

산 · 학 · 연 논문

일본 간장의 향기성분 연구동향

김 남 대

몽고식품(주) 부설 장류기술연구소장

Trend of Research Papers on the Soy Sauce Flavor in JAPAN

Nam-Dae Kim

Soy Sauce and Paste Institute, Mon-Go Foods Co., Ltd., Gyeongnam 641-847, Korea

서 론

간장은 향의 보고로서 볶은향, 탄향, 꽃향, 과일향, 고기향 등 많은 방향성분을 가지며 아주 복잡하다. 간장의 향기성분은 田原(1)에 의해 처음으로 연구되어진 이래 많은 연구자에 의해 연구가 행해져 왔다. 淺尾 等(2)은 간장의 향기성분을 생성 원인별로 분류하여 ①원료 유래의 성분, ②국균의 대사산물, ③내염성 젖산균의 대사산물, ④내염성 효모의 대사산물, ⑤화학반응에 의해 생성되는 성분으로 나누고 있다. 이러한 결과를 토대로 할 경우 간장은 진핵·원핵의 2생물, 3미생물, 4속 6종류의 수많은 적은 미생물들의 커다란 활동에 의하여 제조되어진다. 이처럼 간장은 방선균(放線菌)을 제외하고 모든 미생물이 관여하고 있으므로 세계에서 같은 부류에서 유례가 없는 대두 발효식품이라고 말할 수 있다. 간장의 향은 이들 미생물의 관여에 의해 생성되어진다(표 1).

우리나라의 간장 향기성분에 대한 연구는 1984년 한국 재래식 간장 향기의 가스크로마토그래피 패턴과 관능검사의 통계적 해석(3)을 비롯하여 한국 재래식 간장의 특징적 향기성분(4), 한국진통간장의 맛과 향에 관여하는 주요 향미인자의 분석-향기성분 분석-(5), 멸치어장유 저장중 펩타이드 및 향기성분의 변화(6) 및 보리등겨로 제조한 간장의 향기성분(7) 등이 발표되어져 있을 뿐 간장

제조과정중 어떠한 작용에 의해서 향기성분들이 생성된다는 기작에 대해 규명한 논문은 거의 찾아 볼 수 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 우리나라 간장제조회사의 향에 대한 연구능력 배양과 이에 대한 연구를 하고자 하는 과학자들에게 기초 자료를 제공하고자 일본 간장의 향에 대한 통계적 해석에 의한 중요한 향기성분, 미생물·공정별 향기성분의 생성, 아울러 화합물 군으로 나눠서 중요한 향기성분, 가열조리 flavor, 향기성분의 기능성에 대한 일본의 연구동향을 정리하였다.

간장은 향기성분의 보물창고(寶庫)

식품중에 확인되어진 향기성분
간장중에는 가열향기를 제외한 식품중에 있어서 3번째로 많은 271개의 향기성분이 확인되어져 있다(표 2)(8).

간장은 향기성분의 보고

간장의 향기성분은 약 300종류의 수많은 성분의 상호작용이나 집적효과로부터 되어지므로 향기성분의 보고라고 말할 수 있다. 더구나 간장의 향기성분은 이와 같이 다수이기 때문에 간장에서 중요한 향만을 선택하였다. 이들 성분 안에는 후라논류나 파이론화합물 등의 카라멜 모양

표 1. 다종류의 적은 미생물의 커다란 힘에 의한 간장제조

| 생물 | 미생물명 | 속명 | 종명 | 역할 |
|----|-----------|--------------------------|---------------------------------------|---------|
| 진핵 | 국균 | <i>Aspergillus</i> | <i>oryzae</i> 와 <i>sojae</i> | 효소생산 |
| 진핵 | 내염성 주발효효모 | <i>Zygosaccharomyces</i> | <i>rouxii</i> | 알코올생산 |
| 진핵 | 내염성 숙성효모 | <i>Candida</i> | <i>versatilis</i> 와 <i>etchellsii</i> | 숙성향의 생성 |
| 원핵 | 내염성 유산균 | <i>Tetragenococcus</i> | <i>halophilus</i> | 효모의 생육 |
| 2종 | 3종 | 4속 | 6종 | 합계 |

표 2. 식품중에 확인되어진 많은 향기성분

| 순위 | 식품 | 향기성분 수 | 가열식품 | 향기성분 수 |
|----|-----|--------|------|--------|
| 1 | 코코아 | 386 | 쇠고기 | 600 |
| 2 | 차 | 339 | 커 피 | 540 |
| 3 | 간장 | 271 | 돼지고기 | 281 |
| 4 | 바나나 | 226 | 땅콩 | 279 |
| 5 | 감자칩 | 147 | 개암나무 | 232 |
| 6 | 서양배 | 127 | 닭고기 | 183 |
| 7 | 복숭아 | 78 | 참깨 | 67 |
| 8 | 양배추 | 74 | | |

의 향기를 가진 화합물이나 페놀화합물이 양조간장의 향에 크게 관여하고 있다. 아울러 향은 맛과 일체가 되어서 구강으로부터 비강(콧속)에서 나는 향기와 함께 품미 혹은 flavor로서 느껴질 때 처음에는 상쾌한 감정을 일으킨다고 생각할 수 있기 때문에 관여하는 성분은 향미(香味) 성분이라고 부르고 있지만 급회에는 향과 맛을 나누어서 설명하기 때문에 향기(香氣)성분이라고 하겠다(표 3)(9).

간장의 향기성분

식품의 향의 주체로 되어 있는 특정 화합물이 특향(特香)성분이라고 불리워지며, 간장의 특향성분인 HEMF[4-hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)-methyl-3(2H)-furanon]가 제창(提唱)되어져 있다(표 4)(8,10).

간장의 향기성분 함량

본양조 코이쿠치 간장의 향기성분 안에 간장의 특유성분인 HEMF함량은 6번째로 약 200 ppm으로 많다(표 5)(9).

통계적 해석에 의한 중요한 향기성분의 선택

단상관계수에 의한 간장 향기성분과 기호성의 관계 향의 기호와 유의한 단상관을 나타내는 간장 향기성분 내에 n-낙산(酪酸)을 제외하고 정의 상관어 있다. 초산에

표 3. 간장은 향기성분의 보고

| 화합물류명 | 동정 수 | 화합물류명 | 동정 수 |
|---------|------|-------|------|
| 탄수화물 | 37 | 알코올 | 30 |
| 에스테르 | 41 | 알데히드 | 15 |
| 알코올 | 5 | 케톤 | 17 |
| 산 | 24 | 페놀 | 16 |
| 후란 | 16 | 락톤 | 4 |
| 후라논 | 4 | 피란 | 5 |
| 피라진 | 25 | 피리딘 | 7 |
| 타합질소화합물 | 6 | 함황화합물 | 11 |
| 티아졸 | 3 | 테르펜 | 3 |
| 기타 화합물 | 2 | | |
| 간장중의 합계 | 19군 | 271 | |

표 4. 식품과 그의 특향성분

| 식품 | 특향성분 |
|-------------------|---------------------------------|
| 간장 | HEMF |
| 파인애플, 딸기 | HDMF |
| 버섯(mushroom)(끓인것) | 1-Octen-3-ol |
| 참나무버섯(椎茸) | Lentionine(렌티오닌) |
| 블루치이즈 | 2-Heptanone, 2-Nonanone |
| 아몬드 | Benzaldehyde |
| 신선한 흰빵 | Furfurylmethylsulfide |
| 페루고추, 감자(생) | 2-Isobutyl-3-methoxypyrazine |
| 감귤잎 | Diosmine |
| 마늘 | Di-2-provenildisulfide |
| 폴란드겨자 | 2-Fenethylisothiocianate |
| 바나나 | 초산 Isopenthyl |
| 포도(콘폴드종) | Methylanthranlyl산 |
| 그рей프후루츠 | Notocaton |
| 레몬 | Citral |
| 복숭아 | Trans-2-찬-4-decadienoid |
| 배(베이트렛종) | Ethyl-trans-2-cis-4-decadienoid |
| 오이 | Trans-2-cis-6-nonadienal |
| 머스타멜론 | Trans-6-noenal |
| 녹색토마토잎 | 2-Isobuthylthiasol |

표 5. 본양조 코이쿠치간장의 향기성분 함량

| 순위 | 간장 향기성분 | 함량(ppm) |
|----|---------------------|----------|
| 1 | Ethanol | 31,501.0 |
| 2 | Acetic acid | 2,108.0 |
| 3 | HMMF | 256.0 |
| 4 | 2,3-Butanediol | 239.0 |
| 5 | Isovaleraldehyde | 233.0 |
| 6 | HEMF | 232.0 |
| 7 | Methanol | 62.4 |
| 8 | Acetol | 24.6 |
| 9 | Ethyl lactate | 24.3 |
| 10 | 2,6-Dimethoxyphenol | 16.2 |
| 11 | Ethyl acetate | 15.1 |
| 12 | Isobutylaldehyde | 14.6 |
| 13 | Methyl acetate | 13.8 |
| 14 | Isobutanol | 12.0 |
| 15 | Furfuryl alcohol | 11.9 |
| 16 | Isoamyl alcohol | 10.0 |
| 17 | Acetoin | 9.8 |
| 18 | n-Butyl alcohol | 8.7 |
| 19 | HDMF | 4.8 |
| 20 | Acetaldehyde | 4.6 |
| 21 | 2-Phenylethanol | 4.3 |
| 22 | n-Propyl alcohol | 4.0 |
| 23 | Acetone | 3.9 |
| 24 | Methionol | 3.7 |
| 25 | 2-Acethylpyrrole | 2.9 |
| 26 | 4-Ethylguaiaicol | 2.8 |
| 27 | Ethyl formate | 2.6 |
| 28 | γ-Butyrolactone | 2.0 |
| 29 | Methional | 1.4 |
| 30 | Dimethylsulfide | 0.04 |
| 31 | 4-Ethylphenol | trace |

틸, 유산에틸 등의 에스테르류와 이소부틸알코올, 에탄올 등의 알코올류가 정(正)의 높은 상관(0.7이상)을 나타내고 있으며, 향의 기호성, 신선도에 관여하고 있다고 생각되어 진다(표 6)(11).

단계적 중회귀분석에 의한 관능평가에 대한 간장 향기 성분의 기여율

최초의 스텝1에서 선택된 이소락산은 잡균이나 잡효모인 *Hansenula*속 효모에 의해 생성되어져 악취를 가진다. 이 지방산의 존재가 간장의 품질을 크게 저하시킨다는 것을 알 수 있었다. 타 선택된 성분도 미생물이나 가열공정에서 유래하는 것이므로 이같은 성분의 선택은 단지 그 성분의 향에 의한 것만은 아니고 체국이나 발효기간에 있어서 그들의 성분을 생성시키는 각종 미생물의 생육상태의 차이나 화입조건의 차이를 대표하는 의미로 나타내어 진다(표 7)(8).

주성분 분석에 의한 관능평가

제1성분은 숙성효모가 생성하는 4-에틸과야콜(4EG)이나 4-에틸페놀(4-EP)은 커다란 정(正)의 인자 부하량(負荷量)을 나타내었고 한편 주발효 효모에서 유래하는 비교적 저비점의 직쇄알코올이 모두 커다란 부(負)의 인자 부하량이므로 발효물 중에 생육하는 효모에서 유래하는 요인이 된다. 그러나 타 주성분에 대해서는 납득할 수 있는 의미를 찾을 수가 없었다(표 8)(12).

판별 분석에 의한 상표의 판별을 위해 유용한 간장 향기 성분

8개 상품의 가스 크로마토그래피 패턴을 판별하기 위한

표 6. 단상관계수에 의한 간장 향기성분과 기호성과의 관계

| 간장 향기분 \ 추출방법 | 헤드스페이스가스 | 용제추출 |
|---------------|----------|----------------|
| 초산에틸 | 0.79* | |
| 이소부타놀 | 0.77** | 0.78** |
| 에탄올 | 0.74** | |
| 유산에틸 | | 0.72** |
| 프로피온알데히드 | 0.66** | |
| HEMF | | 0.64** |
| 메탄올 | 0.60** | |
| 4-에틸과야콜 | | 0.60** |
| HMMF | | 0.59** |
| 이소아밀알코올 | 0.45** | 0.58** |
| 1-프로판올 | 0.54** | |
| β-페네틸알코올 | | 0.48** |
| 메티오놀 | | 0.48**, 0.447* |
| n-부탄올 | 0.21- | 0.45** |
| 메치오날 | | 0.39* |
| n-낙산 | | 0.36* |

간장: 미국시장 n=32 * : 5% 유의, **: 1% 유의
2종의 값: 컬럼과 검출기가 다르게 되었다.

