

## 低塩酸으로 低温分解한 아미노산간장 製造中 窒素利用率, 蛋白分解率 및 遊離糖의 動向

朴昌熙 · 朴世浩\* · 李錫健\*\*

샘표食品工業(株) 研究室 \* (株) 一和研究所 \*\* 忠南大學校食品加工學科

### Changes of Nitrogen Utilization Ratio, Protein Solution Ratio, free Sugars in Defatted Soybeans During the Manufacturing of Amino Acid Soysauce by a Low Hydrochloric Acid, Temperature

Chang-Hee Park, Se-Ho Park,\* Suk-Kun Lee\*\*

Sampyo Foods Co., Ltd. Lab. \*IL-WHA Co., Ltd. Research Institute

\*\*Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon

#### Abstract

The changes of nitrogen utilization ratio (NUR), Protein solution ratio (PSR) and free sugar contents during the amino acid soysauce manufacturing process by a low hydrochloric acid, temperature were investigated. On hydrolysis by 6%—HCl (3 liquor rate of defatted soybean weight, 3LR) at 85°C, NUR and PSR were 74.51%, 56.49% at 65 hours. At the same time free sugars were detected glucose, galactose, arabinose, fructose, xylose. On hydrolysis at 95°C, NUR and PSR were 77.72%, 64.04% at 50 hours, and 5 free sugars of the above statement were detected at 5 hours. Remarkable decreases in the levels of free sugars, only glucose were observed after 80 hours of the hydrolysis. On hydrolysis by 12%—HCl (3LR) at 95°C, NUR and IRA were 88.41%, 69.47% at 50 hours, free sugars were nearly disappeared after 20-35 hours. On hydrolysis, galactose's disappearance rate was faster than glucose's.

#### 緒 論

간장은 醱酵法에 依하여 製造되는 醱造간장, 蛋白質源을 塩酸으로 加水分解하여 製造하는 아미노산간장, 그리고 아미노산간장의 短點을 補完하기 위하여 低塩酸으로 分解하여 蛋白質을 peptide態로 分解한다음 糖을 利用한 절충식 등이 있다.

國內에서 市販되는 간장은 大部分이 아미노산간장이거나 아미노산간장에 醱造간장을 混合한간장이 大多數인 실정이나 아미노산간장에 關한 國內의研究는 高塩酸低温分解에 의한 아미노산간장 製造中 成分变化<sup>(1)</sup> 이외에는 거의 찾아볼수 없으며 國外(日本)研究로는 低塩酸으로 간장粕 또는 脫脂大豆 등을 分解, 中和後 간장粕糖을 加하여 熟成시킨 新式1호 및 2호간장<sup>(2),(3)</sup>, 低温分解와 微生物을 利用한 改良<sup>(4)</sup>, 微生物 培養에 依한 香氣成分의 付與<sup>(5),(6)</sup>, 含糖아미노산간장製造後 醱酵에 의한 아미노산 純化를 企圖한 研究 等<sup>(7),(8)</sup>이 있

으나 脫脂大豆를 低塩酸, 低温分解時 生成 및 消失되는 遊離糖의 動向에 關한 研究는 거의 찾아볼수없다. 따라서 筆者는 過分解에 의한 아미노산臭를 避하고 低塩酸, 低温下에서 peptide態로 分解한 다음 밀기울糖으로서 完製品을 만들 目的으로 低塩酸, 低温下에서 未分解狀態의 아미노산간장을 만들어 窒素利用率, 蛋白分解率, 그리고 遊離糖의 動向 等を 조사하였으므로 그 結果를 報告하는 바이다.

#### 材料 및 方法

##### 材料

材料는 總窒素 7.11%, 總糖17.13%, 水分 14.12% 인 脫脂大豆를 使用하였다.

##### 아미노산간장의 製造

脫脂大豆 100g에 6%塩酸, 12%塩酸을 300g씩 각

각 1000ml容 round flask에 넣어 진탕항온조에서 加水分解 温度를 85℃와 95℃로 하여 80時間동안 加水分解中 각각의 試料를 pH 5.0으로 中和하여 만든 아미노산간장을 '實驗用'으로 하였다.

一般成分의 分析

總窒素, 塩分, Formal態窒素의 定法은 '醬油試驗法'<sup>(1)</sup>에 따라 '實施'하였다.

