

醬油의 色變化에 關한 研究

鄭求民 · 趙成桓* · 金載勳

서울大學校 農科大學 食品工學科

*世宗大學校 食品工學科

(1981년 5월 27일 수리)

A Study on the Color Change of Soysauce

Koo-Min Chung, Sung-Whan Cho* and Ze-Uook Kim

Dept. of Food Technology, College of Agriculture, Seoul National University

*King Sejong University, Seoul, Korea

ABSTRACT

Some chemical components, absorbance at 450nm and color of traditional and improved soysauce during fermentation were investigated. The traditional soysauce was made from soybean *Meju* and the improved soysauces were prepared from *Kojis* of various mixtures of soybean and wheat.

The contents of reducing sugar were higher in the improved soysauces than in the traditional soysauce and it increased with proportion to the mixing amount of wheat. The contents of total nitrogen and amino nitrogen were increased gradually during fermentation and, in the improved soysauce, it increased with the amount of soybean. The changes of the absorbance and the chromaticity were greater in the traditional soysauce than in the improved soysauce during fermentation.

The increase of absorbance and the chromaticity was greater in the improved soysauce than that of the traditional soysauce during heating process. In the improved soysauce, the greater the amounts of wheat in *Koji*, the greater the increase of color.

緒 論

간장은 傳統的 醱酵食品으로 다른 醬類와 함께 우리나라 食生活에 重要한 調味食品의 하나이다.

이러한 간장은 糖, 아미노산, 有機酸等の 맛成分과 ester, alcohol等の 香氣成分以外에도 色에 따라 그 품질이 決定되고 있다. 간장의 色形成은 糖의 caramelization에 의해서도 일어나지만, 그 대부분은 糖類等の carbonyl化合物과 아미노산, peptide, protein等の amino化合物이 反應하여 褐

色物質인 melanoidin色素를 形成하는 maillard reaction에 의하여 일어난다. 이러한 褐變反應은 *Koji* 또는 메주製造, 간장덧의 熟成 및 장달이기를 하는 加熱過程에서 주로 일어나나 간장제품의 貯藏中에서도 일어나는 데, 적당한 褐變은 간장의 色과 香氣를 좋게 함으로서 간장의 品質을 向上시키게 되나, 지나친 加熱에 의한 褐變은 糖과 아미노산等の 營養成分을 減少시킬 뿐만 아니라, 맛이나 香氣에도 나쁜 영향을 끼쳐 오히려 간장의 品質을 저하시키는 것으로 알려져 있다.

간장의 色에 對한 研究은 日本에서 많이 이루어

졌는데, 茂田井宏^{1~4)}에 의한 醬油의 色의 酸化 褐變에 관한 研究, 醬油의 褐變에 對한 報告, 醬油의 火入工程中的 着色豫測에 관한 研究와 奥原章等^{5~10)}의 간장의 色에 對한 研究와 橋場^{11~14)}에 의한 간장의 非酵素的 褐變研究와 醬油의 褐變物質에 對한 研究가 있는 外에 四方日出男¹⁵⁾의 醬油의 色에 대한 報告等 많은 研究가 있다. 그러나, 우리나라에서는 간장의 色에 對한 研究는 별로 없 어, 張¹⁶⁾의 在來式 및 改良式 韓國간장中的 化學成分 및 遊離아미노산에 對한 研究와 柳等^{17,18)}의 간장양조用 原料代替에 관한 研究, 李等¹⁹⁾의 韓國간장의 標準化에 대한 研究, 李等²⁰⁾의 種麴의 種類가 간장의 品質에 미치는 영향에 관한 研究等에서 斷片的으로 다루었 을 뿐이다.

한편, *Koji*를 使用하는 改良式 간장은 메주를 使用하는 在來式 간장보다 糖이나 아미노산 등이 더 많아, 맛이 좋 음은 물론 營 養的으로도 有利하 나 色이 在來式 간장보다 淺 故하여 지금까지의 色이 淺해야 좋다는 觀念때문에 一般家庭에서 환영을 크게 받지 못하고 있는 점 이 있다.