유용한 향기성분이 다변량 분석중의 판별 분석에 의해 구분되어져 있다. 단계적 중회귀분석에 의해 스텝 8에서 선택되어져 있는 메틸말톨은 후술하겠지만 국균 균종의 차에 의한 것이다(표 9)(12).

향기성분의 클러스트(집단) 분석에 의한 세계 간장의 분류

클러스터 분석에 의해 세계의 간장은 5군으로 분류되어졌다(표 10)(9).

표 7. 단계적 중회귀분석에 의한 관능평가에 대한 간장 향기성분의 기여율

| 스텝 | 간장 향기성분 | 스텝 5(%) | 스텝 10(%) | 기원 |
|--------|----------|---------|----------|---------|
| 1 | 이소낙산 | 32 | 15 | 잡효모, 세균 |
| 2 | 4-에틸페놀 | 2 | 21 | 숙성효모 |
| 3 | γ-부티로락톤 | 23 | 12 | 주발효 효모 |
| 4 | 시크로텐 | 27 | 17 | 볶음, 화입 |
| 5 | 2,5-헥산디온 | 2 | 2 | 효모 |
| 6 | 2-푸르푸랄 | | 2 | 화입 |
| 7 | 벤질알코올 | | 1 | 숙성효모 |
| 8 | 메틸말톨 | | 14 | 국균 |
| 9 | 이소아밀알코올 | | 5 | 주발효 효모 |
| 10 | 메틸피라진 | | 2 | 볶음, 화입 |
| 합계 기여율 | | 86 | 90 | |

표 8. 주성분 분석에 의한 관능평가

| 성분 | 단상관계수 | 기여율(%) |
|----|---------|--------|
| 제1 | 0.74** | 55** |
| 제2 | 0.30** | 9** |
| 제3 | -0.24** | 6** |
| 제4 | -0.01 | 0.02 |
| 제5 | 0.05 | 0.02 |
| 제6 | 0.14 | 2** |
| 제7 | -0.34** | 11** |
| 제8 | -0.07 | 0.5** |

** : 1% 유의

표 9. 판별 분석에 의한 상표의 판별을 위해 유용한 간장 향기성분

| 스텝 | 간장 향기성분 | 판별정도(%) | 기원 |
|----|---------------|---------|--------|
| 1 | 미동정 | 42 | 알수없음 |
| 2 | 메틸말톨 | 54 | 국균 |
| 3 | γ-부티로락톤 | 70 | 주발효 효모 |
| 4 | 이소부탄올 | 82 | 주발효 효모 |
| 5 | 2-아세틸피롤 | 93 | 화입 |
| 6 | n-부탄올 | 93 | 주발효 효모 |
| 7 | 2,6-디메톡시페놀 | 93 | 숙성효모 |
| 8 | 테트라메틸피라진 | 94 | 볶음, 화입 |
| 9 | 2-아세틸-1-메틸피라진 | 95 | 화입 |
| 10 | 메틸피라진 | 96 | 볶음, 화입 |

표 10. 향기성분의 클러스터 분석에 의한 세계 간장의 분류

| 국가 | n | 타입 | n | 디메틸설파이드 | 알코올류* | HEMF | n | 추정재법 |
|-----|----|----|---|---------|-------|------|---|------------|
| 중국 | 6 | A | 1 | + | - | - | | 아미노산액 |
| | | C | 5 | - | (+) | - | | 저염고체발효 |
| 싱가폴 | 5 | C | 2 | - | (+) | - | | 저염고체발효 |
| | | C' | 3 | - | + | - | | 일쇄야로(日曬夜露) |
| 홍콩 | 6 | C | 5 | - | (+) | - | | 저염고체발효 |
| | | C' | 1 | - | + | - | | 일쇄야로 |
| 한국 | 4 | C' | 4 | - | + | + | 1 | 메주 |
| 대만 | 4 | B | 3 | + | + | - | | 혼합 |
| | | C' | 1 | - | + | - | | 일쇄야로법 |
| 미국 | 12 | A | 5 | + | - | - | | 아미노산액 |
| | | C | 2 | - | (+) | - | | 저염고체발효 |
| 일본 | 2 | C' | 5 | - | + | - | | 일쇄야로 |
| | | D | 2 | - | ++ | ++ | | 2 |

*=이소부탄올+n-부탄올+이소아밀알코올+메티오놀+β-페네틸알코올→발효의 정도

최소이승법과 심플렉스법에 의한 기호성이 높은 간장의 향기성분

해외(미국시장)의 간장: 기호성이 높은 간장의 조건으로서 n-낙산은 약 4 ppm을 넘어서면 싫어하기 때문에 이것은 적은 쪽이 좋고 이소부탄올, n-부탄올, 젯산에틸의 농도 합이 0~35 ppm 범위 내로 높은 것이다(표 11)(11).

일본 간장: n-낙산이 3 ppm을 넘은 간장은 이취기(臭氣)가 지배적으로 되어 냄새로서는 나빠지게 된다(표 12)(13).

표 11. 최소이승법과 심플렉스법에 의한 기호성이 높은 간장의 조건

| 간장 향기성분 | 기호성이 높은 함량 |
|---------|------------------------------------|
| n-낙산 | < 4 ppm |
| 이소부탄올+ | 3자의 농도 합: 0~35 ppm의 범위내에로 높음 |
| n-부탄올+ | |
| 젯산에틸 | |

표 12. 최소이승법과 심플렉스법에 의한 n-낙산의 불쾌취로서의 감지

| 항목 | 불쾌취의 감지 |
|------------|---|
| n-낙산 함량 | 3 ppm |
| 쌍곡선관계 기호 | 기여율: 76% 싫어한다 불요취기성분 부정취(不精臭) |
| 제국중의 생성오염균 | 고초균(枯草菌) <i>Staphylococcus</i> <i>Lactobacillus</i> |

표 13. 고초균(枯草菌)에 의한 낙산의 생성

| 첨가고초균 | 첨가국균 | 출국 오염균 | 출국 국균 | 낙산(%) |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 무첨가 | 3.7×10^4 | 0 | 7.3×10^7 | - |
| 4.5×10^5 | 2.1×10^3 | 3.8×10^9 | - | 100 |
| 4.5×10^4 | 2.1×10^3 | 2.6×10^9 | - | 63 |
| 4.5×10^3 | 4.5×10^3 | 2.8×10^8 | 9.5×10^7 | 8 |
| 4.5×10^3 | 2.1×10^3 | 5.5×10^7 | 1.7×10^8 | 10 |

12)(13).

고초균(枯草菌)에 의한 낙산의 생성: 낙산은 주로 고초균 *Bacillus subtilis*, *B. mesentericus* 등에 의해 생성되어진다고 생각되어진다(표 13)(14).

쌍곡선 상관에 의한 기호의 예측에 대한 HEMF의 기여율 기호성이 높은 간장의 필요 조건으로서 일본 간장에서 필수 향기성분으로서 HEMF(50 ppm 이상)가 나타나져 있다(표 14)(13).

심플렉스법에 의한 4-에틸과아콜(4EG)과 메티오놀(MetOH)의 최적값

산포도에서 회귀분석을 중심으로한 해석에 의하면 효모에 의해 생성되어진 4-EG와 MetOH의 성분 합이 최적 농도는 4.5 ppm일 때에 향의 기호는 최대값을 나타내었다. 게다가 심플렉스법에 의해 추정하면 4-EG가 0.8 ppm, MetOH이 3.9 ppm에서 최적값이라는 것이 밝혀져 있다(표 15)(13).

표 14. 쌍곡선 관수에 의한 기호의 예측에 대한 HEMF의 기여율

| 항목 | HEMF | 기여율(%) |
|-------------------|------|---------|
| 쌍곡선 상관 | | 76 |
| HEMF+n-낙산과의 중회귀분석 | | 83 |
| 필수향기성분 | | >50 ppm |

단상관에 의한 관능평가

소규모 사업실험에서 얻어진 생간장의 고급알코올과 알코올생성량과 관능평가 사이(間)에는 1% 유의 의 단상관이 있다(표 16)(15).

원료에 의한 향

환대두와 탈지대두에 의한 향

탈지대두에 비해서 환대두 사용 발효물은 간장 기름으로 표면이 피복되어져 있어 발효물중에서의 휘발성 성분의 증발이 지극히 완만하기 때문에 발효의 지속성(持續性)도 양호하다. 아울러 환대두 사용의 경우는 생성된 간장 기름에 의해 지용성의 향기성분이 추출되어지기 때문에 향기성분의 함량이 적게된다. 향기성분의 패턴인식(클러스터분석, 단계적 판별분석)에 의해 환대두와 탈지대두 사용의 2종의 코이쿠치 간장을 정확하게 분류, 인식 할 수 있었다(표 17)(16).

배취식 추출 탈지대두에 비해서 연속 추출 탈지대두로부터 얻어진 화입간장의 향이 우수하였다. 이것은 입도가 적고 표면적이 넓기 때문에 국균의 생육이 좋기 때문인 것으로 생각되어진다(표 18)(17).

표 15. 심플렉스법에 의한 4-에틸과야콜(4EG)과 메티오놀(MetOH)의 최적값

| 간장 향기성분 | 최적값 |
|-----------|---------|
| 중회귀분석 기여율 | 92% |
| 2성분 합 | 4.5 ppm |
| 4EG | 0.8 ppm |
| MetOH | 3.9 ppm |

표 16. 단상관에 의한 알코올과 고급알코올 생성량과 관능평가

| 알코올 | 단상관 계수 |
|-------|--------|
| 알코올 | 0.53** |
| 고급알코올 | 0.80** |

** : 1% 유의

표 17. 향기성분에 의한 환대두와 탈지가공대두 사용 코이쿠치 간장의 식별

| 코이쿠치간장 | 탈지대두 | 환대두 |
|----------|---------------------------------|--------------------------|
| 성분함량 | 많은 경향 | 현저하게 적다 |
| 높은 함량 성분 | n-부탄올(3배) 벤질알코올(2배) 아밀알코올 | Felluric acid |
| 향 | 높다 향이 강함 | 순함(마일드), 상품 화려하면서 산뜻함 |

간장 국균에 의한 향

간장 국의 향기성분의 복잡성

간장 국의 향기성분은 14군의 화합물 군에서 77종류의 향기성분으로 되는 복잡한 것이다(표 19)(9).

Aspergillus sojae 와 *A. oryzae* 간장 국 향기성분의 다양성

A. sojae 의 간장 국은 버섯 형태, *A. oryzae* 간장 국은 달고 밤과실 형태의 향이 나며 균종(菌種)에 따라 높은 함량의 성분이 다르게 된다(표 20)(18).

간장 국 향기성분의 간장에의 이행

간장 국의 디클로로메탄 추출 중성부(中性部)의 성분인 마스다케올(1-Octene-3-ol)과 페닐아세트알데히드는 간장의 동일 구분으로 이행하며, 특히 후자는 다량으로 존재하여 중성부를 대표하는 향기성분이다. 따라서 간장국의 향은 간장의 향에 있어서도 중요한 역할을 담당하는 것으로 생각되어진다(표 21)(19).

표 18. 연속 추출과 배취식 추출 탈지대두에 의한 향

| 추출 탈지대두 | 배취식 | 연속 |
|---------|----------|---------|
| 합계 | 6 | 3 |
| 순위 | 2 | 1 |
| 방향 | 중후함(무거움) | 부드럽고 좋다 |
| 향 | 좋다 | 낮다 |
| 맛 | 약하다 | 강하다 |
| 색 | 진하다 | 좋다 |

표 19. 간장 국의 향기성분의 복잡성

| 화합물류명 | 동정수 | 화합물류명 | 동정수 |
|----------|-----|-----------|-----|
| 탄수화물 | 4 | 에스테르 | 9 |
| 알데히드 | 9 | 아세탈 | 1 |
| 케톤 | 8 | 산 | 6 |
| 페놀 | 4 | 후란 | 2 |
| 락톤 | 1 | 피란 | 3 |
| 피라진 | 3 | 기타 합질소화합물 | 2 |
| 함황화합물 | 3 | 알코올 | 11 |
| 간장 국의 합계 | 14군 | | 77 |

표 20. *A. sojae* 와 *A. oryzae* 간장 국(麴) 향기성분의 다양성

| <i>A. sojae</i> 고함량 n=9 | <i>A. oryzae</i> 고함량 n=9 |
|----------------------------|---------------------------------------|
| 1-Octen-3-ol (버섯의 향) | Ethyl propionic acid (상쾌한 과일 형태) |
| 알 수 없음 | 2-Methyl-1-propanol (약품냄시, 알코올 냄새) |

표 21. 간장 국 향기성분의 간장에의 이행

| 순번 | 간장국의 향기성분 | 상대비율(%) | 향의 형태 | 간장의 향기성분 |
|----|------------------------|---------|-------|--------------------|
| 1 | 1-Octen-3-ol | 36.1 | 송이버섯 | 1-Octen-3-ol |
| 2 | Phenylacetaldehyde | 19.0 | 백합 | Phenylacetaldehyde |
| 3 | 2-Methyl-5-vinylphenol | 3.3 | 딸기 | |
| 4 | Penylacetate | 2.0 | 별꽃 | |

제국·사입: 元 0.1 kL

표 22. 국균을 달리한 중형 통풍국 사용에 의한 화입간장의 향

| 균주 | 알코올(%) | pH | 총산(%) | 향의 관능평가 | 순위 |
|----|--------|------|-------|---------------|----|
| F | 100 | 4.85 | 100 | 습관없이 양호 | 1 |
| J | 115 | 4.80 | 93 | 낮다 | 3 |
| C | 99 | 4.86 | 99 | 간신히 원료취를 느낀다 | 4 |
| D | 104 | 4.82 | 94 | 알코올취, 산취가 강하다 | 10 |

국균을 달리한 중형 통풍국 사용에 의한 화입간장의 향 중형 시험통풍제국기를 사용하여 얻어진 화입간장의 향은 국균에 따라 다르게되었다. 따라서 국균의 선택은 효소생산성 뿐만아니라 얻어진 간장의 향도 중요한 인자가 된다(표 22)(20).

