

전기투석에 의한 재래식 간장의 저염화

정재호 · 목철균 · 임상빈¹ · 우건조² · 백형희³ · 박영서*

경원대학교 생명공학부, ¹제주대학교 식품공학과, ²식품의약품안전청, ³단국대학교 식품공학과

Desalination of Traditional Soy Sauce Using Electrodialysis

Jae-Ho Chung, Chulkyoon Mok, Sangbin Lim¹, Gun-Jo Woo²,
 Hyung-Hee Baek³ and Young Seo Park*

Division of Biotechnology, Kyungwon University

¹Department of Food Science and Engineering, Cheju National University

²Korea Food and Drug Administration

³Department of Food Engineering, Dankook University

Korean traditional soy sauce was desalted using electro dialyzer, and their physicochemical properties were analyzed. The salt content of soy sauce significantly decreased from initial 18.9 (w/v) to 0.47% (w/v) and the volume also decreased to 330 mL when 1,000 mL of soy sauce was desalted for 450 min at a current of 2 A. During the desalting process, the numbers of viable cells of total bacteria, yeasts, and molds increased due to the concentration effect of the electro dialysis. Turbidity increased from 3.1 to 8.5, and total nitrogen, total sugar, and reducing sugar contents also increased. The pH, and amino nitrogen and volatile base nitrogen contents slightly decreased, with ammonia content significantly decreasing from 19.4 to 1.3 μmol/mL. Free amino acids content increased twofold after electro dialysis. Gas chromatograms of soy sauce showed that profiles of the flavoring compounds did not change when electro dialyzed for 360 min, but most were removed after 540 min.

Key words: soy sauce, desalination, electro dialysis

서 론

간장은 콩을 주원료로 하여 제조된 한국의 대표적인 전통 조미식품으로 제조방법에 따라 한식간장(재래식 간장), 양조간장, 산분해간장, 혼합간장, 효소분해간장으로 분류된다. 간장은 아미노산, 유리당, 유기산 및 소금에 의한 특유의 맛과 향미를 지닌 이상적인 조미료일 뿐만 아니라 양질의 단백질 급원으로 효용성을 지니고 있으며 생리활성물질을 보유하고 있는 것으로 알려져 소비자들의 관심이 증대되고 있다⁽¹⁾. 한식 및 양조간장은 맛과 향이 우수하지만 발효에 장시간 소요되는 단점이 있는 반면 산분해간장은 맛과 향은 한식 및 양조간장에 비해 떨어지지만 단기간 제조가 가능하다는 잇점이 있어 시중에 유통되는 대부분의 간장은 양조간장과 산분해 간장을 일정 비율로 혼합한 혼합간장이다. 그러나 산분해간장에서 생성되는 dichloropropanol과 monochloropro-

panediol의 유해성에 관한 논란^(2,4)과 전통장류에 대한 소비자들의 인식도가 높아짐에 따라 재래식 간장과 양조간장의 수요가 급격히 증가하고 있다. 그러나 재래식 간장은 메주를 식염수에 담근 후 발효시키기 때문에 양조간장 또는 산분해간장에 비해 식염농도가 높아 기호도가 낮으며 고혈압, 심장 질환과 같은 각종 성인병의 원인이 되기도 한다.

식품에 존재하는 염을 제거하기 위한 여러 가지 방법 중에서 최근에는 전기적으로 하전된 막을 이용한 전기투석법의 이용 가능성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전기투석법은 이온성분을 용액으로부터 분리하는 공정으로 용액 속의 이온성분이 전기장에 걸어진 전압에 의해 양이온 교환수지막과 음이온 교환수지막을 선택적으로 통과하여 일어나는 물질전달 원리에 이론적 기초를 두고 있다. 전기투석법의 공정이론은 Mayer와 Strauss⁽⁵⁾에 의해 정립된 후 Juda 등⁽⁶⁾에 의해 상염용 합성이온교환막이 개발되어 실용화되었다. 전기투석법은 증류법의 경우와는 달리 식품의 품질특성을 변화시키지 않으면서 농축이 가능하기 때문에 담수로부터 식수를 얻거나⁽⁷⁾, 유청⁽⁸⁾, 액젓⁽⁹⁾의 저염화, 아미노산의 정제⁽¹⁰⁾, 초산의 생산⁽¹¹⁾, 잣산 발효액의 농축⁽¹²⁾ 등에 활용되고 있다.

본 연구에서는 재래식 간장으로부터 식염함량을 낮춘 저염화 간장을 제조하기 위하여 전기투석에 의한 탈염조건을 검토하였다.

*Corresponding author : Young Seo Park, Department of Food and Bioengineering, Kyungwon University, San 65, Bokjeong-dong, Sujeong-gu, Seongnam-si, Kyunggi-do 461-701, Korea
 Tel: 82-31-750-5378
 Fax: 82-31-750-5273
 E-mail: ypark@mail.kyungwon.ac.kr

재료 및 방법

시약 및 재료

본 실험에 사용한 재래식 간장은 북안식품(주)의 해랑 옛날간장을 구입하여 4°C에서 보관하면서 사용하였다.

