햇간장에서는 2 年된 改良式 간장을 除外하고는 相當數의 colony 數를 나타내고 있고, 5 個月된 햇간장과, 7 個月된 在來式 간장은 生酸菌의 活動이 相當히 있는 편이다.

이들 간장間의 生菌數와 食鹽濃도와의 關係를 보면 一般細菌에서와 같이 貯藏간장은 大體로 25~26%의 食鹽濃도下라 極히 制限을 받고 있는 狀態이고, 햇간장의 경우 2 年된 改良式 햇간장은 28.30%로 역시 乳酸菌의 數는 制限을 받고 있다. 其他는 이보다 低濃도인 22.5%~25.55%임에도 不拘하고 貯藏간장과 比較할 수 없을 程度로 많은 乳酸菌이 자라고 있는 狀態이다. 그러나 5 個月된 햇간장에서 食鹽濃도가 25.55%인데도 많은 乳酸菌이 자라고 있다는 것은 pH가 높은 事實로 미루어 食鹽濃도만의 影響은 아닌듯 하다. pH에 關하여 살펴 보면 貯藏간장에 있어서 食鹽濃도로 制限을 받고 있는 7 年 묵은 간장을 除外하고는 pH 4.5~4.79間에 있고, 햇간장에서는 食鹽濃도 28.30% 인 2 年



된 改良式 간장을 除外하고는 pH 5.3~5.56 間에 있어서 全般的으로 pH 4.79 以下에서는 耐鹽性 乳酸菌이 자라지 못하고 있는 狀態이다.

日本 간장에서 飯塚<sup>(43)</sup>, 薄田<sup>(44)</sup>, 本間<sup>(50)</sup>, 伊藤<sup>(51)</sup> 등은 耐鹽性 乳酸菌인 *Ped. halophilus*의 生育限界 食鹽濃度는 0%~26% 임을 報告 하였고, 坂口<sup>(45,46)</sup>에 依하면 乳酸菌인 *Ped. soyae*는 食鹽 22~26% 程度의 진한 溶液中에서 生育 可能하나, 酸에 對하여는 弱하여서, pH 5.0 以下에서는 生育되지 않으며, 熟成된 간장 일지라도 pH 4.8 前後면 生育이 억제 되었다 한다. 또 大西<sup>(47)</sup>는 간장 球菌은 高濃度 食鹽 培地에서 pH의 影響에 예민하여서 pH 4.4에서는 發育하지 못한다고 하였으며, 町<sup>(48)</sup>는 역시 食鹽濃度 18% 간장中에서 pH 4.8 以下에서는 乳酸菌은 發見할 수 없다는 것을 報告 하였다.

以上の 事實로 미루어 乳酸菌은 pH와 食鹽濃度에 依하여 大部分 支配 받는다는 것을 알 수 있고, 大體로 pH 4.8 以下에서는 간장 乳酸菌은 자라지 못하며, 아울러 食鹽 26% 以上の 濃度下에서도 자라지 못함을 알 수 있다. 따라서 貯藏간장은 12年 20年된 것이 限界食鹽濃度 26% 以下이지만 pH가 4.8 以下라는 것과, 7年간장은 pH는 5.48 이나, 食鹽濃도가 26% 以上이므로 역시 자랄수 없는 條件임을 알 수 있다.

結果的으로 貯藏간장은 貯藏함에 따라 食鹽濃도가 低下하기는 하나 pH가 낮아지므로 乳酸菌의 生存이 不可能 할것으로 보겠다. 生存한다면 그와 같은 條件下에서 適應된 細菌들일 것이다.

#### c) 耐鹽性 酵母

耐鹽性 乳酸菌과 더불어 간장 熟成에 關與하여 간장 香氣 成分을 生成하는 酵母의 生菌數를 살펴 보면, 貯藏간장中 12年된 改良式 간장에는  $828 \times 10^4$  個, 20年된 在來式간장에는 248 個, 7年된 在來式에는 全無한 狀態이다. 아울러 햇간장에서는 2年된 것과, 5個月된 改良式 간장에는 없고, 7個月된 在來式 간장中에 582 個의 colony 數를 나타 내었다 以上の 結果를 各간장의 一般性和 대비하여 살펴 보면, 食鹽濃度 26% 以上에서는 全然 酵母가 자라지 못하는 것을 알 수 있고, 그 以下の 食鹽濃도에 있는 햇간장인 7個月된 在來式간장과 貯藏간장인 12年된 간장과, 20年된 간장中에 酵母가 자라고 있는 것을 보면, 食鹽濃도에 큰 影響을 받고 있는 것을 알 수 있다. 한편 pH를 보면, 全體 간장에서 pH 5.3 以下에서는 酵母가 자라고 있고, 2年된 햇간장을 除外하고는 pH 5.3 以上에서는 酵母가 자라지 못한 것을 들 수 있다. 따라서 細菌에서와 다

한가지로 pH와 食鹽濃도가 主로 酵母의 生菌數를 支配하고 있다고 단정 할 수 있다.

坂口<sup>(46)</sup>는 日本간장에서 乳酸菌에 依한 生酸으로 酵母의 至適 pH 5.4 以下로 되어야 酵母의 醱酵가 行하여 진다고 하였으며, 아울러 *Saccharomyces rouxii*는 18% 食鹽에서의 生育 範圍는 pH 3~5로 制限된다고 報告하였다. 또 大西<sup>(47,52)</sup>는 食鹽 18% 培地에서는 pH 5.0 附近에서 酵母가 發育하기 始作한다고 報告하였고, 아울러 高濃度 食鹽培地에서는 pH 4.4의 경우 비로소 發育하지만, pH 6.0 인때에는 먼저 乳酸菌의 發育에 依하여 pH가 5.0 附近으로 된後에 發育하기 始作한다고 報告하였다. 한편 限界食鹽濃도에 關하여는 宋<sup>(49)</sup>에 依하면 간장 産膜 酵母는 26% 以上이면 全然 자라지 못함을 報告하고 있으나, 一般的으로 20% 以上에서는 간장 酵母는 잘 자라지 못한다는 것이 알려져 있다. 또 大西<sup>(47)</sup>는 간장酵母發育에 對한 培地의 高濃度 食鹽 및 窒素의 影響을 研究하고, 高濃度 食鹽의 影響이 窒素의 그것보다 顯著하다는 것을 報告하였다.

以上の 事實로 미루어 日本간장보다 大體로 高濃度の 食鹽을 含有하고 있는 우리 나라 간장을 考慮하면, 酵母가 자랄수 있는 條件은 pH 5.0 附近이고 食鹽濃도는 限界濃度를 26%로 볼 수 있다. 勿論 다른 營養條件도 關係되리라 생각되지만 高濃度の 食鹽下에서는 크게 影響을 주지 못하는 것이라 생각된다. 結果的으로 간장 酵母는 pH와 食鹽濃도에 依하여 主로 支配를 받고, 貯藏간장에서 간장은 목힐수록 어느 時期以後는 食鹽의 濃度降下 및 pH 降下로 酵母가 자랄 수 있다는 것을 말해 준다.

#### d) Microflora의 全般的인 變動

以上에서 論한바와 같이 간장의 貯藏過程에서 microflora의 變動은 食鹽濃도와 pH值의 影響을 받으며, 最初에는 耐鹽性 乳酸菌과 一般細菌이 于先 자라고, pH值가 降下 됨에 따라, 酵母가 자랄수 있는 pH 5.0 附近이 되어서 비로서 酵母는 자라기 始作하고, 한편 一般細菌은 消滅되며, 食鹽濃度 26% 程度의 진한 溶液中에서 계속하여 乳酸菌은 pH值를 降下시켜 pH 4.8로 내려 보내고 自身은 死滅 狀態에 이르고 그 後는 耐鹽性 酵母에 依하여 支配됨을 考察 하였다. 따라서 貯藏 간장 中에는 大體로 酵母만이 殘存함을 理解할 수 있다.

