

食鹽濃度에 따른 간장의 熟成過程中 化學成分의 變化에 대하여
—揮發性 有機酸을 中心으로—

梁熙天* · 金炳龍 · 李泰圭

*全州又石大學, 全北大學校 農科大學 食品加工學科
(1982년 7월 15일 수리)

Changes of the Chemical Components in the Process
of the Korean Soysauce Fermentation by Salt
Concentration

—Laying Stress on the Volatile Organic Acid—

Hee Cheon Yang*, Byung Yong Kim and Tae Kyoo Lee

*Jeonju Woosuk College, Dept. of Food Sci.
& Technol., Jeonbug National University
(Received July 15, 1982)

Abstract

With different salt concentration (18, 22, 26 & 30%), the changes of the chemical components for the fermentation of the Korean native and modified soysauce were investigated. Color intensity (absorbance) and pH were lower in the modified soysauce than in the native one. Total nitrogen content was higher in the modified soysauce and with the lower salt concentration. Reducing sugar and total nitrogen were produced more in the modified soysauce. Reducing sugar attained to the maximum content at 4 week, and thereafter decreased. Total volatile acid in the higher salt concentration was produced much in the initial stage and decreased until 4 weeks, but slowly increased thereafter. Acetic acid showed the highest yield in the modified soysauce. Butyric acid and propionic acid were produced 18 and 19 times more in the native soysauce than in the modified soysauce, and those were produced much with the lower salt concentration.

序 言

韓國 在來式 간장은 오랜 傳統을 가진 調味料로서 옛 날부터 우리 食生活에서 사용되어 온 酵酵食品이다.

간장의 由來를 살펴보면 論語의 鄭堂篇중의 “不得其 醬不食”이란 어귀로 미루어 보아 그 시대에 類似간장이 이미 食用되었음을 알 수 있고, 우리나라의 경우에도 간장의 食品에 대한 확실한 年代는 알 길이 없으나 三國史記 卷八 新羅本紀 第八 神文王 3年 2月(632年)

위절중에 간장을 食用한 것으로 보아 統一新羅時代 初期에 이미 간장을 食用하였음을 알 수 있고, 그 이후 李朝 宣宗 41年(1715年) 洪萬善에 의해 저술된 山林經濟와 朴趾源의 燕岩集에 韓주 만드는 방법과 간장담금법에 관한 記錄이 있다.

日本式 간장은 1910年 이후에 우리나라에 도입되어 현재 우리나라에서 工業的으로 生產되고 있으나 在來式 간장의 맛과 그 用途가 달라서 韓國家庭의 간장 需要를 충족시키지 못하고 있는 實情이다.¹⁾

간장에 관한 연구는 張^{2~5)}의 在來式 간장 담금중의 化學的 成分을 관찰한 報告등 근대 과학적 연구가 多數있으며, 日本에서는 上下等⁶⁾의 간장 속성과정 중의 有機酸 消長에 관한 연구등 多數가 있다.

田中⁷⁾은 酸에 관련된 因子가 간장의 嗜好性을 좌우한다고 지적하고 있으며, 우리나라 在來式 간장의 고린냄새成分은 butyric acid 와 propionic acid 라는 것은 널리 알려져 있는 사실이다.

이에 착안하여 在來式 메주와 改良式 메주를 이용한 간장의 속성과정 중 食鹽濃度에 따른 化學成分의 변화와 指揮發性 有機酸의 消長 관계를 살펴봄으로서 在來式 간장의 酸臭 納豆臭 및 고린냄새의 원인物質의 量과 이를 제어 할 수 있는 바람직한 最適食鹽濃度를 찾고자 본 實驗을 행하여 몇 가지 研究結果를 얻었으므로 이에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材 料

1) 在來式 메주

3月에 全州近郊 일반가정에서 7種의 메주를 수집하여 잘 混合하여 사용하였다.

2) 改良式 메주

全北大學校 農科大學 食品加工學科에서 보관하고 있는 *Aspergillus oryzae* 를 種麴으로 하여 $20 \times 15 \times 3$ cm 크기로 Fig. 1 과 같은 방법으로 제조한 改良메주를 사용하였다.