전기투석

간장 중에 함유되어 있는 식염을 제거하기 위하여 사용된 전기투석장치는 Asahi Glass 사에서 제작한 ME-O test kit으로 그 구성은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 전기투석에 사용한 이온교환막은 회회사의 일가선택성 이온교환막인 Selenium CMV와 Selenium AMV를 사용하였다. 탈염액조에는 Whatman사의 No. 5 filter paper로 전처리한 간장을 1,000 mL 넣고, 전극액조에는 10%(w/v) Na_2SO_4 용액 1,000 mL를 넣었으며 농축액조에는 18%(w/v) NaCl 용액 1,000 mL를 넣은 다음 실온에서 2 A의 전류를 공급하면서 탈염을 실시하였다.

미생물균수 측정

간장 중에 존재하는 미생물균수를 측정하기 위하여 총균수는 PCA 배지, 효모는 YM agar 배지, 곰팡이는 PDA 배지를 사용하였으며 10^0 ~ 10^9 까지 희석한 간장시료를 PCA 배지와 YM agar 배지에는 1 mL, PDA 배지에는 0.1 mL씩 분주한 후 도말하였다. PCA 배지와 YM agar 배지는 37°C에서 하룻밤, PDA 배지는 25°C에서 3~4일 배양한 후 계수하였다.

이화학적특성

간장의 탁도는 spectrophotometer(Shimatzu/UV-1201)를 이용하여 적당한 비율로 희석한 간장시료를 500 nm에서의 흡광도로 측정하였고 pH는 pH meter(740p, Istek Inc.)를 사용하여 간장 원액의 pH를 측정하였다.

색도는 색차계(MINOLTA CR-200)를 이용하여 희석하지 않은 간장 시료 10 mL로 측정하였다.

염도는 AgNO_3 적정법을 사용하여 측정하였다. 간장시료를 회분도가니에서 550°C로 가열하여 회화한 다음 100 mL의 증류수에 용해한 후, 그 중에서 10 mL를 취해 지시약으로 1 M K_2CrO_4 1 mL를 가하고 0.1 M AgNO_3 로 적정하였다.

총질소 함량은 Kjeldahl법으로 측정하였다. 간장시료 1 g을 취하여 H_2SO_4 12 mL를 가한 후 Tecator 2020 digester를 사용하여 420°C에서 시료가 투명해질 때까지 분해한 후 실온에서 방냉하였다. 이를 Kjeltac system 1026 Distilling Unit를 사용하여 증류하고 4% boric acid 25 mL에 포집한 다음 0.1 N HCl로 적정하여 소비된 0.1 N HCl의 mL 수를 총질소로 환산하여 측정하였다.

휘발성염기질소는 Conway unit를 사용하여 미량확산법으로 측정하였다. 시료 5 g에 증류수 25 mL와 20% TCA 5 mL를 가하여 잘 혼합한 후 30분간 침출 여과하여 여액에 2% TCA를 가하고 50 mL로 정용한 용액을 시험 용액으로 사용하였으며 Conway unit 미량확산용기 외실에 시험용액을 1 mL 가하고 내실에는 붕산흡수제를 1 mL 가하였다. 외실 상단에 K_2CO_3 포화용액을 1 mL 가하고 25°C에서 2시간 동안 정치한 후 내실의 붕산흡수제를 0.001 N HCl로 적정하였다.

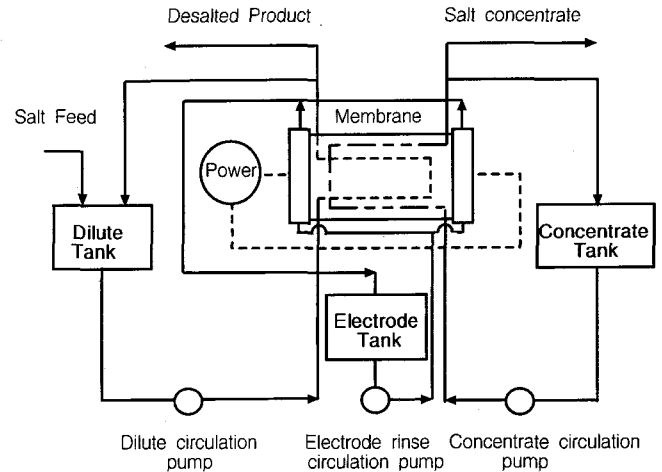


Fig. 1. Flow diagram of electro-dialyzer.

아미노테질소는 formol 적정법을 사용하였다. 간장 시료 5 g에 25 mL의 증류수를 가하여 1시간 동안 교반하여 균질화시킨 다음 0.1 N NaOH 용액으로 pH를 8.4로 조정하였다. 여기에 미리 pH 8.4로 조정된 formaldehyde 용액 20 mL를 가하고 pH가 낮아지면 0.1 N NaOH 용액으로 다시 pH 8.4까지 적정하여 소비된 0.1 N NaOH 용액의 mL수를 환산하여 아미노테질소 함량을 계산하였다.

총당은 황산-Phenol법을 사용하여 측정하였다. 100배 희석한 간장시료 0.5 mL에 5% Phenol 용액 0.5 mL와 진한 황산 2.5 mL를 가하여 20분간 반응시킨 후 470 nm의 흡광도를 측정하여 glucose를 이용하여 작성한 표준곡선으로부터 총당 농도를 계산하였다.