A. sojae 와 A. oryzae 간장의 다양성

A. sojae 를 이용하여 제조한 간장중의 휘발성 성분의 함량은 A. oryzae 를 이용한 간장의 그것보다도 많고 또한 휘발성 성분 함량은 간장의 가열에 의해 증가된다(표 23)(21).

2점 시험법에 의한 A. sojae 와 A. oryzae 사용 화입 간장의 관능평가

A. sojae No. 9와 A. oryzae S-03 균주를 사용한 9개 공장의 화입간장은 약 90%의 판넬이 식별가능하였으며, 식별가능한 판넬의 약 60%가 전자 사용의 간장을 선호하였었다. 즉, A. sojae 를 사용한 것으로부터 종래의 A. oryzae에 의한 간장보다도 기호성이 높은 제품이 얻어질 수 있다는 것을 나타내었다(표 24)(22).

표 23. A. sojae 와 A. oryzae 사용 간장의 향기성분

| A. sojae 고함량 향기성분 | A. oryzae 고함량 향기성분 |
|--------------------|------------------------|
| 강한 향 | 감추어진 향 |
| 휘발성 성분 많음 | 2-Methyl-1-부탄올 |
| 가열에 의한 휘발성 성분 많음 | 3-Methyl-1-부탄올 |
| Methylmaltol(MME) | 2-Methyl-butanoic acid |
| Phenylacetaldehyde | 3-Methyl-butanoic acid |
| Acetic acid | 4-Ethylgaiacol(4EG) |
| Phenol | 4-Ethylphenol |
| Ethylactate | β-Phenethylalcohol |
| Maltol | HEMF |
| Pyrrazin | Methionol |

표 24. 2점 시험법에 의한 A. sojae 와 A. oryzae 사용 입간장의 관능평가

| 2점 시험법 | A. sojae No. 9 | A. oryzae S-03 |
|-----------|----------------|----------------|
| 판넬수 | | 28명 |
| 식별시험의 정해수 | | 91%** |
| | 63%** | 25% |

9공장의 평균값임, **: 1% 유의

메틸말톨(MME)에 의한 A. sojae 와 A. oryzae 간장의 식별

MME(3-Metoxi-2-methyl-4H-pyrran-4-on)은 A. oryzae 에 비해서 A. sojae 로 양조시킨 간장 국과 그의 제품(발효물, 생간장)에 많이 발견되어져 양 균종의 식별에 사용가능하였다. MME는 원료 대두중의 말톨이 국균이 생산하는 o-Methyltransfellase에 의해 변환되어진 것으로 생각되어진다. 이 변환율은 A. oryzae 에 비해서 A. sojae 의 간장 국은 약 10배 이므로 간장 국의 MME 함량이 대개 간장의 품질평가에 반영되어질 수 있다고 생각된다(표 25)(23).

간장 국균에 의한 flavor효소의 생산

후술(後述)하는 국균이 생산하는 felluric acid 에스테라아제는 향기성분의 전구체를 생성하기 때문에 광의의 flavor 효소라고 말할 수 있다.

표 25. A. sojae 와 A. oryzae 간장의 메틸말톨(MME)에 의한 식별

| 메틸말톨 | A. sojae | A. oryzae |
|-----------|----------|-----------|
| 간장 함량 | 7~9 ppm | <1 ppm |
| 간장 국 함량 | 12 | 1.5 |
| 간장 국 변환율* | 10~30% | 1~3% |

*성입시의 말톨에 대한 것임.

주요 간장 효모에 의한 향

주발효 효모의 첨가

알코올 발효능이 높고 야생효모에 부족하지 않는 왕성한 생육, 방향이 높은 향기성분을 생산하는 주발효 효모의 첨가는 옥의 대형 발효탱크에서는 필수조건으로 되어져 있다(표 26)(24).

우량 비산막성 효모의 첨가와 관능평가

향미가 뛰어난 간장 발효물에서 분리시킨 효모중에서 우량 효모는 최종적으로 발효율이 높아지게 된다. 이 우량 효모를 첨가하는 것에 의해 관능평가에서 우수한 화입간장을 시양(試釀)할 수 있다(표 27)(25).

효모에 의한 HEMF의 생성

당·인산 첨가에 의한 간장 국 추출액에 대한 효모의 HEMF 생성: 펜토오스·인산 대사경로 상에 있는 리블로

표 26. 주발효 효모의 첨가

| 첨가시기 | 첨가량 등 |
|------------|---|
| 균주 | 2~3종 |
| pH 5.1~5.2 | 양호 |
| >pH 5.3 | 젖산발효 억제 |
| <pH 5.0 | 젖산발효 왕성 |
| 첨가량 | 10 ⁴ ~10 ⁵ 개/발효물 g당 |
| 발효왕성 | 가벼운 정도의 교반: 빈발(頻發) 연속적인 공기의 취입(吹入) |

표 27. 우량 비산막성 효모의 첨가에 의한 관능평가

| 균주 | 생육 | 발효 | 4EG | 알코올(%) | 채접 | 순위 |
|-----|----|----|-----|--------|----|----|
| 무첨가 | | | | 100 | 60 | 7 |
| 225 | 완만 | 완만 | + | 144 | 48 | 1 |
| 38 | 양호 | 양호 | - | 134 | 48 | 2 |
| 31 | 완만 | 완만 | + | 123 | 50 | 3 |
| 29 | 양호 | 양호 | - | 129 | 55 | 4 |
| 213 | 양호 | 양호 | - | 138 | 57 | 5 |
| 35 | 양호 | 양호 | - | 131 | 62 | 6 |

사입: 원(元) 0.3kL, 판넬: 31명

표 28. 당·인산 첨가에 의한 간장 국 추출액에 대한 효모의 HEMF 생성

| 효모 \ 5-인산 2%첨가 | 리블로오스5인산 (%) | 키실로오스5인산 + 리보오스5인산(%) | 세도헵투로오스5인산 (%) |
|---------------------------------|-----------------|--------------------------|-------------------|
| <i>Z. rouxii</i> A | 100 | 52 | 17 |
| <i>Z. rouxii</i> No. 210 | 87 | 118 | 15 |
| <i>C. versatilis</i> D-1 | 16 | 37 | 9 |
| <i>C. etchellsii</i> IFO 100037 | 46 | 37 | 14 |
| <i>S. cerevisiae</i> AHU 3492 | 85 | 108 | 10 |
| <i>Y. lipolytica</i> ATCC 44601 | 7 | 24 | 5 |

상단: 식염=17%, 하단: 식염=0%

오스5인산, 키실로오스5인산과 리보오스5인산을 조합시켜 세도헵투로오스5인산을 간장 국 추출액에 첨가하여 효모를 배양시키면 HEMF가 생성된다. 이것에 의한 HEMF의 생성 경로로서 세도헵투로오스5인산 설(說)이 제창되어져 있다. 또 주발효 효모와 숙성효모의 양자가 HEMF를 생성한다(표 28)(26).

당·인산 첨가에 의한 간장 국 추출액에 대한 효모의 HDMF(4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)furanone)과 HEMF 생성

HDMF와 HEMF는 동족 화합물이지만 간장 양조의 경우 D-프락토오스, L-람노오스 등에 의한 아미노카보닐반응과 HEMF와 동일한 상태로 효모에 의해 생합성되어지는 경우의 2경로가 있다. 간장 국 추출액에 프락토오스 1,6-비스인산을 첨가하여 주발효 효모를 배양시키는 것에 의해 HDMF가 리블로오스5인산과 키실로오스5인산을 첨가하는 것에 의해 HEMF가 생성되어진다(표 29)(27).

글루타민산·리보오스 모델계의 가열에 의한 효모의 HEMF 생성

글루타민산·리보오스 모델계를 가열시켜 주발효 효모를 배양시키는 것에 의해 HEMF가 생성되어진다. 이것으로부터 HEMF 생성경로로서 아마도리 화합물 설(說)이 제창되어져 있다(표 30)(28).

간장의 가장 중요한 기본향 후라본류의 효모에 의한 생성경로

간장의 가장 중요한 기본향인 후라본류의 HEMF,

표 29. 당·인산 첨가에 의한 간장 국 추출액에 대한 HDMF와 HEMF의 증가

| 당인산 \ <i>Z. rouxii</i> 배양 | HDMF | | HEMF |
|------------------------------|------|-----|------|
| | 호기적 | 혐기적 | 혐기적 |
| 무첨가 | 3% | 3% | |
| 리블로오스5인산+ 키실로오스5인산 | 4% | | 401% |
| 프락토오스1,6-비스인산 | 100% | 35% | 12% |

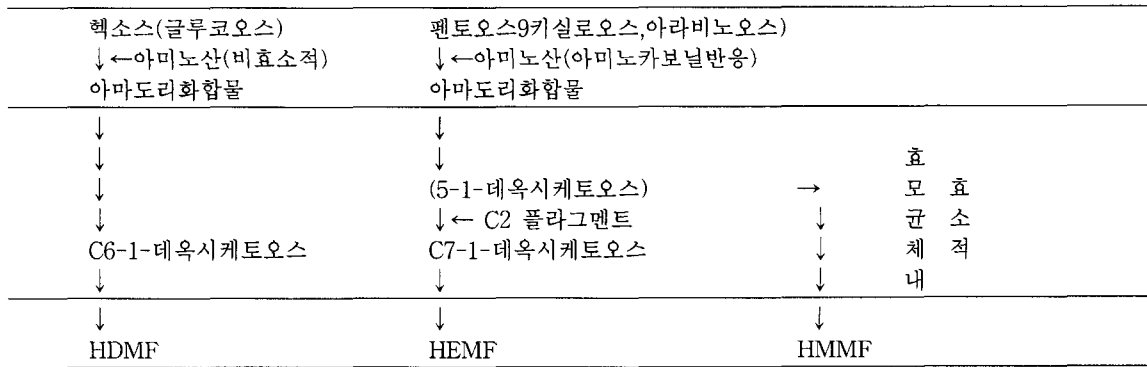


그림 1. 간장의 가장 중요한 기본향 후라본류의 효모에 의한 추정 생성경로.

표 30. 글루타민산·리보오스 모델계에 있어서의 가열에 의한 효모의 HEMF 생성

| 가열온도(°C) | 가열시간(분) | HEMF |
|----------|---------|------|
| 100 | 15 | 0 |
| 100 | 120 | 100 |
| 120 | 0 | 0 |
| 120 | 60 | 64 |
| 80 | 60 | 0 |
| 80 | 240 | 16 |

HDMF, HMMF의 생성경로에는 ① 세도헵투로오스7·인산 ② 아마도리 화합물 설(說)이 있지만 여기서는 최근의 ②설을 다루었다(그림 1)(29).

간장 효모에 의해 아미노산으로부터 고급알코올과 메티오놀의 생성

간장 효모는 아미노산으로부터 에릭경로에 의해 고급알코올과 메티오놀을 생성하는 고생산 균주가 아날로그 내성 균주로부터 얻어지고 있다. 또 고급알코올은 글루코오스로부터 생성되어지는 경로도 존재한다(표 31)(30-32).

고급알코올의 생성: 주발효 효모의 카나바닌[(CAN), 알기닌(Arg)의 아날로그], TFL, FPA에 대한 복수의 내성 변이주에 의해 간장을 시험 양조한 경우 이소아밀알코올(i-AmOH), 이소부탄올(i-BuOH), β-페네틸알코올(β-PheOH, 2PE, 2-페닐에탄올)의 각 고급알코올을 고생산시켜 '산뜻하고, 향기가 나는 알코올 향'이 밝혀져 5% 유의에서 바람

직한 간장을 얻을 수 있다(표 32)(33).

