

## 간장과 어육장의 색도 및 갈색색소 패턴

김지상 · 문갑순<sup>1</sup> · 이영순  
경희대학교 생활과학대학 식품영양학과  
<sup>1</sup>인제대학교 식품과학연구소 · 식품생명과학부 · 바이오헬스소재연구센터

### Chromaticity and Brown Pigment Patterns of Soy Sauce and UHYUKJANG, Korean Traditional Fermented Soy Sauce

Ji-Sang Kim, Gap-Soon Moon<sup>1</sup>, Young-Soon Lee  
Department of Food and Nutrition, Kyung-Hee University  
<sup>1</sup>Food Science Institute, School of Food and life Science,  
and Biohealth Products Research Center, Inje University

#### Abstract

The browning of soy sauce is caused by the reaction of amino-carbonyl between amino-compounds and reducing sugar. Only a few studies have investigated the formation of melanoidins in UHYUKJANG. The objectives of this study were to analyze the brown pigment of UHYUKJANG and to investigate the characteristics of UHYUKJANG in comparison with soy sauce and model melanoidins. The samples were ripened for 0, 60, 120, 180, 240, 300 and 360 days at 4°C and 20°C. The pH, absorbance at 420 nm, absorbance ratio of 400 to 500 nm and UV-VIS spectra as an index of color intensity were measured. Additionally, L, a and b values of the samples and the amount of 3-Deoxyglucosone(3DG) in the samples were measured.

The pH of both soy sauce (from 6.26 to 5.52) and UHYUKJANG (from 6.13 to 5.11) rapidly decreased during the first 60 days of aging and was also affected by storage temperature. The absorbance of samples at 420 nm increased during the aging process, reaching its maximum after 180 days, regardless of sample and temperature. On the other hand, the intensity of brown color in the samples increased with increasing aging period according to the results of absorbance ratio (soy sauce: 1.37 to 5.29, UHYUKJANG: 1.37 to 5.02). The L value of soy sauce increased during the aging process and was maximized after 240 days at 4°C and 180 days at 20°C, but decreased thereafter. There was no significant difference in L value of UHYUKJANG, regardless of aging period and temperature. On the other hand, the b value did not reveal any significant change during aging, but the a value increased until 120 days of aging in the other samples except for UHYUKJANG at 20°C. The average amount of 3DG separated from soy sauce was 5.65 mg%, and from UHYUKJANG was 3.74 mg%. These results indicated that the browning of UHYUKJANG was also caused by melanoidins produced by the reaction of amino-carbonyl during the fermentation process.

Key words : UHYUKJANG, Chromaticity, Brown Pigment Patterns, 3DG(3-Deoxyglucosone), melanoidins

## 1. 서 론

어육장은 특수장의 일종으로 육류와 생선을 독에 쪄

켜이 넣고 물을 끓여 식혀 소금을 풀어 장 담그는 법대로 매주를 넣어 봉하고 땅속에 묻어 일년이 지나면 먹는 장으로 각종 요리의 간을 맞추고 맛을 내는 데는 육즙과 어탕을 농축한 것과 같은 효과를 내며 우리가 상용하고 있는 장의 기능을 초월하는 훌륭한 맛장이라고 할 수 있다(문공부 문화재관리국 1984). 어육장은 산림경제(山林經濟, 1712)에서 처음 기술되었고, 재료와 분량이 각기 조금씩 다르긴 하지만 증보 산림경제

Corresponding author: Young-Soon Lee, Department of Food and Nutrition, Kyung-Hee University, 1 Hoegi-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-701, Korea  
Tel : 02-961-0881 H.P : 011-9956-0263  
Fax : 02-968-0260  
E-mail : yyslllee@khu.ac.kr

(增補 山林經濟, 1766), 규합총서(閩閩叢書, 1815), 부인 필지(夫人必知, 1915), 간편조선요리제법(簡便朝鮮料理製法, 1934), 조선요리제법(朝鮮料理製法, 1939), 우리나라 음식 만드는 법(1958), 민속보고서(1984) 등에 나타나 있다(채홍자와 이효지 1990).

장류(穀醬)의 색은 갈변 반응에 의해 형성되어지고 Maillard 반응이 그 주를 이루는 것으로 당과 아미노산, 온도 및 pH가 갈변반응에 큰 영향을 미친다. Kato H 와 Sakurai Y 등(1963)은 osone 및 HMF (Hydroxymethyl-furfural)를 이용해서 첨가실험을 행하고, 장류의 경우 3DG의 대부분은 HMF에서 이행하는 것이 아닌 과잉으로 존재하는 amino 화합물에 의해 보족된 amino carbonyl 이 반응을 일으켜 수용성으로 풍부한 수산기 함량이 낮은 착색물질이 형성되어질 수 있다고 보고하였다. Kato H 등(1961)은 식품에서 갈변반응의 중요한 중간생성물의 하나인 3DG를 각종 장류와 된장에서 2,4-Dinitrophenylhydrazine 유도체로서 3DG를 분리 정량했고 3DG량을 측정하는 것에 의해 착색예측방법이 확립되었다고 하는 연구를 보고하였으며, Kato H 등(1963)은 Maillard 반응 중간체의 하나인 3DG도 가공 식품에서 검출되고 일반시판 장류에는 286  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 3DG가 함유되어 있다고 보고하였다. 한편, Nursten HE (1986)는 amadori 화합물에 의해 Maillard 반응의 2가지 경로를 규명하였으며, Hashiba H(1981a, 1981b)는 Maillard 반응은 amadori 화합물이나 갈색물질 melanoidin을 비롯한 환원제를 생성하는 반응이고 환원제는 산소를 소비해 산화형이 되며 중합해서 착색도가 증대해간다고 보고하였다. 우리나라의 전통장류인 된장, 간장 등이 갖는 항산화기능 및 항돌연변이 기능이 보고되고 있으며(신현경 1997) 특히 간장의 경우 제조과정 중에 형성된 갈색색소인 Maillard reaction product들이 색과 맛을 형성함과 동시에 생리적인 기능을 부여하는 가능성들이 제시되어 왔는데 모델시스템을 응용한 연구(Renn PT 와 Sathe SK 1997, Chen J 와 Ho CT 1998,

