

## 간장 Model System에서 산소의 갈변촉진효과

박승규 · 경규항

세종대학교 식품공학과

### Stimulatory Effect of Oxygen on the Browning of a Soy Sauce Model System

Seung-Kyu Park and Kyu-Hang Kyung

Department of Food Science, King Sejong University

#### Abstract

The stimulatory effect of oxygen on the browning of a soy sauce model system (glucose-glycine in 18% NaCl solution) with or without added organic acids were investigated. The group incubated aerobically browned at a significantly higher degree than the group incubated anaerobically. Organic acids also positively affected the browning of the soy sauce model system.

Key words: browning, soy sauce model system

#### 서 론

간장이나 된장과 같은 대두발효식품은 이들 식품 고유의 갈색을 갖고 있으며 이 색깔은 바람직한 것이나 저장하는 동안에 차차 암갈색으로 변하게 되고 시간이 지날수록 색은 더욱 짙어져서 제품의 색상 뿐만 아니라 풍미 및 영양가에도 좋지 않은 영향을 미치기 때문에 간장이나 된장의 저장 중에 일어나는 갈변에 관한 연구는 많은 편이다<sup>(1-3,7,11)</sup>.

간장이나 된장의 갈변반응은 일반적으로 성분끼리의 마이야르 반응에 기인하는 것이며 마이야르 반응은 외부로부터 에너지의 공급없이 자발적으로 일어나고<sup>(4,5)</sup> 산소를 요구하지 않는다고 알려져 있다<sup>(5)</sup>. 그러나 산소가 간장이나 당-아미노산 model system의 갈변에 미치는 영향에 대해서는 상이한 연구결과가 보고되고 있다. 즉 간장이나 간장 model system에 산소가 존재하면 산소가 없을 때에 비해 갈변이 덜 일어나거나<sup>(8,11)</sup> 산소에 의해 탈색이 되어 색이 잿어진다고 하여<sup>(3,8)</sup> 산소는 갈변에 저해적인 요소라고 보고된 예가 있는가 하면, 산소의 존재가 갈변을 촉진시킨다는 보고<sup>(2,4)</sup>가 있어 산소가 마이야르 반응 또는 간장 및 간장의 model system의 갈변에 미치는 영향에 대한 연구결과는 서로 다르다.

본 연구자들은 산소가 간장의 갈변을 협저하게 촉진 시킨다는 결과를 얻었고<sup>(9)</sup> 간장갈변의 주반응이 마이야르 반응이라고 알려져 있으므로 간장에서와 같은 현상이 간장 model system에서도 관찰될 것이기 때문에 본 연-

구에서는 간장 model system에 갈변에 영향을 준다고 알려진 유기산<sup>(4,6,7)</sup>을 각각 따로 첨가한 상태에서 호기 및 혼기적 조건에 저장하면서 갈변을 측정하여 비교하였다.

#### 재료 및 방법

##### 간장 model system의 조제

Xylose(0.3 M) + glycine(0.3 M) + NaCl(18%) 용액을 기본으로 하여 이를 대조구로 하고 대조구에 유기산류(구연산, 젖산, 식초산, 호박산)를 0.1%와 1.0%씩 첨가하였다.

##### 시료액의 저장

호기적인 시료군은 500 ml 비이커에 500 ml의 시료를 넣은 후 지속적인 산소공급을 위해 비이커 입구를 식품용비닐 랩으로 덮었으며 시료를 취할 때마다 1분 동안 저어줌으로서 산소공급을 촉진시키며 시료액을 균일하게 섞이게 하였다.

혼기적 조건의 시료군은 300 ml 삼각플라스틱에 300 ml의 시료액을 넣고 고무마개를 하였다. 고무마개에는 구멍을 두 개 뚫고 플라스틱 바닥까지 내려간 긴 유리관을 통해 질소가스를 공급해 주고 고무마개 바로 밑까지 내려간 다른 짧은 유리관을 통하여 질소가스가 배출되도록 장치하였으며 저장시험기간 초기에는 질소가스를 불어 넣어 플라스틱내의 공기를 몰아낸 후 외부로 연결된 고무관을 펀치클램프로 집어주어 공기와의 접촉을 막았다. 저장 중 혼기적 시료를 취하기 전에 1분간 질소가스를 불어 넣어 저어줌으로서 시료액을 혼합하는 효과를 얻었다.

Corresponding author: Kyu-Hang Kyung, Department of Food Science, King Sejong University, Sungdong-ku, Seoul 133-747, Korea

시료는 30°C의 암실에서 상대습도를 95% 이상으로 높여 저장함으로서 시료액의 증발에 따른 부피의 감소를 최소화하였다.

#### 갈변의 측정

매 1주일마다 시료액 약 2.5 ml를 취하여 중류수로 적절히 회석한 후 490 nm의 파장에서 흡광도(Spectronic 20D, Milton Roy Co., Rochester, N.Y.)를 측정하였으며 흡광도 측정에 영향을 줄 수 있는 불용성 고형물질을 제거하기 위하여 흡광도 측정 전에 membrane filter(0.2 μm, Gelman Sciences, Inc.)로 걸렀다.