따라서 좋은 간장을 만들기 위하여, 우리나라 간장은 微生物의 microflora를 正常化 시키기 위하여 麥주를 改良하여 간장中에 상당量의 糖分을 含有하게 함과 同時에 食鹽濃도를 考慮하여야 될것 같다.

### 3) 遊離 아미노酸

Ion-exchange resin 및 paper chromatography 에 의하여 貯藏간장들로 부터 遊離아미노酸을 分離, 同定한 結果는 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 와 같으며, 이들 結果를 綜合한 것은 Table 7 에 올겼다.

a) 묵은 간장間的 아미노酸의 種類를 보면 別差 없으나, 간장의 種類別로는 colorimetry 로 確認된 아미노酸까지 合쳐서 改良式간장에는 14 個의 아미노酸이 있었고, 在來式 간장들 中에는 13 個의 아미노酸이 있었다.

즉 12 年 묵은 改良式 간장 中에는 aspartic acid,

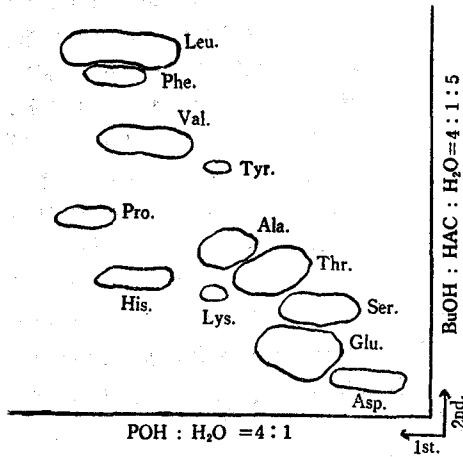


Fig. 1 Chromatogram of free amino acid in 12-year aged improved soy-sauce

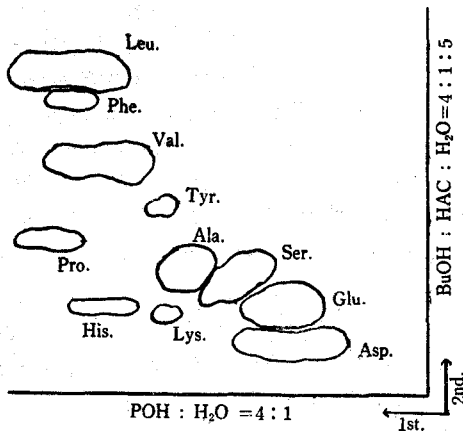


Fig. 2 Chromatogram of free amino acid in 20-year aged ordinary soy-sauce

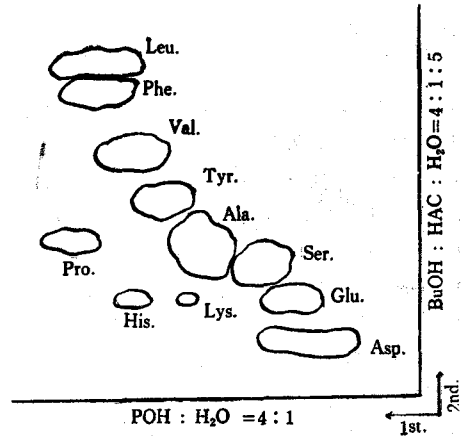


Fig. 3 Chromatogram of free amino acid in 7-year aged ordinary soy-sauce.

Table 7 Free amino acid in stored Korean soy-sauce

Soy-sauce	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce <sup>(4)</sup>	
	Improved	Ordinary		Improved	Ordinary
		12-Y.	20-Y.		
Aspartic acid	+	##	##	+	+
Glutamic acid	##	##	+	+	+
Serine	+	##	+	+	+
Threonine	##	-	-	+	-
Alanine	+	+	##	+	+
Tyrosine	+	+	##	+	+
Valine	+	##	+	+	+
Phenylalanine	##	##	##	+	+
Leucine	##	##	+	+	+
Proline	+	+	+	+	+
Lysine	+	##	+	+	+
Histidine	##	##	+	+	+
Methionine	(##)	(##)	(+)	(+)	(+)
Cystine	(##)	(+)	(##)	(+)	(+)

※ ( ) results from colorimetric method

glutamic acid, serine, threonine, alanine, tyrosine, valine, phenylalanine, leucine, proline, lysine, histidine, methionine, cystine 등이 들어 있고, 在來式 간장들 中의 아미노酸은 20 年 묵은 간장과 7 年 묵은 간장 다 같이 上記한 바와 같은 種類의 아미노酸을 含有하고 있었으며, 12 年묵은 改良式 간장과 比較하여 threonine 이 하나 적었다.

한편 貯藏 간장과 햇간장 中의 아미노酸의 種類

를 Table 7에서 比較하면, 이들 사이에는 在來式 간장, 改良式 간장 다 같이 種類에 있어서 差異가 없고 貯藏途中에 아미노酸의 種類는 變치 않는다는 것을 알았다.

日本 간장 中の 아미노酸 組成을 角田<sup>(53)</sup>의 微生物 定量法에 의한 分析結果와 比較하면 tryptophan, arginine, glycine 이 우리나라 간장에서 보다 더 많았다. 勿論 分析方法이 다르기는 하지만 本來 이들을 합친 17種의 아미노酸는 甕<sup>(54)</sup>에 存在한 것이며, 그래서 간장중에 옮겨 진다고 볼 수 있다. 그런데 paper chromatography로 分析한 Onaga<sup>(43)</sup>, Inoue<sup>(55)</sup> 등에 의하면 다같이 tryptophan이 發見되지 않았다.

tryptophan는 熱에 弱한 事實로 미루어 甕을 삼을때 消失 되었거나, 或은 담금中の Ehrlich 分解樣式에 따라 tryptophol로 變하였거나, 또는 脫炭酸作用<sup>(56)</sup>에 의하여 tryptamine으로 變하였을 지도 모른다. arginine도 Sakaguchi<sup>(57)</sup>에 의하면 耐鹽性細菌에 의하여 잘 利用되는 아미노酸의 하나라는 것으로 보아 微生物의 窒素源으로 消費 되었을 지도 모른다. 또 glycine도 鎌田<sup>(58)</sup>에 의하면 pentose와 같이 간장 色素를 만든다는 것이 알려져 있다.

b) 市川<sup>(59)</sup>, 有働<sup>(60)</sup>에 의하면 glutamic acid, aspartic acid를 간장 中에서 除去하면 구수한 맛이 없어 진다고 한 것과 같이, 간장의 質은 아미노酸의 種類와 아울러 量的인 면에서 살펴 보아야 할 것으로 안다.

간장에서 直接 比色定量이 可能한 몇가지 아미노酸을 測定한 結果는 Table 8과 같았다.

Table 8 Amino acid contents in stored Korean soy-sauce (mg/ml.)

