

## 탈지대두와 밀가루 코오지를 이용한 산분해간장의 양조

宣聖均 · 韓恩美 · 李澤守\* · 李明煥\*\*

毎日食品工業株式會社, 서울女子大學 食品科學科\* · 化學科\*\*

(1987년 3월 2일 수리)

## Brewing of Acid-hydrolyzed Soy Sauce with Defatted Soybeans and Wheat Flour Koji

Sung-Kyun Sun, Eun-Mi Han, Taik Soo Lee\* and Myung-Whan Lee\*\*

Mae-Yie Foods Ind. Co., Ltd., Soonchun

\* Department of Food Science and \*\* Department of Chemistry,  
Seoul Woman's University, Seoul, Korea

### Abstract

Soy sauce which was prepared with a mixture of defatted soybeans and wheat flour koji added into acid-hydrolyzed soy sauce was evaluated for the chemical changes in levulinic acid, ethanol and amino acids composition during fermentation. Results showed that the highest reducing sugar content of 12.13~15.76% was found after 20~40 days fermentation. The contents of total nitrogen, amino nitrogen, and ethanol increased with increase in fermentation time. A high levulinic acid content was found at the initial fermentation period which was gradually decreased with further fermentation. The content of lactic acid also increased during fermentation. Amino acids such as Glu, Leu, Ala, Phe, Asp, Thr, Ser, Gly, Met, Tyr, Lys, His, Arg and Pro were detected in all tested groups. Higher values were found particularly for Glu, Leu, Ala and Phe and lower values for His, Tyr and Met. The most of amino acids increased in their contents after 120 days of fermentation.

### 서 론

간장은 양조간장, 산분해간장, 반양조간장으로 대별되는데 일반적으로 양조간장은 향기, 색깔 등의 품질은 우수하나 양조기간이 길며, 산분해간장은 원료 질소의 이용율이 좋고 양조기간이 짧은 반면에 향미나 색택을 비롯한 품질은 저하된다. 반양조간장은 산분해나 양조간장과는 별도의 방법으로 담금하여 양조기간을 단축하고, 질소 이용율을 높이며 향미를 개선시킨다. 국내 시판간장은 대부분이 숙성이 완료된 양조간장에 산분해간장을 가공시에 첨가하여 제품화시킨 혼합간장 또는 산분해간장으로 양조간장은 거의 없어 소비자의 기호

성이나 선택성이 제한된다. 따라서 간장의 풍미, 향기성분 등의 품질을 향상시키면서 양조기간을 단축하여 시판간장의 품질개선이나 제품의 다양화에 대한 연구가 요망된다. 채래식이나 개량식 양조간장의 품질 개선과 미생물에 대한 연구는 많은 연구검토<sup>1~20)</sup>가 있었다. 또한 산분해간장에 대하여는 松本<sup>21)</sup>, 深井<sup>22)</sup> 등의 산분해방법에 관하여 六所 등<sup>23)</sup>의 탈지대두의 가수분해 검토, 朴 등<sup>24)</sup>의 저염산, 저온시에 탈지대두의 가수분해 검토, 上田 등<sup>25)</sup>, 上野<sup>26)</sup>, 花岡<sup>27)</sup>, 石上 등<sup>28)</sup>에 의한 화학간장중 levulinic acid, lactic acid와 amino acid 소장에 대한 연구보고가 있으며 koji 나 미생물을 첨가하여 산분해간장의 성분 검토로는 渡邊<sup>29)</sup> 元崎 등<sup>30)</sup>의 보고가 있다.

따라서 본 연구에서는 탈지대두와 밀가루 koji 첨가에 의한 산분해간장의 공업적 양조과정중 성분 변화에 대하여 검토하였기에 보고한다.

### 재료 및 방법

#### 1. 시료 간장의 제조

##### 1) 원료 및 사용균주

탈지대두, 소맥분(시판 2등급과 3등급) 및 식염은 1985년도산을 사용하였으며, 매일식품(주) 연구실에 보관중인 *Aspergillus oryzae*를 koji 제조에 사용하였다.