따라서 本 研究에서는 改良式 간장의 色을 一般嗜好에 맞게 改善하기 위한 方法을 모색하기 위한 基礎資料를 얻기 위하여, 메주를 使用한 在來式 간장과 콩과 밀의 配合比를 달리하여 製造한 改良式 간장의 熟成과 加熱中的 色變化를 究明하고 이들의 製造 條件에 따른 色形成程度를 比較, 檢討하였다.

材料 및 方法

가. 材料 및 菌株

本 實驗에 使用한 콩, 밀, 소금은 市中에서 購入하였으며, *Koji* 製造時 使用한 種麴은 서울대학교 農科大學 食品工學科에 保管中인 *Aspergillus sojae* 菌株를 眞 보리칼에 接種시켜 만들었다.

나. 實驗方法

(1) *Koji*製造: 改良式 간장用 *Koji*는 콩과 밀의 配合比를 Table 1과 같이 달리하여 常法²¹⁾에 따라 製造하였으며 在來式 간장用 메주는 傳統의 方法으로 家庭에서 만든 것 을 使用하였다.

(2) 간장담금: *Koji* 또는 메주와 소금과 물을 1(무게) : 1.5(무게) : 4(부피)의 比로 하여 간장을 담금 다음 20~25°C에서 熟成시켰다.

(3) 化學成分의 分析: 還元糖은 Fehling Lehmann Schoorl變法²²⁾에 依하여 측정하였으며, 全窒

Table 1. Mixing ratio of soybean and wheat

Sample code	Soybean	Wheat
A*	5	0
B	5	0
C	4	1
D	3	2

*: *Meju* for traditional

素는 microkjeldahl法²³⁾으로 아미노態 窒素는 formol法²⁴⁾으로 測定하였다.

(4) 色의 測定

(가) 色測定用 試料의 處理: 熟成中的 色測定은 여과한 간장액을 1200×g로 30分間 遠心分離한 後 上澄液을 取하여 實施하였으며, 加熱後의 色測定은 여과한 간장액을 시험관에 넣고 aluminium foil로 막은 다음, water bath에서 Table 2와 같은 條件으로 加熱하여 冷却시킨 다음 20,000×g로 遠心分離한 後 上澄液을 取하여 實施하였다.

Table 2. Heating conditions of soysauce for color determination of heated soysauce

Tube No.	Temp.			
	70°C	80°C	90°C	100°C
1	0(hr)	0(hr)	0(hr)	0(hr)
2	2	1	0.5	1/3
3	5	2	1	2/3
4	8	3	2	1
5	12	4	3	1.5
6	23	6	5	2

(나) 色의 測定方法

1) 吸光度: 試料液을 10% NaCl溶液으로 5倍 희석하여 Shimadzu製 spectrophotometer UV-200을 써서 450nm에서 吸光度를 測定하였다.

2) 色度: 試料液을 日本電色(工)製 color & color difference meter ND-101D로 C.I.E. system의 X.Y.Z를 測定한 다음, 이들로 부터 chromaticity coordinates x(X/X+Y+Z)와 y(Y/X+Y+Z)를 計算하고 이들 色도를 C.I.E. chromaticity diagram에 表示하였다.²⁵⁾

結果 및 考察

가. 化學成分의 變化

간장 熟成中 每 10日마다 試料를 取하여 還元糖,

全窒素, 아미노態窒素의 成分變化를 分析한 結果는 다음과 같다.

(1) 還元糖 : 간장 熟成中 還元糖의 變化는 Fig. 1과 같다.

