

제품 간장의 보존에 관한 연구

제 1 보 일반성분 및 미생물의 경시적 변화

이택수·주영하·신보규·*유주현
샘포 식품공업주식회사 연구실. *연세대학교 이공대학 식품공학과
(1975년 9월 10일 수리)

Studies on the Preservation of Soy Sauce

Part I. The Periodical Change of Chemical Composition and Microflora

by

Taik-Soo Lee, Young-Ha Chu, Bo-Kyu Shin and Ju-Hyun Yu

Lab. of Saimpyo Foods Ind. Co., Ltd.

* Department of Food Engineering, College of Science and Engineering, Yonsei University

(Received September 10, 1975)

Summary

This experiment was carried out to investigate the chemical composition and microflora of soy sauce during storage under the different temperature. The results obtained are as follows.

- (1) Total nitrogen, color density, specific gravity and sodium chloride concentration of soy sauce showed a increasing tendency in the progress of storage period. Open-storage state at 30°C and 15°C were responsible to the increase of components as compare with close-storage state at 5°C.
- (2) pH and buffer action were not almost changed during the storage.
- (3) Alcohol and sugar contents of soy sauce showed a decreasing tendency in the process of storage period, especially in the case of open state alcohol being almost disappeared within 11 months in all groups.
- (4) The number of common bacteria in one ml of soy sauce were counted as 96×10^4 before pasteurization and 10^8 after pasteurization. The osmophilic bacteria was counted as 38×10^4 , 10^2 after pasteurization.
- (5) The spore number of mold in one ml of soy sauce were counted 32×10^7 before pasteurization, 58 after pasteurization and 10 to 10^2 in the progress of storage period.
- (6) The bacteria number of soy sauce were somewhat decreased with the passing, of the time. The group of high temperature and open state were more notable than low temperature and close state.

(7) The number of yeast and bacteria growing in commercial soy sauce were 10^1 to 10^3 .

(8) The stability of soy sauce quality to keep under low temperature and close state was better than high temperature and open state.

서 론

간장의 저장 및 보존에 관한 연구로는 本川等⁽¹⁾, 上野,⁽²⁾ JO,⁽³⁾ 張⁽⁴⁾ 등의 연구가 있으나 이들 대부분은 생간장의 변화에 관한 연구이며 시중 제품간장의 저장에 관한 연구는 거의 불수 없다. 따라서 저자들은 간장을 포장하여 완제품으로 한 후 온도를 달리하면서 밀봉과 개봉의 상태로 일년이상 방치하여 경시적으로 각성분의 변화를 살펴 제품의 최적 보존기간, 및 보존방법등을 규명하고 나아가서 제품간장 중에 생육하는 미생물의 유형을 살핍으로서 방부문제를 해결할 목적으로 본 실험에 착수하였으며, 그 일단계로 제품간장 저장중의 일반성분의 변화 및 미생물의 동태에 대하여 실험하였으므로 그 결과를 보고하는 바이다.

실험 재료 및 방법

1. 시료간장

서울시내 S회사의 배합간장을 plate식 열교환법에 의해 85°C로 살균한 다음 자연냉각 하고 일정시간 방치 후 여과하여 포장한 동일제조일자 제품간장(총질소: 1.32%, 식염: 17.40%, pH: 4.6, 완충능: 1.70, 직접 환원당: 3.12%, P.O.B.B 837/ml) 24병과 시중에서 판매되고 있는 기타회사 제품간장 15종을 수집하여 본 실험용 시료로 사용했다.

2. 보존방법

S회사 제품간장을 (1) 30°C구, (2) 15°C구, (3) 5°C구로 대별하고 각구 공히 밀봉(4병)과 개봉(4병)의 상태로 일년이상 방치 보존하였다.

3. 성분분석

常法⁽⁵⁾⁽⁶⁾에 따라 총질소, 식염, pH, 완충능, 고형분, 색도등을 경시적으로 조사했다.

4. 미생물의 균수측정

제품간장중에 생육하는 미생물의 균수측정은 다음과 같은 배지에 각각 시료간장을 일정량 희석후 적하하여 30°C로 배양하면서 일반균수의 경우는 3일후에 내염성 균수는 7일후에 평판배양에 나타나는 균총수를 제측했다.

배지

배지 1l당 KH_2PO_4 0.36g, Na_2HPO_4 10.7g, MgSO_4 .