Shu CK 1998, Wijewickreme AN 와 Kitts DD 1998)가 대부분이며 간장을 비롯한 실제 식품계에서 발생하는 Maillard reaction product의 종류나 기능에 대한 체계적인 연구는 미비한 실정이다. 또한, 어장 갈색색소 형성에 대해서는 Lee YS(1999)의 연구 외에는 과학적 검토가 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 어육장의 갈색색소형성이 간장처럼 갈색색소가 형성되는지를 살펴보고자 전통적으로 만들어진 메주를 이용하여 간장 및 어육장을 제조하고 숙성 온도(4°C, 20°C)와 숙성기간(360일)별 색도 및 갈색색소의 패턴을 측정하여 비교 검토하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 간장의 제조

간장과 어육장 제조에 사용된 메주는 전라북도 김제군에서 가내공업 형태의 재래식 방법으로 만든 메주를 사용하여 3월 장법에 준해 식염농도 40%, 메주 500 g 과 물 2,800 ml의 비율(1 : 5.6)로 간장을 제조하였다. 장류 제조 시 사용한 소금은 천일염(한일)을 사용하였다. 담근 용기는 투명유리 용기로 숙성 온도는 4°C, 20°C에서 60일 간격으로 360일까지 멸균한 거즈를 이용하여 걸러서 채취, 멸균한 병에 넣고 -20°C에 보관하며 시료로 사용하였다.

### 2. 어육장의 제조

어육장은 규합총서(이민수 譯 1988)의 방법에 준하여 제조하였으며 어육장 제조에 사용된 시료는 Table 1에 나타내었다.

### 3. 실험 방법

#### 1) pH 측정

pH meter(corning 440, USA)를 이용하여 시료간장의 pH를 3회 반복 측정하였다.

Table 1. The materials of UHYUKJANG.

Material	Weight	Material	Weight	Material	Weight
Beef	150	Hen	150	Pheasant	120
Sea-bass	70	Mullet	70	Abalone	9
Mussel	19.6	Large shrimp	100	Water	2330
Garlic	15.7	Green onion	41.7	Ginger	13.3
Salt	1050	Meju	142	Sea-bream	70

## 2) 갈색도 측정

시료의 갈색도는 UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 420 nm(Chung CY 와 Toyomizu M 1968), 400 nm 과 500 nm에서의 흡광도 비율(Lee YS 등 1987)을 갈변의 척도로 사용하였다.

## 3) 색도의 측정

시료 간장의 색도는 색도계(JS555, 대고무역 Co., LTD, Japan)를 이용하여 L, a, b를 측정하였다. 표준편은 L=89.12, a=-1.35, b=9.00의 값을 가진 백색판을 이용하였다.

## 4) UV-VIS Spectra 측정

UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 Kwon H(1992)의 방법에 따라 간장의 UV-VIS Spectra를 측정하였다. Scanning range는 200~700 nm, scanning 간격은 5 nm이다.

## 5) Model melanoidin의 제조

2M glucose, 2M glycine, 0.2M NaHCO<sub>3</sub> 증류수로 200 ml으로 정용하여 Oil Bath를 이용하여 145°C에서 2시간 동안 가열환류하였다. 가열한 용액은 실온에서 냉각 후 seamless cellulose tubing(분획분자량 12,000~14,000, UC30-32-100, Viskase, Japan)에 넣어 증류수를 이용하여 수시로 갈아주며 4°C에서 교반하면서 갈색 용액이 우러나 오지 않을 때까지 교반 용출시켰다. 튜브 안에 있는 용액을 동결 건조하여 melanoidin을 제조, -20°C에 보관하면서 사용하였다(Homma S 등 1982, Terasawa N 등 1991).

## 6) 장류 시료의 유도체(2,4-Dinitrophenylhydrazine) 조제

Kato H 등(1961) 방법에 준하여 장류 시료중의 ozone류에서 2,4-dinitrophenyl-hydrazine(2,4-DNPH) 유도체를 조제하였다. Ethyl ether를 이용하여 탈지한 장류 25 ml에 0.4% 2,4-DNPH/2N-HCl 25 ml을 가한 후 30°C±0.5에서 2시간 동안 magnetic stirrer로 각반하면서 반응시켰다. 생성된 ozone을 3,000 rpm에서 20분간 원심분리 후 침전물을 진공 데시케이터에서 건조, 2,4-DNPH 유도체를 조제하였다.

## 7) 3DG(3-Deoxyglucosone)의 조제

3DG는 Kato H 등(1990)의 방법에 준하여 조제하였다.