환원당은 100배 희석한 간장 시료 0.1 mL에 dinitrosalicylic acid 용액 0.3 mL를 혼합한 후 끓는 물에서 3분간 반응시킨 다음 얼음물에서 냉각시키고 1.6 mL의 증류수를 첨가하여 550 nm에서의 흡광도를 측정하여 glucose를 이용하여 작성한 표준곡선으로부터 환원당 농도를 계산하였다.

산도는 간장시료 10 mL에 증류수 20 mL를 가하여 0.1 N NaOH로 pH 8.3이 될 때까지 적정하여 측정하였다.

유리아미노산 분석

간장시료에 존재하는 유리아미노산의 함량은 한국기초과학지원연구원에 의뢰하여 Biochrom 20 Auto Amino Acid Analyzer(Pharmacia, England)를 이용하여 분석하였다.

항미성분 분석

간장시료의 항미분석을 위하여 간장 10 mL에 dichloromethane 2 mL를 첨가하여 2시간동안 교반한 후 하층액을 취하고 이를 -20°C에서 하룻밤 방치시킨 다음 anhydrous sodium sulfate로 잔존하는 수분을 제거한 후 GC(Varian 3350)에 주입하였다. 컬럼은 DB-5MS(0.25 mm×30 m), 컬럼 온도는 40°C(5 min)-8°C/min-200°C(20 min), 주입부 온도 230°C, 검출기(FID) 온도 250°C, 운반기체는 He(2 mL/min)로 분석하였다.

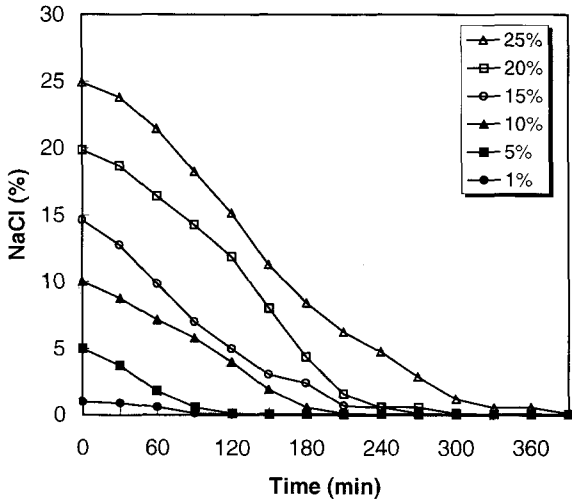


Fig. 2. Changes in NaCl concentration on a variety of salt concentration.

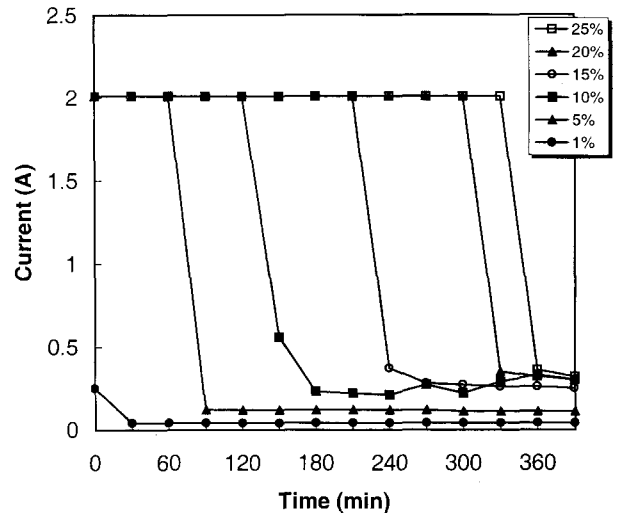


Fig. 4. Effect of NaCl concentration on the changes of current during electro dialysis.

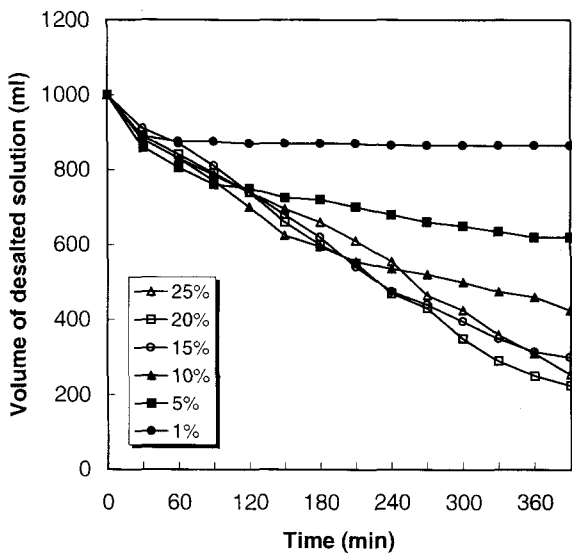


Fig. 3. Effect of NaCl concentration on the volume of desalted solution.

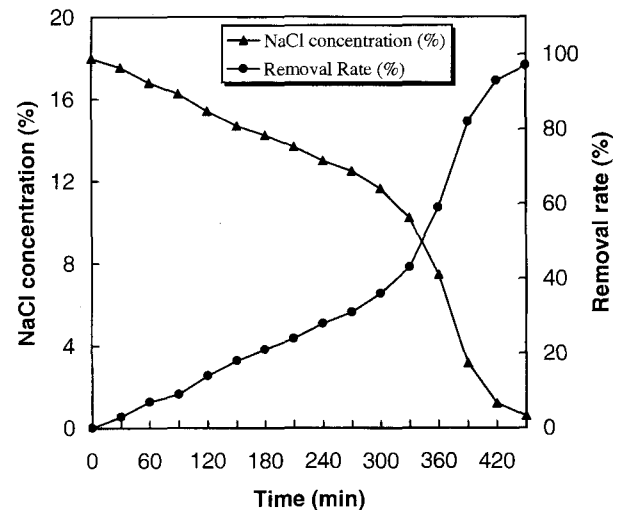


Fig. 5. Changes in NaCl concentration and removal rate of NaCl in soy sauce during electro dialysis.