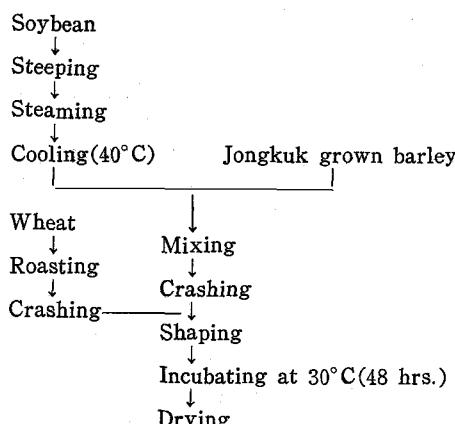


Fig. 1 Preparation for modified Meju

2. 간장 담금법

容器는 14 l 들이 소형 장독을 물로 세척하여 硫黃殺菌하여 사용하였다.

1) 在來式 간장

在來式 메주 2kg 과 18, 22, 26, 30%의 食鹽液 8l 를 각각 混合하여 독에 담가서 햅볕이 드는 곳에서 熟成시켰다.

2) 改良式간장

改良메주를 이용해 上法과 같은 담금을 행하였다.

3. 方 法

간장 담금을 한 후 7일 간격으로 上澄液을 채취하여 다음과 같이 實驗을 행하였다.

1) 食鹽濃度⁸⁾

간장 1mL를 취하여 2% K_2CrO_4 액을 指示藥으로 하여 $AgNO_3$ 로 적정하였다.

2) 色 度⁹⁾

3,000 rpm 으로 30 分間 遠心分離시킨 간장 上澄液 5mL를 10% NaCl 용액으로 희석하고 500 nm에서 吸光度를 측정하여 희석배수를 곱하여 色度로 하였다.

3) pH¹⁰⁾

간장 20mL를 취하여 pH meter로 측정하였다.

4) 全蛋白量¹¹⁾

micro-kjedahl 法으로 정량하였다.

5) 還元糖量¹²⁾

0.3 N-Ba(OH)₂로 除蛋白하여 Somogyi 變法으로 정량하였다.

6) 總揮發酸量 및 GLC 分析

간장 20mL를 취하여 pH를 1~2로 調節한 후 수증기 증류한 蒸溜液 100mL를 N/10-NaOH로 적정하여 總揮發酸量을 acetic acid 로 계산하였고, 同液을 ethyl

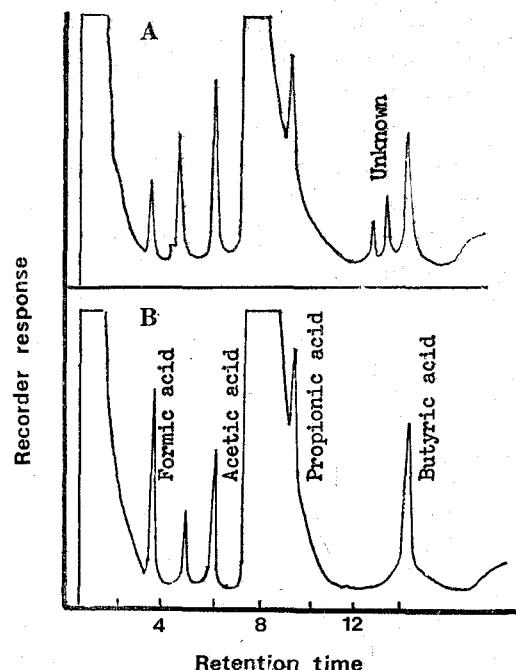


Fig. 2. Chromatogram of volatile organic acid.

A : Modified saysauce

B : Korean soysauce

ether로抽出한 후 水戶을 60°C에서 減壓濃縮하여 常法^{6,13)}에 따라 ester化 시킨 후 冷却하여 증류수 5ml를 넣고 n-hexane으로 3회 抽出하여 GLC分析用試料로 하였다.

GLC分析條件는 Table 1와 같고, 挥發性有機酸의 chromatogram은 Fig. 2과 같다.