## 8) 3DG 함량 측정

장류에서 조제한 2,4-DNPH 시료를 TLC(silica gel 60, F254, Merck Co.) 위에 일정량을 spot한 후 toluene : ethanol(6:1)을 이용하여 전개한 후 1N KOH-Ethanol을 분무하여 표본(3DG)의 Rf치와 일치한 spot을 각리하여 일정량의 MeOH에 녹인 후 초음파로 30분간 용출, 원심 분리(3,000 rpm, 10 min) 하여 상층액을 430 nm에서 흡광도를 측정하여 3DG의 함량을 계산하였고 이때 흡광도 분자흡광계수( $\epsilon=18.900M^{-1}$ )이다(Abs=0.0346x-0.0268).

## 4. 통계처리

통계 분석은 SPSS Ver. 12.0 package program을 이용하여 각 군의 평균과 표준편차를 산출하고 군간의 차이 유무를 One-way ANOVA로 분석한 뒤 p<0.05에서 유의한 차이가 있는 경우 Duncan's multiple range test 로 사후 검정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. pH 측정

간장 시료의 숙성온도(4°C, 20°C)와 숙성 기간(360 일)별 pH 측정 결과는 Fig. 1과 같다. pH는 숙성 기간이 증가함에 따라 간장 5.52~6.26, 어육장 5.11~6.13으로 pH는 낮아지는 경향이 나타났고 간장보다 어육장, 숙성온도는 4°C보다 20°C가 감소하는 경향으로 나타났으며(p<0.05) 특히 20°C에서 어육장은 숙성기간에 따른 pH의 현저한 변화 양상을 나타내었다. 윤덕인

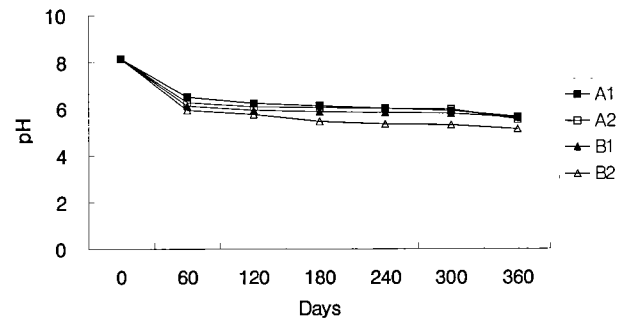


Fig. 1. pH of Soy Sauce and UHYUKJANG by ripening periods.

A1 : soy sauce was fermented at 4°C

A2 : soy sauce was fermented at 20°C

B1 : UHYUKJANG was fermented at 4°C

B2 : UHYUKJANG was fermented at 20°C

(1999)은 어장증 액젓(어간장)에 관한 연구에서 동남아시아 지역의 어간장의 pH는 5.3~6.7이라고 보고하였으며 김영아 등(1996)은 채래식 조선간장과 시판양조간장의 특성 연구에서 조선간장의 pH는 5.11~6.98이라고 보고하여 본 결과와 유사한 결과를 보고하였다. 박충균 등(1989)은 채래식 메주로 담근 간장에서 저장기간이 길어짐에 따라 암모니아태 질소의 감소와 함께 간장의 pH도 감소한다고 보고하였으며 서정숙 등(1992)은 숙성 과정중 국균이나 산생성균의 작용으로 유기산이 증가되어 pH가 저하되어진다고 보고하여 간장과 어육장의 숙성 기간에 따른 pH의 감소는 발효과정에서 증식하는 젖산균 등에서 생산되는 유기산의 증가와 암모니아태 질소의 감소에 의한 것으로 여겨진다.

## 2. 갈색도 측정

Lee(Lee YS 등 1987)는 적색색소의 최대흡수 파장은 500 nm이고 황색색소의 최대흡수 파장은 400 nm 임을 고려하여 두 가지 파장에서의 흡광도 비율로 간장의 색도를 측정할 수 있다고 보고하였다. 따라서 숙성 온도(4°C, 20°C)와 숙성 기간(360일)별 간장 시료의 광학적 흡광 특성 결과는 Table 2에 나타내었다. 흡광도 420 nm에서 측정한 결과 시료 종류와 숙성 온도에 상관없이 숙성 기간 180일 까지 흡광도가 증가하였으며 가장 높은 흡광도는 간장 4°C(240일), 어육장 20°C(360일), 간장 20°C와 어육장 4°C의 경우 숙성 180일에 나타났다. 가시부 흡광도 gradient를 나타내는 흡광도 400/500 nm에 대한 흡광 비율은 숙성 기간에 따라 간장 4°C(1.37~5.29), 간장 20°C(1.37~5.02), 어육장 4°C

(1.37~5.02), 어육장 20°C(1.37~4.32)의 비율을 나타냈다. Jeon MS 등(2002)은 제조조건에 따른 한국전통간장의 색 특성 연구에서 유리병에서 담근 간장은 색변화가 뚜렷하지 않다고 보고하였으며, Lee YS 등(1987)는 한국의 시판간장의 흡광비율은 3.13~3.39이며 태국과 베트남 어장의 경우 1.74~3.36의 흡광비율을 나타낸다고 보고하여 본 결과와 유사한 결과를 보고하였다.