$7\text{H}_2\text{O}$ 0.5g, ZnCl_2 0.014g, NaCl (0 or 100g), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.002g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002g, casamino acid 0.05g, casein 5g, agar 15g을 기본배지⁽⁷⁾로 하였다.

효모용 배지는; 기본배지에 glucose 30g yeast Ex. 5g을 첨가 pH 5.0로 조절 하였다.

세균용배지; 기본배지에 peptone 2g을 첨가 pH 7.0로 조정후 각각 사용했다.

곰팡이용배지; 기본배지에 Bllg 10^6 의 맥아즙 배지를 각각 pH 6.0으로 조정후 사용했다.

5. 관능검사

S회사의 제품간장을 중심으로 보존 13개월후에 S회사의 연구원 4명, 생산관계종사원 3명, 비생산관계종사원 3명, 도합 9인을 대상으로 검사하였으며 검사방법은 향기, 외관, 맛의 항목으로 나누어 각항목에 대하여 우수한 경우를 +1점, +2...+5점으로, 보통인 경우를 0점, 불량한 경우를 -1, -2, ... -5점으로 하여 종합점수를 산출하고 관능결과는 우수(good), 보통(ordinary), 불량(bad)으로 표시 했다.

결 과 및 고 찰

1. 제품간장 보존기간중 성분변화

S회사 제품간장을 밀봉 및 개봉한 상태에서 30°C, 15°C, 5°C로 일년이상 보존하면서 경시적으로 총질소, 식염, pH, 완충능, 순고형분, 당분, 비중의 변화를 분석한 결과는 table 1. 과 같다.

보존기간중 총질소 및 식염은 30°C에서 개봉한 상태로 둔것은 제품의 수분증발에 의한 농축으로 그 함량이 보존기간의 경과에 따라 증가 되었으며 저온밀봉 상태에서는 거의 변화가 없었다. 보존기간중 pH는 4.6 ± 0.2, 완충능은 1.7 ± 0.15의 정도의 차는 있었으나 거의 변화를 인정 할 수 없는 편이었다. 당분은 30°C로 보존한 구에서 대체로 약간 상승하는 경향이었으나 15°C 및 5°C의 보존구에서는 보존기간의 경과에 따라 다소 감소하는 경향이였다. 아미노산과 반응하여 색도의 증가 또는 알콜발효로 소모되는것으로 짐작된다. 색도 및 알콜의 변화는 Fig 1-4에서 나타난 바와 같다.

색도는 보존기간의 경과에 따라 어느 경우나 증가되었었다. 특히 30°C 개봉 상태에서 증발농축에 의한 식염의 증가율은 살균적 후 17.40%에서 13개월 후 18.48%

Table 1. The Periodical change of Chemical composition of stored soy sauce.

Composition Temp Periods	Total nitrogen(%)		Sodium chloride (%)		pH		Buffer action		Extract(%)		Reducing sugar (%)			Bc'	
	30°C	15°C	30°C	15°C	30°C	15°C	30°C	15°C	30°C	15°C	5°C	15°C	30°C	15°C	5°C
	1.32		17.40		4.60		1.70		14.5		3.12			21.24	
1 Month	C.S	1.32	17.40	4.60	1.60	1.55	1.60	1.60	14.60	14.4	3.45	3.21	3.02	21.42	21.40
	O.S	1.35	17.55	4.60	1.65	1.60	1.65	1.60	14.70	14.6	3.96	3.05	2.96	21.57	21.41
2 Month	C.S	1.33	17.50	4.55	1.75	1.65	1.65	1.65	14.80	14.3	3.51	3.27	2.36	21.48	21.41
	O.S	1.38	17.58	4.55	1.55	1.60	1.65	1.60	14.70	13.4	3.65	3.15	2.82	21.62	21.48
5 Month	C.S	1.35	17.55	4.70	1.60	1.70	1.60	1.60	14.70	14.6	2.74	3.60	3.17	21.56	21.43
	O.S	1.39	17.79	4.55	1.65	1.65	1.65	1.65	14.80	14.4	3.48	3.20	3.38	21.73	21.50
7 Month	C.S	1.36	17.58	4.60	1.70	1.60	1.60	1.60	14.60	14.7	3.19	3.05	3.04	21.76	21.46
	O.S	1.40	18.14	4.60	1.55	1.70	1.55	1.70	14.9	15.0	3.26	3.15	3.29	21.86	21.67
9 Month	C.S	1.37	17.60	4.65	1.50	1.65	1.55	1.65	14.90	14.8	3.36	2.85	3.15	21.80	21.40
	O.S	1.40	18.43	4.55	1.65	1.75	1.65	1.65	14.80	14.8	3.45	3.10	3.24	21.96	21.76
11 Month	C.S	1.37	17.70	4.65	1.65	1.70	1.75	1.70	14.70	14.7	2.86	2.76	2.59	21.84	21.45
	O.S	1.40	18.14	4.60	1.85	1.80	1.65	1.65	15.5	14.7	3.28	2.87	2.65	22.25	21.94
13 Month	C.S	1.38	17.81	4.75	1.70	1.70	1.80	1.70	14.80	14.9	3.31	2.98	2.48	21.90	21.43
	O.S	1.42	18.48	4.70	1.80	1.85	1.70	1.85	15.4	14.8	3.59	2.92	2.95	23.19	22.06