Table 1. Condition and instrument for GLC analysis

Instrument: Shimadzu GC-4BM
Detector: Flame ionization detector
Column: 2 m×3 mm (ID) glass column
Packing material: 5% Reoplex 400 on 60/80 mesh
Shimalite(NAW)(101)
Column temp.: Held at 50°C for 8 min. and programmed to 150°C at a rate of 4°C/min.
Injection & detector temp.: 190°C
Flow rate: N₂; 40ml/min., H₂; 35ml/min., Air; 730ml/min.
Chart speed: 5 mm/min.

Table 3. Changes of the chemical components in Korean soysauce

Week	Native soysauce						Modified soysauce					
	Salt conc. (%)	Salt conc. (%)	Absorbance (500nm)	pH	Total-N (g/100ml)	Reducing sugar (g/100ml)	Salt conc. (%)	Absorbance (500nm)	pH	Total-N (g/100ml)	Reducing sugar (g/100ml)	
1	18	18.2	0.31	6.40	0.40	0.22	18.1	0.27	6.12	0.45	0.47	
	22	22.3	0.37	6.29	0.36	0.27	22.3	0.22	6.46	0.36	0.46	
	26	26.4	0.35	6.20	0.27	0.24	26.3	0.19	5.51	0.30	0.50	
	30	29.1	0.25	6.43	0.23	0.28	29.4	0.26	6.82	0.32	0.54	
2	18	18.4	0.36	6.30	0.47	0.30	18.3	0.31	6.02	0.52	0.51	
	22	22.6	0.46	6.20	0.40	0.31	22.7	0.26	6.30	0.44	0.51	
	26	26.4	0.48	6.11	0.37	0.28	26.6	0.25	6.24	0.32	0.57	
	30	29.2	0.35	6.39	0.30	0.32	29.7	0.26	6.19	0.38	0.67	
3	18	18.7	0.52	5.93	0.52	0.32	18.8	0.36	5.84	0.60	0.67	
	22	22.9	0.48	6.17	0.48	0.34	22.9	0.27	6.17	0.47	0.69	
	26	25.9	0.50	6.09	0.42	0.33	26.8	0.27	6.04	0.40	0.70	
	30	29.7	0.38	6.38	0.37	0.36	30.1	0.32	6.39	0.41	0.70	
4	18	18.9	0.57	5.71	0.58	0.39	19.0	0.38	5.74	0.67	0.71	
	22	23.1	0.63	5.83	0.53	0.41	23.1	0.30	5.61	0.58	0.73	
	26	26.9	0.54	6.04	0.46	0.45	27.0	0.31	5.77	0.52	0.71	
	30	30.3	0.42	6.30	0.43	0.46	30.3	0.36	5.82	0.49	0.72	
5	18	19.2	0.61	5.68	0.63	0.30	19.3	0.41	5.66	0.76	0.70	
	22	23.5	0.68	5.63	0.61	0.36	23.3	0.31	5.53	0.63	0.72	
	26	27.2	0.55	5.96	0.55	0.40	27.3	0.33	5.31	0.54	0.72	
	30	30.4	0.43	6.22	0.53	0.43	30.3	0.37	5.26	0.57	0.71	
6	18	19.6	0.73	5.65	0.67	0.26	19.4	0.42	5.46	0.82	0.58	
	22	23.7	0.69	5.61	0.66	0.28	23.5	0.34	5.30	0.75	0.60	
	26	27.4	0.57	5.54	0.62	0.33	27.5	0.35	5.17	0.66	0.65	
	30	30.6	0.46	5.69	0.57	0.39	30.8	0.37	5.12	0.59	0.66	
7	18	20.0	0.79	5.69	0.71	0.20	21.0	0.43	5.47	0.85	0.43	
	22	23.9	0.69	5.56	0.68	0.21	23.9	0.37	5.17	0.82	0.53	
	26	27.7	0.58	5.47	0.63	1.29	28.0	0.39	5.04	0.76	0.64	
	30	30.9	0.51	5.52	0.61	0.37	31.0	0.40	4.96	0.70	0.65	

結果 및 考察

1. 化學成分 變化

在來式及改良式간장의 化學成分은 Table 2과 같으며, 간장의 熟成中 化學成分 變化는 Table 3과 같다.

熟成期間中 食鹽濃度는 일 반적으로 모든 實驗區에서 증가하였는데 이는 熟成期間中 증발에 의한 濃縮現象 때문일 것으로 생각된다.