## 3. Hunter 색도계에 의한 색도

간장 시료의 숙성온도(4°C, 20°C)와 숙성 기간(360일)별 색도 측정 결과는 Table 3과 같다. 전반적인 명도를 나타내는 L값은 간장의 경우 4°C(240일), 20°C(180일), 어육장의 경우 4°C(60일), 20°C(360일)에서 가장 높게 나타났으나 숙성 기간에 따른 차이는 나타나지 않았다. 적색도를 나타내는 a값은 어육장 20°C를 제외한 간장에서 숙성기간 120일까지 녹색도가 커졌으며, 특히 간장 20°C, 어육장 4°C는 120일 이후 녹색도가 작아지는 경향으로 모든 시료에서 음의 값이 나타나 적색보다는 녹색을 띠는 것으로 나타났다. 황색도를 나타내는 b값은 간장 20°C과 어육장 4°C는 180일까지 증가하였으나 숙성 기간에 따른 차이는 나타나지 않았다(p<0.05). Jeon MS 등(2002)의 연구에 따르면 유리병에 담근 간장에서 색도계에 의한 색도는 숙성 기간에 따라 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다고 보고하여 본 연구 결과와 유사하였으며, 이러한 결과는 간장의 숙성 과정중 유리병의 담금용기는 간장의 색형성에 바람직하지 못한 결과를 초래하는 것으로 여겨진다.

Table 2. Optical characteristics of Soy sauce and UHYUKJANG by ripening periods.

Days	A420 <sup>a)</sup>				400/500 <sup>b)</sup>			
	A1	A2	B1	B2	A1	A2	B1	B2
0	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	1.37±0.06 <sup>a</sup>	1.37±0.06 <sup>a</sup>	1.37±0.06 <sup>a</sup>	1.37±0.06 <sup>a</sup>
60	0.45±0.01 <sup>d</sup>	0.52±0.01 <sup>c</sup>	0.74±0.03 <sup>a</sup>	0.67±0.02 <sup>b</sup>	4.71±0.01 <sup>a</sup>	4.67±0.05 <sup>a</sup>	4.68±0.05 <sup>a</sup>	3.76±0.01 <sup>b</sup>
120	0.50±0.01 <sup>d</sup>	0.97±0.04 <sup>a</sup>	0.74±0.05 <sup>b</sup>	0.63±0.07 <sup>c</sup>	4.98±0.02 <sup>a</sup>	3.84±0.01 <sup>c</sup>	4.53±0.02 <sup>b</sup>	3.77±0.11 <sup>c</sup>
180	0.50±0.02 <sup>d</sup>	1.12±0.06 <sup>a</sup>	0.77±0.04 <sup>b</sup>	0.72±0.06 <sup>c</sup>	4.83±0.06 <sup>a</sup>	4.09±0.01 <sup>c</sup>	4.46±0.02 <sup>b</sup>	3.82±0.01 <sup>d</sup>
240	0.89±0.09 <sup>b</sup>	0.73±0.03 <sup>c</sup>	0.68±0.04 <sup>d</sup>	0.89±0.08 <sup>a</sup>	4.73±0.01 <sup>b</sup>	5.02±0.01 <sup>a</sup>	4.60±0.01 <sup>c</sup>	4.08±0.01 <sup>d</sup>
300	0.65±0.05 <sup>c</sup>	1.00±0.11 <sup>a</sup>	0.59±0.06 <sup>d</sup>	0.74±0.05 <sup>b</sup>	5.12±0.03 <sup>a</sup>	4.24±0.01 <sup>d</sup>	5.02±0.01 <sup>b</sup>	4.32±0.03 <sup>c</sup>
360	0.59±0.04 <sup>d</sup>	0.66±0.04 <sup>c</sup>	0.74±0.03 <sup>b</sup>	1.32±0.08 <sup>a</sup>	5.29±0.01 <sup>a</sup>	4.84±0.01 <sup>b</sup>	4.53±0.01 <sup>c</sup>	3.27±0.10 <sup>d</sup>

<sup>a)</sup>Absorbance at 420nm,

<sup>b)</sup>Absorbance ratio of 400nm to that of 500nm, Values are means ± S.D.

<sup>a~d)</sup>Means in a column followed by different superscripts are significantly different at the p<0.05 level.

A1~B2) See the legend of Fig. 1.

Table 3. Color parameters of Soy sauce and UHYUKJANG by ripening periods.