C.S : Closing storage

O.S : Opening storage

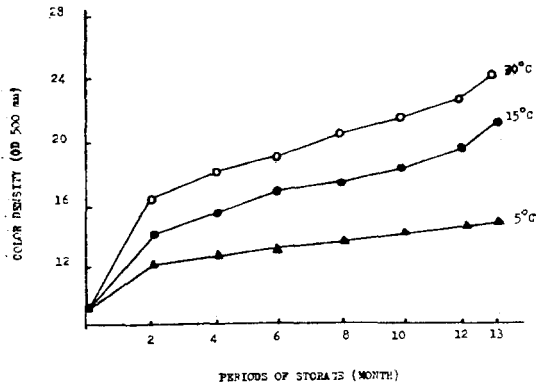


Fig. 1. The periodical change of color in the soy sauce during the opening storage.

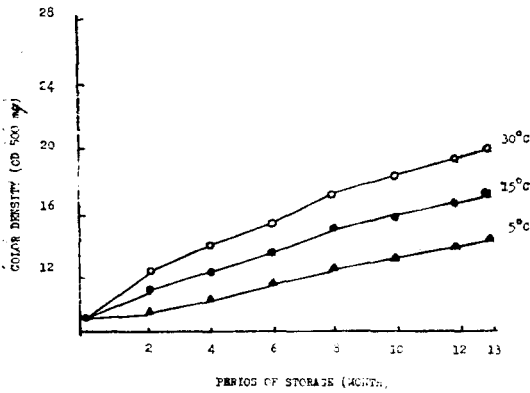


Fig. 2. The periodical change of color in the soy sauce during the closing storage.

로 증가율은 근소한데 반하여 색도는 살균직후 파장 500m μ 에서 OD 9.5로 나타났고 13개월 후는 OD 24.5로 현저하게 증가하였다. 한편 밀봉과 개봉방치 상태의 색도차를 비교하여 보면 밀봉 12.5~20, 개봉 14.1~24.5로 개봉방치의 경우가 밀봉방치 상태에 비해 색도의 증가현상은 현저 하였다.

즉 색도는 저온, 밀봉방치 상태에서 보다도 고온, 개봉방치 상태에서 더욱 증가됨을 알수 있다. 알콜은 보존기간의 경과에 따라 어느 경우나 감소 되었다. 개봉 상태에서는 13개월후에 전온도구 공히 검출 되지 않았으며, 밀봉상태에서도 온도가 높을수록 감소가 더욱 현저 하였다. 알콜 역시 색도의 증가에 관여하는 것으로 짐작 된다.

2. 제품간장에 생육하는 미생물의 동태

(1) 세균수의 경시적인 변화 S회사 제품간장을 살균 전부터 완전 포장하여 경시적으로 일반세균과 내염성 세균으로 대별하여 생존 균총수를 측정한 결과는 Fig 5~8과 같다.

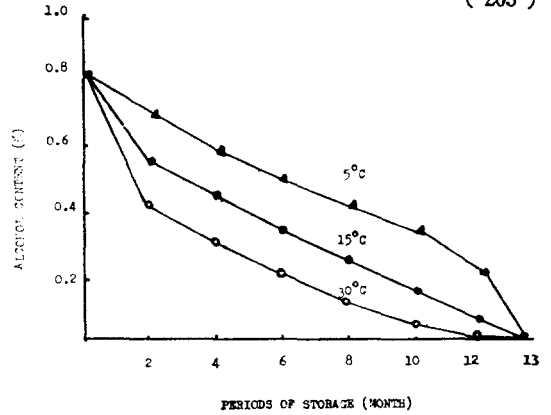


Fig. 3. The periodical change of alcohol content in the soy sauce during the opening storage.