β-PheOH의 생성: 간장 효모의 FPA 내성 변이주를 사용한 화입간장은 β-PheOH를 약 20배 정도 높게 생산하고 향은 1% 유의에서 선호하는 것으로 되어있다(표 33)(34).

속성효모에 의한 향

시판 간장에 대한 4EG 함량과 관능평가: 시판 간장

표 32. 아미노산 아날로그 내성 간장 효모에 의한 생간장의 향기성분의 생성 (%)

| 향기성분 | 친균주(親菌株) | 아날로그 내성균주 |
|---------|----------|-----------|
| 알코올 | 100 | 126 |
| n-PrOH | 100 | 134 |
| i-BuOH | 100 | 165 |
| n-BuOH | 100 | 104 |
| i-AmOH | 100 | 302 |
| β-PheOH | 100 | 190 |

표 33. 3점 식별 기호시험법에 의한 FPA 내성 간장 효모 사용의 화입간장의 β-PheOH 생성과 관능평가

| 3점 식별 기호시험법 | 친균주 | 아날로그내성균주 |
|-------------|------|----------|
| 알코올 | 100% | 126% |
| β-PheOH | 100 | 1960 |
| 관능수 | | 24 |
| 식별시험 정해수 | | 19** |
| 정해자의 기호 | 6 | 13** |

** : 1% 유의

표 31. 간장 효모에 의해 아미노산으로부터 향기성분의 생성과 함량과 고생산주

| 아미노산 | 향기성분 | 함량(ppm) | 고생산아날로그내성주 | |
|-------|------|--------------------|------------|----------------------|
| 메티오닌 | Met | 메티오놀 (ref. 30) | 3 | 에티오닌(ETH) |
| 페닐알라닌 | Phe | β-페네틸알코올 (ref. 31) | 4 | p-플루오로페닐알라닌(FPA) |
| 로이신 | Leu | 이소아밀알코올 (ref. 32) | 10 | 5,5,5-트리플루오로로이신(TFL) |
| 이소로이신 | Ileu | 활성 아밀알코올 | | |
| 트레오닌 | Thr | n-프로필알코올 | 4 | |
| 발린 | Val | 이소부탄올 | 12 | |
| 타이로신 | Tyr | 타이로솔 | | |
| 트립토판 | Trp | 트립토펬 | | |

50~70점을 수집하여 관능평가로서 베스트 10입선율은 4 EG가 0.5~1.0 ppm의 시료가 대부분을 차지하였고 가장 함량이 높은 것은 2 ppm이었다(표 34)(35).

숙성 효모의 첨가에 의한 소규모적인 후숙향의 생성: 소규모 사입시험의 경우 숙성 효모를 첨가하는 것에 의해 4 EG가 약 5 ppm 생성되고 일부 약품냄새를 지적하는 일이 있지만 대체로 좋은 관능평가를 받았다(표 35)(36).

숙성 효모의 첨가시기·첨가량에 의한 소규모적인 후숙향의 생성: 숙성 향이 풍부한 양질의 간장의 제조에 관여하는 *Candida*속의 효모를 이전에는 주발효 효모에 의한 알코올발효가 종료 후 활동한다고 생각되어 후숙효모라고 불리워져 왔지만, 주발효 이후의 숙성 효모를 첨가해도 알코올에 의해 급속히 사멸하여 4 EG의 생성이 현저하게 억제되어지는 것을 알게되어 숙성 효모라고 부르고 있다. 따라서 숙성 효모의 첨가는 유산균과 동일한 시기(同時期)인 사입당초에 10⁵개/g당 발효물(諸味), 혹은 주발효 효모와 동시에 10⁶개/g당 발효물(諸味) 수준 이상을 첨가 해야된다(표 36)(37).

중간규모에 있어서 숙성 효모의 첨가시기에 의한 4 EG의 생성: 중간 규모에 있어서 숙성 효모는 사입 초기에

표 34. 시판 간장에 대한 4EG 함량과 관능평가 (%)

| 년도 | 시료구성 | | 베스트 10 입선율 | |
|------|-------|----------|------------|-----|
| | >4 EG | >0.5 ppm | >0.5 ppm | 불검출 |
| 1964 | 27 | 73 | 74 | 3 |
| 1965 | 25 | 75 | 30 | 10 |
| 1966 | 25 | 75 | 52 | 8 |

표 35. 숙성 효모의 첨가에 의한 소규모적인 후숙향의 생성 (ppm)

| 숙성 효모 | 4 EG | 4 EP | β-PheOH |
|--------------------------|------|------|---------|
| 무첨가 | 0.2 | - | 4.4 |
| 주발효 효모 단독 | 0.4 | - | 5.6 |
| <i>C. versatilis</i> N-3 | 0.3 | - | 5.2 |
| <i>C. etchellsii</i> T | 0.3 | - | 6.2 |
| T-H-26 | 4.9 | 0.3 | 8.8 |
| T-12 | 5.1 | 0.3 | 8.5 |

표 36. 숙성 효모의 첨가시기·첨가량에 의한 소규모적인 후숙향의 생성

| 첨가시기 | 첨가량 | 4 EG(ppm) | 4 EP(ppm) | 알코올(%) |
|-----------|-------------------|-----------|-----------|--------|
| 주발효 효모 단독 | | 흔적 | 흔적 | 100 |
| 가온 | 2×10 ⁵ | 2.6 | 0.2 | 101 |
| 가온 | 2×10 ⁶ | 3.2 | 0.4 | 104 |
| pH 5.2 | 2×10 ⁵ | 흔적 | 흔적 | 96 |
| pH 5.2 | 2×10 ⁶ | 2.2 | 0.1 | 97 |

주발효 효모 : pH 5.2, 3×10⁵개/g 첨가
간장 유산균 : 모든 실험구, 가온시, 2×10⁶개/g 첨가
숙성효모 : *C. versatilis* V5, 발효물(諸味) 용량 : 50 L

첨가할 수록 4 EG를 많이 생성한다(표 37)(37). 얻어진 생간장을 혼합하여 4 EG가 0.8 ppm인 생간장은 5%유의로 식별되어지고 증후하다고 지적되어져 있다. 또 4 EG를 함유하지 않은 간장은 가벼운 느낌이다(표 38)(35).

숙성 효모의 첨가에 의한 공장규모에 있어서 후숙(後熟) 향의 생성: 밀폐식 철제에폭시라이닝탱크의 경우 숙성 효모의 첨가는 유산균과 거의 같은시기의 사입 당초에 발효물 1 g당 10⁶개 이상의 첨가가 필요한 것으로 되어져 있다. 주발효 효모에 의한 발효 이후의 발효물에 숙성 효모를 첨가하여도 4 EG의 생성이 현저하게 억제되어지는 것은 경합(競合)적 산소 소비와 발효물 중의 알코올에 의해 숙성 효모가 급속하게 사멸하기 때문이며, 이처럼 양효모 간에는 길항작용이 존재한다(표 39)(38).

게다가 혐기성이 높은 옥외발효탱크의 경우 주발효 효모에 의한 알코올 발효가 왕성한 발효물을 만드는 것은 비교적 쉽지만 뭔가 숙성도가 부족한 발효물이 된다. 4-EG(에틸과야콜), 4-EP(에틸페놀)등의 페놀 성분이 지나치게 함유되어 있는 간장은 반대로 관능적으로 싫어하므로 주의할 필요가 있다. 따라서 4 EG의 생성을 억제시키거나 또는 제품으로 하는 단계에서 타 간장 등과 혼합하는 등의 대책이 필요하다고 생각되어진다(39).

4 EG의 생성경로: 4 EG의 전구체인 fellic acid(C₂₃H₄₀O₄):

표 37. 중간 규모에 있어서 숙성 효모의 첨가시기에 의한 4 EG의 생성

| 효모 | 첨가시기 | 첨가량(L) | 4 EG(ppm) | 알코올(%) |
|----------|-------|--------|-----------|--------|
| 주발효 | 사입 직후 | 6 | 0.0 | 100 |
| 숙성 | 사입 직후 | 6 | 3.0 | 99 |
| 양자 | 사입 직후 | 각 3 | 3.0 | 104 |
| 주발효 + 숙성 | 사입 직후 | 6 | | |
| | 40일 후 | 3. | 1.3 | 109 |

원(元) 용량: 0.3 kL

표 38. 3점 식별 기호법에 의한 중간 규모에 있어서 생간장의 4 EG 함량과 관능평가

| 효모 | 양자(兩者) (%) | 4 EG (ppm) | 판별수 | 식별 테스트 | 기호 테스트 |
|--------|------------|------------|-----|--------|--------|
| 주발효 | 0 | 0.0 | 10 | 7* | 1 |
| 양자(兩者) | 40 | | | | 6** |

*: 5% 유의, **:1% 유의

표 39. 숙성 효모의 첨가시기에 의한 공장규모에서의 4 EG의 생성 (ppm)

| 첨가시기 | 4 EG |
|---------|------|
| 사입시 | 5~8 |
| 가온 개시시 | 2~5 |
| 주발효시 | 1~2 |
| 발효 종료 후 | <1 |

첨가량: 10⁶개/발효물 1g당

사람의 담즙산에서 얻어지는 유기산)의 생성 경로는 ① 국균 lignine 분해효소, ② 국균 fellic acid에스테라제, ③ 효모+국균 fellic acid에스테라제 설이지만, 최근의 ③ 설을 여기서는 다루고자 한다(40). fellic acid로부터 4 EG는 숙성(후숙) 효모인 *C. versatilis* 만이 생성시키며, *C. versatilis*는 도중의 4-vinylguaiacol까지만 반응이 진행된다(그림 2)(41).

나쁜 메주(Koji)의 산막성 효모에 의한 향

방부제 무첨가에서도 안식향산 검출

방부제로서 안식향산을 첨가할 경우는 600 ppm을 첨가하면 그 효과를 기대할 수 없지만 분석기술의 진보에 의해 방부제를 첨가하지 않은 간장에서도 안식향산이 최대 7 ppm로 첨가한 경우의 약 1/100이 검출되어진다. 이것은 원료와 특히 효모발효에서 유래한다(표 40)(42).

안식향산에 의한 가성(假性) 알레르기

안식향산은 가성 알레르기를 일으킨다는 이유 때문에 이 환자를 위해서는 안식향산을 낮추는 쪽이 좋다고 생각되어진다(표 41).

나쁜 메주의 산막성 효모에 의한 안식향산의 생성

안식향산의 생성은 나쁜 메주의 산막성 효모 쪽이 좋은 메주의 비산막성 효모보다 많기 때문에 이 생성을 억제시키기 위하여 이 균이 간장과 그의 가공품에 오염되는 것을 막아야 한다(그림 3)(43).

Arabinoxylan-fellic acid
 ↓ 국균: Cellulase, xylanase
 올리고당 결합형 fellic acid
 ↓ 효모·국균 fellic acid esterase
 Fellic acid
 ↓ *C. etchellsii*, *C. versatilis*: synamate 탈탄산 효소
 4-Vinylguaiacol
 ↓ *C. versatilis*: 비닐페놀환원효소
 4-Ethylguaiacol

그림 2. 간장의 특징향인 4 EG의 생성경로

Phenylalanine
 ↓ Transaminase(ARO8, ARO9)
 Phenylpyruvic acid
 ↓ Phenylpyruvic acid 탈탄산효소
 Phenylacetaldehyde → β-Phenethylalcohol(주로 품질이 좋은 메주의 비산막성효모)
 ↓ Benzylalcohol 탈수소효소
 Benzaldehyde
 ↓ 주로 품질이 나쁜 메주의 산막성 효모
 안식향산

그림 3. 산막성(품질이 나쁜 메주)효모억제에 의한 안식향산의 감소

표 40. 방부제 무첨가에서도 미량의 안식향산 검출

| 기원 | 안식향산의 유래 |
|----|-----------------|
| 대두 | 5.0% |
| 소맥 | 0.7% |
| 효모 | 6.0~95.0% |
| 합계 | 11~100(7.3 ppm) |

표 41. 간장에서도 알레르기

| 종류 | 가성 알레르기 |
|-----|-------------------------------|
| 방부제 | 안식향산나트륨 파라벤(파라옥시안식향산에스테르류) |
| 의약품 | 아스피린, 살리칠산 |

산막성 효모에 의한 불쾌취·특징적 성분

내염성 간장 효모 중에서 품질이 나쁜 메주의 산막성 효모는 바람직하지 않은 향 부여와 안식향산의 증가를 초래하기 때문에 이 균의 발효물·간장과 그의 가공품에의 오염은 피해야 한다(표 42)(44).

간장 유산균(乳酸菌)에 의한 향

간장 유산균의 첨가시기와 첨가량

간장 유산균은 pH가 6.6이하가 되면 생육하기가 어렵게 되기 때문에 사입 초기에 첨가하는 쪽이 좋다(표 43)(24).