Days	L				a				b			
	A1	A2	B1	B2	A1	A2	B1	B2	A1	A2	B1	B2
0	5.15±0.01 <sup>a</sup>	5.15±0.01 <sup>a</sup>	5.15±0.01 <sup>a</sup>	5.15±0.01 <sup>a</sup>	-1.38±0.01 <sup>c</sup>	-1.38±0.01 <sup>a</sup>	-1.38±0.01 <sup>a</sup>	-1.38±0.01 <sup>a</sup>	-4.16±0.01 <sup>a</sup>	-4.16±0.01 <sup>a</sup>	-4.16±0.01 <sup>a</sup>	-4.16±0.01 <sup>a</sup>
60	5.10±0.01 <sup>d</sup>	5.83±0.01 <sup>c</sup>	10.25±0.01 <sup>a</sup>	8.24±0.01 <sup>b</sup>	-1.87±0.01 <sup>c</sup>	-2.05±0.01 <sup>d</sup>	-1.99±0.01 <sup>e</sup>	-3.13±0.01 <sup>f</sup>	-2.10±0.01 <sup>a</sup>	-0.48±0.01 <sup>a</sup>	-0.77±0.01 <sup>a</sup>	2.09±0.01 <sup>a</sup>
120	5.38±0.01 <sup>d</sup>	7.99±0.01 <sup>a</sup>	5.75±0.01 <sup>c</sup>	6.68±0.01 <sup>b</sup>	-2.64±0.01 <sup>f</sup>	-2.88±0.01 <sup>f</sup>	-2.91±0.01 <sup>f</sup>	-1.58±0.01 <sup>b</sup>	-1.10±0.01 <sup>a</sup>	0.88±0.01 <sup>a</sup>	0.29±0.01 <sup>a</sup>	-2.56±0.01 <sup>a</sup>
180	5.88±0.01 <sup>c</sup>	13.72±0.01 <sup>a</sup>	5.54±0.01 <sup>d</sup>	6.89±0.01 <sup>d</sup>	-0.98±0.01 <sup>b</sup>	-2.13±0.01 <sup>e</sup>	-2.73±0.01 <sup>f</sup>	-1.69±0.01 <sup>c</sup>	-3.37±0.01 <sup>a</sup>	5.98±0.01 <sup>a</sup>	0.68±0.01 <sup>a</sup>	-3.00±0.01 <sup>a</sup>
240	7.42±0.01 <sup>b</sup>	8.81±0.01 <sup>a</sup>	6.95±0.01 <sup>c</sup>	6.31±0.01 <sup>d</sup>	-2.76±0.01 <sup>f</sup>	-1.79±0.01 <sup>e</sup>	-1.71±0.01 <sup>c</sup>	-1.91±0.01 <sup>d</sup>	0.81±0.01 <sup>a</sup>	1.20±0.01 <sup>a</sup>	-2.68±0.01 <sup>a</sup>	1.70±0.01 <sup>a</sup>
300	5.73±0.01 <sup>d</sup>	7.17±0.01 <sup>a</sup>	6.15±0.01 <sup>c</sup>	6.26±0.01 <sup>b</sup>	-1.63±0.01 <sup>d</sup>	-1.73±0.01 <sup>b</sup>	-1.68±0.01 <sup>b</sup>	-2.12±0.01 <sup>c</sup>	-2.61±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	-0.80±0.01 <sup>a</sup>	0.21±0.01 <sup>a</sup>
360	5.56±0.01 <sup>c</sup>	5.21±0.01 <sup>d</sup>	6.19±0.01 <sup>b</sup>	9.63±0.01 <sup>a</sup>	-0.93±0.01 <sup>a</sup>	-1.72±0.01 <sup>b</sup>	-1.84±0.01 <sup>d</sup>	-1.58±0.01 <sup>b</sup>	-4.13±0.01 <sup>a</sup>	-0.61±0.01 <sup>a</sup>	-1.42±0.01 <sup>a</sup>	0.96±0.01 <sup>a</sup>

Values are means ± S.D.

<sup>a-e</sup>Means in a column followed by different superscripts are significantly different at the p<0.05 level.

A1~B2) See the legend of Fig. 1.

#### 4. UV-VIS Spectra 측정

간장 시료의 숙성온도(4°C, 20°C)와 숙성 기간(360 일)별 UV-VIS Spectra를 측정한 결과는 Fig. 1~4와 같다. 모든 시료가 숙성기간에 상관없이 220~320 nm 부근에서 최대흡수과정을 나타내었다. 간장 4°C(240 일), 20°C(180일), 어육장 4°C와 20°C는 360일에서 가장 높은 최대흡수과정을 나타내었으며 220~320 nm에서 완만한 peak를 나타내는 전형적인 model melanoidin의 특성은 간장 4°C(240일), 20°C(120~300일), 어육장 4°C(360일), 20°C(240일)에서 나타나 어육장이 간장보다 melanoidin 형성 기간이 길며, 어육장 20°C에 경우 숙성기간이 길어짐에 따라 melanoidin 색소 특유의 패턴이 달라지는 것으로 나타났다. 이는 숙성기간에 따라 어육장에 사용된 시료에서 Maillard 반응 저해제인 Ca<sup>2+</sup>가 용출되어져 나타난 현상으로 여겨진다. Moon

GS 와 Choi HS(1990)은 양조간장으로부터 분자크기의 획분별 항산화성 물질을 분리한 연구에서 멜라노이드인 색소 특유의 패턴이 220~320 nm에 걸쳐 완만한 흡수 곡선을 나타내었다고 보고하였다. 따라서 숙성온도와 숙성기간은 model melanoidin의 특성 형성에 중요한 영향을 미치며, Maillard 반응에 의하여 형성된 melanoidin이 간장의 숙성과정에 따라 생성되는 색에 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

#### 5. 장류 시료의 유도체(2.4-DNPH)와 3DG 함량

Kato H 등(1961)은 알데하이드와 케톤을 포함하는 유기카르보닐 화합물과 2.4-DNPH가 반응하여 2.4-DNPH 유도체가 생성되며 이 유도체는 3DG로 분해되므로 시료중의 2.4-DNPH와 3DG함량은 Maillard 반응의 정도를 의미한다고 보고하였다. 따라서 간장 시료의 숙성온도(4°C, 20°C)와 숙성 기간(360일)별 유도체

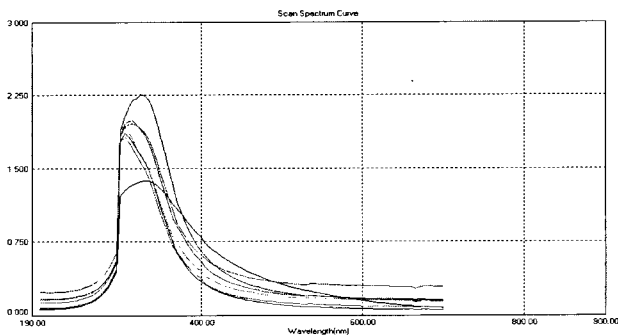


Fig. 1. UV-VIS Spectra of Soy sauce at 4°C by ripening periods.