色度는 일 반적으로 改良式 간장보다 在來式 간장

Table 2. Chemical components of Meju(dry wt. %)

	Total sugar	Reducing sugar	Fat	Total-N	Ash
Native Meju	16.0	5.2	13.8	5.4	3.1
Modified Meju	18.0	6.0	12.0	5.2	5.5

덧이 높았으며, 시간이 경과할 수록 증가하였다.

pH는 在來式 및 改良式 간장덧 熟成期間중 모든 實驗區에서 감소하는 경향을 보이고 있다. 在來式과 改良式 간장덧을 비교하여 보면 在來式 간장덧에 비하여 改良式 간장덧이 熟成期間중 일반적으로 pH가 낮았고 pH가 감소하는 경향도 커다. 在來式 간장덧의 경우 18% 및 22% 구에서는 5주 이전에 급격한 pH감소를 보였으나, 26% 및 30% 구에서는 5주 이후부터 급격히 감소하였고, 改良式 간장덧의 경우에는 모든 實驗구에서 3주 이후부터 급격한 감소 추세를 보였다. 또한 在來式이나 改良式 간장덧 熟成過程중 6~7주 후에는 18% 및 22% 구에 비하여 26% 및 30% 구에서 pH가 더 낮았다. 이와같이 1~3주 사이에서는 食鹽濃度가 높은 구일 수록 pH가 높았으나, 4주를 지나 5주 이후부터는 食鹽濃度가 높은 구 일수록 pH가 더 낮은 경향을 보이는 데, 이것은 梁等⁹⁾과 일치하는 경향을 보이고 있다.

總窒素量에 있어서는 改良式 간장덧이 在來式 간장덧보다 많은 데, 이는 麴菌을 人工의 으로 접종했기 때문에 메주중의 酶素力價를 증진시켜 蛋白質分解가 촉진되어 간장덧중의 窒素化合物의 용출이 많았기 때문으로 생각된다. 또한 일반적으로 低食鹽濃度구에서 總窒素量이 많은 데 이는 담금시 食鹽濃度가 낮을 수록 總窒素量이 많다고 한 太原¹⁴⁾의 實驗結果와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

간장덧 熟成期間중 還元糖은 在來式 간장덧에서 보다 改良式 간장덧에서 월등히 높은 데, 이는 改良메주 제조시 副原料로써 밀과 보리가 添加했기 때문이라고 생각되며, 時期별로 보면 담금후에 점차 증가하여 4주에 최고에 이르고 그 후 감소하고 있는 데, 이는 3월에 담근 醬에서 氣溫上昇과 더불어 酵母의 발육이 완성했기 때문이라고 한 張⁴⁾의 보고와 일치하고 있다.

2. 摳發酸의 變化

總撻發酸

간장덧 熟成期間중 總撻發酸의 變化는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 18% 食鹽濃度구에서는 간장덧 熟成期間이 경과함에 따라 계속 증가하였으나, 그 밖의 食鹽濃度구에서는 4주까지는 점진적으로 감소하다가 그 이후부터 22% 및 26% 구에서 약간 증가하는 경향을 보이고 있다.

이는 메주 자체내에 생성되었던 酸들이 食鹽濃度가 높을 수록 초기에 많이 용출되었다가 摳發에 의해 감소되었을 것으로 생각되고, 低食鹽濃度구에서는 總撻發酸量이 증가되었는데, 이는 高食鹽濃度구에서 酵母 발육이 억제된다는 李等¹⁵⁾과 李等¹⁶⁾의 보고와 食鹽濃

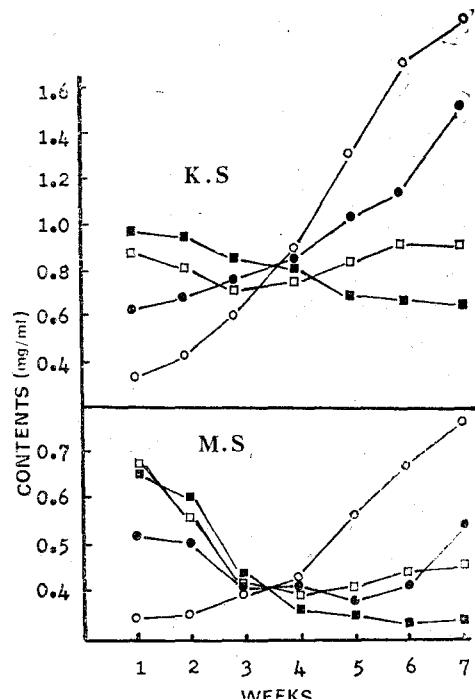


Fig. 3. Changes of volatile acids during the Korean soysauce aging with various salt concentrations.