표 42. 산막성 효모의 불쾌취·특징적 성분

| 향기성분 | 불쾌취 성분 | 산막/비산막 |
|----------------------|--------|-------------|
| Isolactic acid(이소락산) | | 4~5 배 >2 |
| 이소길초산(吉草酸) | | |
| Isoamylalcohol | 특징적 성분 | 7 |
| Isobuthylalcohol | | 5 |
| β-Phenethylalcohol | | >2 |

표 43. 간장 유산균의 첨가시기와 첨가량

| 첨가시기 | 첨가량(개/발효물 g당) |
|-----------|----------------------------------|
| 사입 초기 | 10 ² ~10 ³ |
| 발효물 품온 상승 | 10 ⁵ ~10 ⁶ |

간장 유산균(乳酸菌)이 향에 미치는 영향

간장 유산균이 향에 미치는 영향은 직접적으로는 적지만 간접적으로 에스테르화 반응에 의한 유산에틸을 생성시키는 일이 많다. 발효물 중에서 활약하는 간장 유산균주에 의해 발효물의 향이 어느정도 좌우되어진다(표 44)(45).

혼합 효과

경험적으로 예부터 알려져 온 혼합 효과

일본의 1877년 장유집설(醬油集說), 1935년 장유제조법(醬油製造法)에 기재되어 있는 것과 같이 옛날부터 풍속에 '1년 발효물(諸味)은 향기, 2년 발효물은 맛, 3년 발효물은 색'이라고 말하고 있으며, 옛날에는 이 3가지 발효물을 혼합하였다고 한다. 다른 발효물을 혼합시키는 것은 사입 탱크가 대형화 되고있는 현재에 있어서는 곤란하지만 혼합효과가 기대되어진다고 생각할 수 있다(표 45)(46).

관능평가에 의한 5종류의 등량혼합간장의 혼합효과

등량 혼합간장의 기호는 사용한 간장의 기호의 평균값으로 된다고 생각하는 것이 일반적이다. 그러나 흥미롭게도 이들 혼합간장의 기호는 5종류 간장의 평균값에 비해서 아주 높았으며, 그 중에는 혼합간장의 기호가 가장 높은 값을 나타낸 실험이 8회중 5회로 나타났다. 이와 같은 현상은 전술한 것과 같이 경험적으로 알려져 왔고 또 4종류의 간장에서도 밝혀진 현상인 혼합효과라고 불리워지는 것이다(표 46)(47,48).

화입(火入)에 의한 향기성분

화입시간에 따른 간장의 바람직한 향 80°C의 화입온도에 있어서 11.4 시간의 화입시간이 제

표 44. 간장 유산균이 향에 미치는 영향

| \기 | 알코올발효 | 최성 | 알코올발효 | 종료 | 숙성 | 종료 | 평가 |
|----|-------|------|-------|----|--------|----|----|
| A | 가벼운 | 산취 | | | | | 양 |
| B | 산취 | | 산취 | | 방향(芳香) | | 양 |
| C | 가벼운 | 신사입취 | 배양액취 | | 잡향(雜香) | | 가 |
| D | 산취 | | 산취 | | 산취, 잡향 | | 가 |
| E | 신사입취 | | 부패취 | | 부패취 | | 불가 |
| F | 산취 | | 불쾌취 | | 약간 불쾌취 | | 불가 |

표 45. 사입 기간이 다른 발효물의 혼합비율

| 발효물(諸味) | 상급품(上級品) | 중급품(中級品) | 병급품(並級品) |
|---------|----------|----------|----------|
| 3년 | 1 | 1 | |
| 2년 | 3 | 2 | 1-2 |
| 1년 | 4 | 5 | 6-7 |
| 평균월수 | 19.5 | 18.0 | 13.5 |

일 좋았다(표 47)(49).

화입에 의한 피라진류의 증가

화입에 의해 피라진류는 증가한다(표 48)(50).

화입에 의한 함유황화합물의 증가

화입에 의해 함유황화합물은 증가한다(표 49)(51).

화입에 의한 향기성분의 변화

화입에 의해 증가와 감소하는 향기성분이 있다(표 50)(52).

간장의 가열향(火香)

식품의 냄새를 맡을 때 최초로 느끼는 향을 '향이난다'

표 46. 관능평가에 의한 5종류의 등량혼합간장의 혼합효과

| 실험구 | 평균값 | 계산값 | 기호 실측치 |
|-----|-----|--------|--------|
| 1 | | -0.062 | 0.309 |
| 2 | | -0.047 | 0.237 |
| 3 | | -0.111 | 0.557 |
| 4 | | -0.048 | 0.240 |
| 5 | | -0.106 | 0.531 |
| 6 | | 0.016 | -0.079 |
| 7 | | -0.083 | 0.413 |
| 8 | | -0.086 | 0.429 |

최도 최대: 기호 높음, n=28

표 47. 화입시간에 따른 간장의 바람직한 향

| 화입시간(시간) | 가열갈변(%) | 상대적 기호도 | 화입상태 |
|----------|---------|---------|---------|
| 5.0 | 100 | -0.63** | |
| 7.6 | 150 | -0.03 | 불충분 |
| 11.4 | 236 | 0.66** | 적당 |
| 17.8 | 345 | -0.01 | 지나침(過度) |

*: 1% 유의

표 48. 화입에 의한 피라진류의 증가

| Pyrazine류 | 화입에 의한 증가 | |
|---------------------|-----------|---------------|
| | 양(배) | Order unit(배) |
| Trimethylpyrazine | 1.25 | 1.25 |
| Ethylmethylpyrazine | 1.9 | 1.9 |
| 2-Methylpyrazine | 3.1 | 3.0 |
| Dimethylpyrazine | 4.1 | 4.1 |

표 49. 화입에 의한 함유황화합물의 증가

| 함유황화합물 | 화입에 의한 증가 | |
|-------------------|-----------|-------|
| | 헤드스페이스(배) | 추출(배) |
| Ethylensulfide | 1.25 | |
| Dimethyldisulfide | 1.70 | |
| Dimethylsulfide | 7.07 | 3.21 |
| Methional | | 0.99 |
| Methyonal | | 1.03 |

표 50. 화입에 의한 향기성분의 변화

| 증가하는 향기성분 | 감소하는 향기성분 |
|---|---|
| Isobutylaldehyde | Methanol |
| Isovaleraldehyde | 1-Propanol |
| Furfuryl alcohol | 2-Phenylethanol |
| Acetone | HEMF |
| Propanal, Methional | (4-Hydroxy-2(5)-ethyl-5(2)-methyl-3(2) franone) |
| 2-Methylpropanal | |
| HMMF(4-hydroxy-5-monomethyl-3(2H)-furanone) | |
| HDMF(4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone) | |
| 유산에틸 | |
| 초산2-페닐에틸 | |
| 3,5-Dihydroxy-6-methyl-2,3-dihydro-4H-pyran-4-one | |

(香)立ち'라고 말하며, 주로 휘발성이 높은 화합물로 구성되어 있다. 신선한 간장에는 감미롭고 향기로운 상쾌(爽快)한 향이 있다. 이 특유한 방향을 가열향(火香)이라고 부른다. 화입 간장의 향이나 농축물에서 54종의 향기성분이 확인되어 있다. 이들 성분 중 propionaldehyde, butylaldehyde, valeraldehyde 등의 가열향 중심인 aldehyde류, 대표적인 양조성분인 ethanol, 역치(閾値) 농도가 낮은 dimethylsulfide, ethanthiol 등의 함유황화합물, acetal류가 함량이나 역치 농도에서 화입간장의 향이나 데에 영향을 미치는 중요한 향기성분이다. 휘발성이 높은 저비점 향기성분인 간장의 향이나 농도는 첫번째로 느끼는(제일 인상) 것을 결정하는 요인으로써 또 휘발이 어려운 고비점 향기성분은 구강에서 느끼는 향(flavor)으로써 각각 중요하다(52).

보존에 의한 향기성분의 변화

증발(蒸散)에 의한 간장 향기성분의 소실(消失)

간장을 작은 접시(小皿)에 넣고 22°C에서 150분간 방치시키는 것에 의해 제일 증발하기 쉬운 propionaldehyde는 모두 소실된다. 따라서 간장은 밀폐용기에 보존하여야 한다(표 51)(53).

공간의 유무에 의한 보존(保存)에 따른 향기성분의 변화

공간이 있는 보존에 의해 HEMF, HMF(4-hydroxy-5-methyl-3(2H)furanone)은 감소하고 이소낙산, 이소길

표 51. 증발(蒸散)에 의한 간장 향기성분의 소실(消失)

| 향기성분 | 잔존율(%) |
|------------------|--------|
| Propionaldehyde | 0.0 |
| Acetethyl | 3.8 |
| Ethanol | 7.4 |
| Isovaleraldehyde | 10.8 |

10 mL/작은 접시, 22°C, 150분 후

초산은 증가하기 때문에 간장은 공간이 없도록 보존해야 한다(표 52)(51).

흑색화와 품질 저하(劣化)의 상관

여러 가지 다른 조건에서 저장시킨 간장의 색 변화인 간장의 적색화도, 흡광도, 표준색 번호와 향미(香味) 관능평가의 총득점(점수가 적을수록 저하되고 있다)에는 유의적인 상관이 있다. 흑색화가 지나친 것, 착색이 진행된 것, 표준색 번호가 낮은 것 일수록 품질저하가 일어나고 있다. 그렇기 때문에 무산소하에서 보존시킨 경우 아무리 착색이 진행되어도 흑색화는 일어나지 않았고 또 품질의 저하도 색의 변화와 상관(相關)이 없었다. 플라스틱용기 보존 간장은 가열갈변과 산화갈변이 동시에 일어나는데 비해 병제품 보존간장은 가열갈변만 일어나므로 품질 저하는 아주 적다. 따라서 색 변화에 의한 품질 저하의 추정은 산화갈변이 일어난 상태 즉, 산소 존재하의 보존중에서만 가능하다는 것을 알 수 있었다(표 53)(53).

표 52. 공간의 유무에 의한 보존(保存)에 따른 향기성분의 변화 (%)

| 공간 | 없다 | 있다 |
|-------|-----|-----|
| HEMF | 72 | 6 |
| HMF | 31 | 0 |
| 이소낙산 | 121 | 184 |
| 이소길초산 | 191 | 345 |

30°C, 22주간 후의 증감(增減)

표 53. 색 변화에 의한 품질 저하의 추정

| 색 변화 | 표시 | 단상관계수 |
|-------|------------------|--------|
| 적색화도 | 4A | 0.99** |
| 흡광도 | E ₄₅₀ | -0.82* |
| 표준색번호 | No. | 0.93** |

색 변화와 관능평가의 총득점과의 상관
 판별: 12명, n=9, *: 5% 유의, **: 1% 유의

간장의 향기성분

후라논(Furanone)류

카라멜과 같은 부드러운 향기는 식품에 보편적으로 존재하는 향의 기본이 되는 중요 향기이고, 카라멜과 같은 향기성분으로서 furanone, γ -pyrone, isomaltol, alkylcyclopentadione 등이 알려져 있다(52).

간장에서 가장 중요한 기본 향인 후라논(Furanone)

류: 간장의 향기추출물을 분석하면 간장다운 방향이 수용성의 약산성 구분에 모여져 있다. 이 구분에는 HEMF, HDMF[4-Hydroxy-2,5-Dimethyl-3(2H)fronone], HMF, Maltol 등의 에탄올성 수산기를 가진 카라멜 상태의 향기를 띤 화합물이 많이 함유되어져 있다. 따라서 이들 카라멜 상태의 향기를 띤 화합물이 간장의 향에 크게 공헌하고 있다고 생각된다(50).

HEMF의 향기: 간장의 수많은 향기성분 중 가장 중요하면서 기본이 되는 향기성분이 HEMF이다. HEMF 자체는 케이크 상태의 강렬한 단 향기를 가지며, 농도에 따라서는 간장 상태의 방향을 강하게 느끼는 간장의 특향성분(特香成分)이다. HEMF 수용액에서의 역치(閾値)는 0.04 ppb 이하이다. 간장중의 타 향기성분함량이 수 ppm-수 10 ppm 인데 HEMF 함량은 200 ppm 이상으로 월등히 많이 차지하고 있다. 냄새단위(odor unit: 농도/역치)는 약 5,000,000이나 된다. 전체 향기성분에 대한 냄새단위는 75% 이상이 된다. HEMF는 간장의 특향성분이라고 생각할 수 있다. 간장중에 불과 0.01 ppm만을 첨가하여도 짠맛 완화효과가 있으며, 향 뿐만아니라 향기성분에도 영향을 끼치고 있다(10). 아울러 이 HEMF가 일본 간장을 특징짓는 성분이다(50).