0.01% melanoidin : \_\_\_\_\_  
 60 days : \_\_\_\_\_ 120 days : \_\_\_\_\_ 180 days : \_\_\_\_\_  
 240 days : \_\_\_\_\_ 300 days : \_\_\_\_\_ 360 days : \_\_\_\_\_

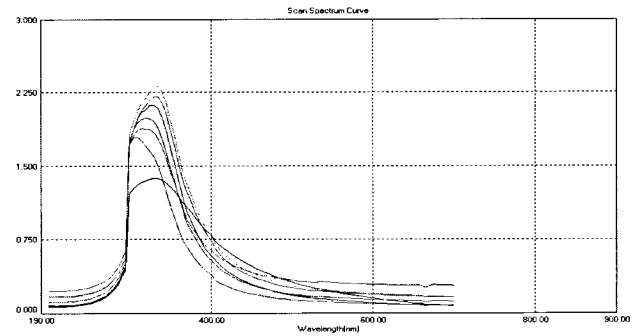


Fig. 2. UV-VIS Spectra of Soy sauce at 20°C by ripening periods.

0.01% melanoidin : \_\_\_\_\_  
 60 days : \_\_\_\_\_ 120 days : \_\_\_\_\_ 180 days : \_\_\_\_\_  
 240 days : \_\_\_\_\_ 300 days : \_\_\_\_\_ 360 days : \_\_\_\_\_

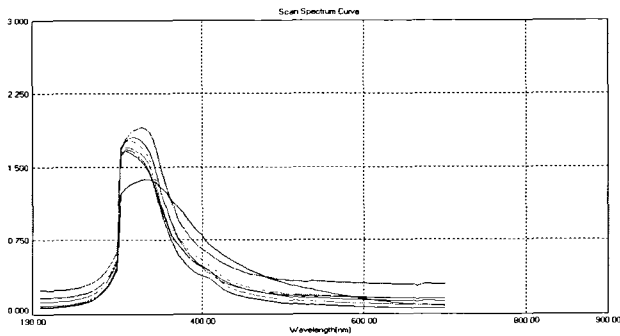


Fig. 3. UV-VIS Spectra of UHYUKJANG at 4°C by ripening periods.

0.01% melanoidin : \_\_\_\_\_  
 60 days : \_\_\_\_\_ 120 days : \_\_\_\_\_ 180 days : \_\_\_\_\_  
 240 days : \_\_\_\_\_ 300 days : \_\_\_\_\_ 360 days : \_\_\_\_\_

(2,4-DNPH)와 3DG 함량의 결과를 Table 4에 나타내었다. 유도체(2,4-DNPH) 함량범위는 간장 4°C(0~14.36 mg), 20°C(0~11.76 mg), 어육장 4°C(0~12.48 mg), 20°C(0~8.56 mg)으로 나타났으며 3DG 함량범위는 간장 4°C(0~5.65 mg%), 20°C(0~5.34 mg%), 어육장 4°C(0~3.74 mg%), 20°C(0~3.01 mg%)으로 어육장보다는 간장의 3DG 함량이 높게 나타났다. 위의 결과 어육장에서도 간장과 같은 Maillard 반응 중간생성물의 하나인 3DG가 형성되며 숙성온도가 낮을수록 유도체와 3DG함량이 많게 나타났다. 특히, Lee YS(1999)에 의하면 어장의 경우 첨가된 어류의 근육으로부터 아미노산과 glycerol의 전구물질에 의해 glucose 신생합성으로 전환되어 glucose가 합성되어진다고 보고하였다. 그러므로, 어육장 중에 함유된 glucose, xylose, ribose 등에 의해 3DG가 생성되어진다고 추정된다.

3DG의 존재량과 착색도의 관계를 보면 착색도가 높은 만큼 3DG량도 많은 경향을 나타냈다. Kato H 등

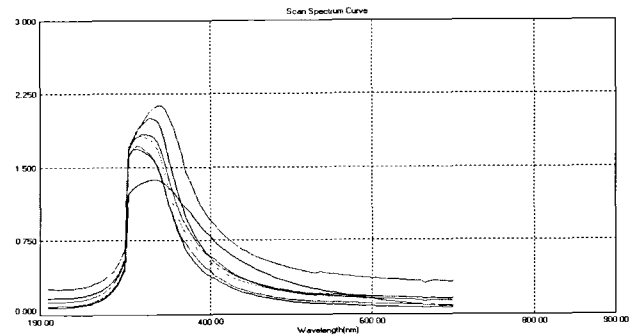


Fig. 4. UV-VIS Spectra of UHYUKJANG at 20°C by ripening periods.

0.01% melanoidin : \_\_\_\_\_  
 60 days : \_\_\_\_\_ 120 days : \_\_\_\_\_ 180 days : \_\_\_\_\_  
 240 days : \_\_\_\_\_ 300 days : \_\_\_\_\_ 360 days : \_\_\_\_\_

(1961)에 의하면 색이 진한만큼 다량의 3DG가 존재한다고 보고한 결과와 일치한다. Fujimaki M 등(1970)은 5'-ribonucleotides와 glucose에 의해 3DG 생성이 시간과 함께 증가하는 경향이 있고, 착색반응에 관여한다고 보고했다. 3DG가 어육장에서 검출된 것은 어육장 melanoidin은 carbonyl 화합물로서 glucose를 주체로 하는 환원당이고 어육장의 주요한 melanoidin은 간장과 똑같은 종류의 melanoidin이라고 여겨진다. 또한, Lee YS(1999)의 연구에서 3DG 함량이 간장의 경우 9.3~49.8 mg%, 어장의 경우 0.6~29.1 mg%로 간장보다도 어류가 함유된 어장에서 3DG 함량이 적게 나타났다고 보고한 결과와 유사한 것으로 나타났다. Hashiba H (1971)에 의하면 CaCl<sub>2</sub>가 갈변 색소 증색을 억제한다고 보고하였고 반면에 Lee YS(1999)은 철, 구리, 아연 등의 금속 성분이 갈변색소 증색을 촉진한다고 보고하였다. 본 실험의 결과 어육장 제조 시 간장과 동일하게 배주를 첨가하였음에도 불구하고 3DG의 함량이 간

Table 4. 2,4-DNPH and 3-Deoxyglucosone in Soy sauce and UHYUKJANG by ripening periods.