—○—; 18%, —●—; 22%, —□—; 26%,
—■—; 30%
K.S; Korean native soysauce, M.S; Modified soysauce

度가 낮을 수록 一般好氣性 細菌의 분포가 많다고 한 曹等¹⁷⁾과 朴等¹⁸⁾의 보고로 미루어 보아 微生物의 발육이 왕성하므로 인해 이들 微生物群에 의한 酸의 생성 때문일 것으로 추측된다.

그리고 總撻發酸量의 변화와 還元糖量의 消長(Table 3)과 관련시켜 생각해 보면 4~5주 이후부터 還元糖量이 감소하는 데 반해 總撻發酸量은 4~5주 이후부터 증가하는 추세를 보이고 있는데, 이는 微生物의 생육으로 還元糖의 소비가 일어난 것으로 생각된다.

1) Formic acid

Formic acid 變化量은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 食鹽濃度간에 큰 차이를 보이지 않았고, 改良式 간장덧에서 보다 在來式 간장덧에서 전반적으로 formic acid 함량이 다소 많은 추세를 나타내고 있는데, 이는量적인 차이는 있으나 張⁴⁾의 보고와 비슷한 경향이다.

2) Acetic acid

Acetic acid의 變化量은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 4주 이전에는 食鹽濃度가 높은 구일 수록 酸의量이 많으며, 18% 구를 제외하고는 4~5주 전까지는 전반

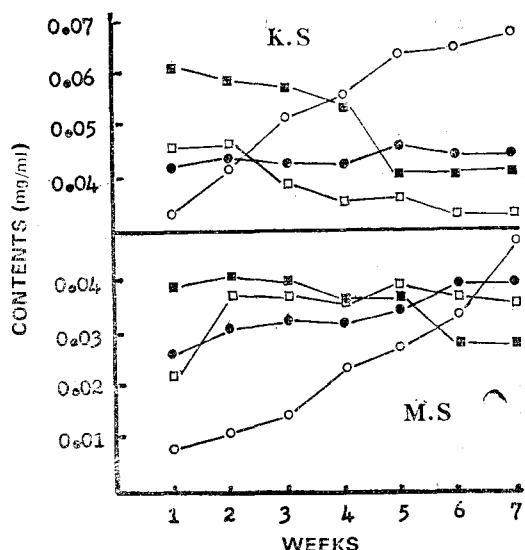


Fig. 4. Changes of formic acid during the Korean soysauce aging with various salt concentration.

—○—; 18%, —●—; 22%, —□—; 26%,
—■—; 30%

K.S.: Korean native soy sauce, M.S.: Modified soy sauce

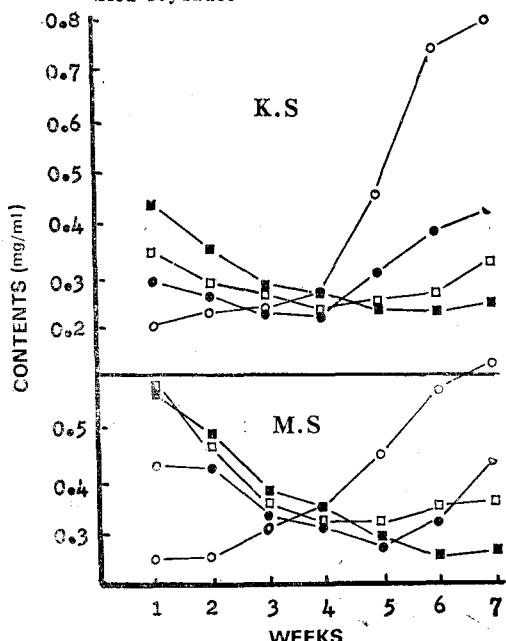


Fig. 5. Changes of acetic acid during the Korean soysauce aging with various salt concentration.

