

형상이 다른 메주로 제조한 재래식 간장 중의 유리당과 알코올 함량

서 정 숙 · 이 택 수*

서울보건전문대학 식품영양과, *서울여자대학교 식품과학과

The Contents of Free Sugar and Alcohol in Traditional Soy Sauce Prepared from Meju under Different Formations

Jeong-Sook Seo, Taik-Soo Lee*

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

*Dept. of Food Science, Seoul Woman's University

Abstract

The Kinds of soy sauce were prepared using the brick type of conventional meju(A), the brick type of meju of *Aspergillus oryzae*(B), and the grain type of meju of *Aspergillus oryzae*(C). Free sugar and alcohol were analyzed in accordance to aging time of those products. Galactose, glucose, arabinose, xylose, and mannose were detected in all kinds of soy sauce. In soy sauce A, galactose, glucose, arabinose, and xylose were shown in the order of content. The content of galactose in soy sauce A and soy sauce C were shown higher than that in soy sauce B all during the time. The content of glucose was highest among that of all kinds of free sugars at the beginning of preparation, but the content of glucose was lower than that of arabinose and xylose after 60 days. The contents order of total free sugar was soy sauce C > soy sauce B > soy sauce A. The content of ethyl alcohol was shown 6.23~19.10mg%, and that of isobutyl alcohol was 8.70~169.03ppm in all soy sauces, but those of soy sauce C was higher than those of other soy sauces.

Key words : meju, soy sauce, sugar, alcohol

서 론

콩을 주원료로 제조하는 간장은 숙성과정중 원료의 단백질 분해로 생성되는 아미노산의 구수한 맛을 가장 중요시하나 전분질의 분해로 생성되는 당분의 단맛 및 당질의 미생물 작용으로 생성되는 알코올도 맛과 향기의 조화면에서 필요하다.

탈지대두와 소맥을 원료로 제조하는 개량식 간장은 효소작용이나 발효작용으로 소맥에서 주로 유래되는 당분과 알코올의 함량이 높으나 콩으로만 담금하는 재래식 간장은 당분함량이 적어 장달입시에 설탕 등을 첨가 가공하여 감미를 보충하기도 한다. 또한 당함량이 적고 고농도 식염으로 발효작용이 저해되므로 향미성분이 적다. 장¹⁻²⁾, 김 등³⁻⁴⁾의 간장의 유리당에 대한 보고와 김

등⁵⁾, 이 등⁶⁾의 알코올 함량에 대한 보고가 있으나 메주의 종류를 달리하여 제조한 간장 숙성과정 중의 이들 성분에 대한 보고는 거의 없다. 저자 등⁷⁾은 메주의 종류를 달리하여 제조한 재래식 간장의 질소성분과 유리아미노산에 대하여 보고한 바 있다.

본 보에서는 재래식 간장 숙성과정중의 유리당과 알코올에 대하여 검토한 결과를 보고한다.

재료 및 방법

1. 메주 제조

전보⁷⁾의 방법으로 콩 10kg을 칭량하여 10℃에서 24시간 침수후 물을 빼고 상법으로 증자하였다. 증자콩을 파쇄하여 18×9×12cm 크기의 벽돌모양으로 성형시켜 48시간 동안 상온 건조하여 30℃에서 8일간 띄워 재래식 메주를 제조하였고, 증자한 콩을 파쇄하여 *Aspergillus oryzae* 종국을 0.18% 정도 접종하여 18×9×

12cm의 벽돌모양으로 성형하여 30℃에서 3일간 배양하여 국균접종의 벽돌형 메주를 제조하였다.

증자한 콩의 원형 그대로에 *Aspergillus oryzae* 종균을 0.1% 접종하여 국상자 (28 × 46 × 7 cm)에 담아 멸균한 포를 덮어 30℃에서 3일간 배양하여 국균접종의 콩알형 메주를 제조하였다.

2. 간장 담금과 숙성

상기와 같은 방법으로 제조된 각 메주의 전량을 50ℓ 용의 둥근 플라스틱 용기에 넣고 22% 식염수 30ℓ를 가해 잘 혼합하여 담금초기에는 망을 씌워 옥외에서 10일 간격으로 2시간 정도 뚜껑을 열어 두었으나 2개월 후에는 뚜껑을 계속 덮어서 22~28℃에서 6개월간 숙성시켰다.

유리당과 알코올 분석에 사용한 간장은 비중 1.150~1.228, pH 4.75~7.04, 식염 22.1~22.7%, 총 질소 0.08~1.44%의 간장이었다.

3. 환원당 및 총당 함량 측정

간장 숙성과정중의 총당 및 환원당은 基準醬油 分析法¹⁾에 의하였다.