결과 및 고찰

염농도에 따른 표준용액의 탈염시간과 부피 및 전류 변화

NaCl을 이용하여 염의 농도가 서로 다른 표준용액을 제조한 후 전기투석기를 사용하여 표준용액을 탈염하였을 경우 시간에 따른 탈염도를 조사한 결과 Fig. 2와 같이 NaCl 표준용액 1,000 mL를 완전히 탈염하는데 소요되는 시간은 1% (w/v), 5%(w/v), 10%(w/v), 15%(w/v), 20%(w/v) 및 25% (w/v) NaCl 용액의 경우 각각 90분, 120분, 210분, 270분, 300분 및 390분으로 나타나 염의 농도가 증가할수록 탈염시간이 비례적으로 증가함을 알 수 있었다.

NaCl 표준용액은 Fig. 3과 같이 탈염이 진행됨에 따라 부피가 감소하였는데 낮은 염농도에서는 부피감소가 적고 염농도가 높아질수록 부피감소율이 증가하였으나 15%(w/v) 이상의 표준용액에서는 염의 농도가 증가하여도 부피의 변화

가 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있었다.

또한 전기투석 중 전류값의 변화를 측정된 결과, 투석이 진행됨에 따라 전류가 변화하여 Fig. 4에 나타난 바와 같이 1%(w/v) NaCl 표준용액에서는 전류값이 초기부터 매우 낮았으며 5%(w/v) 이상의 염농도를 지닌 NaCl 표준용액에서는 탈염이 진행됨에 따라 전류값이 급격히 낮아짐이 관찰되었다. 이는 투석이 진행되어 염농도가 감소함에 따라 전기전도도가 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

전기투석에 의한 재래식 간장의 탈염과 부피 변화

재래식 간장을 전기투석하여 탈염하였을 경우 탈염 시간에 따른 염농도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 염농도가 18.9%인 간장을 전기투석한 결과 염농도는 초기 330분까지는 일정한 속도로 감소하다가 그 이후부터는 급격히 감소하여 450분 후에는 0.47%의 염농도를 나타내었다. 박 등⁽¹³⁾은 글자숙액을 전기투석하였을 경우 탈염 초기에 염의 농도가

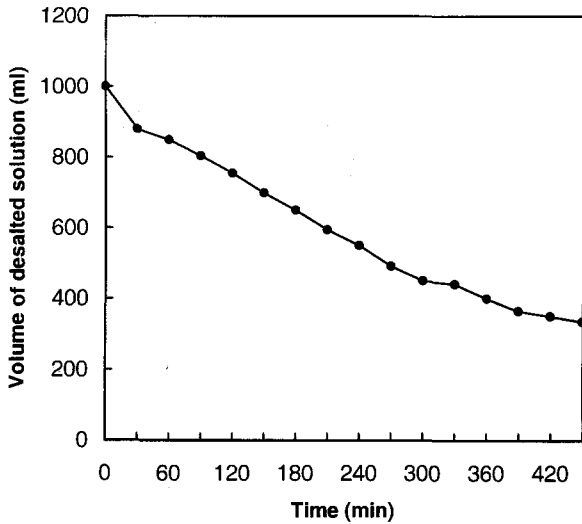


Fig. 6. Changes in volume of desalted soy sauce during electro dialysis.

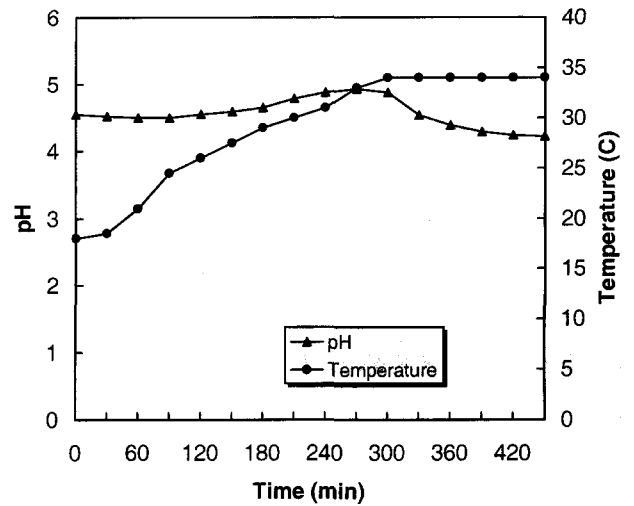


Fig. 8. Changes in pH and temperature during electro dialysis of soy sauce.