Soy-sauce	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce <sup>(4)</sup>	
	Improved	Ordinary		Improved	Ordinary
		12-Y.	20-Y.		
Methionine	0.216	0.164	0.131	1.18	0.78
Phenylalanine	0.816	0.613	0.850	0.50	0.66
Cystine	1.250	1.094	1.600	1.22	1.09
Tyrosine	0.077	0.097	0.120	1.15	1.40
Histidine	0.266	0.300	0.190	0.462	0.158
Lysine	3.180	5.960	3.240		
Proline	3.775	4.500	3.875		
Tryptophan	—	—	—	—	—
Arginine	—	—	—	—	—

在來式貯藏간장間의 量的인 變化를 paper chromatography에서 얻은 Table 7의 chromatogram의 면

積 값과 같이 考察하면, 각각 異種의 試料이기 때문에 確言을 할 수 없으나, 大體의 傾向으로는 7年된 간장에서 보아 aspartic acid, glutamic acid, serine, valine, leucine, lysine, histidine, methionine이 20年된 貯藏간장 中에 더 많은 量을 나타내었고, 20年 묵은 간장보다 7年묵은 간장에는 alanine, tyrosine, phenylalanine, cystine이 더 많이 들어 있다.

또 colorimetry로 定量된 것 만큼 가지고 在來式 貯藏간장과 햇간장 間의 量的인 關係를 보면, 貯藏간장 中の methionine이 20年된 간장에는 7年 간장보다 늘기는 하였으나 햇간장 보다 훨씬 減少되었고, phenylalanine은 7年간장에서는 많아 졌다가 20年간장에서는 주는 傾向에 있으며, cystine은 大差 없고 tyrosine은 묵을 수록 減少되고 histidine은 增加되었다.

改良式 간장間에서는 貯藏간장中の methionine은 묵힐수록 相當量이 減少되고, phenylalanine은 增加하고, cystine은 別差없고, tyrosine은 在來式 간장과 共通의 激減되었으므로, histidine도 줄었다.

以上에서 살펴 본 바와 같이 목적에 따라 遊離 아미노酸은 部分的으로 量的인 增減을 인정할 수 있었으며 이들 酸의 量的인 增減은 在來式과 改良式간장 間에도 多少 差異를 보일 뿐 아니라 同一 간장間의 變化가 아니므로 明確한 變化는 考察할 수 없었으나, methionine은 貯藏함에 따라 金<sup>(61)</sup> 및 Sakaguchi<sup>(57)</sup> 등의 報告에서의 간장酵母 또는 乳酸菌의 發育因子로 利用되어 減少되고, 前述한 간장 色도와 좋은 對照로 tyrosine은 pentose와의 melanin 色素 合成에 關與하여 減少되는 것으로 보았다. 이와 같이 간장中の 아미노酸은 貯藏에 部分的으로 간장 微生物의 窒素, 또는 炭素源으로, 또 化學變化에 의하여 減少도 되고, 反對로 增加하는 것으로 考察 되겠으나, 貯藏中에는 Table 6의 microflora로 미루어 醱酵에 의한 生合成은 크게 期待할 수 없으며, 生成物質間의 化學反應이나 微生物의 利用도 微弱한 것이므로 결국 남아 있는 동안에 濃縮된 것으로 밖에 볼 수 없겠다. 一般分析에서 論한 바와 같이 아미노酸의 總量은 貯藏에 큰 變化는 없으나, 多少 增加하는 傾向은 結果의 濃縮過程이 微生物에 의한 消費보다 약간이나마 앞서는 것으로 생각할 수 있다.

특히 구수한 간장맛을 左右하는 glutamic acid와 aspartic acid의 量을 Table 7에서 보면, 묵을수록 많아지며 이들 아미노酸의 蓄積은 간장의 구수한

맛이 增加될 것으로 안다.

4) 遊離 糖類

貯藏간장에 關하여 ion-exchange resin 및 paper chromatography 로 分離, 同定된 糖의 種類는 Fig. 4, Table 9 과 같다.

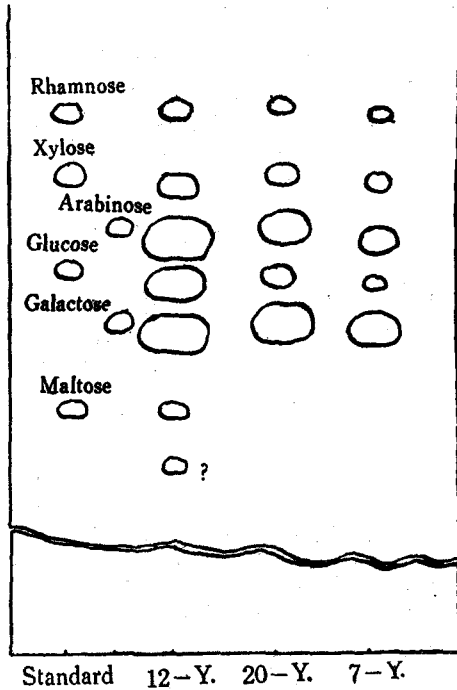


Fig. 4 Chromatogram of free sugars in stored Korean soy-sauce

Paper; Toyo filter paper No. 50  
Solvent; Pyridine: Butanol: H<sub>2</sub>O=4:6:3  
Development; 3 times multiple development by ascending

Table 9 Free sugars in stored Korean soy-sauce

Soy-sauce	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce	
	Improved	Ordinary		Ordinary <sup>(6)</sup>	Damari Jap. <sup>(26)</sup>
		12-Y.	20-Y.		
Maltose	+	-	-	-	-
Galactose	+	+	+	+	+
Glucose	+	+	+	-	-
Arabinose	+	+	+	+	+
Xylose	+	+	+	+	+
Rhamnose	+	+	+	-	+
Melibiose	-	-	-	-	+
Unknown	+	-	-	-	-

가) 貯藏간장中の 糖組成은 20年, 7年된 在來式

간장中에 다 같이 galactose, glucose, arabinose, xylose, rhamnose 등이 있으며, 12年된 改良式 간장中에는 以上の 糖分 外에 maltose 와 未知糖 1個를 더 分離하였다.

이들 貯藏 간장에서 在來式과 改良式 간장間의 糖組成의 差異는 麥주 製造法에 基因되며, 改良式에 주에는 炭水化物源으로 小麥을 添加한 까닭일 것이다.

在來式 간장間의 貯藏간장과 햇간장 사이의 糖組成을 Table 9에서 比較하여 보면 既報<sup>(6)</sup>한 바와 같이 햇간장中에는 醱酵가 거의 不能할 程度의 高食鹽濃度의 간장을 除外하고는 glucose가 分離되지 않았고, 또 rhamnose도 모든 햇간장에서 分離되지 않았다. 그러나 貯藏간장中에서는 glucose와 rhamnose가 다 같이 分離 되었다.

콩으로만 만든熟成된 日本 Damari에서 吉田<sup>(26)</sup>는 galactose, arabinose, xylose, rhamnose, melibiose를 分離하고 있어, 우리나라 햇간장에서 보다 rhamnose와 melibiose가 흔적 程度의 含量이지만 더 分離된 셈이다. 같은 콩으로 담겼다 할지라도 Damari와 우리나라 햇간장의 콩에 對한 담금 比率의 差異가 많은 것이며, 結果적으로 우리나라 햇간장에서는 이들 糖이 量的으로 너무 적어서 分離하지 못하였는지도 모른다. 뿐만 아니라 日本 간장에서도 Yoshino<sup>(62)</sup>, 濱田<sup>(14)</sup>, Ichikawa<sup>(63)</sup>諸氏는 rhamnose, melibiose를 分離 못한 것으로 보아 이들 糖은 간장中에서 큰 意義가 없는 것 같다.