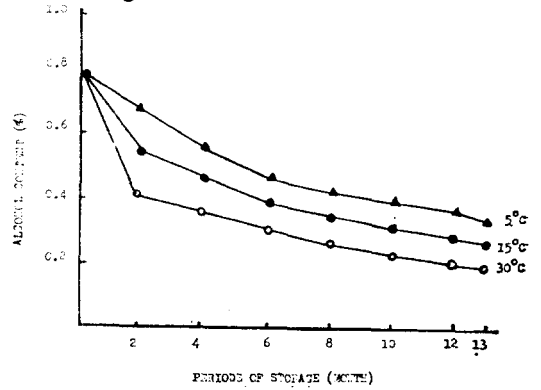


Fig. 4. The periodical change of alcohol content in the soy sauce during the closing storage.

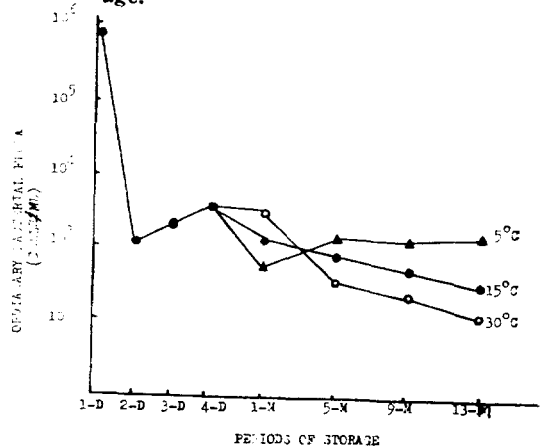


Fig. 5. The periodical change of ordinary bacterial flora in the sauce during the opening storage.

1-D: Before pasteurization,
2-D: After pasteurization,
3-D: Before filtration, 4-D: Before package,
M: Month.

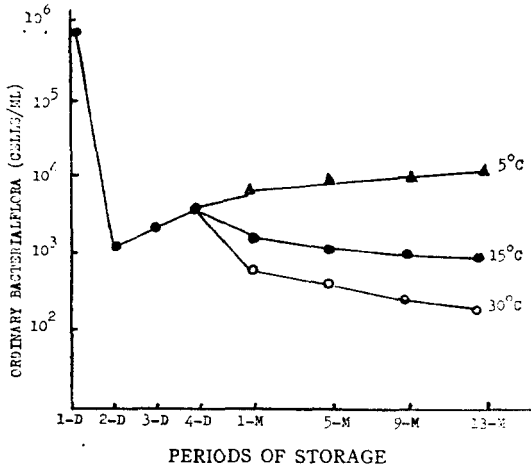


Fig. 6. The periodical change of ordinary bacterial flora in the soy sauce during the closing storage.

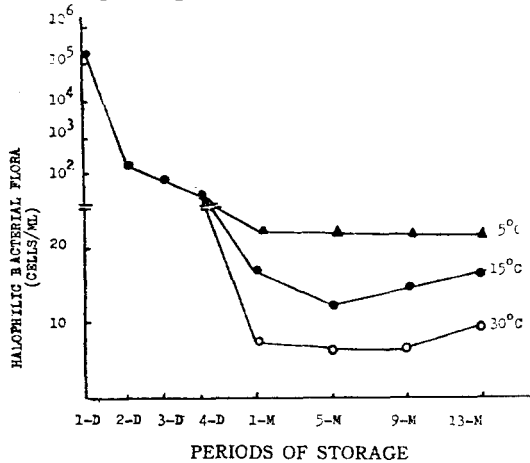


Fig. 7. The periodical change of halophilic bacterial flora in the soy sauce during the opening storage.