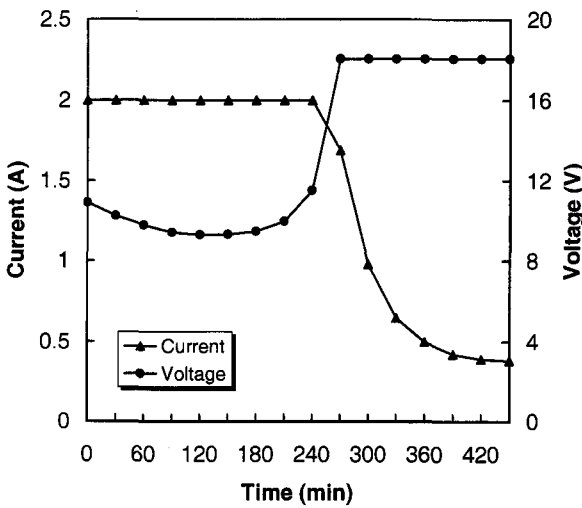


Fig. 7. Changes in current and voltage during electro dialysis of soy sauce.

급격하게 감소하였으며 그 이후로 완만하게 감소하였다고 보고하여 본 결과와 상이하였는데 이는 박 등⁽¹³⁾은 전기투석시 전압을 일정하게 유지한 반면 본 실험에서는 전류를 일정하게 유지하는 등 투석조건이 다르기 때문인 것으로 판단되며 투석에 영향을 미치는 성분들이 글자숙액과 간장에 서로 다르게 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

탈염시간에 따른 간장 시료액의 부피 변화는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 초기 1,000 mL의 간장을 탈염시켰을 경우 탈염이 진행되면서 부피가 직선적으로 감소하여 450분 후에는 330 mL로 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이러한 탈염액의 부피가 감소하는 현상은 전기투석이 전하를 갖는 이온뿐만 아니라 물도 이온교환막을 통하여 운송하기 때문이다. 전기투석에 의하여 물은 분리공정 중에 발생하는 역삼투압 현상으로 이동되고 이러한 이동현상은 역삼투압이 클수록 빨리 진행되며 OH⁻와 H⁺ 이온으로 해리되어 운송되는 것으로 알려져 있다⁽¹⁴⁾.

탈염공정시 전류와 전압의 변화

재래식 간장의 전기투석과정에서의 전류와 전압의 변화는 Fig. 7에 보는 바와 같이 전류의 경우 초기 240분까지는 2 A로 일정한 수준을 유지했으나 탈염이 진행됨에 따라 급격한 감소를 보였으며 360분 이후부터는 0.5 A 미만의 낮은 값을 나타내었다. 전압 역시 초기에는 일정한 수준을 유지하였지만 240분부터 급속히 상승하여 270분부터는 18 V로 일정한 수준을 유지하였다. 전기투석공정에서 이같은 전류값의 변화는 박 등⁽¹³⁾이나 Lee 등⁽¹⁵⁾이 보고한 바와 같이 투석이 진행되고 일정 시간이 지나면 전류가 시간에 비례적으로 감소한 것과 일치하는 결과이다.

탈염과정중의 pH와 온도의 변화

재래식 간장을 전기투석하였을 때 간장용액의 pH와 온도는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 투석이 진행됨에 따라 pH가 약간 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었고 온도는 시간에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 전기투석 과정에서 pH가 변화하는 것은 간장내에 존재하는 여러 가지 이온들의 투석도가 서로 다르기 때문에 투석시간에 따른 이온의 투석 정도에 따라 pH가 변화하는 것으로 보여진다. Zhang 등⁽¹¹⁾은 초산의 전기투석시 투석속도는 pH 5.2까지 증가하여 pH 5.2~6.6에서 점점 감소된다고 하였고, 이는 초산이온의 전류효율이 pKa(pKa = 4.76)와 pKa+1.5 사이의 pH 영역에서 최대가 되기 때문이라고 하였다. 또한 Ogutveren 등⁽¹⁶⁾은 폐수 중에 함유되어 있는 Cu²⁺ 이온을 효율적으로 제거하기 위하여 pH에 따른 영향을 측정된 결과 pH 2.15 및 pH 5.75 용액에서 pH 9.0보다 제거율이 높게 나타났다고 보고하였다. 박 등⁽¹³⁾도 글자숙액을 전기투석하였을 경우 중성이나 알칼리성 영역의 pH보다는 산성용액의 pH에서 탈염율이 높다고 하였다.

탈염 전후 간장중의 미생물 변화

간장 중에 존재하는 미생물수에 대한 전기투석의 영향을 관찰하기 위하여 전기투석 전후 간장에 존재하는 미생물의 생균수를 조사한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 본 실험에 사

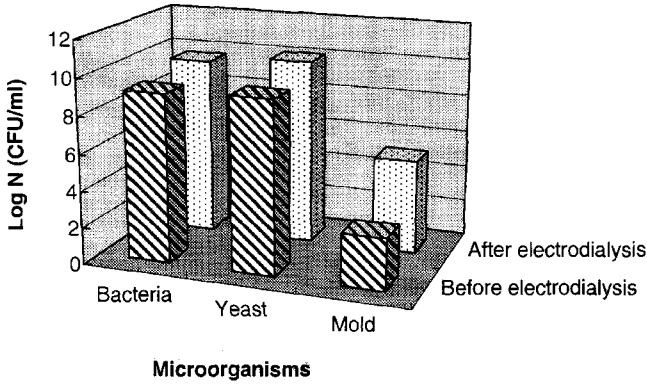


Fig. 9. Comparison of viable cells in soy sauce before and after electro dialysis.