遊離糖의 分析

試料10ml에 Ethyl alcohol을 加하여 80%로 한後 여과하여 그것을 80%-Ethyl alcohol로 수회 씻어 여과한 다음 50℃이하에서 强압농축하였다. 이것을 10ml의 증류수에 용해하여 IR-120 및 IR-45ion교환수지 column을 통과후 强압농축하여 20ml로 하여 seppak c18 및 0.2-um filter를 처리<sup>(10)</sup>하여 HPLC용 試料로 하였으며 HPLC의 分析條件은 Table. 1과 같다.

窒素利用率

中和여과한 아미노酸液을 골고루 교반 混合한 後 아래의 方法<sup>(11)</sup>으로 窒素利用率을 算出했다.

$$\text{窒素利用率}(\%) = \frac{B/b \times a}{A} \times 100$$

A; 原料中의 全窒素의 總量

B; 使用한 塩酸量으로부터 中和에 依하여 計算된 總食塩量

a; 中和液의 全窒素(%)

b; 中和液의 食塩(%)

B/b × 100; 分解液의 總量

Table 1. HPLC conditions for analysis of free sugar

Instrument	: Beckman HPLC 334 (U.S.A.)
Column	: Lichrosorb NH <sub>2</sub> x 2 (4mm x 30cm)
Injection Volume	: 20 ul
Solvent	: ACN: H <sub>2</sub> O = 80 : 20 (v/v)
Flow rate	: 1.7 ml/min
Detector	: RI (Shodex-SE - 11, Japan)
Recorder	: ALTEX Model - CR 1A
Chart speed	: 10mm/min

結果 및 考察

加水分解條件과 窒素利用率 및 蛋白分解率

使用塩酸의 濃度를 6% 및 12%로, 加水分解의 温度를 85℃ 및 95℃로 달리하고, 原料脫脂大豆에 對한 塩酸의 使用量을 原料重量의 3倍量으로 하여 加水分解時 窒素利用率과 蛋白分解率의 變化는 Table. 2와 같다.

Table. 2에서 보는바와 같이 6%塩酸으로 85℃에서 加水分解하였을時 分解 65時間後 窒素利用率이 74.51%, 蛋白分解率(F-N/T.N × 100)이 56.49%에 달하였고 95℃에서 加水分解하였을 時는 50時間後 窒素利用率이 77.72%, 蛋白分解率이 64.04%에 달하였다. 梅田等<sup>(12)</sup>은 6%塩酸을 脫脂大豆의 3倍量으로 90℃에서 45時間 加水分解時 窒素利用率이 85%, 蛋白分解率이 40%에 달하였다고 報告한 바가 있으나 本實驗의 結果보다 窒素利用率은 높은반면에 蛋白分解率은 낮은 傾向이었다.

12%塩酸으로 95℃에서 加水分解時 50時間後 窒素利用率이 88.41%, 蛋白分解率이 69.47%에 달하였다. 申<sup>(11)</sup>은 分解温度 65~75℃, 塩酸濃度 10~18%, 分解時間을 70時間으로 할때 窒素利用率이 90%로서 양호하다고 하였는데 本實驗의 結果와 대체로 유사하였다. 中浜<sup>(13)</sup>은 天然釀造간장인경우 담금45일후에 蛋白分解率이 45%, 11個月後에는 68%前後에 달하였다고 하였으며, 또한 强塩酸으로 分解完了한 아미노酸간장의 蛋白分解率이 70%정도라고 하였는데 이때 蛋白分解率이 100%가 되지 않는 原因은 아미노酸의 過分解로 인하여 總窒素中 一部가 암모니아態窒素로 전환되고, Formal態窒素로 나뉘지 않는 塩基性아미노酸이나 proline과 같은 窒素의 一部가 遊離되기 때문에 70%정도의 蛋白分解率은 최대치 라고 할 수 있다.