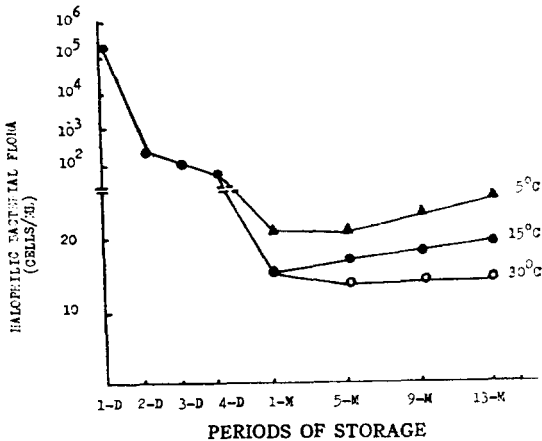


Fig. 8. The periodical change of halophilic bacterial flora in the soy sauce during the closing storage.

일반세균은 간장 살균전 1ml당 96만개정도 존재 하였으나, 살균직후 1060개 존재 하였고 경시적으로 생육하는 세균수는 10²~10⁸정도의 범위였다. 또한 내열성 세균수는 살균전 38만개 정도이던 것이 살균직후 127개 정도로 생존수를 보였으나 보존기간의 경과에 따라 존재하는 내열성 세균수는 10² 이하로 나타났다. 본실험에 의하면 제품 간장중에 생육하는 세균은 저온 및 밀봉방치 상태가 고온 및 개봉상태 보다도 균의 생존수는 다소 많은 편이었다. 秋葉等⁽⁹⁾은 일본의 시판 간장중에는 통상 ml당 평균 10⁸정도의 *Bacillus subtilis*가 생육하나 기타의 간균 또는 구균은 전적으로 발견 분리되지 않았다고 보고 하였으며 이들 잡균은 80°C, 25분간의 가열처리에도 상당수 잔존 한다고 보고 하였다. 또한 坂口等⁽⁹⁾은 간장중의 *Bacillus*는 80°C 30분 가열처리에도 거의 균수가 감소되지 않으므로 포자의 형태로 서식하고 있음을 지적했다. 花岡等⁽¹⁰⁾은 간장중의 아포자 세균은 120°C 이상이 아니면 살균효과가 없고 이와같은 고온살균에서는 간장의 품질이 저하 된다고 보고 하였으며 아포자세균은 80°C 가열처리시 일반세균 6.5×10², 내열성세균 5.3×10²정도가 잔존한다고 보고 하였다. 이상의 결과와 본실험 결과를 비교하여 볼때 일반세균수는 10²~10³, 내열성 세균수는 10² 이하로 이들의 보고에 비하여 다소 적은 편이었다. 대체적으로 본제품간장 중에 생육하는 세균들은 원로 및 간장덧중에 부착되어 있던 내열성 아포자세균 및 살균후 방치시 공기중에서 오염되는 내열성, 내염성이 약한 일반세균들로서 각각의 온도와 방치상태에 따라 방부제(P.O.B.B)의 작용으로 인하여 사멸 혹은 정지상태로 제품간장중에 생존하며 번식은 하지 못하는 것으로 생각 된다. 또한 본실험에서 흥미 있는 사실은 밀봉방치의 상태가 개봉방치 상태 보다도 생존균수가 많았고 30°C의 고온에서 보다도 5°C의 저온상태에서 생존균수가 다소 많았다. 이와같은 사실은 미생물들이 저온상태에서 방부제의 작용을 적게 받으며 고온에서는 방부제 및 식염등의 작용을 더받게 되는 것으로 생각된다. 특히 개봉상태에서는 제품간장이 증발농축으로 방부제나 식염의 농도가 증가되어 세균, 효모등의 생존은 더욱 저해를 받기 때문이다. 제품간장 중에 이들 세균의 존재는 간장 제품의 품질의 변질, 혼탁의 원인이 됨으로 이들의 혼입을 가급적 억제 하지 않으면 아니된다. 특히 제품간장중에 생육하는 내열성 세균은 간장혼탁의 주요인자이므로 하절의 제품간장 중에 생육하는 효모와 더불어 간장제품에 악영향을 미치는 요인이라 볼 수 있다.

(2) 곰팡이수의 경시적인 변화 세균과 마찬가지로 제:

품간장 (S 회사)을 각 온도별로 보존 하면서 경시적으로 생육하는 곰팡이의 포자 생존수를 측정한 결과는 table 2와 같다.

Table 2. The spore number of mold in one ml of soy sauce during the storage period.