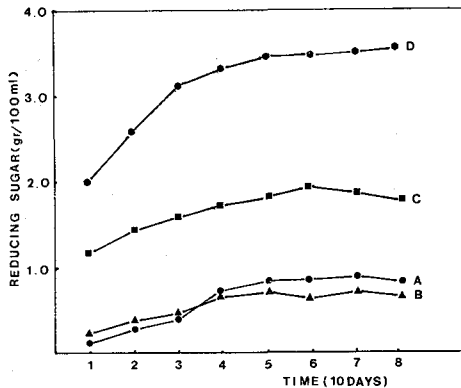


Fig. 1. Changes of reducing sugar content during soysauce fermentation

즉, 熟成되어 감에 따라 各 區가 多같이 담금 40日 經까지 還元糖이 增加하다가 그 後에는 큰 變化를 보이지 않았다. 이와 같은 還元糖의 變化는 初期에는 *Koji*나 麥주中의 *amylase*에 依하여 炭水化合物이 糖으로 分解되어 간장액中에 溶出되기 때문이며 熟成後期에는 生成되는 糖의 一部가 *alcohol* 醱酵과 有機酸 醱酵 등으로 消費되기 때문에 큰 變化가 적은 것으로 생각되며 이것은 다른 研究者의 報告²⁶⁻²⁹⁾와 대체로 같은 傾向을 나타내고 있다. 各 試驗區別로 보면 一般적으로 改良式 간장이 在來式 간장보다 還元糖의 含量이 많음을 알 수 있고, 改良式 간장에 서도 稗의 配合比가 클수록 澱粉質의 量이 많기 때문에 糖의 含量도 많아 D區가 가장 많고 다음 C.D區順이었으며 같은 配合比인 A.B區에서는 在來式 간장인 A區가 改良式 간장인 B區보다 약간 많았다.

(2) 全窒素 : 熟成中 全窒素의 變化는 Fig. 2와 같이 모든 區가 多같이 熟成되어 감에 따라 全窒素의 含量이 높아지는 傾向을 나타내고 있는데 이러한 結果는 간장이 熟成되어 감에 따라 *Koji*나 麥주中의 窒素化合物이 간장液에 溶出되기 때문이라 생각된다. 全體적으로 보면 在來式 간장보다 改良式 간장이, 改良式 간장中에서도 *Koji*中의 糞의 配合量이 많을 수록 全窒素의 含量이 많은 것으로 나타났다. 한편, C區가 B區보다 糞의 含量이 적은 데도 불구하고 全窒素의 含量이 많은 理由는 糞만으로 만든 *Koji*의 *protease* activity보다 는 糞과 炭水化合物을 4 : 1로 配合하여 만든 *Koji*의

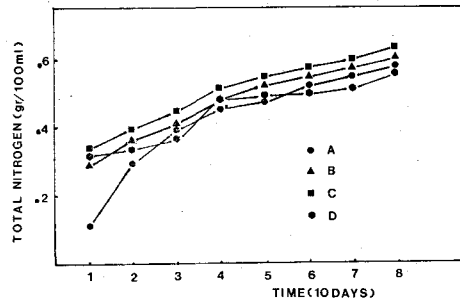


Fig. 2. Changes of total nitrogen during soysauce fermentation

그것이 더 높다는 金²⁹⁾의 研究結果로 볼 때, 本實驗에서도 C區의 *protease* activity가 B區보다 더 높아 *amino*化合物이 많이 溶出되기 때문이라 생각된다. 대체적으로 試驗區間의 全窒素含量의 差異는 還元糖의 差異에 비하여 적었다.

(3) 아미노態窒素 : 간장 熟成中 아미노態窒素의 含量變化는 Fig. 3과 같다.

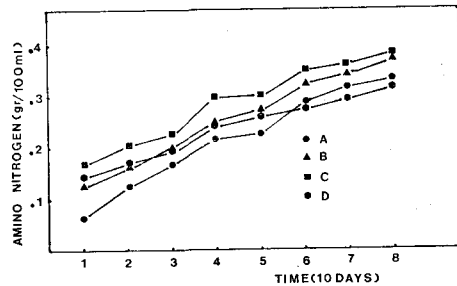


Fig. 3. Changes in the content of amino nitrogen during fermentation

즉, 熟成되어 감에 따라 모든 區에서 多같이 아미노態窒素의 含量이 增加하는 데, 이것은 *Koji*나 麥주中의 *protease*에 依하여 蛋白質 및 큰 *polypeptide* 등이 아미노산 또는 低級 *peptide*로 分解되어 간장液中으로 浸出되기 때문이며 대체적으로 全窒素와 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

各 試驗區別로 보면 *protease* activity가 높은 C區가 아미노態窒素의 含量이 제일 많고 그 다음은 B.A.D區 順으로 적게 나타났다.