DAYS	2,4-DNPH(mg)				3DG(mg%)			
	A1	A2	B1	B2	A1	A2	B1	B2
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	9.64	9.52	9.40	5.68	4.87	4.78	3.23	2.32
120	11.76	6.12	8.88	5.68	5.31	4.01	3.18	2.42
180	10.92	6.88	8.12	5.8	4.85	4.21	3.05	2.46
240	10.68	11.76	9.64	7.04	4.68	5.34	3.15	2.76
300	13.28	8.16	12.48	8.56	5.43	4.33	3.74	3.01
360	14.36	10.96	9.12	3.80	5.65	4.63	3.50	1.79

Incubated 30°C±1 for 2hr/Prepared 2,4-DNPH derivative from 100ml of sauce.

A1~B2) See the legend of Fig. 1.

장보다 적게 나타난 것은 어육장의 첨가물에 많이 함유되어있는 칼슘이 아미노산과 킬레이트가 되기 때문으로 추정된다.

#### IV. 요약

본 연구는 전통적 방법으로 간장 및 어육장을 제조하고 담근 용기는 투명유리 용기를 사용하여 숙성온도(4°C, 20°C)와 숙성 기간(360일)에 따라 색도 및 갈색색소의 패턴을 측정하여 간장과 어육장의 색소가 형성되는 과정을 살펴보았다. pH는 숙성 기간이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈고 간장 5.52~6.26, 어육장 5.11~6.13을 나타내었으며 특히 20°C에서 어육장은 숙성기간에 따른 pH의 현저한 변화 양상을 나타내었다. 420 nm에서의 흡광도를 측정한 결과 시료 종류와 숙성 온도에 상관없이 숙성 기간 180일까지 흡광도가 증가하였으며 가장 높은 흡광도는 간장 4°C(240일), 어육장 20°C(360일), 간장 20°C와 어육장 4°C의 경우 숙성 180일에 나타났다.

흡광도 400/500 nm에 대한 흡광 비율은 간장 4°C(1.37~5.29), 간장 20°C(1.37~5.02), 어육장 4°C(1.37~5.02), 어육장 20°C(1.37~4.32)의 비율을 나타내었으며 숙성 기간 증가에 따라 간장의 경우 비율이 일정하지 않았으나 어육장 20°C는 300일까지 비율이 증가하는 것으로 나타났다. 색도계 측정 결과 L값은 간장의 경우 숙성 기간에 따라 서서히 증가하는 경향으로 나타났으며 4°C(240일), 20°C(180일)에서 가장 높게 나타났고 그 이후 숙성기간이 지날수록 감소하는 경향으로 나타났다. 반면에 어육장의 경우 4°C(60일), 20°C(360일)에서 가장 높게 나타났으나 숙성 기간에 따른 차이는 나타나지 않았다. a값은 어육장 20°C를 제외한 간장에서 숙성기간 120일까지 녹색도가 커졌으며, 특히 간장 20°C, 어육장 4°C는 120일 이후 녹색도가 작아지는 경향으로 모든 시료에서 음의 값이 나타나 적색보다는 녹색을 띠는 것으로 나타났다. b값은 간장 20°C와 어육장 4°C는 180일까지 증가하였으나 숙성 기간에 따른 b값은 뚜렷한 경향은 보이지 않았다

UV-VIS Spectra를 측정한 결과 모든 시료가 숙성기간에 상관없이 220~320 nm 부근에서 최대흡수파장을 나타내었다. 간장 4°C(240일), 20°C(180일), 어육장 4°C와 20°C는 360일에서 가장 높은 최대흡수파장을 나타내었

며 220~320 nm에서 완만한 peak를 나타내는 전형적인 model melanoidin의 특성은 간장 4°C(240일), 20°C(120~300일), 어육장 4°C(360일), 20°C(240일)에서 나타나 어육장이 간장보다 melanoidin 형성 기간이 길며, 어육장 20°C에 경우 숙성기간이 길어짐에 따라 melanoidin 색소 특유의 패턴이 달라지는 것으로 나타났다. Maillard 반응 정도를 나타내는 유도체(2,4-DNPH)와 3DG 함량을 측정한 결과 유도체(2,4-DNPH) 함량범위는 간장 4°C(0~14.36 mg), 20°C(0~11.76 mg), 어육장 4°C(0~12.48 mg), 20°C(0~8.56 mg)으로 나타났으며 3DG 함량범위는 간장 4°C(0~5.65 mg%), 20°C(0~5.34 mg%), 어육장 4°C(0~3.74 mg%), 20°C(0~3.01 mg%)으로 어육장보다는 간장의 3DG 함량이 높게 나타났다. 이상의 결과에서 어육장의 갈색 색소 형성이 간장의 갈색색소 형성과 유사하다는 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년도 경희대학교 교내연구비 지원에 의해 시행된 결과로 이에 감사드립니다(KHU-20031100).