加水分解條件과 遊離糖의 動向

6%塩酸으로 85℃에서 加水分解時 分解時間의 經과에 따른 遊離糖의 動向은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보는바와같이 glucose, galactose, arabinose, fructose, xylose等 5種의 遊離糖이 檢索되었으며 이중 glucose, galactose가 大部分이고 arabinose, fructose, xylose는 微量이었다. 특히 이中 glucose와 Galactose는 分解 5時間後 각각 2.470%, 2.679%에서 分解80時間後에는 각각 1.258%, 0.979%로서 50~60%정도 감소하였으나, 이외의 遊離糖은 消失率이 완만하였다. 岡本<sup>(14)</sup>等은 脫脂大豆을 2%의 塩酸으로 加水分解後 分解液(原料)中에서 Rhamnose, Ribose, manose, Ara-

**Table 2. Changes of nitrogen utilization ratio, protein solution ratio during the hydrolysis of defatted soybeans**

Hydrolysis Time (Hrs)	Sample	T.N	F-N	NaCl	NUR	F-N/T.N x 100
		%				
5	A	1.73	0.434	11.76	59.64	25.09
	B	2.07	0.896	11.80	71.14	43.29
	C	1.96	1.000	20.32	78.21	51.02
20	A	1.92	0.706	12.21	63.75	36.77
	B	2.16	1.260	12.10	72.36	58.33
	C	2.16	1.390	21.18	82.69	64.35
35	A	1.92	0.896	11.57	67.27	46.67
	B	2.20	1.300	11.49	77.62	59.09
	C	2.19	1.428	21.20	83.76	65.21
50	A	1.96	1.071	11.49	69.15	54.64
	B	2.18	1.396	11.37	77.72	64.04
	C	2.28	1.584	20.91	88.41	69.47
65	A	2.11	1.192	11.48	74.51	56.49
	B	2.17	1.381	11.39	77.23	63.64
	C	2.26	1.550	20.14	87.63	68.58
80	A	2.10	1.152	11.78	72.27	54.86
	B	2.18	1.387	11.78	75.02	63.62
	C	2.24	1.540	20.76	87.48	68.75

A : 6% - HCl, at 85°C.      B : 6% - HCl, at 95°C.      C : 12% - HCl, at 95°C

NUR : Nitrogen utilization ratio.

binose, Galactose, xylose, Glucose 등 7種의 遊離糖을 檢索하였으며 이中 Galactose, Glucose, Arabinose가 대부분이고 이외는 微量이었다고 報告하였는데 本實驗의 結果와 대체로 一致하였다.

95°C에서 加水分解時 遊離糖의 動向은 Fig. 2에 나타낸 바와같이 分解 5時間後에는 glucose, galactose, arabinose, fructose, xylose 등 5種의 遊離糖이 同定되었으나 分解 20~35時間後에는 arabinose, fructose, xylose가 消失되었고 50時間後에는 galactose가 消失되었으며 80時間後에는 glucose만 0.081% 檢索되었다.

또한 Table. 3에 나타낸 바와같이 12% 塩酸으로 85°C에서 加水分解時 分解 5時間後에는 glucose, galactose, arabinose, fructose 등 4種의 遊離糖이 同定

되었으나, 35時間後에는 遊離糖이 거의 消失되어 檢索되지 않았다.

金等<sup>(14)</sup>은 재래식간장에서 xylose, arabinose, glucose, galactose 등의 遊離糖을 檢索하였으며 이中 galactose의 含量이 가장 많은 것으로 報告하였고 岡本等<sup>(15)</sup>은 改良식釀造간장에서 上記 4種의 遊離糖 이외에 Ribose를 檢索하였으며, 이中 Glucose의 含量이 가장 많은 것으로 報告하였다.

## 要 約

低塩酸, 低温으로 分解한 아미노酸간장 製造中 窒素利用率, 蛋白分解率 및 遊離糖의 動向 등을 檢討해 본 結果는 다음과 같다.

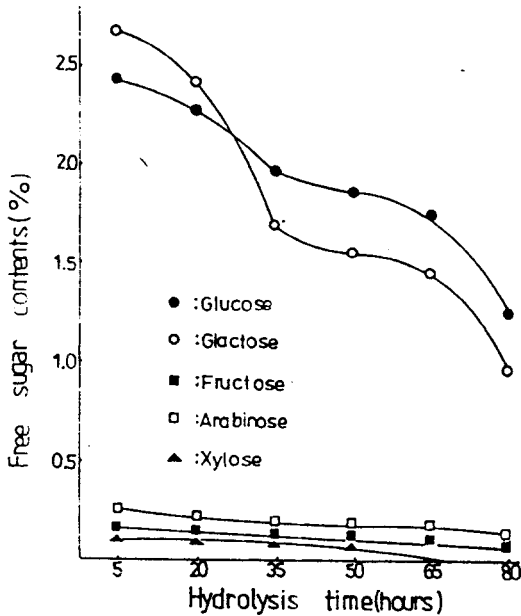


Fig. 1. Changes of free sugar contents during the Hydrolysis of defatted soybeans (6%—HCl, at 85°C).