##### 2) 원료의 전처리 및 제국

제국 원료인 소맥분은 시판 2등급과 3등급을 동일한 중량으로 혼합하여 30% 정도의 물을 뿌려 잘 혼합한 후 연속 증자기에서 1kg/cm의 압력으로 50분간 증자하였다. 탈지대두는 30%의 물을 뿌려 회전식 NK 증자관에서 1kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1시간 증자하였다. 증자된 소맥분과 탈지대두를 30°C 정도로 냉각한 후 혼합하여 *Aspergillus oryzae*의 종국을 0.5% 파종한 다음 제코오지(60×30×5.5cm)에 담아 37°C의 코오지실에서 72시간 제국하였다.

##### 3) 산분해간장

탈지대두 1,050 kg, 옥수수 gluten 1,000 kg, 35% 염산 1,500 kg에 물 1,400 kg을 가하여 72시간 저온 분해시킨 다음 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 850 kg로 중화하여 여과한 간장을 식염수로 총질소 농도가 1.0으로 되도록 조절하여 담금용으로 사용하였다. 탈지대두의 증자시간은 NK 증자관에서 steam 압력 1kg/cm<sup>2</sup> 이하로 50분간 증자하였고 염산은 35%를 사용하였다.

##### 4) 간장 담금 및 숙성

간장 담금에 사용한 각 시험구의 원료 배합량은 table 1과 같으며, 시험구 A는 원료를 FRP tank에 넣고 27°C를 유지하면서 1일 1회씩 compressure

로 교반하고 120일간 숙성시켰다. 시험구 B와 C는 옥외에 vinyl house를 설치한 곳에서 stainless 제 교반용으로 1일 1회 교반하면서 숙성시켰다.

#### 1. 화학성분의 정량

간장 숙성 과정중의 총질소, 아미노태 질소, 환원당, ethyl alcohol, pH, 적정산도, 비중, 순고형분, 식염의 분석은 基準味噌分析法<sup>31)</sup>에 의하였다.

#### 2. 레블리린산, 젖산 및 유리아미노산의 정량

##### 1) 레블리린산 및 젖산의 분석

간장 15ml를 취하여 양이온 교환수지(Amberlite IR 120, 1×5cm)에 통과시켜 초기 유출액은 버리고 최종 유출액 약 1ml를 membrane filter(millex GS 0.22μ, millipore)로 여과한 다음 HPLC에 주입하여 분석하였다.

##### 2) 유리 아미노산

시료 1ml를 취하여 500ml로 정용한 후 whatman filter paper No. 2로 여과하고 계속해서 0.45 μ membrane filter로 여과하였다. 이 여과액을 cartridge C<sub>18</sub>을 사용하여 단백질, 지방산, 색소 등을 제거한 후 amino acid autoanalyzer로 분석하였다.

### 결과 및 고찰

#### 1. 간장 숙성 과정중의 성분변화

간장 숙성 과정중의 성분한 분석한 결과는 table 2와 같다.

총질소는 담금 직후 1.12~1.23%에서 20일에는 1.57~1.68%로 되었으며, 아미노태 질소는 담금 직후 0.66~0.67%에서 숙성 120일에는 1.15~1.24%로 숙성 과정 중 대체로 증가하는 경향을 보였다.

이 결과는 첨가한 탈지대두와 밀가루 koji 중에

Table 1. The mixing ratio of raw materials for preparation of soy sauce

Experimental group	Materials			
	Defatted soy beans (kg)	Wheat flour (kg)	*Acid-hydrolyzed soy source (l)	Sodium chloride (kg)
A	2,000	2,000	7,200	750
B	35	35	126	13
C	42	28	126	13

\* Acid-hydrolyzed soy sauce; total nitrogen 1.0

Table 2. Changes in physical and chemical composition of soy source during fermentation