前述한 바와 같이 햇간장에는 없었던 glucose가 貯藏간장에서 分離된 것은 興味있는 일이며, 吉田<sup>(26)</sup>는 Damari에서 담금 初期에는 glucose가 分離되나 그 後 醱酵와 더불어 急激히 消失된다는 것과 井上<sup>(64)</sup>가 2年된 Damari에서만 paper chromatography로 glucose를 分離하였다는 것으로 미루어 보아 貯藏간장에서 glucose가 分離되었다는 것은 햇간장中에서는 醱酵로 經진 消失되어서 分離되지 않았다가 貯藏中 濃縮되어서 分離할 수 있게 된 것 또는 後述하는 原因에 의한 것 같기도 생각된다.

b) 각 간장마다 含有하고 있는 各糖分을 paper chromatography로 分離, 切取하여 比色한 結果는 다음 Table 10과 같다.

貯藏간장中 12年된 改良式 간장의 糖含量은 galactose, glucose, arabinose, xylose, rhamnose, 의 順位이고, 在來式 간장은 20年, 7年된 간장 다 같이 galactose, arabinose, xylose, glucose, rhamnose의 順位였다. 한편 在來式 貯藏간장 間의 貯藏期間에 따르는 各糖의 量的 變化는 以上에서 論한 바와 같

**Table 10** Sugar contents in stored Korean soy-sauce (mg/100 ml.)

Soy-sauce	Ordinary		Improved
	20-Y.	7-Y.	12-Y.
Galactose	192.50	127.45	337.75
Glucose	62.65	44.25	187.60
Arabinose	154.60	82.50	155.05
Xylose	93.75	56.75	116.55
Rhamnose	47.15	30.10	77.35

은 含量順位를 그대로 維持 하면서 모든 糖含量이 增加되고 있다.

日本간장에서 paper chromatography로 分離, 定量된 濱田<sup>(14)</sup>의 結果는 glucose, galactose, arabinose, xylose의 順位를 들고 있다.

앞서 말한 바와 같이 메주의 材料配合의 差異로 日本간장은 우리나라 간장보다 glucose가 第一 많은 것이 特異하며, 以上과 같은 理由로 改良式에 있어서는 glucose가 在來式 간장보다 量的으로 많다고 본다. 在來式 간장에 있어서는 햇간장에는 없던 glucose가 묵음에 따라 生成되기는 하나 그 含量順位는 改良式 간장을 따르지 못하고 있다.

그런데 在來式 햇간장에 關하여 既報<sup>(6)</sup>한 바와 같이 各糖의 順位를 보면 貯藏간장과 같이 glucose를 除外하고는 各糖의 含量은 같은 順位를 그대로 維持하면서 增加되고 있으나, 全體糖의 60%에 가깝던 galactose만이 相當量 줄었다는 것과, 또한 묵은 간장일 수록 glucose의 含量이 는다는 事實은 앞서 考察한바와 같이 貯藏中 濃縮되어서 再現 되었다기 보다는 galactose에서 glucose가 生成된 것이 아닌 가 推想되며, 이의 生成은 貯藏간장 中에 生存하는 耐鹽性 酵母에 依하여 Caputto<sup>(65)</sup>의 經路를 밟은 것이 아닌가 보겠다.

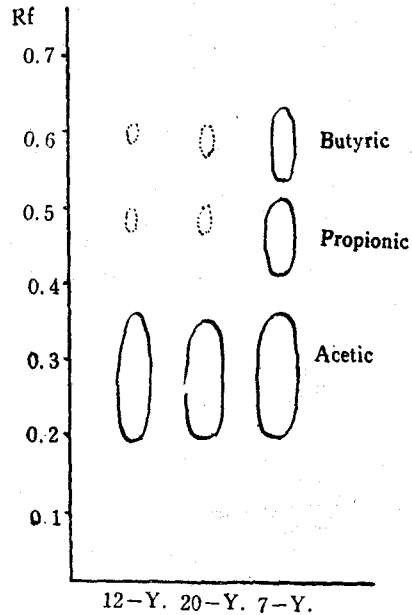
結果적으로 貯藏할 수록 간장의 甘味를 左右하는 glucose의 生成과 더불어 總糖含量의 增加는 “묵을 수록 단맛이 든다”는 衆論과 같이 質적으로 좋아지는 것을 뜻하는 것으로 보겠다.

5) 有機酸

a) 揮發性 有機酸

Paper chromatography에 依하여 貯藏간장 中의 揮發性 有機酸을 分離한 結果는 Fig. 5와 Table 11과 같다.

7年 묵은 在來式 간장 中에서는 butyric, propionic 및 acetic acids를 分離 하였고, 20年 묵은 在來式과 12年된 改良式간장 中에서는 다 같이 acetic acid가 主體를 이루고 있었으며 propionic acid와 butyric



**Fig. 5** Chromatogram of volatile acid in stored Korean soy-sauce

**Table 11** Volatile acid in stored Korean soy-sauce

Soy-sauce	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce <sup>(7)</sup>	
	Improved	Ordinary		Improved	Ordinary
		12-Y.	20-Y.		
Formic acid	—	—	—	+	+
Acetic acid	###	###	###	###	###
Propionic acid	+	+	++	###	###
Butyric acid	+	+	++	++	###

acid는 흔적 程度였다.

한편 햇간장(생간장)의 有機酸을 gas chromatography로 分析한 結果<sup>(7)</sup>를 Table 11에서 貯藏간장과 비교하여 살펴 보면, 在來式과 改良式 다 같이 相當量의 butyric acid와 propionic acid를 含有하고 있었을 뿐더러 若干의 formic acid도 있었다. gas chromatography로 分離한 formic acid가 흔적 程度이고 보면 貯藏간장에서도 흔적 程度 일것이며, Block<sup>(30)</sup>法에 따라 acetic acid와 formic acid를 分別하여 보았지만 formic acid는 確認 할 수 없었다. 好井<sup>(66)</sup>도 日本 Damari에서 formic acid는 出麴時에 많은 값을 나타내나, 담금後는 急速度로 죽어 든다고 한 것을 보면 特히 오래 貯藏된 간장의 paper chromatography에서 分離되지 않는 것은 當然하다고 생각된다.

이와 같이 오래묵은 간장中에서 propionic acid와 butyric acid가 혼적程度라는 것은 前述한 바와 같이 貯藏할 수록 이들 揮發性 有機酸은 간장中에서 減少한다는 것으로 매우 興味있는 事實이다. 햇간장과 7年 묵은 在來式 간장中에는 propionic acid와 butyric acid가 多量 있었는데 그 以上 묵은 간장中에서는 거이 消失되어 가는 理由를 다음과 같이 考察하였다.

Butyric acid와 propionic acid는 揮發性 酸인 同時에 물에 對한 溶解度를 보면 butyric acid는 5.62이고 propionic acid는 無制限으로 되어 있다. 그러나 複雜한 간장 溶液에 對한 親和性을 물만의 경우와 다를 것이므로 酸 그대로 揮發도 되고, ester化하여 消失되었다고도 생각할 수 있을 것이다. 一般 家庭에서 간장의 고린배를 없애기 위하여 단 냄새가 날때 까지 데리는 理致와 같이 長期間 貯藏中에 이 低級 有機酸이 揮發하지 않았나 생각된다.