#### 결과 및 고찰

산소의 존재유무가 간장 model system(glucose-glycine 염용액)의 갈변에 미치는 영향을 연구한 결과는

Fig. 1과 같다. 이 때 당 및 아미노산 이외의 물질의 영향을 관찰하기 위하여 간장이나 간장의 원료에 존재하는 것으로 알려진 유기산을 첨가하여 그 영향을 알아보았다.

간장 model system을 30°C에서 17주일 동안 저장하였을 때 유기산을 첨가하지 않은 대조구의 갈변은 협기적조건에서는 OD<sub>490nm</sub>이 13.2에 불과하였던 데 비해 호기적조건에 저장한 시료에서는 27.0으로서 협기적조건에 저장하였을 때보다 약 2배 정도의 최종 갈변이 나타났다. 이와 같은 현상은 대부분의 유기산 첨가구에서도 관찰되어서 구연산, 호박산 및 식초산과 같은 유기산은 산소존재에 관계없이 갈변을 대단히 촉진시켰으나 산소가 있을 때의 촉진효과는 현저하였고 젖산 첨가구는 협기적조건에서는 첨가량에 따라 촉진정도가 증가하였으나 호기적조건에서는 일정한 경향이 나타나지 않은 것으로 보아 간장이나 model system에 존재하는 성분조성에 따라서도 갈변은 큰 영향을 받고 산소에 의한 갈변 촉

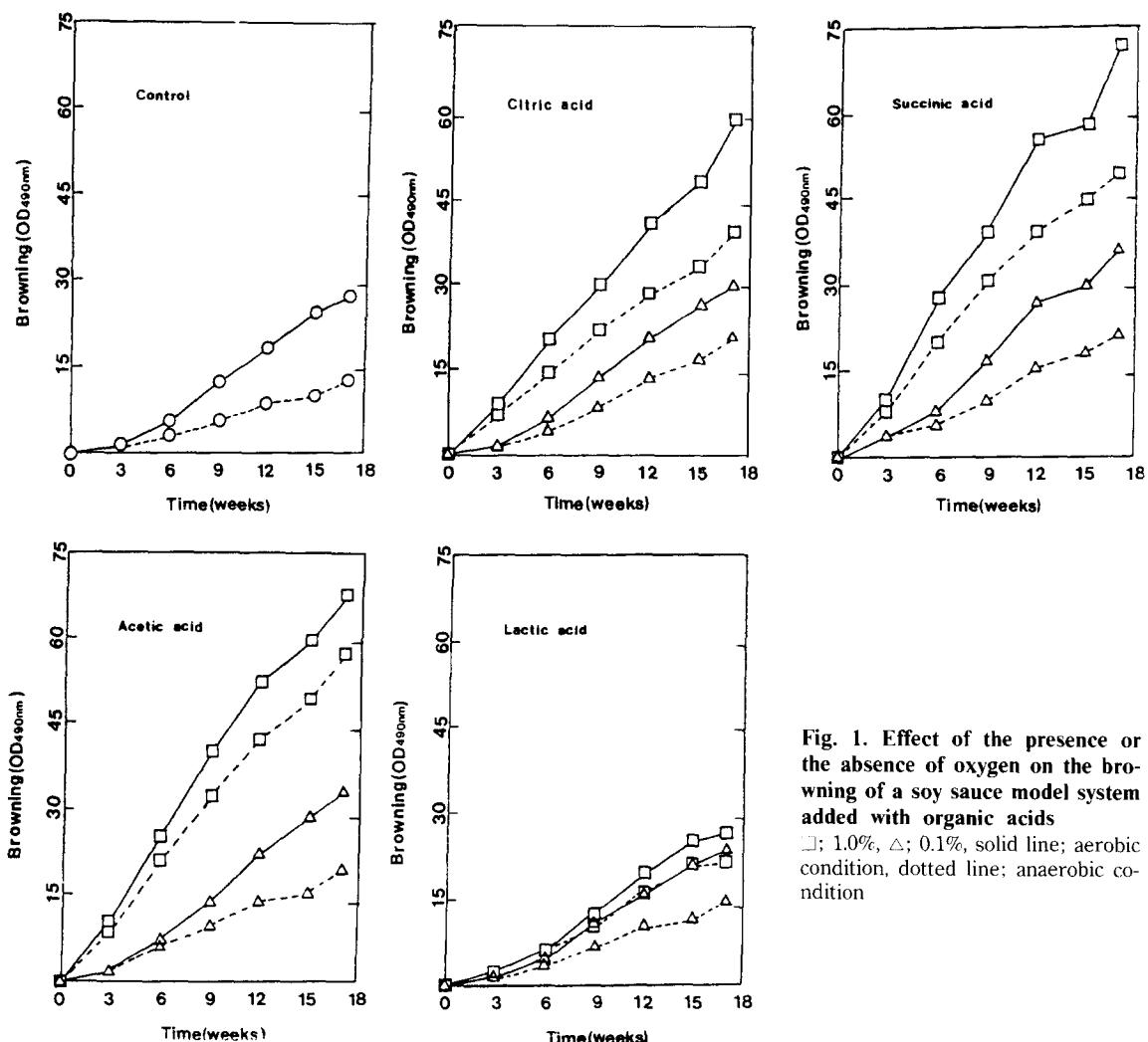


Fig. 1. Effect of the presence or the absence of oxygen on the browning of a soy sauce model system added with organic acids  
 ■; 1.0%, △; 0.1%, solid line; aerobic condition, dotted line; anaerobic condition