(4) 熟成中 吸光度의 變化 : 熟成中 간장液의 吸光度의 變化는 Fig. 4와 같다.

즉, 간장液의 吸光度는 간장이 熟成됨에 따라 점차 높아지고 있으며, 특히 在來式 간장의 吸光度는 改良式 간장의 그것에 비하여 현저하게 높았

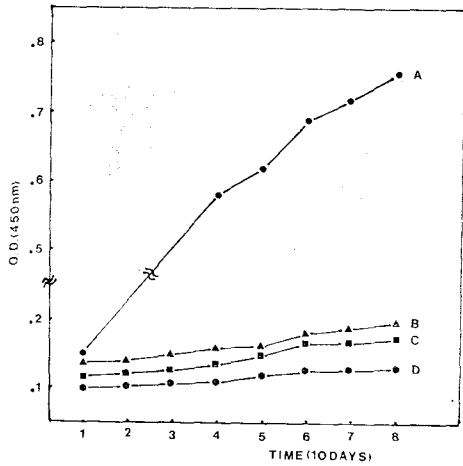


Fig. 4. Changes in the absorbance during fermentation

다. 이것은 메주가 製造期間이 길 뿐 아니라 比較的高溫에서 만들어 지므로 製造過程中에 褐變이 많이 일어났기 때문이며, 이에 比하여 改良式 간장은 *Koji*의 製造期間이 짧고 培養溫度 역시 비교적 낮아 褐變이 적게 일어났기 때문이라 생각된다. 또한, 改良式 간장에서도 콩의 配合比가 많을수록 色이 진한 것으로 나타나 B區가 가장 진하고 다음이 C.D區 順으로 나타났는데, 이것은 콩의 加壓蒸餾한 後의 褐變程度가 밀을 볶은 後의 褐變程度보다 더 크기 때문이라 생각된다. 이와 같이 熟成中 간장液의 色이 간장液中의 糖이나 아미노化合物의 含量과는 관계없이 形成되는 것은 간장의 熟成溫度가 褐變이 일어나기에는 낮기 때문이며, 熟成中 간장의 色은 그 大部分이 *Koji*나 메주製造時에 生成된 褐色 色素가 간장液으로 溶出되는 程度에 따라 決定되는 것이 아닌가 생각한다.

(5) 熟成中 간장液의 色度變化: 熟成中 色度變化는 Fig. 7(검은 점)과 같다. 먼저, 主波長은 A區가 가장 많이 變하여 577.7nm에서 589.5nm로 즉, yellow色 系統에서 orange色 系統으로 移動하였으며, B,C,D區의 改良式 간장은 yellow色 系統 內에서 長波長 쪽으로 移動하였다. 즉, B區는 577.5nm에서 578.7nm로, C區는 577.1nm에서 578.3nm로, D區는 576.2nm에서 577.1nm로 各 各 變하였다. 또한 色의 純度도 在來式 간장인 A區가 가장 많이 變하여 0.498에서 0.920으로 0.422만큼 增加하였으며 B區는 0.512에서 0.645로 0.133만큼, C區는 0.427에서 0.580으로 0.153만큼, D區는 0.363에서 0.471로 0.108만큼 各 各 增

加하였다. 대체로 이들 色度の 變化量은 吸光度의 變化量과 같은 傾向을 나타내었다.

(6) 加熱中 吸光度의 變化: 各 試料를 Table 2의 條件으로 加熱한 後 450nm에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 5와 같다.