—○—; 18%, —●—; 22%, —□—; 26%,
—■—; 30%

K.S.: Korean native soy sauce, M.S.: Modified soy sauce

적으로 감소하는 경향을 보이고 있으나, 그 이후부터는 食鹽濃度가 낮은 구일 수록 酸의量이 많았으며 전반적으로 증가하는 추세를 보이고 있다. 또한 改良式 간장덧의 경우 acetic acid가 全揮發酸의 대부분을 차지하고 있고 在來式 간장덧에서 보다 改良式 간장덧에서 더 높은 수준인 데, 이는 量적인 차이는 있겠으나 張⁴이나 神戶 등¹⁹의 報告와 비슷한 경향이다.

3) Propionic acid 와 butyric acid

간장덧 熟成期間中 propionic acid 와 butyric acid의 변화량은 Fig. 6 와 Fig. 7 에서와 같다.

兩酸의 경우 在來式 간장덧에서는 초기에 상당량 겹출되었으며, 食鹽濃度가 낮은 18% 및 22% 구에서는 점차 증가하는 경향을 보이고 있으나 26% 및 30% 구에서는 약간 감소하다가 일 반적으로 증가하는 추세를 보이고 있고, 改良式 간장덧에서는 초기에 거의 겹출되지 않았으나 4주 이후부터는 소량 겹출되었다. 이는 매주 제조 시 在來式 매주의 경우 여러 微生物群이 작용하여 매주 자체내에 생성되었던 酸이 상당량 간장덧으로 이행되었을 것으로 생각되고, 改良式 매주의 경우는 *Aspergillus oryzae*만을 純粹培養하여 제조하였기 때문에 자체내에 이들 酸이 거의 생성되지 않았기 때문으로 생각된다.

한편 7주 후의 평균적 量적인 관계를 비교하여 보

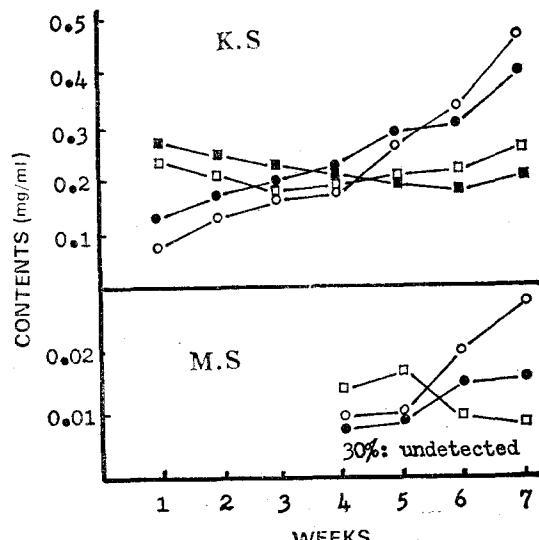


Fig. 6. Changes of propionic acid during the Korean soysauce aging with various salt concentration.

—○—; 18%, —●—; 22%, —□—; 26%,
—■—; 30%

K.S.: Korean native soy sauce, M.S.: Modified soy sauce

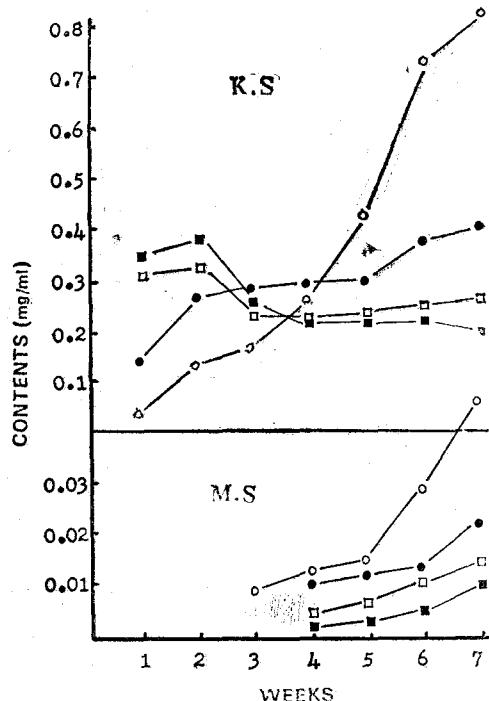


Fig. 7. Changes of butyric acid during the Korean soysauce aging with various salt concentration.
 —○—; 18%, —●—; 22%, —□—; 26%,
 —■—; 30%
 K.S; Korean native soysauce, M.S; Modified soysauce