된장의 경우 단 향기는 바람직한 중요 요소이다. 이것에는 HEMF, 후술하는 HDMF, 말톨이 기여한다. 된장중에도 HEMF가 0.5~35 ppm으로 미량 존재한다. HEMF함량이 0.5 ppm으로 적은 된장에 HEMF를 0.2 ppm 첨가하는 것에 의해 1% 유의차에서 된장모양의 향기가 증가하게 되어 품질도 좋게 평가되어졌다. 이것으로부터 HEMF가 된장의 향기에 있어서도 중요한 성분인 것을 알 수 있었다(54).

HDMF: HDMF는 상기의 HEMF의 유사물질이다. HDMF도 HEMF와 같이 현저한 카라멜상태의 향기를 가진다. 간장중의 함량은 약 10 ppm 전후로 적지만 수용액에서의 역치(閾値)는 0.04 ppb로 향의 활성이 강하여 간장향기로서도 중요하다고 생각된다. HDMF는 아주 저농도에서 카라멜 모양의 향기를 내는 성분으로 파인애플이나 딸기 향의 주요성분이다. 특히 성숙한 파인애플의 향이다.

HDMF는 여러 가지 식품을 가열조리할 때에 생성한다. HDMF는 글루코오스, 프락토오스의 열분해, 쇠고기엑기스, 팝콘폴란드딸기, 볶은아몬드 등의 식품에 존재한다. 또 HDMF는 쇠고기자즙(煮汁)중의 냄새(관능)단위가 높은 중요한 향기성분의 하나이다.

HDMF는 HEMF와 동일한 형태로 공기중에서는 불안정하다. 합성품인 스위스 필메니히사로부터 후라네올이라고 하는 상품명으로 판매되어지고, 식품향료로서 사용되어지고 있다(10).

된장중에도 HDMF는 미량 존재한다. HDMF는 증자대 두중에 0.03 ppm 존재하며 숙성기간중 양적인 변화가 거의 없기 때문에 주로 대두를 증자시킬 때의 아미노카보닐반응에 의해서 생성되지만(54), 발효형태의 보리된장(麥味噌) 등의 경우는 효모에 의한 생성도 있다(29).

HMF: HMF는 생간장중의 함량은 적지만 화입(火入)에 의해서 대폭적으로 증가하며, 코이쿠치간장(濃口醬油)에서는 HEMF와 같은 정도인 200 ppm 이상으로도 된다. HMF는 간장 이외에서는 쇠고기즙에 존재하며, 인조고기의 부향(賦香)용으로서 주목되어지고 있다(3). HMF의 생성은 HDMF와 동일하게 아미노카보닐반응과 효모에 의한 발효의 2가지 경로로 생각되어진다(29).

파이론(Pyron)화합물

말톨(malto; 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one):

간장중에 말톨은 수 ppm 함유되어 있다. 말톨은 역치가 35 ppm으로 크지만 HEMF와 동일하게 간장 방향에 기본적으로 필요한 성분이라고 생각된다. 게다가 말톨은 향미 개량이나 감미 증강효과를 가지고 있다.

말톨은 환대두에서는 약 70%, 탈지대두에서는 약 50%가 배당체로서 함유되어져 있다. 탈지대두의 경우 말톨의 감소는 탈지를 위한 가열처리에 의한 것이다. 말톨 배당체는 원료처리에 의해 가열분해 되어진다고 생각되어진다. 말톨은 성입(盛込)시에는 약 40~50 ppm 존재하지만 제국시간과 함께 출국(出麴)까지에서는 거의 소멸한다(55).

말톨은 공업적으로 생산되어져 식품향료로서 사용되어지고 있다. 말톨은 맥아(엿기름) 특징을 나타내는 성분이며, 카라멜 형태의 향기를 가지며, 30~250 ppm에서는 감미 증강작용이 있고 바닐린(VA), 글루타민산, 각종 아미노산 각각의 향미를 증강시킨다(10).

메틸말톨(MME, 말톨메틸에테르, 3-Metoxi-2-methyl-4H-pyran-4-one): MME는 무취(無臭) 물질이지만 *A. oryzae*에 비해서 *A. sojae* 간장은 MME를 많이 생성하며, 양쪽 간장의 식별에 이용되어진다. 아울러 MME는 탄냄새(火香)가 많은 화입간장에도 많다(23).

후관류

이소말톨은 간장, 빵껍질, 보리차중에서 발견되어지며, 설당을 늘(줄)인 것과 같은 방향이라고 말할 수 있다.

알킬시클로펜타디온(Alkylcyclopentadione)계화합물

알킬시클로펜타디온(Alkylcyclopentadione)계화합물 내에서 간장중에 존재하는 것은 시클로텐(메이플루락톤, 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one) 뿐이며, 높은 설탕모양 혹은 단풍시럽의 향이 된다(52).

페놀(Phenol)류

간장의 특징적인 방향의 대부분은 약산성 구분에 존재하며, 이 구분은 4EG(4-Ethyl-2-Methoxy phenol), VA, 펠루릭산 등의 과야실계의 화합물 등이 함유되어있다.

간장의 특징향인 4EG의 향: 4EG는 간장중에 한 예로서 약 3 ppm 함유된 휘발성 페놀류에 속하며 간장의 특징향의 하나이며 혼연향, 약품취를 가진다.

간장의 향에 대해서 성분과 관능검사의 관계가 통계적인 중회귀분석법에 의해 해석해보면 4EG와 메티오놀의 2성분에서 기여율 92%의 회귀식이 얻어지고 있다. 그리고 심플렉스법에 의한 그의 최적값은 4EG가 0.8 ppm, 메티오놀이 3.9 ppm인 것을 알 수 있었다(56).

4-Ethylphenol(4EP): 4EP는 간장중에는 한 예로서 약 0.3 ppm 함유되어있으며(57) 4EP와 마찬가지로 간장의 중요 향기성분으로 혼연향, 약품취를 가진다(18). 4EP는 후술하는 p-쿠말산으로부터 상기 4EG의 경우와 동일하게 효소에 의해 4-비닐페놀(4VP), 4EP로 변환되어진다.

펠릭산[FA, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prophenoic acid]: FA는 항산화작용을 가지며, 식품첨가물로써 인가되어져 있다. 급후 FA는 안전성이 탁월한 식품첨가물로서의 용도가 기대되어진다(57). 또 FA는 국균의 분생자중에 약 0.33 ppm 함유되어져 있다(58).

p-큐말산[p-hydroxy계피산(cinamic acid), 3-(4-hydroxyphenyl)prophenoic acid]: 앞에서 서술한 FA와 동일하게 생성되어지며, 4EP의 전구체로 된다.

함유황화합물

메티오놀[MetOH, 3-(Methylthio)-1-propanol]: 본양조 간장의 경우 향 기호의 최적값은 4EG가 0.8 ppm, MetOH가 3.9 ppm인 것으로 알려져 있다(56). 그리고 MetOH는 간장중에 한 예로서 약 3 ppm 함유되어져 있다(10).

알콜류

β-페네틸알콜(β-PheOH): β-PheOH는 4EG나 4EP

와 동일하게 간장의 중요한 향기성분이며 장미, 복숭아꽃과 유사한 향을 나타낸다(25).

마츠타게올(1-Octen-3-ol): 간장 국(麴)중에 제일 많은 성분은 마츠타게올로 36%가 함유되어져 있다. 이 화합물의 물 속에서의 역치(閾値)는 1 ppb로 아주 높다. 특히 첫 번째 손질 때의 간장 국(麴)의 향에 있어서 *A. sojae*는 버섯향이 강하고 *A. oryzae*는 달콤한 향이 강하다. 양 국균을 분류하는 지표로 사용될 정도이다. *A. sojae*의 경우 버섯 향의 기조가 되는 성분은 버섯이 생산하는 방향성 휘발성물질로 가장 유명한 마츠타게올로 생각되어진다. 이것은 식용버섯(mushroom)을 비롯한 수많은 버섯(茸), 대두(大豆;콩), 증자(蒸子)대두, 감자, 연꽃, 어류(魚類) 등에도 미량으로 존재한다(50). 마츠타게올은 리놀산으로부터 광증감(光増減) 산화에 의해 생성된 리놀산 10-hydrofellyoxide를 기질로하여 국균 효소에 의해 산화적으로 분해되어져 생성되어진다(57).

알데히드(Aldehyde)류

VA(4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde): VA는 바닐라의 감미로운 향으로서 간장중에 존재한다(45). 이 VA는 앞에서 서술한 4VP가 산화되어져 생성되어진다고 생각된다. 대개 VA는 식품에서는 케이크, 아이스크림 등에 사용되어지고 있다. 향료로서 널리 이용되어지고 있는 VA는 항변이원성(抗變異原性), 항균성(抗菌性) 등의 유용한 성질을 갖추고 있다.

페닐아세트알데히드(Hyacinthaldehyde): 간장 국의 경우 2번째로 많은 성분은 백합향이나 라일락향을 가진 phenylacetaldehyde로 19% 함유되어져 있으며, 수용액에서의 역치는 4 ppb이기 때문에 간장 국의 향에 커다란 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 이 물질은 토마토, 쥬스, 유산음료에 사용되어지는 *Lactobacillus bulgaricus*의 생산물로서 알려져 있다. 아울러 이것은 간장중의 중성부에 다량으로 존재하며, 이 구분(區分)을 대표하는 화합물이며, 간장 향에 있어서도 중요한 역할을 담당하고 있다고 생각되어진다(60).

이소발레르알데히드(Isovaleraldehyde): 간장중에 5번째로 많이 함유되어있는 Isovaleraldehyde는 청주의 '전향(蒸香)'이라고 불리워지는 풋풋한(靑臭) 불쾌취의 본체 물질로 isoamylalcohol로부터 간장 국균의 isoamylalcohol 산화효소(유전자 mreA)에 의해 생성되기 때문에 간장의 경우도 동일하다고 생각되어진다(59,60).

아세탈(Acetal)류

간장중에서 아세탈류는 1,1-Diethoxy-2-methylpropane, 1,1-Diethoxy-2-methyl-butane, 1,1-Diethoxy-3-meth-

ylbutane의 3종류가 확인되어져 있으며, 모두 간장 발효물(諸味)형태나 과일형태의 과실향기를 가진 간장 향 유지(維持)에 영향이 커다란 성분이라고 말할 수 있다(52).

유기산

페닐초산은 국(麴;매주)이나 간장중에 존재하지만 옅은 용액에서는 게라늄이나 장미형태, 진한 용액에서는 벌꿀 형태의 향을 가지는 것으로 알려져있으며, 국균(麴菌)에 의한 페닐알라닌의 대사물인 것으로 알려져 있다(52).

피라진(Pyrrazin)환화합물

피라진환화합물은 식품 혹은 소재의 가열조작에 의해 생성되는 소위 갈변 flavor의 대표적인 향기성분으로 가열 식품의 향에 중요한 역할을 담당하고 있다. 피라진(Pyrrazin) 환화합물은 화입(火入: 달임)에 의해 급격히 증가하며, 이것은 염기성 획분의 대부분을 차지하는 향이지만 탄향(火香)의 방향(芳香)을 연상시키는 전형적인 볶음(焙燒) 향기이기 때문에 화입 간장의 중요 향기성분으로 알려져 있다(52).

아미노카보닐반응에 의한 가열조리 Flavor의 생성

가열조리 Flavor

간장을 단독 또는 식품 소재와 함께 가열하는 것에 의해 식용을 돋우는 바람직한 향미(香味) 즉, 가열조리 Flavor가 생성되어지는 것은 특히 찡포 태울 때에 체험되어지고 있다. 이 형성에는 당과 아미노산의 가열에 의해서 일어나는 아미노카보닐(메일라-드)반응이 기본 반응이다(표 54)(61).

아미노카보닐(메일라-드)반응에 의한 Flavor의 생성 단순한 당과 아미노산의 조합에 의한 가열반응으로 생성되는 향기는 일반적으로 당의 종류보다는 아미노산 종류의 차이에 따라 아주 다르게 된다. 조합시킨 당의 종류가 달라져도 생성향기는 변화지만 아미노산이 다르게 되어도 차이는 생기지 않는다(표 55)(62).

표 54. 아미노카보닐반응에 의한 가열조리 Flavor의 생성

| 착향(着香) | 목적·역할 |
|--------|--|
| 신규(新規) | 가공식품의 소재에 새로운 향기를 부여 |
| 보향(補香) | 식품 소재의 가공시에 있어서 손실을 보충 |
| 강화(強化) | 식품 소재가 본래 가지고 있는 또는 조리 가공시에 새롭게 발생되어지는 향미(香味)를 더욱 더 강화시킨다. |
| 교정(矯正) | 식품 소재 유래 또는 가공중에 발생하는 바람직하지 않은 풍미를 억제시켜 바람직한 향미로 바꾼다. |

아미노카보닐반응에 의해 생성되는 향기성분 알라닌과 글루코오스와의 반응으로 생성되는 휘발성 성분의 일부를 나타내었다(표 56).

