

형상이 다른 메주로 제조한 재래식 간장 중의 유기산과 지방산 조성

서정숙·이택수*

서울보건전문대학 식품영양과, 서울여자대학교 식품미생물공학과

The Contents of Organic Acid and Fatty Acid in Traditional Soy Sauce Prepared from Meju under Different Formations

Jeong-Sook Seo, Taik-Soo Lee*

Dept. of Food and Nutrition, Seoul Health Junior College, Sungnam 461-250, Korea

*Dept. of Food and Microbial Technology, Seoul Woman's University, Seoul, Korea

Abstract

Three kinds of soy sauce were prepared using the brick type of conventional meju(A), the brick type of meju of *Aspergillus oryzae* (B) and the grain type of meju *Aspergillus oryzae* (C).

Organic acid and fatty acid were analyzed in accordance to aging time of those products.

Citric acid, lactic acid, acetic acid, malonic acid, butyric acid, oxalic acid, and propionic acid were detected in all kinds of soy sauce. The content of lactic acid was shown higher than those of any other organic acids. The content of lactic acid was much higher at beginning of preparation and at 180 days in soy sauce B than any other conditions. The content of acetic acid was much higher at beginning of preparation, at 120 days in soy sauce C and at 180 days in soy sauce B than any other conditions. The content of citric acid was highest at beginning preparation in soy sauce C, and that was highest in soy sauce B except beginning preparation to 120 days.

Myristic, palmitic, stearic, oleic, linolic, linolenic, arachidonic acid were detected in all kinds of soy sauce after 180 days. The content of oleic acid were shown 32.59~53.79% in soy sauce B and in soy sauce C. The content of stearic acid was shown 49.7% in soy sauce A. Linoleneic acid and arachidonic acid were detected in only soy sauce C.

Key words : organic acid, fatty acid, Meju, *Aspergillus oryzae*

추된다.

재래식 간장의 품질은 담금에 사용하는 메주의 형상, 제조방법 및 제조기간에 영향을 받으므로 메주 형상 등에 따른 간장의 맛, 향, 색 등 품질 특성을 규명할 필요가 있다. 그러나 현재까지 재래식 간장의 맛 성분은 대부분이 총질소나 유리아미노산 등의 함질소성분에 관한 연구¹⁾이다.

재래식 간장의 유기산에 관한 연구로는 장²⁾의 한국 간장 중의 유기산 함량 및 김 등³⁾의 한국 재래식 간장의 유기산 함량에 관한 보고가 있을 뿐이며 간장의 지방산에 관한 보고는 찾아보기 힘들다. 저자 등⁴⁾은 형상이 다른 메주로 제조한 재래식 간장 중의 유리아미노산, 유리당 및 알코올 함량에 대하여 보고한 바 있

간장은 메주를 사용하여 제조하는 우리 고유의 전통 간장인 재래식과 코오리를 사용하는 개량식으로 대별 한다. 재래식 간장은 콩만을 주원료로 제조하므로 숙성과정중 효소작용에 의하여 원료단백질에서 생성되는 아미노산의 구수한 맛을 간장의 맛성분에서 가장 중요시 하고 있다. 동시에 원료나 숙성과정 중의 미생물 발효로 생성되는 유기산은 간장의 풍미 형성에 필요하고 콩에 다량 함유된 지방의 분해물인 지방산이나 glycerol도 간장의 맛이나 풍미에 관여하는 것으로 추

Corresponding author : Jeong Sook Seo

다. 본 보에에서는 간장의 유리산과 지상산에 대하여 검토한 결과를 보고한다.

재료 및 방법

1. 메주 제조

전보⁵⁾와 같이 콩 10kg을 칭량하여 10°C에서 24시간 침수후 물을 빼고 상법으로 증자하였다. 재래식 메주는 증자한 콩을 파쇄하여 18×9×12cm크기의 벽돌모양으로 성형시켜 48시간 동안 상온건조를 시킨 다음에 30°C에서 8일간 띄워 메주를 제조하였다.

국균 접종(*Aspergillus oryzae*)의 벽돌형 메주는 증자한 콩을 파쇄하여 *Aspergillus oryzae* 종국을 0.1%정도 접종하여 18×9×12cm의 벽돌모양으로 성형하여 30°C에서 3일간 배양하였다.