Storage Condition Storage-period	Temp.					
	30°C		15°C		5°C	
	C.S	O.S	C.S	O.S	C.S	O.S
Start	320,000,000					
After pasteurization	58					
Before filtration	43					
After package	51					
1 Month	63	76	45	28	65	58
5 Month	75	85	62	47	76	46
9 Month	79	96	76	42	85	65
13 Month	80	104	67	45	92	76

* Start: Before pasteurization

C.S : Closing storage

O.S : Opening storage

살균전 간장 ml당 포자수 3억 2천만개 정도 존재하던 것이 살균후 10²이하였으며 통상 10~10²정도로 이들 제품 간장중에 생존하는 곰팡이는 대부분 오염된 것으로 고려되어 지고 간혹 80°C의 살균에서도 사멸되지 않고 존재하고 있었던 것으로 생각된다. 본실험에 의하면 제품간장중에 생존하는 곰팡이는 *Asp. oryzae*가 대부분이고 기타 *Penicilium*, *Rhizopus*, *mucor* 속이 존재하나 이들은 내열성 및 삼투압에 약하고 또한 방부제 질소농도, 식염농도에 의한 저해를 받으므로 포자의 상태로 존재하더라도 제품간장의 품질에 거의 큰 영향을 미치지 않으리라고 생각된다. 그러므로 제품간장중에 증식은 일어나지 않는 것이라고 볼 수 있다.

(3) 시판제품간장 중의 미생물의 동태

국내 시중에서 판매되고 있는 병포장 제품간장(A~O社라 칭함) 15종을 수집하여 미생물군의 동태를 조사한 결과는 table 3과 같다.

일반적으로 시판제품간장 중에 생육하는 미생물의 동태는 각제품의 종류에 따라 다양한 결과를 나타냈다. 시판제품간장 중에 생육하는 일반효모는 대부분의 공장제품에서 출현하지 않았으나 H,K,L사의 경우는 제품간장 1ml당 10²정도의 많은 수를 보였다. 제품간장중에 효모의 출현은 성분의 저하와 간장의 상품가치를 저하시키는 요인이 됨으로 이들의 생육을 가급적 억제시

Table 3. The ordinary microflora in one ml of commerical soy sauce.

(Unit: Cells/ml)

Samples	microorganisms		
	yeast	bacteria	mold
A	—	28	12
B	—	88	15
C	—	165	10
D	5	6326	17
E	10	8296	35
F	—	1865	59
G	—	25	21
H	356	9675	106
I	—	1698	19
J	—	1362	45
K	210	4965	26
L	425	7687	—
M	—	22	15
N	—	697	52
O	—	7896	125

키지 않으면 아니된다. 본실험에서 효모가 생존한 제품간장은 대부분이 산막효모를 간장 표면에 생육을 보인 시료구도 있었는데 이는 성분함량의 미달, 살균온도의 불철저에 기인한 것으로 본다. 일반세균의 경우는 A,B,G사의 제품간장은 10²이하였으나 D,E,H,K,L,O사의 제품간장은 10³정도로 그 생존균수가 많았다. 한편 곰팡이는 전반적으로 10²이하였다. 본실험에 사용한 각사의 제품간장은 일반적으로 질소성분 및 기타일반성분(분석 성적발표는 생략)의 함량이 낮아도 불구하고 균의 생존수가 적은 사실은 방부제의 사용이 많음과 동시에 식염농도가 높은관계라 고려되며 기타 제품간장에서는 생육하는 미생물이 많았는데 이는 성분함량의 미달과 살균온도의 불철저등 품질관리의 결함에서 오는 원인이라고 고려된다. 그럼으로 살균온도의 철저, 성분함량의 향상등으로 미생물의 혼입을 가급적 억제 시킴으로서 제품간장의 품질에 만전을 기하여야 할것이다.

3. 관능검사

S회사의 제품간장을 각 보존온도 및 방치상태에 따라 13개월간 보존후 관능시험한 결과는 table 4와 같다.

이 결과에서와 같이 30°C 저장의 경우 개봉상태에서는 색깔 및 향기의 불량, 15°C, 밀봉상태에서는 향기, 외관, 맛이 보통이었으나 개봉의 경우는 색깔과 향기가 불량하였다. 한편 5°C로 보존한 경우는 향기, 색

Table 4. The organoleptic test of soy sauce under the various temperature and storage methods.