용한 간장시료는 가열살균을 하지 않은 재래식 간장이기 때문에 가열살균을 한 양조간장이나 산분해 간장보다 미생물 수가 많이 검출되었는데 전기투석 전의 간장에는 세균, 효모, 곰팡이가 각각 1.4×10^9 CFU/mL, 2.2×10^9 CFU/mL, 6.2×10^2 CFU/mL 존재하였고 전기투석 후에는 세균, 효모, 곰팡이가 각각 5.0×10^9 CFU/mL, 1.2×10^{10} CFU/mL, 1.3×10^5 CFU/mL로 증가하였다. 이는 전기투석과정에서 간장 시료의 부피가 70% 감소함에 따라 시료 용액이 3배 정도 농축되었기 때문으로 사료된다. 일반적으로 살균하지 않은 간장에는 *Bacillus* 속 등의 일반세균과 내염성세균이 각각 10^7 CFU/mL 이상 생육하고 가열살균에 의해 $10^2 \sim 10^3$ CFU/mL로 감소하는 것으로 알려져 있으며 곰팡이는 주로 *Aspergillus oryzae* 가 대부분이고 기타 *Penicillium*, *Rhizopus*, *Mucor* 속들이 존재하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁷⁾. 간장 중에 존재하는 세균이나, 곰팡이, 효모들은 간장의 품질저하, 혼탁의 원인이 되어 간장의 상품가치를 저하시키므로 전기투석 후 미생물 수의 증가는 바람직하지 않다. 따라서 고품질의 저염화 간장을 제조하기 위해서는 전기투석 과정에 막여과 등의 살균공정을 도입하는 것이 필요하다고 판단된다.

탈염 전후 간장의 이화학적 성분 변화

전기투석 전후 재래식 간장의 이화학적 성분 변화를 Table 1에 나타내었는데, 450분동안 동안 전기투석한 결과 염농도는 18.9%에서 0.5%로 크게 감소하여 효과적으로 탈염이 진행되었음을 알 수 있었다. 탁도는 전기투석 전 3.7에서 9.2로 매우 크게 증가하였고 L값은 46.2에서 42.6로, a값은 11.6에서 5.9로, b값은 0.5에서 0.2로 변화하여 전체적인 색상이 진해짐을 볼 수 있었는데 이는 투석과정에서 부피 감소에 따른 농도의 증가에 기인하는 것으로 보인다. 간장의 pH는 탈염 전 4.6에서 탈염 후 4.2로 약간 감소하였고 산도는 16.8에서 21.7로 증가함을 알 수 있었는데 이는 산도에 영향을 미치는 성분들이 투석과정에서 간장에서 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 아미노태 질소와 휘발성 염기질소는 각각 1.0 mg%, 10.4 mg%에서 0.7 mg%, 5.1 mg%로 감소한 반면 총질소와 총당 및 환원당은 각각 6.9%, 1.6%, 1.3%에서 9.7%, 2.8%, 2.7%로 약간 증가하였다. 이러한 증가 역시 농축액 쪽으로 물이 이동되는 전기투석의 특성에 의해 물이

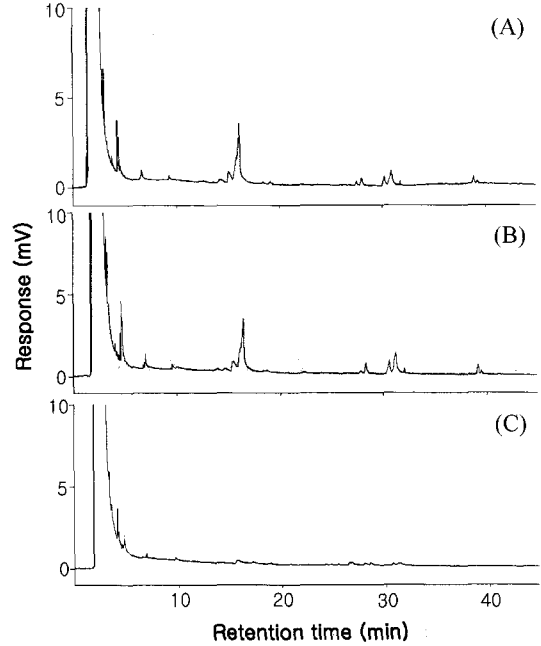


Fig. 10. Changes in gas chromatograms of soy sauce during electro dialysis.

A, before electro dialysis; B, 6 h after electro dialysis; C, 9 h after electro dialysis.

제거되어 탈염액이 농축되는 효과에 기인하는 것으로 사료된다. 특히 간장의 대표적인 불쾌취 성분인 ammonia가 투석 전 19.4 μmol/mL에서 1.3 μmol/mL로 급격하게 감소되었는데 이는 ammonia가 양전하를 띠고 있기 때문에 전기투석조를 통과할 때 Na⁺과 함께 음극쪽으로 이동하여 제거된 것으로 생각된다. 암모니아는 염기성이어서 pH에 영향을 미치고 휘발성이 강하여 향미에 직접적인 영향을 미치는데, 위의 결과로 전기투석 공정은 간장으로부터 염을 효율적으로 제거할 뿐만 아니라 불쾌취 성분도 제거하여 간장의 향미개선에 효과가 있는 공정임을 알 수 있었다.