면 改良式 간장덧은 在來式 간장덧에 비하여 propionic acid는 1/19이고 butyric acid의 경우는 1/18로 현저한 차이를 나타내고 있다.

간장중의 挥發酸은 간장의 香氣成分중의 하나로 알려져 있고 이들 酸의 量적인 關係는 간장의 風味를 좌우하는 요인중의 하나라고 볼 수 있다.

在來式 간장덧 중에 propionic acid와 butyric acid가 많다는 사실은 결국 고린냄새의 원인이 되는 것으로 생각된다.

이와같은 고린냄새를 가능한 한 줄이기 위해서는 食鹽浓度를 22% 이상으로 하여 간장을 담그어야 할 것이며, *Aspergillus oryzae*를 이용하여 제조한 改良式 메주를 사용하는 것이 效果的일 것으로 생각된다.

要 約

食鹽濃度를 달리하여 在來式 메주와 改良式 메주를 이용한 간장덧 熟成過程중 色度, pH, 總窒素量, 還元糖量 및 挥發性 有機酸量의 消長 관계를 살펴본 바 다음과 같은 結果를 얻었다.

(1) 色度와 pH는 在來式 간장덧보다 改良式 간장덧이 낮았다.

(2) 總窒素量을 改良式 간장덧이 在來式 간장덧보다 높았으며, 食鹽濃度가 낮을 수록 많았다.

(3) 還元糖量은 改良式 간장덧이 在來式 간장덧보다 많았으며, 4주째에 最高值를 나타냈다.

(4) 總揮發酸量은 高濃度食鹽子에서는 초기에 점차 감소하다가 4주 이후부터 증가하였고 低濃度食鹽子에서는 처음보다 월등히 많아졌으며, 改良式 간장덧의 경우 挥發酸 중 acetic acid가 가장 많았다.

(5) 在來式 간장덧에서는 改良式 간장덧에서 보다 butyric acid가 18배, propionic acid가 19배 많이 검출되었으며 食鹽濃度가 낮을 수록 두 有機酸의 생성이 많았다.

文 獻

1. 임원명: 대한 가정학회지, 14(1), 131(1976)
2. 張智鉉: 서울 농업대학 논문집 3, 1(1963)
3. 張智鉉: 韓國農化學會誌, 7, 35(1966)
4. 張智鉉: 韓國農化學會誌, 8, 1(1967)
5. 張智智: 韓國農化學會誌, 9, 9(1968)
6. 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 高波修一: 日本農化學會誌, 48(3), 165(1974)
7. 田中揮男, 齊藤伸生, 橋塚保: 調味科學, 16(3), 21(1969)
8. 연세대학교 식품공학과편: 식품공학 실험서, (답구당) 594(1975)
9. 梁熙天, 權泰英: 韓國食品科學會誌, 11(1), 32(1979)
10. Maynard A. Joslyn: *Method in Food Analysis* (Academic Press), 370(1970)
11. 연세대학교 식품공학과편: 식품공학 실험서, (답구당), 749(1975)
12. 鄭東孝, 張賢基, 金明燦: 最新食品分析法(三中堂) 129(1975)
13. 栽培植物分析測定法: 作物分析法委員會(養賢堂), 377(1976)
14. 太原, 森口: 調味科學, 3, 12(1955)
15. 이택수, 이석진, 신보규: 한국 농화학회지, 13(2) 171(1970)
16. 이택수, 이석진: 한국농화학회지, 13(1) 97(1970)
17. 조덕현, 이우진: 한국농화학회지, 13(1), 35(1970)
18. 박제인, 김기주: 국립공업연구소 보고, 20, 89(1970)
19. 神戸于幸, 岩淺考, 逆井利天: 日本農化學會誌, 52(8), 329(1978)