Fermentation time (days)	Samples	Total nitrogen (%)	Amino nitrogen (%)	Reducing sugar (%)	Ethyl alcohol (%)	pH	Titration acidity*	Specific gravity	Pure extract (%)	Sodium chloride (%)
0	A	1.23	0.67	6.13	—	5.70	9.03	1.198	21.10	16.88
	B	1.13	0.66	5.67	—	5.85	7.08	1.204	27.39	17.75
	C	1.11	0.67	7.06	—	5.76	8.20	1.204	27.23	17.75
20	A	1.68	0.85	13.29	0.11	5.57	19.25	1.232	31.30	16.80
	B	1.62	0.83	14.13	0.10	5.58	17.35	1.233	34.07	16.95
	C	1.57	0.84	14.46	0.13	5.56	17.05	1.234	30.73	16.75
40	A	1.80	1.00	12.35	0.10	5.35	17.90	1.235	31.27	17.60
	B	1.73	0.92	14.38	0.10	5.45	15.65	1.233	38.03	17.46
	C	1.68	0.89	15.76	0.12	5.41	15.48	1.238	34.12	17.46
60	A	1.85	1.25	12.13	0.22	5.12	20.72	1.236	35.46	17.89
	B	1.74	1.16	13.95	0.25	5.35	17.65	1.233	37.52	17.52
	C	1.62	1.08	15.48	0.27	5.38	16.98	1.237	33.17	17.21
80	A	1.83	1.32	11.88	0.26	5.04	22.75	1.236	40.69	18.04
	B	1.74	1.20	13.67	0.29	5.33	18.90	1.226	31.30	16.44
	C	1.62	1.11	15.32	0.30	5.32	18.10	1.228	26.94	16.08
100	A	1.90	1.23	11.61	0.29	4.99	25.30	1.228	40.43	18.63
	B	1.99	1.24	12.72	0.33	5.18	20.96	1.225	28.49	17.02
	C	1.79	1.13	13.89	0.33	5.22	18.65	1.212	28.04	15.78
120	A	1.91	1.24	11.99	0.45	5.13	27.30	1.233	48.54	18.04
	B	1.81	1.24	10.75	1.03	5.49	22.85	1.216	48.51	16.88
	C	1.63	1.15	12.46	1.23	5.53	21.83	1.218	46.05	16.44

\* ml of 0.1N NaOH/ml

생산되어 있는 protease의 기질분해 작용이 진행되어 총질소의 용출과 아미노태 질소의 생성량이 증가된 것으로 보며, 渡邊等<sup>29)</sup>의 보고와 같은 경향을 나타내었다. 시험구 별로 비교하여 보면, 총질소와 아미노태 질소함량은 A, B, C구의 순으로 높은 경향을 보였다. 본 실험 결과 전분질 및 단백질원을 koji로 만들어 산분해 간장에 첨가하면 효소작용으로 증미성 질소성분의 향상을 도모할 수 있다는 것이 본 실험에서 확인되었다.

환원당은 담금 직후 5.67~7.06%에서 20~40일에는 12.35~15.76%로 급격히 증가되어 최대함량을 보였고, 이후 서서히 감소하였다. 시험구 별로는 숙성 전과정을 통하여 C구가 가장 높았는데, 이 결과는 원료 배합비 중 전분질원인 밀가루 함량이 높기 때문이며 B와 C구의 차이는 담금 용량과 발효 관리의 차이에서 오는 당화 amylase 활성차이라고 생각된다.

Ethyl alcohol은 담금 직후에 시험구 모두 검출되지 않았고, 20일 이후부터 완만히 증가하여 120

일에 0.45~1.23%로 최대함량을 보였다. 산분해 간장에는 ethyl alcohol이 존재하지 않으나 koji로 사용한 전분질원인 밀가루가 당화 amylase의 작용으로 분해되어 숙성 과정에서 효모의 알코올 발효 기질로 이용되어 ethyl alcohol이 생성되었다. 시험구별로는 숙성 120일에 C, B, A구의 순으로 높았다.

pH는 담금 직후 5.70~5.85였으나 숙성 100일 이후는 4.99~5.22로 숙성이 경과함에 따라 다소 저하되는 경향을 보였다.