유리아미노산의 성분변화

아미노산은 고유한 등전점을 지니고 있어 탈염액의 pH와의

Table 1. Changes of physicochemical properties of electro dialyzed soy sauce

	Before electro dialysis	After electro dialysis
Salt content (%)	18.9	0.5
Turbidity (OD 500 nm)	3.7	9.2
pH	4.6	4.2
Acidity	16.8	21.7
L value	46.2	42.6
a value	11.6	5.9
b value	0.5	0.2
Total nitrogen (%)	6.9	9.7
Amino nitrogen (mg%)	1.0	0.7
Volatile base nitrogen (mg%)	10.4	5.1
Total sugar (%)	1.6	2.8
Reducing sugar (%)	1.3	2.7
NH ₃ (μmol/mL)	19.4	1.3

Table 2. Free amino acid content of soy sauce before and after electrophoresis

Amino acid	Concentration ($\mu\text{mol/mL}$) (Relative contents, %)			
	Before electro dialysis		After electro dialysis	
Aspartic acid	45.68	(8.5)	31.88	(3.2)
Threonine	25.74	(4.8)	56.68	(5.7)
Serine	42.74	(8.0)	94.90	(9.5)
Glutamic acid	121.32	(22.6)	155.12	(15.5)
Proline	32.08	(6.0)	63.80	(6.4)
Glycine	47.06	(8.8)	98.72	(9.8)
Alanine	53.62	(10.0)	123.48	(12.3)
Valine	29.36	(5.5)	64.62	(6.4)
Cysteine	0.82	(0.2)	1.18	(0.1)
Methionine	4.06	(0.8)	8.00	(0.8)
Isoleucine	23.40	(4.4)	50.5	(5.0)
Leucine	47.82	(8.9)	110.68	(10.0)
Tyrosine	7.82	(1.5)	16.20	(1.6)
Phenylalanine	22.90	(4.3)	50.78	(5.1)
Lysine	29.48	(5.5)	45.08	(4.5)
Histidine	4.88	(0.9)	6.04	(0.6)
Arginine	21.02	(3.9)	25.44	(2.5)
Total amino acids	536.40	(100.0)	1003.10	(100.0)

차이에 따라 탈염시 제거될 수도 있는데 그 차이가 클수록 전하가 강해지기 때문에 제거되기 쉽다. 재래식 간장 중에 존재하는 유리 아미노산의 조성과 전기투석 후의 변화량을 Table 2에 나타내었다. 전체 아미노산의 함량은 $536.4 \mu\text{mol/mL}$ 이었으며 가장 많이 존재하는 유리 아미노산은 glutamic acid이었고 다음으로 alanine, leucine, glycine, aspartic acid의 순이었으며 cysteine의 함량이 가장 낮았다. 이는 박 등⁽⁸⁾이 간장에서 glutamic acid와 aspartic acid의 함량이 가장 많다고 보고한 결과와 박 등⁽⁹⁾이 재래식 간장에서 glutamic acid 함량이 가장 많다고 보고한 것과 유사한 결과이다.

전기투석 후 전체 아미노산의 함량은 $1003.1 \mu\text{mol/mL}$ 로 2배 가까이 증가하였는데 이는 투석에 따른 간장용액의 농축 효과 때문인 것으로 판단된다. 투석 후 아미노산의 함량변화를 살펴 보면 감칠맛을 나타내는 glutamic acid의 함량이 $121.32 \mu\text{mol/mL}$ 에서 $155.12 \mu\text{mol/mL}$ 로 약간 증가하였으나 다른 아미노산과의 상대적인 함량은 22.6%에서 15.5%로 감소하였다. 신맛을 내는 aspartic acid는 전기투석에 의해 함량이 감소한 유일한 아미노산으로 $45.86 \mu\text{mol/mL}$ 에서 $31.88 \mu\text{mol/mL}$ 로 감소하였다. Glutamic acid의 상대적 함량과 aspartic acid의 함량이 감소한 것은 이들 아미노산이 용액 내에서 음전하를 띠기 때문에 투석의 영향을 가장 많이 받아 제거율이 큰 것으로 생각된다. 단맛을 내는 아미노산인 glycine, alanine, proline, serine의 상대적인 함량은 증가하였다. 오 등⁽⁹⁾은 전기투석기를 이용하여 멸치액젓, 까나리액젓을 탈염하였을 때 유리 아미노산의 함량이 대체로 증가하는 경향을 나타내었고 탈염액의 pH와 pI값의 차이가 큰 아미노산일수록 제거가 많이 된다고 보고하였다.

탈염 간장의 향미 분석

간장의 향미에 영향을 주는 요인으로는 숙성 과정중 효소 작용에 의해 원료단백질에서 생성되는 아미노산의 구수한 맛

과 미생물 발효로 생성되는 유기산 및 콩에 다량 함유된 지방의 분해물인 지방산이나 glycerol 등이 관여한다고 알려져 있다. 본 연구에서는 GC를 사용하여 전기투석에 의한 간장중에 존재하는 향미성분의 변화를 살펴보았다. 그 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 투석 후 6시간까지는 향미성분의 변화가 없었으나 540분 투석에 의해 대부분의 향미 성분이 소실되는 것으로 나타났다. Fig. 5에서 420분 동안 전기투석하였을 경우 간장중의 염함량을 1%(w/v) 이하로 감소시킬 수 있었기 때문에 그 이상의 전기투석은 간장의 향미성분을 소실시킬 수 있어 바람직하지 않다고 판단된다.