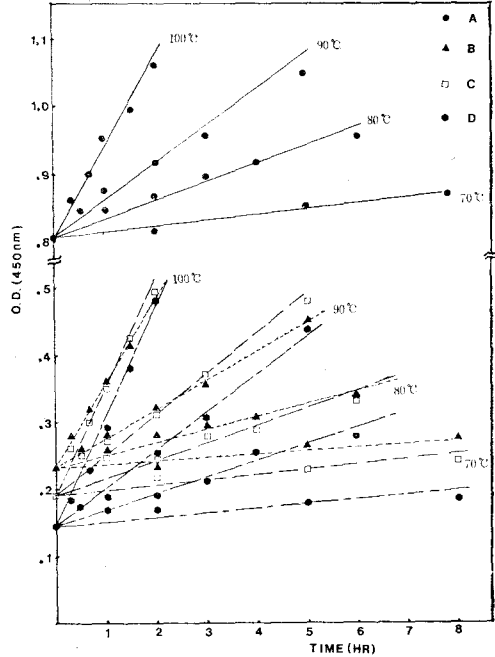


Fig. 5. Changes of the absorbance during heating process at 70°C, 80°C, 90°C and 100°C

즉, 各 試料가 加熱함에 따라 대체로 直線의 으로 吸光度가 增加하며, 이것은 茂田⁴⁾과 奧原等⁵⁾의 結果와 비슷한 傾向을 보이고, 또한 browning model system³⁰⁾과도 비슷한 變化를 나타내고 있다.

같은 加熱溫度에서 A,B,C,D區의 各 試料의 吸光度 變化量은 D區가 가장 크고 다음이 C區이었으며 A,B區가 가장 적어, 100°C로 2時間 加熱하였을 경우 D區는 0.15에서 0.48로 0.33만큼 增加하였고 C區는 0.19에서 0.49로 0.30만큼 增加하였으며 A,B區는 0.81에서 1.06으로, 0.23에서 0.48로 各 各 0.25만큼 增加하였다. 90°C로 5時間 加熱하였을 경우에는 D區가 0.29, C區가 0.26, B區가 0.23, A區가 0.21만큼씩 各 各 增加하였고, 80°C로 6時間 加熱하였을 경우에는 D區가 0.14, C區가 0.13, B區가 0.11, A區가 0.15만큼씩 各 各 增加하였으며, 70°C로 28時間 加熱하였을 때

에는(그림에서는 8時間까지 表示하였음) 모든區가 0.13씩 各各 增加하였다. 이와 같이 熟成中에는 在來式 간장과, 콩의 配合量이 많은 改良式 간장의 吸光度의 變化가 컸는 데 反하여 加熱中(特히 高溫의 경우)에는 밀의 配合量이 많은 간장일수록 吸光度의 變化가 큰 것은 熟成된 간장液의 amino 化合物은 各 區가 비슷한 데 比하여 糖의 含量은 밀의 配合量이 많을 수록 많아 褐變反應이 活潑히 일어 났기 때문이라 생각된다.

(7) 간장 加熱中의 色度の 變化: 各 加熱溫度와 加熱時間에 따른 간장液의 色度の 變化를 C.I.E. Chromaticity Diagram으로 表示하되 해당 部分만을 나타내면 Fig. 6~9와 같다.(흰 點)

즉 그림에서 오른쪽의 軸은 主波長, 아래쪽의 軸은 純度を %로 나타내는데, x, y를 利用하여 구한 主波長의 경우 100°C로 2時間 加熱할 때 A 區는 590.1에서 593.9nm로 즉, orange色 系統內에서 長波長쪽으로 變하였고, B 區는 579.0에서 583.5nm로, C 區는 578.3에서 583.4nm로, D 區는 577.4에서 583.2nm로, 즉, yellow色 系統에서 yellowish orange色 系統쪽으로 變하였다. 또한 다른 加熱溫度의 경우도 주어진 加熱條件下에서 100°C의 경우와 비슷한 경향을 나타내었다.