脱脂大豆 3 倍量の 6% 塩酸으로 85°C에서 加水分解時 65時間後 窒素利用率은 74.51%, 蛋白分解率은 56.49%이고 遊離糖은 glucose, galactose, arabinose, fructose, xylose 等이 檢索되었다. 95°C에서 加水分解時 50時間後 窒素利用率은 77.72%, 蛋白分解率은 64.04%이고 遊離糖은 分解 5時間後에는 上記 5種의 遊離糖이 同定되었으나 80時間後에는 glucose만 檢索되었다.

脱脂大豆 3 倍量の 12% 塩酸으로 95°C에서 加水分解時 50時間後 窒素利用率은 88.41%, 蛋白分解率은 69.47%이고 遊離糖은 20~35時間後 거의 全量 消失되었다.

加水分解中 galactose가 glucose에 비해 消失速度가 빨랐다.

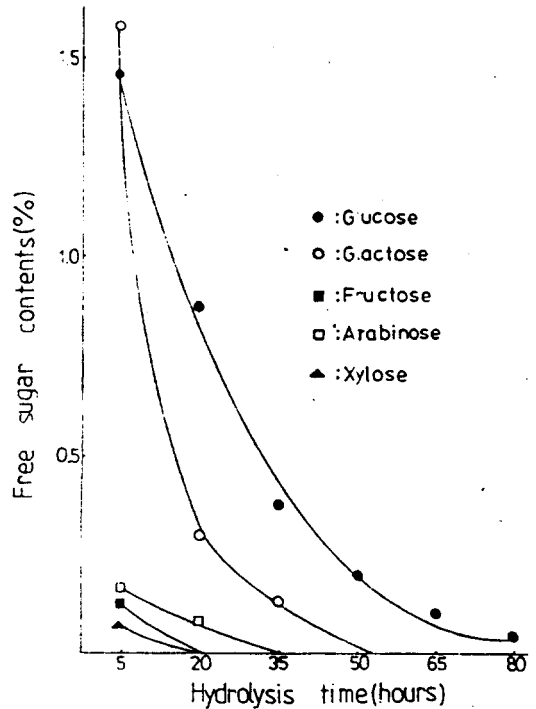


Fig. 2. Changes of free sugar contents the Hydrolysis of defatted soybeans. (6%—HCl, at 95°C)

文 獻

1. 申大鉉; 忠南大学校論文集(自然科学篇), 7, 207 (1968)
2. 梅田勇雄, 館野正淳, 直井利雄, 内田秀雄; 日野田醬油研究報告, 1, 1~1956)
3. 梅田勇雄, 館野正淳; 日釀協誌, 44, 16 (1949)
4. 青山虎彦; 日釀協誌, 50, 429 (1955)
5. 北野登志雄; 日特許, 188号, 642号 (1951)
6. 村原正雄; 日化学醬油協會会誌, 2, 36, (1949)
7. 松本憲次; 日釀協誌, 32, 34 (1937)

Table 3. Changes of free sugar contents during the Hydrolysis of defatted soybeans (12—HCl at 95°C)

Hydrolysis time(Hrs)	glucose	galactose	arabinose	xylose	fructose
	%				
5	1.490	1.283	0.154	nd	0.105
20	0.072	trace	trace	nd	nd
35	trace	nd	nd	nd	nd
50	nd	nd	nd	nd	nd

trace : less than 0.05%, nd : not detected

8. 松本憲次; 日釀協誌, 36, 340(1941)
  9. 日本醬油試驗法, 2, 6, 9(1985)
  10. Michael L. Richmond, Sebastiao C. C, Barndao  
J. lam Gray, Pericles Markakis and charles M.  
Stine; *J. Agric. Food Chem.* 29(1)4-7(1981)
  11. 田中秀夫; 日釀協誌, 74, 823(1979)
  12. 中浜敏雄; 醬油醸造の最新の技術と研究 132, 172  
(1972)
  13. 岡本 武, 竹上伊津子; 調味科学, 18, 342(1971)
  14. 金鍾奎, 金昌湜; 韓農化誌, 23, 89(1980)
- 
- (1985년 8월 23일 접수)