日本간장에서 揮發性 有機酸 組成을 Inoue<sup>(55)</sup>, 松本<sup>(67)</sup>, 山本<sup>(68)</sup>, 上田<sup>(69)</sup> 등은 formic, acetic, propionic, butyric, isovaleric, 및 isobutyric acids로 報告하고 있고, 稻垣<sup>(70)</sup>는 納豆의 냄새는 acetic, propionic, butyric, valeric, capric, 및 phenylacetic acids와 diacetyl를 들고 있다. 이들中 既報<sup>(7)</sup>한바와 같이 우리나라 在來式 간장에서 特히 propionic acid, butyric acid가 고린 배새를 代表한다고 하면, 묵은 간장中에서 propionic acid와 butyric acid가 消失되어 감에 따라 간장 香氣도 훨씬 좋아지는 傾向으로 될 것이다.

Inoue<sup>(55)</sup>에 依한 그들의 含量順位를 보면 acetic, formic, butyric, 및 propionic acids라고 한다. 이 事實로 미루어 日本간장의 揮發性 有機酸의 이와 같은 順位가 간장 香氣에 영향을 준다면 간장은 貯藏할 수록 좋은 香氣를 지닌 것이 될 것이라고 確言할 수 있다.

#### b) 非揮發性 有機酸

貯藏간장에 關하여 非揮發性 有機酸을 paper chromatography로 分離, 同定된 結果는 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8와 같았고, 아울러 既報<sup>(7)</sup>한 햇간장의 것과 같이 確認된 것 만을 綜合하여 본 結果는 Table 12와 같다.

① 各 간장의 有機酸의 分布를 確認된 것만 가지고 살펴 보면, 7年 묵은 在來式 간장 中에서는 lactic, succinic, malic, glycolic, tartaric, fumaric, 및 malonic acids를 分離하였고, 20年 묵은 在來式 간장 中에서는 以上의 酸 外에 citric acid 하나가 더 分離되었다. 한편 12年 묵은 改良式 간장에서는 7年

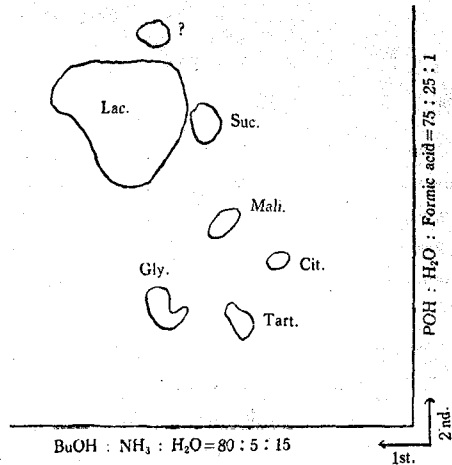


Fig. 6. Chromatogram of non-volatile acid in 12-year aged improved soy-sauce

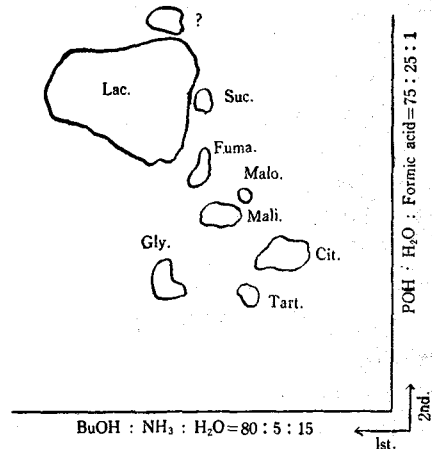


Fig. 7. Chromatogram of non-volatile acid in 20-year aged ordinary soy-sauce

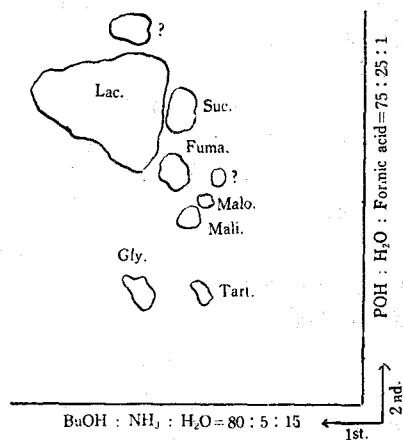


Fig. 8. Chromatogram of non-volatile acid in 7-year aged ordinary soy-sauce

**Table 12** Non-volatile acid in stored Korean soy-sauce

Soy-sauce Acid	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce <sup>(7)</sup>	
	Impr- oved	Ordinary		Impr- oved	Ordinary
		12-Y.	20-Y.		
Lactic acid	+	+	+	+	+
Succinic acid	+	+	+	+	+
Malic acid	+	+	+	+	+
Citric acid	+	+	-	-	-
Glycolic acid	+	+	+	+	+
Tartaric acid	+	+	+	+	+
Fumaric acid	-	+	+	-	+
Malonic acid	-	+	+	+	+
Glutaric acid	-	-	-	+	+
Oxalic acid	-	-	-	-	+
Galactouronic acid	-	-	-	+	-

목은 것에서 보다 fumaric acid 와 malonic acid 두 개가 없는 非揮發性 有機酸들을 分離하였다.

在來式 간장에서 貯藏한 것과 햇것 사이의 關係는 햇간장과, 7年 목은 간장에 없던 citric acid 가 20年 된 간장중에 存在한 것과, 햇간장에서 分離되었던 glutaric acid 와 oxalic acid 가 20年, 7年된 간장에서 消失되었다는 것이 特異한 差異點이다. 改良式 간장間에서는 햇간장에 없었던 citric acid 가 12年된 간장에서 分離되었고, 햇간장에 있던 malonic acid 와 glutaric acid 가 分離되지 않았다. 以上の 事實로서 共通的으로 햇간장에 對하여 在來式, 改良式 貯藏간장중에 새로 生成된 것이 citric acid 이고, 없어진 것은 glutaric acid 이다.

參考로 熟成된 日本간장중의 非揮發性 有機酸의 分布를 Table 13 에서 보면, lactic, succinic, pyroglutamic, glycolic, oxalic, malic, citric, fumaric, tartaric 및 malonic acids 이며, 우리나라의 햇간장과 組成이 類似한 것을 알 수 있다. 다만 pyroglutamic acid

**Table 13** Non-volatile acid in Japanese soy-sauce

Author Acid	Inoue <sup>(65)</sup>	井上 <sup>(71)</sup>	後安 <sup>(72)</sup>	上田 <sup>(69)</sup>	川岸 <sup>(73)</sup>	上田 <sup>(74)</sup>	野田報 <sup>(75)</sup>	日野 <sup>(76)</sup>
Lactic acid	+	+	+	+	+	+	+	+
Succinic acid	+	+	+	+	+	+	+	+
Pyroglutamic acid	-	-	-	+	+	-	-	+
Glycolic acid	-	-	-	+	+	+	+	-
Oxalic acid	+	+	+	-	+	-	-	-
Malic acid	+	+	+	+	+	+	-	+
Citric acid	+	+	+	+	+	+	+	-
Fumaric acid	-	-	+	-	-	-	-	+
Tartaric acid	+	+	-	-	-	-	-	-
Malonic acid	-	-	-	-	-	-	+	-
Remark	White soy-sauce	White soy-sauce			Damari		Natural ferment.	Defated soy-bean

**Table 14** Non-volatile acid contents in stored Korean soy-sauce (mg/100 ml.)

Soy-sauce Acid	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce <sup>(7)</sup>	
	Impr- oved	Ordinary		Impr- oved	Ordinary
		12-Y.	20-Y.		
Lactic acid	750.96	890.50	585.90	672.00	539.50
Succinic acid	17.68	7.59	26.78	48.00	41.60
Malic acid	6.08	8.65	3.52	7.20	3.20
Citric acid	2.96	39.96	-	-	-
Glycolic acid	3.20	13.44	17.60	32.00	20.10
Tartaric acid	4.00	9.59	6.88	2.72	4.00
Fumaric acid	-	2.56	2.98	-	3.04
Malonic acid	-	2.24	3.06	0.10	1.92

Glutaric acid	-	-	-	3.08	3.84
Oxalic acid	-	-	-	-	19.20

Lactic acid results from Friedemann method.