적정산도는 시험구 모두 경시적으로 증가하여 pH 저하와 다소 일치되는 경향을 나타내었다.

식염은 담금 직후 16.88~17.75%에서 담금 120일에는 16.44~18.04%로 다소 증가되었는데 이는 숙성기간의 경과에 따른 수분의 휘발에 기인된 것으로 생각된다.

순고형분은 시험구 별로는 일정한 경향을 보이지 않았으며 숙성 과정에서 순고형분의 증가는 koji균의 작용으로 각종 맛성분이 간장즙액으로 용출

**Table 3.** Changes in levulinic acid and lactic acid content of soy source during fermentation (unit : %)

Fermentation time (days)	Levulinic acid			Lactic acid		
	A	B	C	A	B	C
0	0.40	0.54	0.60	1.00	0.98	1.24
20	0.61	0.59	0.51	1.36	1.47	1.07
40	0.61	0.67	0.52	1.58	1.30	1.33
60	0.45	0.52	0.55	1.76	1.45	1.38
80	0.37	0.57	0.76	1.80	1.51	1.20
100	0.17	0.70	0.63	1.84	1.23	1.44

되었기 때문이다. 정제 아미노산액의 순고형분은 보통간장 23.5%, 농후간장 45.0%, 淡口간장은 26.0% 정도로 보고되었는데 본 실험에서는 숙성 120일의 간장이 농후 간장의 함량과 비슷한 경향을 보였다.

**2. Levulinic acid와 lactic acid**

간장 숙성 과정중의 레브린산과 젖산 함량은 table 3과 같다.

레브린산은 시험구 모두 TN 1.0으로 환산하면 담금 직후에 비하여 대체로 감소하는 경향을 보였고 젖산은 담금 직후 0.98~1.24% 였으나 경시적으로 불규칙적인 변화를 나타내어 100일에는 1.23~1.84% 로써 담금 직후보다는 약간 증가되었다. 또한 시료 조제시 koji 제조 조건이 동일함에도 담금 후의 숙성과정중 레브린산과 젖산 함량이 시험구에 따라 상이한 것은 A구에서 탱크 보온과 온수회전으로 숙성과정중 온도차이가 B나 C구에 비해 비교적 적어 간장 숙성에 관여하는 효모나 젖산균의 생육에 좋은 조건이 부여되어 젖산균의 주 대사 생성물인 젖산 함량이 증가되었고 또한 효모에 의한 레브린산의 자화성이 높게 되어 다시시험구보다 레브린산의 감소가 컸던 것으로 보아 주로 담금 후의 발효 관리상태가 상이하였기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험 간장의 레브린산 함량은 上田등<sup>25)</sup>, 上野<sup>26)</sup>가 보고한 산분해간장의 0.985%, 0.841%에 비하여 훨씬 적었고 渡邊등<sup>29)</sup>의 탈지대두와 소맥 koji 첨가에 의한 산분해 양조간장의 0.176~0.446%보다는 다소 높은 것으로 나타났다. 또한 젖산은 上田등<sup>25)</sup>의 0.02%, 上野<sup>26)</sup>의 0.008%, 渡邊등<sup>29)</sup>의 0.053~0.185% 보다 높은 함량으로 나타났다. 渡邊 등<sup>29)</sup>은 탈지대두와 소맥 koji를 이용