純度は 在來式 인 A 區는 熟成中과 比較하여 별로 增加하지 않았으나, 改良式 간장인 B,C,D 區는 加熱中에 현저히 增加하였다. 100°C로 2時間 加熱하였을 때는, A 區는 0.920에서 0.928로 0.008 增加하였고, B 區는 0.651에서 0.884로 0.233이, C 區는 0.581에서 0.885로 0.304가, D 區는 0.495에서 0.888로 0.393이 各各 增加하였다. 그리고 이들 純度の 增加는 主波長의 그것과 대체로 같은

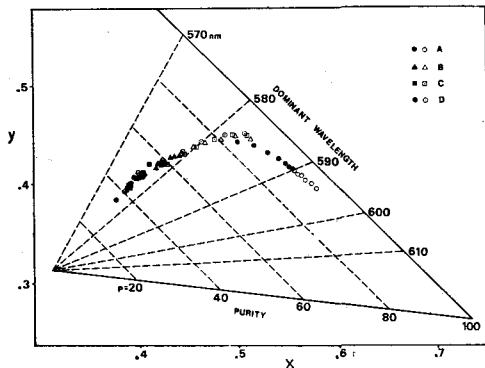


Fig. 6. Changes in the chromaticity during fermentation(black) and heating process at 100°C (white)

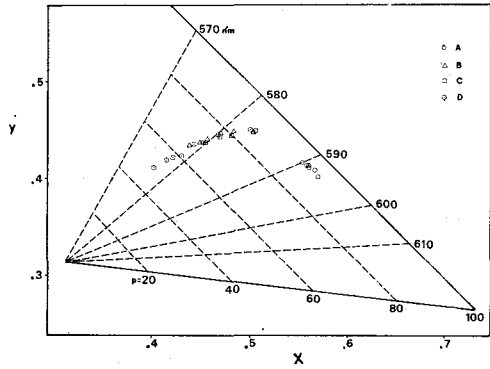


Fig. 7. Changes in the chromaticity during heating process of sauce at 90°C

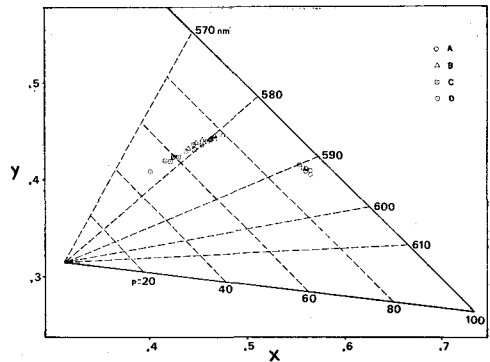


Fig. 8. Changes in the chromaticity during heating process of soysauce at 80°C

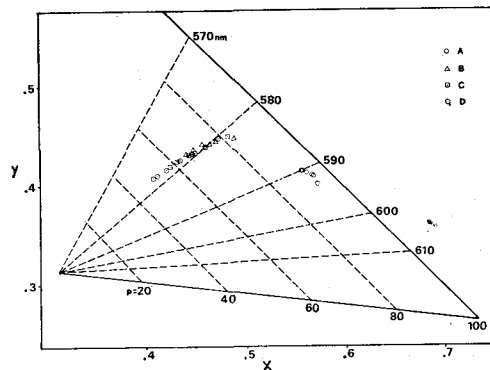


Fig. 9. Changes in the chromaticity during heating process of soysauce at 70°C

傾向을 나타냈으며, 이러한 간장의 色度變化 樣相은 다른 褐色食品인 maple syrup, honey, caramel solution等과 비슷한 것으로 나타났다.²⁵⁾

以上の 結果는 간장의 色이 Koji나 메주의 色에 依하여 크게 좌우되어 熟成過程中에는 改良式에

比하여 在來式 간장의 색이 현저하게 진하였다. 그러나 熟成後 加熱할 때는 改良式 간장이 carbonyl化合物과 amino化合物을 많이 함유하고 있어 増色이 在來式 간장보다 더 많이 되었다. 따라서 加熱溫度를 높이고 加熱時間을 늘인다면 改良式 간장도 在來式 간장에 떨어지지 않는 색을 낼 수 있으나 간장을 너무 長時間 加熱한다면 非經濟的일 뿐만아니라 營養價가 떨어지고 異臭味가 생길 우려가 있어 간장의 색만을 爲하여 오랫동안 加熱한다는 것은 不合理한 일이라 생각한다. 結果的으로 一般的인 方式으로 熟成·加熱하여 얻어지는 製品은 麥주에 起因하는 색깔로 因하여 在來式 간장이 改良式 간장보다 진한 색을 띠우게 된다.