를 우리나라 간장에서 確認 못한 것과, citric acid 가 分離되지 않은 점이 다르다. 그러나 上田<sup>(69)</sup>, 日野<sup>(76)</sup> 等に 依하면 日本 Damari 中の pyroglutamic acid 는 흔적 程度 이므로 큰 意義는 없는 것이다.

② 在來式 간장間의 貯藏時日에 따르는 量的 關係를 Table 14 에서 살펴 보면, 貯藏할수록 增加하고 있는 것은 lactic, malic, 및 tartaric acids 이고, 減少되고 있는 것은 succinic, glycolic, fumaric 및 malonic, acids 이다. 또 새로 생긴 것은 citric acid 뿐이고, glutaric acid 와 oxalic acid 는 消滅되고

있다.

改良式 간장에 있어서는 增加하고 있는 것이 lactic acid, tartaric acid 이고, succinic, malic, 및 glycolic acids 는 減少하고 있다. malonic acid 와 glutaric acid 는 消滅되고 在來式과 같이 citric acid 가 새로 생긴 唯一한 酸이다.

日本간장에서 非揮發性 有機酸의 1年間의 經時變化를 上田<sup>(77)</sup>의 結果로 Table 15 에서 要約하여

**Table 15** Changes in organic acid during the fermentation of Japanese soy-sauce<sup>(77)</sup> (mg/100 g)

Date	Succinic	Lactic	Malonic	Glycolic	Malic	Fumaric	Citric
38	7.6	146.9	3.9	6.4	15.2	3.9	5.1
97	56.8	1566.4	—	10.6	trace	—	trace
381	36.4	1521.2	—	4.4	//	—	//

살펴 보면 lactic acid 에 의하여 支配되고 있으며, 다음으로 많은 succinic acid 는 醱酵後期에 가서 減少하고 있는 傾向이고, glycolic acid 는 一段 많아졌다가 減少하고 있고, malonic acid, fumaric acid 는 消滅되어 버리고, malic acid, citric acid 는 흔적으로 남고 있음을 밝히고 있다. 이어서 上田<sup>(77)</sup>

**Table 16** Non-volatile acid contents in soy-bean and koji (mg/100 g)

Item	Lactic	Citric	Pyroglutamic	Malic	Fumaric	Succinic	Glycolic
Soy-bean <sup>(79)</sup>	—	800~1300	100~300	70~100	10~40	10~30	5~40
Koji(67h.) <sup>(80)</sup>	64.4	272.0	63.0	217.9	6.7	27.6	4.4

acid 및 glycolic acid 이다. 또 succinic acid 는 上田<sup>(77)</sup>의 報告와 같이 微生物의 flora 에 따라 增減할 수 있다는 事實로 미루어 減少할 수 있는 有機酸으로 볼 수 있고, 大豆中에 없었던 것이 새로 생겨야 할 것이 lactic acid 뿐이다.

以上の 日本간장의 經時變化를 우리나라 간장과 比較하여 보면, 在來式 및 改良式 醬간장과는 거진 一致한다는 것을 알 수 있다. 貯藏간장의 경우는 12年 묵은 改良式과 量的으로는 다르지만 傾向은 一致한다는 것을 알 수 있고, 在來式 貯藏 간장의 경우 上田<sup>(77)</sup>의 報告에서는 減少된 것이 增加하고 있는 것은 malic acid 이고, 消滅되어야 할 것이 減少하고 있는 것은 malonic acid 와 fumaric acid 이다. 그 외에 12年된 改良式 및 20年된 在來式 간장 다 같이 醬간장과 7年된 在來式 간장中에 없었던 citric acid 가 生成 되었다는 點이다.

그런데 在來式과 改良式 간장間의 根本的인 差異

는 이들 有機酸의 經時變化에 對하여 다음과 같이 報告하고 있다. 즉 大豆中에 存在한 citric acid 와 malic acid 및 fumaric acid 는 醱酵中 消滅되며 이들 TCA cycle 에 關與하는 酸은 醱酵中 乳酸菌에 의한 作用으로 減少하고, lactic acid 는 耐鹽性 乳酸菌의 消長에 따라서 增減되고 있으며, succinic acid 는 明白한 相關性은 認定하기 困難하나 主로 酵母에 의하여 生産되고, alcohol 이 生成되지 않을 때 生成되나, 어느 時期에는 減少 함으로 酵母單의 作用도 아닌것 같아서 斷定 할 수 없다고 報告하였다. 또 堀<sup>(78)</sup>는 部分的으로 간장 醱酵中의 有機酸의 增減에 對하여, citric acid, oxalic acid 는 本來 大豆中에 存在하며 其他의 酸은 分解過程中에 生成되나, citric acid 는 醱酵中 消滅된다고 하였으며 野田 醬油報告<sup>(75)</sup>에 의하면 天然釀造 醬油는 lactic acid 가 大部分을 占하고, 다음으로 acetic acid, succinic acid 가 많고, malic acid, citric acid 는 거의 存在하지 않는다고 말하고 있다.

以上の 事實을 森口<sup>(79,80)</sup>가 報告한(Table 16) 大豆中 및 麴中の 有機酸과 關聯시켜 醬油內의 重要한 有機酸에 關하여 增減狀態를 보면, 本來 大豆 및 麴中에 存在하였던 有機酸中 간장中에서 消滅內至는 減少하는 것은 citric acid, malic acid, fumaric

는 麥주 材料의 配合에서 오는 營養條件에 따르는 microflora 와의 相關性을 들 수 있고, 우리나라 간장은 大體로 在來式, 改良式을 不問하고 食鹽濃도가 높은 條件下에서 醱酵가 이루어졌고 또 이 實驗에 提供된 試料가 長期貯藏한 간장이 었다는 것 등의 條件으로 貯藏中の 生化學的 變化가 日本간장과 比較하여 多少 差異가 있지만 全體적으로 거의 類似한 경향을 많이 볼 수 있었다. 結局 特異한 點들을 貯藏中の 간장에 適應된 微生物에 의하여 選擇的으로 炭素源으로 利用된다든지, 微生物에 의하여 利用되지 않고, 그대로 남아서 長期間의 貯藏으로 最少限의 變化를 許容하면서 濃縮된 結果가 아닌가 본다.

그러나 20年 묵은 在來式 간장中에서의 citric acid 의 生成은 그 간장 自體의 釀造 환경에 따르는 特有한 現象이라고도 볼 수 있으며, 後述하는  $\alpha$ -keto 酸인 pyruvic acid 및 oxaloacetic acid(推定)의 激



減을 생각 한다면 간장에 適應된 微生物에 依한 Claisen-Hori의 citric acid 醱酵機作으로 生成되었는 지도 모른다.