국균 접종의 콩알형 메주는 증자한 콩의 원형 그대로의 *Aspergillus oryzae*종국을 0.1% 접종하여 국상자(28×46×7cm)에 담고 멸균한 포를 덮어 30°C에서 3일간 배양하여 메주를 제조하였다.

2. 간장 담금과 속성

상기와 같이 제조된 메주의 전량을 간장 담금에 사용하였다. 즉 건조된 메주를 50l용 플라스틱 등근 용기에 넣고 22% 식염수 30l를 가하여 잘 혼합한 후 담금 초기에는 망을 씌워서 옥외에서 10일 간격으로 2시간 정도 뚜껑을 열어 두었으나 2개월 후에는 뚜껑을 계속 덮어서 22~28°C에서 6개월간 숙성시켰다.

3. 분석 방법

1) 일반성분인 pH, 적정산도는 基準 しょうゆ分析法⁶⁾에 의하였으며 pH는 pH meter(Suntek Model No. SP-OA)로 측정하였다.

2) 유기산의 분석

김 등³⁾ 방법에 따라 간장 30ml를 conc. H₂SO₄로 pH 1.5가 되게 조정한 후 액체 Soxhlet 장치를 사용하여 ethyl ether로 100시간 동안 유기산을 추출한 후 ether를 제거하여 Table 1과 같은 조건으로 HPLC에 의하여 분석하였다.

Table 1. Instrument and operating conditions for isolation of organic acid using HPLC

Instrument : Waters Co. HPLC (U. S. A)
Column : stainless steel (250mm × 2mm I. D.)
Detector(nm) : UV 214
Packing material : Aminex ion exclusion HPX-8711
Flow rate(ml/min) : Mobil phase 0.8ml/min, 0.008N H ₂ SO ₄

3) 지방산의 분석

간장을 petroleum ether와 ethyl ether의 2:1 혼합용매로 Soxhlet장치에서 50ml씩 3회 추출하여 ether를 제거하고 Whatman paper No. 5C로 여과하여 얇은 조지방 0.25g에 Metcalfe 등⁷⁾, Luddy 등⁸⁾의 방법에 따라 12.5% BF₃-methyl alcohol을 사용하여 methyl ester화 시킨 다음 n-hexane에 용해시켜 그중 0.2~0.4μl을 chromatography에 주입하여 Table 2와 같은 조건으로 분석하였다.

Table 2. Instrument and operating conditions for isolation of fatty acid using gas chromatography

Instrument : Shimadzu GC-16A (Japan)
Column : glass /2m
Detector : F. I. D.
Column temp. (°C) : 185
Injection temp. (°C) : 230
Packing material : DEGS chromosorb waw
Carrier gas (ml/min.) : He 50
Air (kg/cm ²) : 0.5
Hydrogen (kg/cm ²) : 0.6
Attenuation : 6

결과 및 고찰

1. pH 와 적정산도

간장 숙성과정 중의 pH와 적정산도는 Table 3 및 Fig. 1과 같다.

Table 3. Changes in pH during the aging of soy sauce

Aging time(days)	Type of soy sauce		
	A	B	C
0	7.04	6.55	5.65
20	5.30	5.88	5.55
40	5.01	5.27	5.08
60	5.08	5.24	4.94
80	4.98	5.16	4.83
120	4.94	5.09	4.75
180	5.02	5.16	4.84

A : Soy sauce mashed by the conventional brick type of meju

B : Soy sauce mashed the brick type meju of *Aspergillus oryzae*

C : Soy sauce mashed the grain type meju of *Aspergillus oryzae*

간장의 pH는 담금직후 5.65~7.04였으나 경시적으로 저하하여 180일에는 4.84~5.16의 범위로 나타났다.

시험구별로는 담금 직후 재래식 메주구에서 7.04로 가장 높았고 국균의 콩알형 메주구는 낮았다. 20일 이후는 국균의 벽돌형 메주구의 pH가 높았다. 또 재래식 메주구는 20~40일에 국균의 콩알형 메주구보다 낮았으나 이후는 높았다.

재래식 메주구에서는 담금 직후 pH가 중성 부근으로 나타나 *Bacillus subtilis*와 같은 세균류의 증식이 많았던 것으로 추측된다.