Temp.	Condition	Item			Note
		Flavour	Appearance	Taste	
30°C	C.S	ordinary	bad	ordinary	ring (after 4 monthes)
	O.S	bad	bad	ordinary	
15°C	C.S	ordinary	ordinary	ordinary	ring (after 6 monthes)
	O.S	bad	bad	ordinary	
5°C	C.S	good	good	good	clane
	O.S	ordinary	ordinary	good	

* C.S: Closing storage
 O.S: Opening storage

갈, 맛의 면에서 우량 하였으나 개봉의 경우는 보통이었다. 전반적인 관능시험결과를 고찰할때 장기 보존시는 15°C나 그이하의 온도에서 보존하는 것이 제품의 품질면에서 안전성을 기할 수 있으리라 생각한다. 간장을 장기 보존시 가장 문제가 되는것은 색조의 갈변현상으로서 흑갈색의 농후한 색조를 나타내어 외관상 품질의 손상을 초래하는데 이는 고온 및 개봉상태에서 더욱 현저히 나타났다. 이런 관점에서 볼 때 저온, 밀봉상태에서 보존하는 것이 품질의 안전 및 관능면에서도 우량한 제품을 유지할 수 있으리라 생각된다.

요 약

성분이 동일한 S회사 제품 간장을 30°C, 15°C, 5°C로 각각 달리하여 밀봉과 개봉 방치상태로 1년이상 보존하면서 경시적으로 성분의 변화 및 미생물의 동태를 관찰하고 동시에 기타 시판제품간장 중에 생육하는 미생물을 계측한 결과는 아래와 같다.

(1) 총질소, 색도, 비중, 식염의 함량은 보존기간의 경과에 따라 증가현상을 나타 냈으며 고온도 (30°C, 15°C), 개봉방치 상태에서는 저온도(5°C) 밀봉방치 상태에 비하여 증가현상은 현저 하였다.

(2) 제품간장 보존중의 pH 및 완충능의 변화는 거의 인정할 수 없었다.

(3) 알콜 및 당분은 보존기간의 경과에 따라 감소하는 경향이였으며 특히 알콜은 개봉상태에서는 13개월 경과후에 전시험구 공허 검출되지 않았으며 밀봉 역시 13개월경에는 전합량의 1/2이상 소실되었었다.

(4) 제품간장 1ml중에 생육하는 일반 세균수는 살균전 96만개 정도에서 살균직후 1,060개 정도로 감소되었 고, 그후 저장 13개월경까지 통상 10²~10³정도의 출현

을 보였으며 내염성세균수는 살균전 38만개 정도에서 살균직후 127개 그후 통상 10²이하였다.

(5) 제품간장 1ml중에 생육하는 곰팡의 포자수는 살균전 3억 2천만, 살균직후, 저장 13개월경까지 경시적으로 10~10²정도였다.

(6) 제품간장중에 생육하는 세균의 수는 보존기간의 경과에 따라 약간 감소하는 경향을 나타냈고 고온도, 개봉상태에서는 저온도, 밀봉상태 보다도 생존하는 균수는 감소되었었다.

(7) 시판제품간장 1ml중에 생육하는 효모 및 세균수는 제조원에 따라 다양하나 10~10³의 출현을 보였다.

(8) 보존기간의 경과에 따른 제품간장의 관능시험 결과 저온도, 밀봉상태에서는 품질의 안전성을 유지 하였으나 고온도 개봉상태에서는 다소 불량한 편이었다.

끝으로 본 실험을 하는 동안 시종 격려와 후원을 하여 주신 샘표식품공업주식회사 박규희 사장님과 박승재전무님, 김경규 상무님께 충심으로 감사를 드리는 바입니다.

참 고 문 헌

(1) 本川保之, 宮崎柱一: 日調味科學, 9, (3), 44(1961).
 (2) 上野敏勇: 朝督試, 9, 44 (1927).
 (3) Jo Joo Seang: New Med. J., (Seoul Korea), 7 (10), 85 (1964).
 (4) 張智鉉: 韓國農化誌, 9, 9 (1968),
 (5) 基準しようゆ分析法: 日本醬油技術會編, (1966).
 (6) 山田正一: 釀造分析法, 産業圖書株式會社編, 213 (1956).
 (7) 關根廣, 那須野精一, 井口信義: 日調味科學, 17,

- (2) 41 (1970).
- (8) 秋葉朝一郎, 氏家冬深, 横山繁: 日調味科學, 4
(4), 1 (1957).
- (9) K. Sakaguchi: Bull. Agr. Chem. Soc., Japan, 22,
353 (1953).
- (10) 花岡嘉夫: 日醸工誌, 45, 22 (1967).