市川<sup>(69)</sup>, 有働<sup>(60)</sup>에 依하면 日本간장에서 酸味の 主體는 lactic acid, succinic acid의 順位를 들고 있고, 日本간장과 같이 7年된 在來式 간장과 12年된 改良式 간장이 역시 lactic acid, succinic acid 順位를 이루고 있으나, 20年된 在來式 간장中の 含量順位는 lactic acid, citric acid이며, citric acid의 生成은 그 酸의 맛으로 미루어 간장 맛이 좋아 지리라는 것을 생각할 수 있다. 萬若 그렇다면 오래 묵은 간장中에서 citric acid가 蓄積된다면 목힐 수록 좋은 간장을 만들 수 있을 것이다.

c)  $\alpha$ -Keto 酸

Paper chromatography 로 分離된  $\alpha$ -keto 酸의 種類

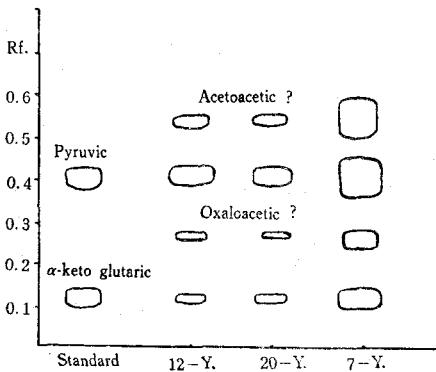


Fig. 9 Chromatogram of  $\alpha$ -keto acid in stored Korean soy-sauce

Table 17  $\alpha$ -Keto acid contents in stored Korean soy-sauce (mg/100 ml.)

Soy-sauce	Aged soy-sauce			Non-aged soy-sauce <sup>(7)</sup>	
	Impr- oved	Ordinary		Impr- oved	Ordinary
		12-Y.	20-Y.		
Pyruvic acid	0.042	0.020	0.150	12.04	20.30
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	0.020	0.010	0.140	3.08	4.62
Acetoacetic acid	trace	trace	##	##	##
Oxaloacetic acid	//	//	##	##	##

는 다음 Fig. 9 과 같으며, 改良式, 在來式 간장을 不問하고 모든 貯藏 간장中에는  $\alpha$ -keto 酸으로서 pyruvic acid,  $\alpha$ -ketoglutaric acid, acetoacetic acid(推定), oxaloacetic acid(推定)의 4種을 다 같이 含有하고 있었다. 각 간장間의 量的인 關係를 Table 17에서 살펴 보면, 在來式 貯藏간장 사이에는 蓄積이

따라 모든 酸이 減少하고 있고, 貯藏간장과 7年간장間에도 在來式, 改良式 간장을 不問하고, 모든 酸이 量的으로 激減되고 있다. 아울러 改良式, 在來式간장 다 같이 7年간장에서의 pyruvic acid,  $\alpha$ -ketoglutaric acid 順位를 그대로 이루면서 貯藏간장에서의 量的으로 激減되고 있다.

上田<sup>(74,77)</sup>에 依하면 日本간장에서도 pyruvic acid,  $\alpha$ -ketoglutaric acid 順位를 들고 있고, 相當量的의 pyruvic acid에 對하여 아주 적은 量的의  $\alpha$ -ketoglutaric acid를 觀察하였고, 아울러 以上の 두 酸의 消長關係는 貯藏中의 熟成度와 깊은 關係가 있을지도 모른다고 報告하였다. 이와 같이 우리나라 간장에서 特別히 貯藏간장 中에서의 7年간장에 對한 量的인 關係로 미루어 이들 酸의 激減은 貯藏期間과도 어떤 關係가 있을 지도 모른다. 또 묵은 간장中에서 pyruvic acid와 oxaloacetic acid의 減少는 앞서 말한 바와 같이 citric acid 生成에 利用되었는지도 모른다.

Acetoacetic acid와 oxaloacetic acid는 標準物質이 없어서 確認할 수 없었으나 文獻<sup>(81)</sup>上的 Rf 값으로 推定하였고, 이들 酸의 chromatogram의 面積으로 미루어 묵은 간장일 수록 漸次로 存在함을 볼 수 있을 뿐이었다.

끝으로 本實驗을 위하여 始終指導하여 주신 서울 大學校 農科大學 學長이신 金浩植 博士任과 李春寧 博士任께 感謝를 올리는 바입니다.

要 約

12年 묵은 改良式 간장과, 20年 묵은 在來式 간장 및 7年묵은 在來式 간장에 對하여 化學的 組成을 分析하고 microflora를 調査하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 간장 맛에 영향을 주는 一般成分의 分析結果는 다음과 같았다.

a) 오래 묵은 간장일 수록 在來式 및 改良式 간장을 不問하고 맛을 左右하는 成分인 有機酸, 遊離還元糖 및 遊離 아미노酸의 含量이 增加되었다.

b) 有機酸에 있어서 오래 묵은 간장일 수록 非揮發性 有機酸은 增加하고 揮發性 有機酸은 減少하며, 總酸은 非揮發性 有機酸에 依하여 支配되어 있음을 알았다.

c) 食鹽濃度는 오래 묵은 간장일 수록 減少되었다.

2. 貯藏간장中の microflora를 調査하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

a) 一般細菌은 묵은 간장中에서 pH의 降下 및

食鹽濃度の 影響으로 生存 不能 狀態 였다.

b) 耐鹽性 乳酸菌은 貯藏함에 따라 食鹽濃度는 降下하기는 하나 pH의 降下로 거의 生存이 不能狀態 였다.

c) 耐鹽性酵母는 묵힐수록 어느時期 以後는 食鹽濃度の 降下 및 pH值降下로 生存됨을 알았다.

3. Paper chromatography 및 colorimetry 에 依하여 遊離 아미노酸을 分析한 結果는 다음과 같았다.

a) 在來式 간장에 있어서 7年묵은 간장에 對하여 20年 묵은 간장中에는 aspartic acid, glutamic acid, serine, valine, leucine, lysine, histidine, methionine 이 增加하였고, alanine, tyrosine phenylalanine, cystine 이 減少 하였다.

b) 改良式 간장에 있어서는 colorimetry 로 定量된 酸의 量的인 變化는 옛간장에 對하여 12年된 간장中의 methionine, tyrosine, histidine 는 減少하고, phenylalanine 는 增加하며 cystine 는 別差 없었다.

4. Paper chromatography 에 依하여 遊離糖類를 分析한 結果는 다음과 같았다.

a) 12年묵은 改良式 간장中에서 galactose, glucose, arabinose, xylose, rhamnose, maltose, unknown 1 를 檢出 하였고, 定量한 糖類의 含量은 maltose 와 未知糖을 除外하고 以上の 順位와 같았다.

b) 20年, 7年 묵은 在來式 간장에서 galactose, arabinose, xylose, glucose, rhamnose 를 다 같이 分離하였으며 그들의 含量은 以上の 順位와 같았다.

c) 7年 및 20年 묵은 在來式 간장中에서 옛간장中에 別로 없던 glucose 가 生成되었다.

5. Paper chromatography 에 依하여 有機酸을 分析한 結果는 다음과 같았다.

#### a) Volatile acid

i) 7年 묵은 在來式 간장中에서 acetic acid, propionic acid, butyric acid 를 分離하였으며, acetic acid 가 第一 많았다.

ii) 20年된 在來式 간장과, 12年된 改良式 간장中에는 acetic acid 가 主로 많았고, propionic acid, butyric acid 는 흔적 程度로 分離되었다.

iii) 간장은 오래 묵힐수록 고린넵새의 成分인 propionic acid, butyric acid 가 激減함을 알았다.