국균의 콩알형 메주구는 메주 표면에는 국균의 생육이 좋으나 내부에는 세균류의 생육으로 pH가 타시험구보다 높았던 것으로 본다.

재래식 메주구는 담금 직후에 메주종의 세균류 증식으로 pH가 중성에 가까웠으나 메주 중에는 각종 생균 등의 미생물도 많이 생육하므로 숙성초기에 경시적으로 pH가 저하된 것으로 본다.

적정산도는 담금 직후 0.45~1.40mL (0.1N NaOH /100mL)였으나 60일에 14.90~18.00mL로 최대 증가치를 보였으며 이후 저하되어 180일에는 12.50~17.10mL로 나타났다.

pH 저하와 더불어 미생물 발효와 원료에서 유래되

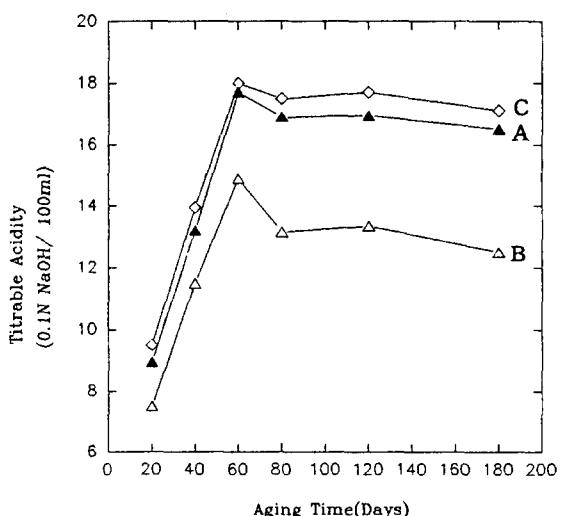


Fig. 1 Changes in titratable acidity during the aging soy sauce.

A : Soy sauce mashed by the conventional brick type of meju

B : Soy sauce mashed the brick type meju of *Aspergillus oryzae*

C : Soy sauce mashed the grain type meju of *Aspergillus oryzae*

는 유기산의 생성으로 산도가 증가되었으나 간장 미생물의 균체 증식, ester 등의 풍미 형성에 이용되어⁹⁾ 후기에 산도가 저하된 것으로 본다.

시험구별로는 담금 직후에 국균의 콩알형 메주구가 높았고 국균의 벽돌형 메주구가 낮았다. 담금 직후의 산도는 주로 메주 자체의 산량 차이라고 생각된다.

20일 이후에 시험구간에 일정한 경향이 없었으나 20~40일에는 재래식 메주구가, 60~120일에는 국균의 콩알형 메주구에서 높았다.

2. 유기산

간장 숙성과정 중의 유기산 함량은 Table 4와 같다.

시험간장에서 분리된 각 유기산(mg /100mL)은 oxalic acid nd~47.50, citric acid 5.5~60.60, malonic acid nd~70.0, lactic acid 22.50~532.5, acetic acid 7.50~235.0, propionic acid nd~39.85,

Table 4. Changes in organic acid content of soy sauce aged for 0, 120 and 180 days

(unit : mg/100ml)

구 분	0			120			180		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Oxalic acid	1.83	5.75	4.00	12.50	40.00	5.00	10.00	47.50	—
Citric acid	5.50	12.50	60.60	48.00	51.00	35.00	25.20	34.00	20.50
Malonic acid	4.75	15.00	17.50	70.00	52.25	60.00	—	8.00	10.25
Lactic acid	22.50	172.50	155.00	510.00	425.00	440.00	447.50	532.50	487.30
Acetic acid	7.50	22.55	15.00	82.50	110.00	235.00	90.00	190.00	10.00
Propionic acid	—	45.00	—	2.50	15.00	—	10.00	32.70	39.85
Butyric acid	72.50	57.50	—	220.00	82.50	98.00	13.00	47.00	21.83
Total	114.53	330.75	252.60	945.50	775.75	873.00	595.70	891.70	589.73

A : Soy sauce mashed by the conventional brick type of meju

B : Soy sauce mashed by the brick type meju of *Aspergillus oryzae*C : Soy sauce mashed by the grain type meju of *Aspergillus oryzae*

butyric acid nd~220.00 이었다.