**Table 4.** Changes in amino acids content of soy source during fermentation (unit : %)

Amino acid	Fementation time (days)	Experimental groups		
		A	B	C
Aspartic acid	0	0.515	0.489	0.497
	120	0.314	0.546	0.501
Threonine	0	0.257	0.236	0.272
	120	0.241	0.296	0.253
Serine	0	0.289	0.274	0.267
	120	0.301	0.380	0.294
Glutamic acid	0	1.164	1.119	1.082
	120	0.897	1.591	1.516
Glycine	0	0.189	0.179	0.179
	120	0.261	0.289	0.255
Alanine	0	0.496	0.470	0.496
	120	0.615	0.779	0.598
Valine	0	0.322	0.308	0.290
	120	0.434	0.465	0.450
Methionine	0	0.123	0.112	0.112
	120	0.113	0.125	0.115
Isoleucine	0	0.312	0.291	0.288
	120	0.344	0.390	0.354
Leucine	0	0.857	0.798	0.815
	120	0.901	1.006	0.892
Tyrosine	0	0.119	0.121	0.122
	120	0.056	0.127	0.105
Phenylalanine	0	0.406	0.385	0.373
	120	0.716	0.662	0.626
Lysine	0	0.257	0.243	0.233
	120	0.300	0.318	0.300
Histidine	0	0.084	0.078	0.074
	120	0.661	0.089	0.081
Arginine	0	0.235	0.208	0.218
	120	trace	trace	0.141
Proline	0	trace	trace	0.905
	120	1.308	1.423	1.371
Total	0	5.625	5.311	6.204
	120	6.867	8.486	7.725

한 산분해 간장양조중의 레브린산 함량은 경시적으로 감소하고 젖산 함량은 증가하는 것으로 보고하였는데 탈지대두와 밀가루 koji를 사용한 본 실험의 결과에서도 대량 담금한 A구에서 숙성 과정중 레브린산 함량이 감소되었고 젖산 함량은 증가되어 渡邊 등<sup>29)</sup>의 보고와 같은 경향을 나타내었다. B와 C구의 레브린산 감소는 渡邊 등<sup>29)</sup>의 보고와

같았으나 젖산 함량은 감소되어 반대현상을 보였다.

### 3. 유리 아미노산

담금 직후와 120일 숙성 간장의 유리 아미노산을 amino acid autoanalyzer로 분석한 결과는 Table 4와 같다.

간장의 담금 직후 유리 아미노산은 glutamic acid가 1.082~1.119%로 모든 시험구 중에서 가장 함량이 높았다. 120일에는 B와 C구의 경우 glutamic acid가, A구에서는 proline이 1.308%로 가장 높았다. glutamic acid 이외에 공통으로 많은 함량을 보인 유리 아미노산은 leucine, alanine, phenylalanine 등이며 이들 유리 아미노산은 담금 직후보다 120일에 함량이 모두 증가되었는데 이 결과는 담금 직후보다 숙성과정 중 함유된 단백질이 koji의 효소작용으로 분해가 많이 되었기 때문이라 생각된다.

총유리 아미노산 함량은 담금 직후에 C구, A구, B구의 순이었으나 120일에서는 B구, C구, A구의 순으로 높았고 어느 시험구나 담금 직후에 비하여 120일에 증가하였다. 또 간장 숙성 과정중 아미노산의 합성이나 이용에 관여하는 유기산 대사, 알코올 발효, microflora의 수 및 종류가 시험구에 따라 상이하여 각 시험구간의 총유리 아미노산 함량이 차이가 있는 것으로 추측된다. 中浜<sup>22)</sup>은 소맥 koji를 첨가한 산분해 간장 숙성중의 아미노산은 glutamic acid가 가장 많았고 다음이 arginine, aspartic acid, lysine의 순이었으며, methionine과 histidine의 함량은 적은 것으로 보고하였는데 본 실험의 결과에서도 glutamic acid의 함량이 높은 점과 histidine, methionine의 함량이 적은 것은 中浜<sup>22)</sup>의 보고와 비슷한 결과를 보였다.

### 요 약

탈지대두와 밀가루 코오지를 산분해간장에 첨가하여 담금한 각 시험구 간장(시험구 A: 탈지대두와 밀가루 배합량이 동일한 대량 담금구, 시험구 B: 배합량이 A구와 같은 소량 담금구, 시험구 C: 탈지대두 6, 밀가루 4의 비율로 담금한 소량 담금구)의 숙성 과정중 각종 성분을 분석한 결과는 다음과 같다.