#### b) Non-volatile acid

i) 在來式 간장에 있어서는 묵힘에 따라 生成된 것은 citric acid 이고, 增加된 것은 lactic, malic, tartaric acid 이고 減少된 것은 succinic, glycolic, fumaric, malonic acid 이며 消失된 것은 glutaric, oxalic acid 이다.

ii) 改良式간장에 있어서는 묵을수록 生成된 것은 citric acid 이고, 增加된 것이 lactic, tartaric acid 이며, succinic, malic, glycolic acid 는 減少하였고 malonic, glutaric acid 는 消失되었다.

iii) 묵은 간장中의 citric acid 의 生成은 간장 맛을 좋게하는 因子가 될것으로 生覺된다.

#### c) $\alpha$ -Keto acid

i) 모든 묵은 간장中에서 pyruvic,  $\alpha$ -ketoglutaric, acetoacetic(推定), oxaloacetic(推定) acid 를 分離하였으며, 量的인 順位는 pyruvic acid,  $\alpha$ -ketoglutaric acid 이고, 其他는 흔적 程度였다.

ii) 모든  $\alpha$ -keto acid 는 간장이 묵을수록 激減함을 알았다.

### 參 考 文 獻

- (1) 上野敏勇; 朝督試, 9, 44 (1927).
- (2) Jo Joo Seang; New Med. J., (Seoul Korea) 7(10), 85(1964).
- (3) 宋錫勳; 기술연구소보고, 2, 32 (1963).
- (4) 張智鉉; 서울農業大學 論文集 第1輯 p. 212 (1963).
- (5) " ; 農化學會誌, 6, 8 (1965).
- (6) " ; 農化學會誌, 7, 35 (1966).
- (7) " ; 農化學會誌, 8, 1 (1967).
- (8) 町美根子; 調味科學, 13, (3) 1 (1969).
- (9) 山里一英; 調味科學, 8, (3) 17 (1960).
- (10) 西澤郁夫; 調味科學, 11, (3) 6 (1964).
- (11) Block R.J.; A manual of paper chromatography and paper electrophoresis, p.61(1958).
- (12) 濱田茂穂; 日農化會誌, 31, 653 (1957).
- (13) 麻生清; 日農工會誌, 38, 435 (1960).
- (14) 濱田, 麻生; 日農工會誌, 34, 407 (1956).
- (15) 本間伸夫; 日農工會誌, 33, 490 (1955).
- (16) 佐竹一夫; Chromatography, p. 53 (1960).
- (17) Hess and Sullivan; J. Biol. Chem., 151, (1943)
- (18) Hess and Sullivan; Arch. Biochem., 5, 165 (1944).
- (19) Folin, O.; J. Biol. Chem., 83, 89 (1929).
- (20) Hunter, A.; J. Biol. Chem., 196, 589 (1952).
- (21) Sullivan and Hess; J. Biol. Chem., 145, 621 (1942).
- (22) Sakaguchi S.; J. Biochem., 20, 22 (1949).
- (23) Cowgill, R.W.; Anal. Chem., 27, 1521(1955)
- (24) Chinard, F.B.; J. Biol. Chem., 199, 91(1952)
- (25) 岡田吉美; 日化總, 76, 1146 (1955).
- (26) 吉田政次; 日農工會誌, 44, 171 (1966).

- (27) Snell, F. D.; *Colorimetric methods analysis*, p. 190 (1957).
- (28) 佐竹關; *日化學の領域*, 4, 49 (1950).
- (29) Kennedy E.P.; *Anal. Chem.*, 23, 1033(1951).
- (30) Block, R.J.; *A manual of paper chromatography and electrophoresis*, p. 218 (1958).
- (31) 上田隆藏; *日醸工會誌*, 36, 865 (1962).
- (32) 高井康雄; *日土肥會誌*, 28, 7 (1961).
- (33) 野田醬油社; *研究報告*, 5, 21 (1961).
- (34) Block, R.J.; *A manual of paper chromatography and electrophoresis*, p. 226 (1958).
- (35) 佐竹一夫; *Chromatography*, p. 96 (1961).
- (36) 京都大學編; *農藝化學實驗書*, p. 1325 (1957).
- (37) Seligson, D.; *Anal. Chem.*, 24, 754 (1952).
- (38) 太原, 森口; *調味科學*, 3, (3) 12 (1955).
- (39) 湯川又夫; *日化總*, 4, 129 (1927).
- (40) 宮路憲二; *日農化會誌*, 3, 914 (1927).
- (41) 鈴木梅太郎; *日化總*, 3, 114 (1910).
- (42) 中野政弘; *日醸工會誌*, 34, 361 (1956).
- (43) D.M. Onaga; *Food reserch*, 22, 83 (1957).
- (44) 大亦正次郎; *調味科學*, 5, (3) 4 (1957).
- (45) K. Sakaguchi; *Bull. Agr. Chem. Sol. Japan*, 23, 22 (1959).
- (46) 坂口建二; *調味科學*, 13, (3) 31 (1966).
- (47) 大西博; *野田研究報* 2 輯 (1961).
- (48) 飯塚, 山里; *日農化會誌*, 33, 383 (1959).
- (49) 薄田, 松尾; *日醸工會誌*, 39, 1 (1961).
- (50) 本間, 今井; *日醸工會誌*, 43, 27 (1965).
- (51) 伊藤海, 老根; *日食糧研*, 19, 89 (1965).
- (52) H. Onishi; *Bull. Ag. Chem. Soc. Japan*, 24, 386 (1960).
- (53) 角田, 石塚; *日農化會誌*, 26, 477 (1952).
- (54) R.J. Block; *The Amino acid Composition of Protein and food*, p. 532 (1956).
- (55) T. Inoue; *C.A.*, 50, 15987 (1956).
- (56) 金浩植; *醱酵微生物學*, p. 265 (1966).
- (57) K. Sackaguchi; *Report of the Noda Institute for Scientific Reserch*, 5, 43 (1961).
- (58) 鎌日, 欄井; *日化總*, 32, 942 (1958).
- (59) 市川邦介; *日醸工會誌*, 33, 198 (1955).
- (60) 有働織三; *日農化會誌*, 8, 673 (1932).
- (61) 金浩植; *醱酵微生物學*, p. 152 (1966).
- (62) Hiroshi Yoshino; *C.A.*, 46, 7282 (1952).
- (63) K. Ichikawa; *C.A.*, 47, 11082 (1953).
- (64) 井上 利之; *日醸協會誌*, 50, 753 (1955).
- (65) R. Caputto; *J. Biol. Chem.*, 184, 333(1950).
- (66) 好井, 平野; *日農化會誌*, 35, 351 (1961).
- (67) 松本憲次; *日醸試驗*, 94, 260 (1926).
- (68) 山本根三; *日農化會誌*, 8, 673 (1932).
- (69) 上田隆藏; *日醸工會誌*, 37, 94 (1959).
- (70) 稻垣長典; *調味科學*, 12, (4)24 (1965).
- (71) 井上利之; *日醸協會誌*, 51, 254 (1956).
- (72) 後安正大; *日化總*, 32, 942 (1958).
- (73) 川岸, 好井; *日農化會誌*, 35, 347 (1961).
- (74) 上田, 森口; *日醬油斗 技術*, 327, 1 (1961).
- (75) 野日醬油社; *研究報告*, 5, 29 (1964).
- (76) 日野哲雄; *日化總*, 32, 2634 (1958).
- (77) 上田隆藏; *調味科學*, 12, (6) 1 (1965).
- (78) 堀 信一; *日農化會誌*, 31, 22 (1957).
- (79) 森口, 石川; *日醬油斗 技術*, 335, 1 (1961).
- (80) 森口, 石川; *日醸工會誌*, 42, 35 (1964).
- (81) El Hawary, M.F.S.; *J. Bio. Chem.*, 53, 340 (1953).