진현상도 그 system에 존재하는 성분의 영향을 받는 것으로 보인다. 이와 같은 결과는 김 등<sup>(8)</sup>의 구연산, 젖산, 사과산 등의 유기산이 당 또는 아미노산과 공존시 갈변화반응을 촉진시켰으나 그 갈변도는 유기산, 당 및 아미노산의 종류에 따라 다르다고 한 내용과 잘 부합된다.

그런데 마이야로 반응에는 산소가 관련되지 않는다고 알려져 있기도 하니<sup>(4,5)</sup> 간장의 갈변이나 마이야로 갈변에 미치는 산소의 영향에 대해서는 상반된 의견이 많다.

간장의 색은 정체시킨 상태에서 산화시킬 때 약간 증가하나 진탕배양조에서 훈들어 산화시킬 때에는 그보다 상당히 증가하였고<sup>(10)</sup> 된장은 산소가 없어도 다소의 변색은 일어나지만 조금이라도 산소가 있게 되면 변색은 현저하게 일어났으며 된장암착액과 농구(濃口) 간장의 착색은 산소가 없어도 진행되었으나 산소가 있으면 색이 더 짙게 되었다는 보고<sup>(1)</sup>와 일정한 부피의 간장에 공기와 접촉할 수 있는 표면적을 증가시키므로서 공기와의 접촉을 증대시키면 갈변이 증가하였다는 보고<sup>(10)</sup>는 본 연구결과와 잘 부합되었다.

한편 당-아미노산 혼합액은 호기적상태에서 보다 혐기적상태에서 더 많이 갈변이 일어났고<sup>(11)</sup> 간장 model system을 진탕시키면서 강제적으로 산화시키면 정체되었을 때의 자발적 산화에서 보다 갈변이 적게 일어났을 뿐만 아니라<sup>(8)</sup> 탈색되기까지 하였다는<sup>(3,8)</sup> 본 연구결과와 상반되는 보고도 있었다.

이상과 같이 간장이나 마이야로 반응에 미치는 산소의 영향에 대하여는 여러 가지 상반된 보고가 많았으나 본 연구의 결과로 보아 산소의 존재가 갈변반응의 필수 조건은 아니지만 산소가 있으면 갈변촉진효과가 두드러지게 나타난다는 사실이 확인되었다.

## 요 약

18%의 염용액에 glucose와 glycine을 혼합하여 만든 간장 model system에서 산소가 갈변에 미치는 영향을 연구하였다. 간장 model system을 혐기적으로 저장하였을 때에는 갈변이 13.2 OD<sub>490</sub>이었던 것에 비해 호기

적상태에 저장하였을 때는 27.0 OD<sub>490</sub>으로서 약 두배의 갈변이 관찰되었다. 이와 같이 산소의 존재가 갈변을 촉진시키는 현상은 유기산을 첨가한 시험구에서도 마찬가지였다.

## 감사의 말

이 연구는 한국학술진흥재단의 1989년 자유공모과제 연구비 지원으로 수행된 연구의 일부임.

## 문 헌

1. 海老根 英雄：みその變色. 日本釀協誌, 75, 145(1980)
2. 茂田井 宏：醤油の褐變. 日本食品工業學會誌, 23, 372 (1976)
3. Okuhara, A., Nakajima, T., Tanaka, T., Saito, N. and Yokotsuka, T.: Color of soy sauce. *J. Ferment. Technol.*, 47, 57(1969)
4. 김동훈 : 식품화학, 탐구답, p.322(1971)
5. 이서래, 신효선 : 최신 식품화학. 신광출판사, p.255(1985)
6. Lewis, V.M., Esselein, W.R. Jr. and Fenner, C.R.: Nitrogen-free carboxylic acids in the browning reaction. *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2591(1949)
7. 김상달, 도재호, 오흘일 : pH, 유기산, 아스코르브산 및 차외선조사가 인삼갈변촉진에 미치는 영향. 한국농화학회지, 25, 206(1982)
8. Hashiba, H.: Non-enzymatic browning of soy sauce. Comparison of the browning of soy sauce with that of a sugar-amino acid model system. *Agr. Biol. Chem.*, 36, 390(1972)
9. 박승규, 한창근, 경규항, 유양자 : 간장의 저장 중 갈색화반응에 대한 산소의 영향. 한국식품과학회지, 22, 307 (1990)
10. 茂田井 宏, 井上 進, 西沢 嘉彦：醤油の 色の性質と 色素成分の 分離. 日本農芸化學會誌, 46, 631(1972)
11. Hashiba, H.: Participation of Amadori rearrangement products and carbonyl compounds in oxygen-dependent browning of soy sauce. *J. Agric. Food. Chem.*, 24, 70(1976).

(1991년 7월 19일 접수)