본 실험간장에서는 lactic acid가 양적으로 가장 많았고 시험구에 따라서 acetic acid, butyric acid도 상당한 양으로 존재하였다.

각 유기산은 120일에 현저한 증가를 보였고 180일에 citric acid와 butyric acid는 감소하였으나 타 유기산은 시험구에 따라 감소하거나 다소 증가하였다.

간장성분의 용출이 적은 담금 직후에는 메주 중의 미생물대사나 원료에서 유래되는 유기산의 함량도 적었으나 숙성기간의 경과에 따라 간장 중에 생육하는 젖산균, 효모 등 미생물작용으로 120 일에는 증가되었다.

그러나 180일에는 이를 산이 ester등의 풍미 형성, 균체의 증식에 필요한 영양원으로 숙성기보다 많이 이용되어 총 유기산량이 대체로 감소된 것으로 추측된다.

숙성기간에 따른 시험구별 유기산 변화를 개괄하면 citric acid는 담금 직후 국균의 콩알형 메주구에서 높았으나 120일 후에는 국균의 벽돌형 메주구에서 높았다. 간장원료인 콩의 총 유기산중 70~80%가 citric acid이다.¹⁰⁾ Citric acid는 미생물의 대사 생산물로서 축적되고 또는 에너지원으로 이용되어 감소되기도 한다. *Bacillus subtilis*와 *Pediococcus sojae*에 의하여 구연산은 현저히 감소되며 *Aspergillus oryzae*에 의하여 생산 또는 감소된다.¹⁰⁾

간장에 생육하는 젖산균이나 *Bacillus subtilis*등의 영향으로 본 실험간장에서도 숙성과정중 대체로 감소된 것으로 추측된다. 또한 본 실험의 결과는 우리나라 간장에서 구연산이 검출되지 않았다는 장¹¹⁾의 보고와 차이가 있으나 일본간장에서 미량으로 검출되었다는森口 등¹²⁾의 보고와 다소 부합되었다.

Lactic acid는 담금 직후와 180일에 국균의 벽돌형 메주구에서, 120일에는 국균의 콩알형 메주구에서 각각 높았다. Lactic acid는 콩에 함유비율은 불분명하나 코오지 제조 중에 생성된다.¹³⁾ 본 실험에서도 국균 사용의 간장에서 높았다. Lactic acid는 젖산균에 의하여 대량 생산되고 내염성의 *Micrococcus*속에 의하여도 다소 생성되어 숙성과정 중 발효에 의하여 생성되는 대표적인 유기산이다.¹³⁾ 장¹¹⁾은 우리나라 재래식과 개량식간장의 불화발성 주 유기산으로, 森口 등¹²⁾ 일본간장의 주 유기산으로 보고 하였는데 본 실험간장에서도 lactic acid는 주 유기산으로 나타났다.

Acetic acid는 담금 직후와 180일에 국균의 벽돌형 메주구에서, 120일에는 국균의 콩알형 메주구에서 높았다. Acetic acid는 콩에도 존재하나¹³⁾ *Pediococcus sojae*에 의하여 대량 생성된다.¹³⁾ 본 실험에서 젖산 함량이 높은 코오지 사용의 간장에서 acetic acid가 많아 acetic acid의 생성에 젖산균의 작용과 관련이 있는 것으로 추측된다. 장¹¹⁾, 김¹⁴⁾ 등은 국내 재래식이나 개량식 간장의 휘발성 주 유기산으로 보고하였는데 본

실험간장에서도 시험구에 따라 상당량 존재하였다.

Butyric acid는 담급 직후와 120일에 재래식 메주 구에서, 180일에 국균의 벽돌형 메주구에서 높았다. Butyric acid는 *Bacillus subtilis*에 의하여 주로 생성된다.¹³⁾ 본 실험에서도 균의 사용에 관계없이 벽돌형 메주로 사용한 간장이 높아 이를 메주에 *Bacillus subtilis*의 생육이 많았던 것으로 추측된다. 일본간장에는 미량 존재하나¹³⁾ 한국재래식 간장의 휘발성 주 유기산으로 보고 되어 있다.¹⁴⁾ 본 실험의 숙성 120일에도 상당량의 butyric acid가 존재하였다.