要 約

麥주를 使用한 在來式과, Koji를 使用한 改良式 간장을 原料配合比를 다르게 담그어 熟成中 還元糖, 全窒素, 아미노態窒素의 成分變化와 吸光度, 色度變化를 測定한 다음, 熟成後 加熱에 의한 吸光도와 色度變化를 測定한 결과는 다음과 같다.

還元糖의 含量은 在來式에 比하여 改良式 간장이 더 많고 밀의 配合量이 많을 수록 더 하였다. 全窒素와 아미노態窒素의 含量은 時日이 경과할 수록 增加하였고, 콩의 配合量이 많으면 이 含量도 많았으나 試料間에는 큰 差異가 없었다.

熟成中 吸光도와 色度は 在來式 간장의 경우 많이 增加하였으나 改良式 간장은 별로 增加하지 않았다. 加熱中 吸光도와 色度は 대체로 改良式 간장이 在來式 간장에 比하여 더 增加하였으며 밀의 配合量이 많은 區일수록 增加量도 컸다.

參 考 文 獻

1. 戊田井宏, 井上進, 西擇嘉彦: 日本農化學會誌, 46(12): 631(1972)
2. 戊田井宏, 井上進: 日本農化學會誌, 48(6): 329(1974)
3. 戊田井宏: 日本食品工業學會誌, 23(8): 34(1976)
4. 戊田井宏, 廣岡仁史, 花岡嘉夫: 日本農化學會誌, 51(2): 107(1977)
5. 奥原章, 原田倫夫, 齋藤伸生, 横塚保: 日本醱酵工學雜誌, 47(1): 57(1969)
6. Akira Okuhara, and Nobuo Saito: J. Fer-

- ment. Technol., 48(3): 177(1970)
7. Akira Okuhara, and Nobuo Saito: J. Ferment. Technol., 48(3): 190(1970)
8. 奥原章, 田中輝男, 齋藤伸生, 横塚保: 日本醱酵工學雜誌, 48(4): 228(1970)
9. Akira Okuhara, Nobuo Saito and Tamotsu Yokotsuka: J. Ferment. Technol., 49(3): 272(1971)
10. 奥原章, 齋藤伸生, 横塚保: 日本醱酵工學雜誌, 50(4): 264(1972)
11. Hironaga Hashiba: Agr. Biol. Chem., 36(3): 390(1972)
12. Hironaga Hashiba: Agr. Biol. Chem., 37(4): 871(1973)
13. 橋場弘長: 日本農化學會誌, 45(1): 29(1971)
14. 橋場弘長: 日本農化學會誌, 47(11): 727(1973)
15. 四方日出男: 日本醱造協會誌, 75(2): 149(1980)
16. 張智鉉: 서울農業大學 論文集 第一輯(1963)
17. 유주현, 김유삼, 이계문, 홍윤명: 한국식품과학회지, 4: 106(1972)
18. 유주현, 김유삼, 이계문, 홍윤명: 한국식품과학회지, 4: 106(1972)
19. 李鍾珍, 高漢水: 한국식품과학회지, 8: 247(1976)
20. 李錫健, 李澤水: 한국농화학회지, 19: 155(1976)
21. 金載勗: 新稿農産加工學, p.156. 郷文社(1972)
22. 東京大學 農學部(編): 實驗農藝化學, 下卷, p.587. 朝倉書店(1952)
23. A.O.A.C.: Method of Analysis of the A.O.A.C., 12th Ed., p.927. (1975)
24. 東京大學 農學部(編): 實驗農藝化學, 別卷, p.158. 朝倉書店(1961)
25. Francis, F.J. and Clydesdale, F.M.: Food Colorimetry, Theory and Application, p. 67, 70, 146. AVI(1975)
26. 張智鉉: 한국농화학회지, 6: 8(1965)
27. 金載勗: 한국농화학회지, 11: 35(1969)
28. 金載勗, 趙成桓: 한국농화학회지, 18: 6(1975)
29. 김형수: 서울大學校 碩士學位論文(1976)
30. 양용, 신동법: 한국식품과학회지, 12(2): 88(1980)