피라진류는 대개 땅콩이나 커피 등을 연상시키는 바람직한 볶음(焙燒) 향기를 가지고, 피롤류는 탄화수소 형태(약한 자극취)로 회색시키면 달고 높은 냄새, 소위 카라멜 형태의 향기를 가진 성분은 후라논, 후라논류, 말톨로 대표되어지는 τ-피롤류 등이다(62).

피라진(pyrrazine)류의 생성

피라진류는 커피, 초콜릿, 땅콩, 불고기 등의 가열식품 특히 볶은 식품의 향기성분으로서 다수(多數) 동정되어져 있다. 이 화합물은 향기로운 향을 가진 것이 많으며, 식품의 가열작용에 의해 생성되는 아미노카보닐반응 생성물의 대표적인 화합물군(化合物群)이다(62). 간장중에 존재하는

표 55. 아미노산과 글루코오스와의 반응으로 생성되는 향

| 아미노산 | 향 |
|-------|---------------------|
| 글리신 | 카라멜, 약한 맥주 |
| 알라닌 | 카라멜, 달고, 높은당 |
| 발린 | 귀리빵, 과일, 방향 |
| 로이신 | 단초콜릿, 구운빵, 귀리빵 |
| 이소로이신 | 셀러리, 과일, 방향, 곰팡이 |
| 리진염산염 | 빵 |
| 메티오닌 | 토마토취, 지나치게 가열된 고구마 |
| 세린 | 단 초콜릿, 단풍시럽 |
| 쓰레오닌 | 초콜릿, 단풍 |
| 페닐알라닌 | 불쾌한 제비꽃, 썩은내가나는 카라멜 |
| 티로신 | 카라멜, 초콜릿 |
| 알기닌 | 팝콘, 버터스카치 |
| 히스티딘 | 버터 |
| 프롤린 | 옥수수, 단백질의 높은냄새 |

표 56. 알라닌과 글루코오스와의 반응으로 생성되는 휘발성 성분

| 류 | 화합물명 | 소계 |
|---------|------------------------------------|----|
| 피라진 | Methylpyrrazin | 8 |
| | 3-Ethyl-5-methylpyrrazin | |
| | 2,5-Dimethyl-3-ethylpyrrazin | |
| | 2,6-Dimethyl-3-methylpyrrazin | |
| 푸란 | 2-Acetylfuran | 4 |
| | 2-Furaldehyde | |
| | 2-Acetyl-5-methylfuran | |
| 옥사졸린유도체 | 5-Methyl-2-furfurylalcohol | 2 |
| | 피롤 | |
| 피롤 | 1-Ethylpyrrole | 15 |
| | Ethylmethylpyrrole과 그의 이성체 | |
| | 2,5-Dimethyl-1-ethylpyrrole | |
| 피롤알데히드 | 2-Acethylpyrrole | 3 |
| | 1-(5'-Methyl-2'-furfuryl)-pyrrole | |
| 합 계 | 1-Ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde | 32 |

피라진류는 2,5-Dimethylpyrrazine, 2,6-Dimethylpyrrazine, 2,3,5-Dimethylpyrrazine이 밝혀져 있다(50).

스트레커(Strecker)분해

스트레커(Strecker)분해는 α-아미노산이 α-디카보닐 화합물과의 반응에 의해 탈탄산 및 산화적 탈아미노반응을 거쳐 원래의 아미노산보다도 탄소수가 1개 적은 알데히드를 만들어내는 분해 반응이다. 간장과 그 가공품의 경우 탄산가스가 발생하는 사고에는 미생물적 오염과 스트레커(strecker)분해반응에 의한 경우가 있다.

후라논(Furanone)류의 기능성

간장의 향기성분 특히 후라논(Furanone)류는 간장 향기의 중요한 역할을 담당함과 동시에 최근 항산화물로서 간장 품질유지 작용 또는 암억제작용, 항백내장작용 등의 기능성을 가지고있는 것이 밝혀지고 있다.

항산화작용

후라논(Furanone)류는 항산화 작용을 나타내며, 그 크기는 중량 당 1% 비타민 C와 거의 같다(표 57)(63).

활성산소 억제작용

Hydroxy(수산화)라디칼: 리놀산 미셀(micell; 교질입자)에의 펜톤(pentone)산화를 이용하여 후라논류의 hydroxy radical에 대한 보족(補足)작용은 HEMF > HMF > HDMF의 순으로 반응 직후부터 농도 의존적으로 보족(補足)하였다(표 58)(63).

일중항(一重項)산소(酸素): 일중항산소 스카벤저인 메티오닌의 일중항산소의 반응속도는 2.5 mM이며, HEMF의 0.2 mM과 거의 같아 HEMF 쪽이 일중항산소를 약 10배 보족(補足)하기 쉽다(표 59).

표 57. 간장의 향기성분 후라논류의 항산화 작용

| 후라논류 | 항산화 작용(%) |
|-----------|-----------|
| Vitamin C | 100 |
| HEMF | 151 |
| HDMF | 127 |
| HMF | 92 |

표 58. 후라논류에 의한 hydroxy radical의 억제작용

| 후라논류 10 ⁻⁴ M | hydroxy radical의 억제작용(1분후: %) |
|----------------------------|-------------------------------|
| Blank(무첨가) | 0 |
| HEMF | 55 |
| HDMF | 44 |
| HMF | 33 |

과산화수소(過酸化水素): 발암 promotor인 12-Q-tetradecanolphorbol-13-acetate(TPA: Terephthalic Acid)로 사람의 백혈구를 자극(刺激)시키면 과산화수소가 발생하지만 후라논류는 과산화수소의 발생을 억제시킨다. HDMF는 90 μM에서 약 90%억제시키고 이어서 HEMF, HMF순으로 억제시켰다. 유방암 예방에 유효하다고 알려진 타모키시펜을 비롯하여 프로테아제 저해제, 레티노이드, 에피카로카테킨가레이드 등의 암 억제작용을 나타내는 화합물은 TPA 자극에 의하면 이 과산화수소의 발생을 억제한다. 또 이들 대부분은 항산화제이며, 프로모션단계에서 암을 억제하는 발암프로모션 억제제이다(표 60)(63).

방사선 유발 암의 억제작용

시험관내의 실험에서 배양세포를 γ(감마)선 조사(照射) 전(前)에 HEMF의 20 ppm 용액에 2시간 침지처리한 경우와 조사(照射) 후(後)에 10 ppm 용액에 20시간 침지처리한 경우 모두 암화(癌化) 빈도(頻度)가 미처리 경우의 1/2정도로 억제되어진다는 것이 밝혀져 있다(표 61)(64).

위암(胃癌)억제작용

HEMF: HEMF에 대해서 담배(煙草) 연기의 발암물질인 벤조[a]피렌(BP)을 사용하였다. 쥐의 암 억제실험을 행하면 HEMF 25 ppm 첨가군에서 전위암(前胃癌)에 대해 유의적으로 종양(腫瘍)발생수·발생률이 감소하였으며, 50 ppm 투여군에서는 완전하게 억제되어지고 종양 발생율은 약 60%까지 감소한다(표 62)(63).

표 59. 후라논류 HEMF에 의한 일중항산소의 억제작용

| 메티오닌 농도(mM) | 일중항산소 억제작용(%) HEMF(0.2 mM) |
|-------------|-------------------------------|
| 0 | 0 |
| 1 | 36 |
| 2.5 | 59 |

표 60. 후라논류에 의한 과산화수소의 억제작용

| 후라논류 100 또는 50 μM | 과산화수소 억제작용(사람 백혈구 자극제) TPA(%) | 아라키돈산(%) |
|-------------------|----------------------------------|----------|
| Blank(무첨가) | 0 | 0 |
| HDMF | 93 | 81 |
| HEMF | 81 | 77 |
| HMF | 74 | 81 |

표 61. 간장의 향기성분에 의한 방사선 유발 암 억제작용

| HEMF (ppm) | γ(감마)선 조사(照射) | 투여시간 | 암화(癌化) 빈도(頻度)(%) |
|------------|---------------|------|------------------|
| 20 | 전(前) | 2 | 50 |
| 10 | 후(後) | 20 | 50 |

HDMF, HMF: 항산화 활성을 가진 간장 향기성분인 HDMF, HMF에 대해서도 BP유발전위암(前胃癌)의 억제 작용이 검토되어져 있다. HDMF를 투여한 군에서는 25 ppm에서 종양 발생수가 유의적으로 감소하고 50 ppm 투여에서는 유의적으로 종양발생율이 감소하였다. HMF를 투여한 군에서는 50 및 70 ppm 투여군에 유의적인 종양 발생 감소를 보였지만 발생수의 감소에는 효과가 없었다. 이것으로부터 암 억제작용의 크기는 HDMF>HMF라고 생각되어진다.

쥐를 이용한 실험에서는 발암물질에 폭로(暴露;노출)시킨 후에 시료를 투여하였기 때문에 HEMF, HDMF, HMF의 암 억제작용은 프로모션의 단계로 생각되어지며, 이것은 발암 프로모터인 TPA를 이용한 실험 효과에서도 밝혀졌다(표 63)(63).

항백내장(抗白內障) 작용

백내장은 고령자에게서 나타나는 것으로 나이가 들어가면서 발생하는 산화스트레스가 주요 원인중의 하나로 밝혀져 있다. 항산화 작용을 가지는 향기성분인 후라논류를 사용한 항백내장 작용이 조사되어져 있다.

갈락토오스를 이용한 시험관 내(內) 시험: Webster rat(쥐)의 안구(렌즈) 부분을 적출하여 고농도 갈락토오스 함유한 배지중에 각 농도의 후라논류 용액을 첨가시켜 배양하였다. 7일 후에 안구(렌즈)의 불투명도를 측정하여 점수를 매겼다. 대부분의 항산화물이나 Aldose reductase활성을 나타내는 화합물 작용을 보였다. 대조구의 백탁에 대해서 HEMF와 HDMF는 1 mg/kg에서 유의적으로 백탁 정도를 감소시켰다(표 64)(63).

백내장을 자연발생시키는 쥐(rat)를 이용한 동물실험: 생후 7주간의 백내장을 자연 발병한 쥐(ICR/f)에 후라논류

표 62. 간장의 향기성분 후라논류 HEMF에 의한 위암 억제작용

| HEMF 첨가량(ppm) | 쥐의 위암 | |
|---------------|---------|--------|
| | 발생수(마리) | 발생율(%) |
| 0 | 5.9 | 100 |
| 50 | 0.9 | 57 |

표 63. 간장의 향기성분 후라논류 HDMF, HMF에 의한 위암 억제작용

| 구분 | 후라논류 첨가량(ppm) | 쥐의 위암 | |
|------|---------------|---------|--------|
| | | 발생수(마리) | 발생율(%) |
| HDMF | 0 | 3.2 | 88 |
| | 50 | 1.5* | 67** |
| HMF | 0 | 3.2 | 88 |
| | 50 | 2.0* | 82 |

*: 5% 유의, **: 1% 유의

표 64. 간장의 향기성분 후라논류에 의한 시험관 내 실험에서의 항백내장 작용

| 후라논류(0.1 mg/kg) | 불투명도(7일 후) 쥐의 안구렌즈 |
|-----------------|--------------------|
| Blank(대조; 무첨가) | 2.2 |
| HEMF | 1.0 |
| HDMF | 1.0 |
| HMF | 3.0 |

표 65. 간장의 향기성분 후라논류에 의한 동물실험에서의 항백내장 작용

| 후라논류(1.0%) | 3주후의 백내장 발생률(%) |
|----------------|-----------------|
| Blank(대조; 무첨가) | 56 |
| HEMF | 44 |
| HDMF | 22 |
| HMF | 67 |

표 66. 간장의 향기성분 피라진류의 혈전형성 억제작용

| 피라진류 | 혈소판 응고 억제작용 |
|-------------------------|-------------|
| 피라진 | 1 |
| 메틸피라진 | 10 |
| Tri > Di > Mono > Tetra | |

1% 용액을 1일 3회, 3주간 점안(點眼)하였다. 3주간 후 후라논류를 점안하지 않은 대조(對照) 군에서는 56%가 백내장으로 진단되어졌다. 한편 후라논류 투여군에서는 렌즈의 백탁이 지연(遲延)되어져 HDMF를 점안시킨 군에서는 21%, HEMF를 점안시킨 군에서는 44%로 백내장 상태의 쥐는 감소되었다. HMF는 어떤 계에서도 작용을 보이지 않았다. 이들 후라논류는 알도오스 환원효소활성을 나타내지 않았기 때문에 항산화 작용에 의해 이 작용이 발휘(發揮)되어진다고 생각되어지고 있다(표 65)(63).