요 약

재래식 간장의 식염농도를 저하시킨 저염화 간장을 제조하기 위하여 전기투석을 실시한 후 탈염 전후 간장의 이화학적 특성의 변화를 조사하였다. 염농도 18.9%(w/v)인 재래식 간장 1,000 mL를 2 A의 조건하에서 450분 동안 전기투석한 결과 염농도가 0.5%(w/v)로 급격히 감소하였으며 최종부피는 330 mL로 감소하였다. 간장에 존재하는 미생물 수를 측정하고 결과 세균, 효모, 곰팡이의 생균수가 투석 후 증가하였는데 이는 탈염과정에서 간장이 농축되는 효과를 나타냈기 때문인 것으로 판단되었다. 간장의 탁도는 탈염 전 3.1에서 8.5로 크게 증가하였고 총질소, 총당 및 황원당도 약간 증가하였다. pH는 탈염 전 4.55에서 탈염 후 4.22로 약간 감소하였고 아미노태질소와 휘발성염기질소의 함량 역시 감소하였으며 특히 암모니아는 투석 전 $19.4 \mu\text{mol/mL}$ 에서 $1.3 \mu\text{mol/mL}$ 로 크게 감소하였다. 유리아미노산의 함량은 투석 후 2배 가까이 증가하였는데 aspartic acid만은 함량이 감소하였다. 간장의 향미성분의 변화를 GC를 이용하여 조사한 결과 투석 후 360분까지는 향미성분의 변화가 없었으나 540분 후에는 대부분의 향미성분이 소실됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구사업(98-0402-01-01-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Lee, S.R. Korean Fermented Foods. pp. 53-135. Ehwa Womans University Press, Seoul (1992)
2. Collier, D., Cromie, D.D. and Davis, A.P. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. J. Am. Oil Chem. Soc. 68: 785-791 (1991)
3. Jones, A.R. The metabolism of 3-chloro-, 3-bromo-, and 3-iodopropan-1,2-diol in rat and mice. Xenobiotica 5: 155-162 (1975)
4. Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V., Janicek, G., Svobodova, Z. and Simicova, Z. New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. J. Agric. Food Chem. 28: 1142-1149 (1980)
5. Meyer, K.H. and Strauss, W. La Permeabilite des membranes, VI. Sur la passage du courant electrique a travers des membranes selectives Helv. Chim. Acta 23: 795-800 (1940)
6. Juda, W. and McRae, W.A. Coherent ion exchange gels and membranes J. Am. Chem. Soc. 72: 1044-1053 (1950)
7. Choi, K.H. Desalination of seawater using membrane separation

- processes. *Memb. J.* 3: 51-59 (1993)
8. Borgardt, P., Kruschke, W. and Trosch, W. Kombinierte Wertstoffgewinnung und Abwasserreinigung durch den Einsatz von Membrantrennverfahren am Beispiel der Milchsäureproduktion aus Molkepermeat. *Chem. Ing. Tech.* 66: 1270-1271 (1994)
 9. Oh, S.W., Nam, E.J., Jo, J.H., Kim, E.M. and Kim, Y.M. Chemical changes during desalting of fish sauces using electro dialyzer. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 992-998 (1997)
 10. Kim, S.K., Lee, E.H. and Oh, H.G. Processing in practice of membrane separation technique in food industry. *Ref. Eng. Air Con.* 6: 16-30 (1987)
 11. Zhang, S.T. and Toda, K. Kinetic study of electro dialysis of acetic acid and phosphate in fermentation broth. *J. Ferment. Bioeng.* 77: 288-292 (1994)
 12. Nomura, Y., Yamamoto, K. and Ishizaki, A. Factors affecting lactic acid production rate in the built-in electro dialysis fermentation and approach to high speed batch culture. *J. Ferment. Bioeng.* 71: 450-452 (1991)
 13. Park, P.J., Lee, S.H. and Kim, S.K. Desalination of boiled oyster extract by electro dialysis. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 15: 167-173 (2000)
 14. Korngold, E. Electro dialysis-membranes and mass transport, pp. 191-220. In: *Synthetic Membrane Processes*, Academic Press, New York, USA (1984)
 15. Lee, E.G., Moon, S.H., Chang, Y.K., Yoo, I.K. and Chang, H.N. Lactic acid recovering using two-stage electro dialysis and its modelling. *J. Membr. Sci.* 145: 53-66 (1998)
 16. Ogutveren, U.B., Koparal, S. and Ozel, E. Electro dialysis for the removal of copper ions from wastewater. *J. Environ. Sci. Health A32*: 749-761 (1997)
 17. Lee, T.S., Chu, Y.H., Shin, B.K. and Yu, J.H. Studies on the preservation of soy sauce. Part I. The periodical change of chemical composition and microflora. *Korean J. Food Sci. Technol.* 7: 200-207 (1975)
 18. Park, H.K. and Sohn, K.H. Analysis of significant factors in the flavor of traditional Korean soy sauce (II)-Analysis of nitrogen compounds, free amino acids and nucleotides and their related compounds. *Korean J. Dietary Culture* 12: 63-69 (1997)
 19. Park, K.I. and Kim, K.j. Studies on manufacturing of the Korean soy sauce. The report of NIRI, 20: 89-98 (1970)

(2002년 2월 7일 접수; 2002년 8월 21일 채택)