Oxalic acid는 국균의 벽돌형 메주구에서 높았으나 함량은 48mg이하였다.

일본간장에는 수선에 대한 보고가 없으나¹³⁾, 본 실험 간장에서는 장¹¹⁾의 보고와 같이 존재하였다.

Malonic acid는 숙성기간별로 최대 함량을 보인 시험구가 각각 달랐다. 장¹¹⁾은 재래식이나 개량식 간장에서 미량 존재하였고, 일본간장에서는 담금초기에 미량 검출된 것으로 보고¹³⁾ 되었으나 본 실험에서는 숙성후기에 현저한 감소를 보였다.

Propionic acid는 담금 직후와 120일에 국균의 벽돌형 메주구에서, 180일에는 국균의 콩알형 메주구에서 높았으나 함량은 낮은 편이었다.

Propionic acid는 콩에 함유되고¹³⁾, 미생물 발효와 코오지 제조 중에 미량 생성된다¹⁰⁾ 본 실험에서도 국균사용의 간장에서 약간 높았고 함량은 장¹¹⁾의 개량식 간장과 비슷하였다.

유기산 총량은 담금 직후와 180일에는 국균의 벽돌형 메주구에서, 120일에는 재래식 메주구에서 높았다. 간장에서 많은 함량을 보인 lactic acid, butyric acid, acetic acid 등의 변화에 따른 유기산 총량의 차이로 해석된다.

본 실험에서 유기산량은 미동정 유기산량이 가산되지 않아 적정 산도와는 차이를 보였다. 메주의 형상에 따라 메주 종의 미생물 종류, 균수, 생육상태가 다르게 된다. 간장 숙성과정중 이들 미생물에 의한 유기산 생성이나 대사조건 등도 다르므로 숙성기간이나 시험구에 따라 유기산 함량이 차이를 보인 것으로 추측된다.

3. 지방산

180일 숙성간장의 지방산을 gas chromatography

에 의해 분석한 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서 보는 바와 같이 myristic, palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic, arachidonic acid가 숙성 180일의 간장에서 분리되었다. 재래식 메주구에서는 stearic acid가 49.7%로 조성 비율이 가장 높았고 다음이 myristic acid의 37.07%였다. 기타의 지방산 조성비율은 8% 미만이었다. 국균의 벽돌형 메주구에서는 oleic acid가 32.59%로 가장 높았고, 다음이 myristic과 stearic acid이나 이 두 지방산은 비슷한 비율로 나타났다. 국균의 콩알형 메주구에서는 oleic acid가 53.79%로 조성비율이 전 지방산의 1/2 이상을 차지하였고 다음이 stearic acid의 21.78%였다. 국균의 콩알형 메주구에서는 타 시험 간장에서 볼 수 없는 linolenic acid와 arachidonic acid가 검출된 것이 특징이었다.

콩의 지방산 조성비율은 linoleic acid가 51.9%로 가장 많고 다음이 oleic, palmitic, linolenic, stearic acid 순으로 보고되어 있다.¹⁵⁾

본 실험결과로 보면 원료에서 많은 비율을 차지하는 linoleic acid는 숙성간장에서 0.55~8.88%로 현저히 감소하고 oleic acid와 stearic acid가 숙성 간장의 주

Table 5. Fatty acid composition of soy sauce aged for 180 days

(unit : %)

Fatty acid	A	B	C
Myristic acid	37.07	24.22	11.61
Palmitic acid	5.17	14.60	3.63
Stearic acid	49.7	23.88	21.78
Oleic acid	7.49	32.59	53.79
Linoleic acid	0.55	4.68	8.88
Linolenic acid	—	—	0.19
Arachidonic acid	—	—	0.10

A : Soy sauce mashed by the conventional brick type of meju

B : Soy sauce mashed by the brick type meju of *Aspergillus oryzae*

C : Soy sauce mashed by the grain type meju of *Aspergillus oryzae*

지방산으로 나타나 간장의 지방산은 원료 중의 지방산 조성 비율과 많은 차이가 있었다.

또 원료에 거의 존재하지 않는 myristic acid가 간장에서는 상당량 함유되어 있는 것도 특징이었다.