총질소와 아미노태 질소는 경시적으로 증가하였고, A구, B구, C구의 순으로 높았다. 환원당은

20~40일에 12.13~15.76%로 가장 높았고 120일에는 10.75~12.40%였으며 C구가 높았다. ethyl alcohol은 경시적으로 완만하게 증가되어 120일에 0.45~1.23%로 가장 높았고 B구와 C구가 높았다. 레블리틴산은 담금 직후 A구에서 0.40%였으나 100일에는 0.17%로 저하되었고, B구와 C구는 담금 직후 0.54~0.60%였다. 젖산은 담금 직후보다 100일에 다소 증가되었으나 경시적으로 불규칙적인 변화를 보였고 A구가 높은 경향을 보였다. 유리 아미노산은 glutamic acid, leucine, alanine, phenylalanine이 모든 시험구에서 높았으나 histidine, tyrosine, methionine은 낮았다. 총유리 아미노산 함량은 담금 직후보다 90일에 시험구 모두 증가되었고, B구, C구, A구의 순으로 높았다.

### 참 고 문 헌

1. 崔淑衡, 許鈴: 증양화학연구소보고, 7: 11 (1958)
2. 架來天民, 西川不二男: 朝鮮醫學雜誌, 56: 79 (1926)
3. 上野敏男: 朝鮮藥學會雜誌, 9: 44 (1927)
4. 張智鉉: 서울農業大論文集, 1: 212 (1963)
5. 이철호: 식품과학회지, 5: 210 (1973)
6. 이택수, 주영하, 신보규·유주현: 식품과학회지, 7: 200 (1975)
7. 宋錫勳: 기술연구소보고, 2: 38 (1963)
8. 文範洙, 金福成, 李英敏, 朴允敏: 국립보건의연구원보, 251 (1969)
9. 朱永河, 유태중, 유주현: 한국식품과학회지, 7: 61 (1975)
10. 沈吉淳: 약학회지, 8(3): 69 (1964)
11. 鄭允秀, 張建型: 한국미생물학회지, 3(1): 7 (1965)
12. 김상순: 한국식품과학회지, 10: 63 (1978)
13. 李貴柱, 金相達, 徐正埜: 산업미생물학회지, 2(1): 9 (1974)
14. 임원명: 대한기정학회지, 14: 131 (1976)
15. 韓容錫, 朴秉得: 공업연구소연구보고, 8: 75 (1958)
16. 이택수, 이석진, 주영하, 신보규: 농화학회지, 14: 121 (1971)
17. 조덕현, 이우진: 농화학회지, 13: 35 (1970)
18. 李宇鎮, 曹應鉉: 농화학회지, 14: 137 (1971)

19. 박계인, 성현순·윤종호 : 중앙공업연구소보고, 21 : 105 (1971)
20. 金載勗, 趙成桓 : 농화학회지, 18 : 1 (1975)
21. 松本憲次 : 日本醸造協會雜誌, 32 : 34 (1937)
22. 深井冬史 : 醬油釀造法, 産業圖書出版(株) (1950).
23. 六所文三, 田中理七, 齊藤裕 : 日本農化學會誌, 13 : 916 (1937)
24. 朴昌熙, 朴世浩, 李錫健 : 한국식품과학회지, 17 : 442 (1985)
25. 上田, 永井, 蒲原, 森口 : 日本醱酵學雜誌, 42 : 88 (1964)
26. 上野喬宏 : 日本野田研究報告, 5 : 28 (1963)
27. 花岡嘉夫 : 日本調味科學誌, 19 : 36 (1972)
28. 石上, 石川, 藤原, 上田 : 日本醱酵學雜誌, 43 : 128 (1965)
29. 渡邊泰男·熊木藤雄·田崎能一 : 日本調味科學誌, 14 : 33 (1967)
30. 元崎, 勝屋, 日野 : 日本醸造協會雜誌, 50 : 45 (1955)
31. 日本醬油技術會編 : 基準しょうゆ分析法 (1966)
32. 中浜敏雄 : 醬油釀造の最新の技術と研究(日本醸造協會發行), p.172 (1972)