피라진(Pyrrazin)류의 혈소판 응고 억제작용

피라진류는 혈전(血栓)의 원인이 되는 혈소판 응고를 억제시킨다. 그 기능은 피라진류에서는 메틸기가 붙은 것이 10배 강하고 그 수가 3개까지는 대체적으로 강하며, 4개가 되면 약간 약해진다. 또 중국에서는 천궁(川芎)이라고 불리는 한방약이 혈전증(血栓症)의 치료에 이용되어지고 있지만 이것에는 테트라메틸피라진(tetramethylpyrrazin)이 함유되어져 있다(표 66)(65).

결 론

간장의 알콜류로서 에탄올, 메탄올, 이소아밀알콜, 부틸알콜 등 30종류의 성분이 알려져 있다. 이들은 원료 및

효모의 발효로 유래된다. 또 에스테르류로서 젯산에틸, 초산에틸, 초산메틸 등 41종류의 성분이 있으며, 이들은 국균이나 젯산균의 대사에 의해 생성된 유기산을 기질로 하여 효모의 발효과정에서 생성된다. 간장중의 알데히드류로서 이소발레르알데히드, 이소부틸알데히드, 아세트알데히드 등 15종류의 성분이 알려져 있다. 알데히드의 함유량은 생간장에서는 아주 적으며 화입에 의해 현저하게 증가한다. 따라서 가열에 의한 화학변화가 그 생성의 주체라고 생각되어진다. 수많은 알데히드는 아미노산으로부터 탈아미노, 탈카르복실화 기구에 의해서 생성되어진다. 그 대표적인 반응은 환원성 물질 공존하에서의 STRECKER 분해이다. 또 아세탈류로서 이소발레르알데히드에틸아세탈 등 5종류가 알려져 있다. 이들은 효모의 발효작용으로 로이신을 기질로하여 생성되어진다. 그런데 이들은 간장박의 수증기증류 회분에서 현저한 양이 얻어지는 것에 대해 생간장박에서는 소량 밖에 검출되지 않기 때문에 화입공정에서 생성되는 탄화향성분으로 되어져 있다. 간장 향기 성분으로서의 페놀류는 16종류의 성분이 알려져 있다. 특히 알킬페놀성분은 소맥원료를 모체로하여 국균의 작용에 이어서 내염성 *Candida*속 효모의 발효작용에 의해서 생성되기 때문에 제미의 발효와 함께 증가한다. 그 대표적인 성분인 4-에틸콰이아콜(4EG), 4-에틸페놀(4-EP) 등은 펠루릭산, 파라-쿠마릭산을 기질로하여 생성되어진다. 또 함유황화합물로서 메틸메르캡탄, 에틸메르캡탄 등 11종류의 성분 존재가 알려져 있다. 이들 대부분은 대두성분중의 함유황아미노산이 선구물질로 되어 효모의 발효작용에 의해서 생성되어진다. 게다가 후라논류로서 4-히드록시-2(또는 5)-에틸-5(또는 2)-메틸-3(2H)-퓨라논(HEMF) 등 4종류의 성분이 알려져 있다. 이 HEMF는 효모에 의해서 생성되어지는 본양조 특유의 향기성분이다. 기타 향기 성분으로서의 현재까지 탄화수소류 37종, 케톤류 17종, 유기산류 24종, 후란류 16종, 락톤류 4종, 피론류 5종, 피라진류 25종, 피리딘류 7종, 티아졸류 3종, 기타 8종의 성분이 확인되어져 있다.

간장 향기성분을 밝힐 수 있는 방법은 GC 분석과 관능검사 결과에 대한 중회귀분석에 의하는 것이 일반적이다. 일본 시판간장 8개 제품 200 시료의 본양조 간장 향기의 GC패턴과 관능평가의 관계에서 GC패턴 93개 피이크를 설명 변수로서 선택하여 단계적 중회귀분석을 행하면 중상관계수는 5피이크 0.926, 10피이크 0.950 이며, 5 또는 10피이크에서 각각의 관능평가 86%와 90%를 설명할 수 있다고 한다. 최초로 선택된 이소락산은 주로 *Hansenula*속 효모가 생성하여 품질을 대폭적으로 저하시키는 것으로 판명되었다. 다음에 선택된 4-에틸페놀은 4-에틸콰이콜 등과 함께 내염성 *Candida*속 효모에 의해 생성되어지

며 다량으로 존재하면 향기에 약품취를 부여하여 관능평가가 저하된다. 또 벤질알콜도 이들 효모에 의해 대량으로 생산되어진다. 한편 감마-부티로락톤, 이소아밀알콜은 *Zygosaccharomyces*속 효모의 생산물이다. 게다가 시크로텐, 후르푸랄, 메틸피라진은 생간장의 가열살균 공정에서 현저한 양이 생기는 성분이다. 이처럼 향기성분의 GC패턴은 그 간장의 이력서라고 볼 수 있다. 따라서 간장의 향은 '간장의 생명'이라고해도 과언(過言)은 아니다. 간장 품질에 있어서 중요하며, 품질이 좋은 양조를 행하는 것이 바람직하다. 최근에 이르러 간장의 특징향이라고 하는 후라논화합물 등의 기능성이 명확하게 밝혀져 맛과 관련한 연구가 계속 진행되어지고 있다. 끝으로 이러한 일본간장의 향기성분에 대한 연구동향을 통하여 우리나라에서도 간장종류별, 생산조건별 간장제조 공정중에서 생성되는 향기성분에 대한 기능성 등에 대한 연구가 계속 이루어져야 되겠다.

참고 문헌

1. 田原良暉: 藥學雜紙, No. 61, 80(1887)
2. 淺尾保夫: [新判 釀造成成分一覽], 佐藤信ら編, (財)日本釀造協會. p 367(1977)
3. 김중규 장중규 이부권. 1984. 한국재래식 간장 향기의 개스 크로마토그래피 패턴과 관능검사의 통계적 해석. 한국식품과학회지 16: 242-251.
4. 김중규, 지원대, 김성영 : 한국 재래식 간장의 특징적 향기 성분. 한국농화학회지 35(5), pp. 346-350(1992)
5. 손경희, 박옥진, 박현경. 1997. 한국전통간장의 맛과 향에 관여하는 주요 향미인자의 분석 (3) - 향기성분 분석 -. 한국식생활문화학회지 12: 173-182.
6. 도정룡, 홍상필, 조진호, 오세욱, 최종진. 1999. 수산이용 가공분야 / 포스터발표 : PB-18 / 멸치어장유 저장중 펩타이드 및 향기성분의 변화. 1999년도 추계 수산관련학회 공동 학술대회 발표요지집, 단행권, 단일호, p 105-106.
7. 이은정, 지원대, 손동화, 최용규, 이석일, 권오준. 2002. 보리 등겨로 제조한 간장의 향기성분. 한국위생과학회지 8: 211-215.
8. 相島鐵郎: 化學と生物, 20, 460 (1982)
9. N. Nunomura and M. Sasaki. 1986. "Soy Sauce" in "Legume-Based Fermented Foods" ed. by N. R. Reddy, M. D. Pierson, D. K. Salunkhe. CRC Press, Inc. Florida, U.S.A. p 5.
10. 横塚 保, 佐々木正興, 布村伸武, 淺尾保夫 : 釀協, 75, 516 (1980)
11. 森 修三, 佐々木正興, 布村伸武 : 釀協, 81, 701 (1986)
12. 相島鐵郎 : 農化, 57, 235 (1983)
13. 森 修三, 布村伸武, 佐々木正興 : 農化講演要旨, p.129, 東京 (1984)
14. 上田隆蔵, 山本良久, 奥野敏雄, 石上有造 : 調味科學, 19(7), 30 (1972)

15. 富山幸子, 工藤哲三, 日高照利, 柏田雅徳: 宮崎縣工業試験場・宮崎縣食品加工開發センター-研究報告, No. 39, 149 (1994)
16. 木下惠美子, 小澤善徳, 相島鐵郎: 醬研, 24, 333 (1998)
17. 大西武頼: 調味科學, 17, 145 (1970)
18. 西部政彦, 佐々木正治, 稻盛和夫, 米井清志郎: 醬研, 23, 356 (1997)
19. 佐々木正興, 森 修三: 釀協, 86, 913 (1991)
20. 古屋 武, 稻森和夫, 内田一生, 千葉秀雄, 吉野 宏: 調味科學, 17(1), 1 (1970)
21. 石原和夫, 本間伸夫, 松本伊佐尾, 今井誠一, 中澤信吉, 岩淵坦: 食料工, 43, 1063 (1996)
22. 松本伊佐尾, 中澤信吉, 岩淵坦, 石原和夫, 今井誠一, 本間信夫: 釀協, 84, 549 (1989)
23. 野田義治, 大場和徳, 中野正路: 醬研, 14, 11 (1988)
24. 柄倉辰六郎: 醬油の科學と技術, p.142, 日本釀造協會 (1988)
25. 横塚 保, 逆井利夫, 淺尾保夫: 農化, 41, 428 (1967)
26. M.Sasaki, N.Nunomura and T.Matsudo: *J. Agric. Food Chem.*, 39, 934 (1991)
27. L.Hecquet, M.Sancelme, J.Bolte and C.Demuynek: *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1357 (1996)
28. 原田直美スエリ, 林田安生, 西村賢了, J. コリンスローター: 醬研, 26, 83 (2000)
29. 林田安生, 西村賢了, J. コリンスローター: 釀協, 93, 730 (1998)
30. T.Aoki and K.Uchida: *Agric. Biol. Chem.*, 55, 2113 (1991)
31. T.Aoki and K.Uchida: *Agric. Biol. Chem.*, 54, 273 (1990)
32. 青木光達, 内田金治: 農化, 62, 481 (1988)
33. 久壽米木一裕: 釀協, 93, 606 (1998)
34. 青木光達, 内田金治: 特許第 2609580号(1997)
35. 横塚 保, 淺尾保夫, 逆井利夫: 農化, 41, 442 (1967)
36. 奥澤洋平, 板倉 徹, 江口卯三夫: 醬研, 8, 21 (1982)
37. 松本伊佐尾, 今井誠一: 釀協, 80, 265 (1985)
38. 野田義治, 大場和徳, 中野正路, 醬研, 10, 119 (1984)
39. 尾路一幸: 醬研, 28, 付28 (2002)
40. 石原昌信, 根路銘美穂, 平良東紀, 多和田眞吉, 小波本直忠: 生物工學, 80, 563 (2002)
41. 末澤保彦: 農化, 69, 1587 (1995)
42. 永山敏廣, 西島基弘, 安田和男, 齊藤和夫, 上村 尚, 井部明廣, 牛山博文, 直井家壽太, 二島太一郎: 食衛紙, 27, 316 (1986)
43. 中浜敏雄: 醬研, 4, 37 (1978)
44. 富田 實, 山本澄人: 釀協, 92, 853 (1997)
45. 藤本秀雄: 醬研, 8, 260 (1982)
46. 梅田勇雄: 釀協, 69, 148 (1974)
47. 森 修三, 布村伸武, 佐々木正興: 日科技連官能検査シンポジウム, p.85 (1982)
48. 田中輝男, 齊藤伸生, 中島 隆, 横塚 保: 醸工, 47, 237 (1969)
49. 大西利男: 調味科學, 17(2), 47 (1970)
50. 布村伸武, 佐々木正興: 醬研, 24, 209 (1998)
51. G.Charalambous: *Developments in Food Science*, 28, 287, Elsevier (1992)
52. 佐々木正興: 釀造物の成分, p.476, 日本釀造協會 (1999)
53. 茂田井 宏: 釀協, 72, 18 (1977)
54. 菅原悦子: 温故知新, 32, 61 (1995)
55. 木原 清: 醬研, 13, 211 (1987)
56. 森 修三, 布村伸武, 佐々木正興: 濃化講演要旨, p.236, 仙台 (1983)
57. 谷口久次: 月刊フードケミカル, 11(3), 54 (1995)
58. 漆原榮治: 醬研, 20, 付226 (1994)
59. 太田剛雄, 野澤尚子, 江頭祐嘉合, 眞田宏夫: 農化, 68, 163 (1994)
60. 山下信雄, 窪寺隆文, 西村 顯: 生物工學, 78, 311 (2000)
61. 奥村丞司: 醬研, 20, 311 (1994)
62. 並木満夫, 松下雪朗: 食品の品質と成分間反應, p.70, 講談社サイエンティフク (1993)
63. 片岡茂博: 生物工學, 81, 528 (2003)
64. 田内 廣, 小松賢志, 海老根英雄, 澤田昭三: 原子爆彈後障害研究會, 廣島(1995)
65. 五十嵐紀子, 菅原 仁, 田中京子, 淺田敏夫, 山口了三, 白井達雄, 山中みどり, 並木和子, 並木満夫男: 東邦醫學會雜誌, 33, 261 (1986)