본 실험결과로 보면 국균 사용의 간장에서는 oleic acid가 주 성분이나 벽돌형의 메주구에서는 그 조성비율이 현저히 적었으며 자연균에 의한 재래식 메주구에서는 stearic acid의 함유율이 높은 것으로 보아 사용균주나 메주형상에 따라 주 지방산의 조성에 차이가 있음을 알 수 있다.

고도의 불포화 지방산이면서 필수 지방산인 arachidonic acid는 국균의 콩알형 메주구에서만 검출되어 재래식이나 개량식 간장의 벽돌형 메주구에서는 이를 필수 지방산이 결여되고 있음을 알 수 있다. 간장 원료인 콩에는 20%정도의 지방이 존재한다.⁽¹⁵⁾ 재래식 간장에서는 털지하지 않은 콩을 사용하므로 숙성과정중 콩에서 유래되는 지방함량이 간장의 맛에 미치는 영향은 크다고 보나 아직까지 지방산의 역할에 대하여는 보고되어 있지 않다.

본 실험에서 벽돌형 메주구에서는 필수지방산이 검출되지 않아 영양적인 측면에서 콩알형 담금보다 다소 불리할 수도 있으나 불포화도가 높으면 악취와 산패의 원인이 되므로 간장의 보존이나 위생면에서는 벽돌형 메주 담금이 다소 유리하다고 본다.

요 약

재래식 벽돌형 메주(A구), 국균의 벽돌형 메주(B구) 및 콩알형 메주(C구)로 담금한 간장의 유기산과 지방산 조성은 다음과 같다.

시험 간장에서 citric acid (5.50~60.60mg /100mL), lactic acid (22.50~532.50), acetic acid (7.50~235.0), malonic acid(nd~70.0), butyric acid(nd~220.0), oxalic acid(1.83~47.50), propionic acid(nd~45.0)가 동정되었으며 lactic acid는 가장 많은 양으로 나타났다.

Lactic acid는 담금 직후와 180일의 B구에서, acetic acid는 담금 직후와 120일에 C구, 180일에는 B구에서 높았다. Citric acid는 담금 직후에 C구에서, 이후는 B구에서 높았으며, butyric acid는 120일까지

A구가 높았다.

180일 숙성간장에서 myristic, palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic, arachidonic acid가 분리되었다. 조성비율은 B구와 C구에서 oleic acid가 32.59~53.79%로 높았고, A구에서 stearic acid가 49.7%로 높았다.

Linolenic acid와 arachidonic acid는 C구에서만 분리되었다.

참고문헌

1. 張智鉉 : 韓國農化學會誌 7, 35 (1966)
2. 張智鉉 : 韓國農化學會誌 9, 9 (1968)
3. 金鍾奎, 鄭永健, 梁成鎬 : 韓國產業微生物學會誌 13(3), 285(1985)
4. 서정숙, 이택수 : 韓國食品營養學會誌 6(2), (1993)
5. 서정숙, 이택수 : 韓國食文化學會誌 7(4), (1992)
6. 日本醬油技術會編 : 基準しょうゆ分析法 (1986)
7. Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A. and Pelka, J. R. : *Anal. Chem.*, 38, 514 (1966)
8. Luddy, F. E., Barford, Herb, S. E and Magidman, P. : *JAOCS*, 45, 549 (1968)
9. 金載勳, 趙成恒 : 韓國農化學會誌 8(1), 1(1975)
10. 增訂版「釀造成分一覽」(清酒, 味增, しょうゆ油), 財團法人 日本釀造協會(1968)
11. 張智鉉 : 韓國農化學會誌 8, 1(1967)
12. 森口, 石川, 上田, 林田 : 日本釀酵工業雜誌 42. p. 35(1964)
13. 森口繁弘, 石上有造, しょうゆ成分一覽 そのろ有機酸, 日本釀造協會雜誌 62. 9. p. 995 (1967)
14. 김종규, 강대호 : 韓國營養食糧學會誌 7(2), 25 (1978)
15. 福島男兒, 構塚保 しょうゆ成分一覽 そのろ炭水化合物, 油脂分解物, 日本釀造協會雜誌 62. 8, p. 861 (1967)