#### V. 참고문헌

- 김병수, 배화수, 석경하, 조대현, 최국렬. 2003. SPSS를 이용한 통계학. 교우사. 서울
- 김영아, 김현숙, 정명준. 1996. 재래식 조선간장과 시판양조간장의 이화학적 특성 연구. 한국조리과학회지 12(3): 273-279
- 문공부 문화재관리국. 1984. 한국민속종합보고서 제 15편 향토음식편
- 박충균, 남주현, 송형익, 박학용. 1989. 낱알형 개량메주의 품질수명에 관하여. 한국식품과학회지 21(6): 876-883
- 서정숙, 이택수. 1992. 메주의 형상에 따른 재래식 간장의 유리아미노산. 한국식생활문화학회지 7(4): 323-328
- 신현경. 1997. 기능성 식품의 개발 및 연구 동향. 식품과학과 산업 30(1):2-13
- 윤덕인. 1999. 어장 중 액젓(어간장)에 관한 연구. 관대논문집 27(2): 265-288
- 이민수 譯. 1988. 규합총서. 기린원. 서울. p 50
- 채홍자, 이효지. 1990. 문헌에 기록된 장류의 분석적 고찰. 한국생활과학연구 제9호: 29-70
- Chen J, Ho CT. 1998. Volatile Compounds Generated in Serine-Mono saccharides Model System. J. Agric. Food Chem. 46(4): 1518- 1522
- Chung CY, Toyomizu M. 1968. Studies on discoloration of fish products. V. Mechanism of rusting in amino acid

- reducing sugar-lipid system. Bull. Japan. Soc. Fish 34(9): 857-862
- Fujimaki M, Chuyen NV, Matumoto T, Kurada T. 1970. Browning reaction of 5'-ribonucleotides with D-glucose. Nippon Nogeigakaku Kaishi 44(6): 275-282
- Hashiba H. 1971. The effect of salts on the non-enzymic browning. Nippon Chou-mi kagaku Gakukaishi 18(3): 66-70
- Hashiba H. 1981a. Oxidative Browning of Soy Sauce(Part3). Effect of Organic Acids, Peptides and Pentose. Nippon Shoyu Kenkyusho Zasshi 7(1): 19-23
- Hashiba H. 1981b. Oxidative Browning of Soy Sauce(Part4). Oxidative Browning of Amadori Compounds. Nippon Shoyu Kenkyusho Zasshi 7(3): 116-120
- Homma S, Tomura T, Fujimaki M. 1982. Fractionation of nondialyzable melanoidin into components by electrofocusing electrophoresis. Agricultural and Biological Chemistry 46(7): 1791-1796
- Jeon MS, Sohn KH, Chae SH, Park HK, Jeon HJ. 2002. Color Characteristics of Korean Traditional Soy Sauces Prepared Under Different Processing Conditions. J Korean Soc Food Sci. Nutr. 31(1): 32-38
- Kato H, Chuyen NV, Shinoda T, Sekiya F, Hayase F. 1990. Metabolism of 3-deoxyglucosone, an intermediated compound in the Maillard reaction, administered orally or intravenously to rats. Biochemica et Biophysica Acta 1035(1): 71-76
- Kato H, Sakurai Y. 1963. Studies on browning mechanisms of soy-bean products. Roles of 3-deoxyglucosone and furfurals the darkening of pasteurized soy-sauces. Nippon Nogeigakaku Kaishi 35(7): 423-425
- Kato H, Yamada Y, Izaka K, Saurai Y. 1961. Studies on browning mechanisms of soy-bean products. (Part I): Separation and identification of 3-deoxyglucosone occurring in soy-sauces and miso. Nippon Nogeigakaku Kaishi 35(3): 412-415
- Kwon H. 1992. Antioxidative characteristics of soybean sauce in amino acid kanjang. Master's thesis. Kyungbook National University. pp 1-21
- Lee YS, Seiichi H, Ko A. 1987. Characterization of melanoidin in soy sauce and fish sauce by electrofocusing and high performance gel permeation chromatography. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi 34(5): 313-319
- Lee YS. 1999. Comparative study on soy sauce and fish sauce melanoidins. Doctorate thesis. Ochanomizu University. pp 126-140
- Moon GS, Choi HS. 1990. Separation and characteristics of antioxidative substances in fermented soybean sauce. Korean J. Food Sci. Technol 22(4): 461-465
- Nursten HE. 1986. Maillard browning reactions in dried foods. In Concentration and Drying of Foods. Elsevier. London. pp 53-68
- Renn PT, Sathe SK. 1997. Effects of pH, Temperature, and Reactant Molar Ratio on L- Leucine and D- Glucose Maillard Browning Reaction in an Aqueous System, J. Agric. Food Chem 45(10): 3782-3787
- Shu CK. 1998. Pyrazine formation from amino acids and reducing sugars : a pathway other than strecker degradation. J. Agric. Food chem 46(4): 1515-1517
- Terasawa N, Murata M, Homma S. 1991. Separation of model melanoidin into components with copper chelating Sepharose 6B column chromatography and comparison of chelating activity. Agricultural and Biological Chemistry 55(6): 1507-1514
- Wijewickreme AN, Kitts DD. 1998. Oxidative reaction of model maillard reaction products and  $\alpha$ -tocopherol in a flour - lipid mixture. Journal of Food Science 63(3): 466-471

---

(2006년 8월 8일 접수, 2006년 10월 19일 채택)