4. 유리당의 분석

간장 50mℓ에 95% ethyl alcohol 300mℓ를 가한 다음 70℃ water bath상에서 1시간 정도 추출하고 침전을 여과시켰다. 이 여과액을 감압 농축하고 ethyl alcohol을 증발시킨 후 증류수로 희석하여 50mℓ로 정용한 후 이온교환수지컬럼 (Amberlite CG-50)을 통과시켜 최종 유출액 5mℓ를 받아 50배로 희석시킨 것을 ion exchange chromatography를 사용하여 Table 1과 같은 조건으로 분석하였다.

Table 1. Instrument and operating conditions for isolation of free suger using ion exchange chromatography

Instrument : Bionex Co. ion chromatography
Column : Chrompak HPIC-AS6
Eluent soln. : 70% H ₂ O + 30% 15mM NaOH
Flow rate(mℓ /min.) : 0.9
Pressure(psi) : 1,150
Detector : PA detector

5. 에틸알코올과 이소부틸알코올 함량 측정

간장 30mℓ를 round bottom flask에 넣고 증류수 100mℓ를 가해 hot-plate 상에서 300rpm으로 교반하면서 직화상에서 가열(107℃)증류하였다. 이 증류액 25mℓ를 받아 Table 2와 같은 조건으로 분석하였다.

Table 2. Instrument and operating conditions for isolation of ethyl alcohol and isobutyl alcohol using gas chromataphy

Instrument : Shimadzu GL-16A (Japan)
Column : glass /2m
Detector : F.I.D.
Column temp.(℃) : 70~120℃ at 4℃ /min
Packing material : PEG-6000
Injection temp.(℃) : 200
Carrier gas(mℓ /min.) : He 50
Air(kg/cm ²) : 0.5
Hydrogen(kg/cm ²) : 0.6
Attenuation : 6

결과 및 고찰

1. 환원당과 총당

간장 숙성과정중의 환원당과 총당 함량은 Table 3과 같다.

환원당은 담금 직후 0.11~0.24% 이었으며 90일에 0.19~1.43%로 시험구에 따라 극히 미량으로 증가되었으나 180일에 0.12~1.38%로 감소되었다. 시험구별로는 C구, A구, B구의 순이었으나 함량 차이는 큰 소하였다.

총당은 담금 직후 0.55~1.46% 이었으나 숙성과정중 함량에 큰 차이가 없이 불규칙적인 변화를 보여 180일에 0.62~1.42%로 나타났다. 시험구별로는 C구가 1.42~1.89%로 약간 높았다. 숙성 전반기에 환원당의 증가는 당화 amylase 작용으로 콩중의 전분질 당화에 기인된다.

본 실험 간장에서 총당이나 환원당의 함량이 감소하거나 적은 것은 콩만으로 담금하여 당화작용으로 생성되는 당분은 미량인데 반하여 이 시기에 간장 중에 생육하는 미생물의 영양원이나 발효기질로 생성된 당분은 많이 이용되었기 때문이다. 담금원료와 균주가 동

Table 3. Changes in reducing sugar and total sugar content during the aging of soy sauce (unit : %)

Sugar	Type of soy sauce	Aging time (days)						
		0	30	60	90	120	150	180
Reducing sugar	A	0.16	0.17	0.18	0.22	0.13	0.17	0.13
	B	0.11	0.10	0.16	0.19	0.19	0.16	0.12
	C	0.24	0.47	1.47	1.43	1.36	1.47	1.38
Total sugar	A	0.74	0.43	0.43	0.53	0.51	0.64	0.62
	B	0.55	0.45	0.45	0.56	0.53	0.50	0.62
	C	1.46	1.80	1.89	1.57	1.55	1.50	1.42

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

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

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

일한 B구와 C구의 경우에 벽돌형의 B구가 콩알형의 C구보다 당 함량이 낮은 것은 메주의 형태가 크고 두꺼워 메주 내부에 국균이 충분히 증식하지 못하였기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험 결과로 볼때, 시험구간에 당 함량은 큰 차이가 없으나 콩알형 메주로 담금한 것이 벽돌형 메주보다 간장의 감미면에서 다소 유리하다고 생각된다.

2. 유리당

담금 직후, 60일, 120일 및 180일 간장의 유리당을 ion exchange chromatography에 의하여 분석한 결과는 Table 4와 같다.

간장 숙성중 arabinose, galactose, glucose, xylose, mannose가 검출되었다. 유리당 함량은 arabinose 1.21~200.73mg/100ml, galactose 4.42~370.4mg, glucose 4.97~91.26mg, xylose 0.32~149.62mg, mannose 70mg 이하이었다.

유리당 총량은 담금 직후 10.92~155.06mg 이었으나 60일에 177.85~693.42mg으로 증가되었고 180일에는 128.97~389.13mg으로 감소되었다.

각 유리당이나 유리당 총량이 120일까지 대체로 증가하는 경향이었고 180일에는 감소되었다. 숙성기간에 따른 유리당의 증가는 당화 효소활성의 증대로, 감소는 알콜발효나 유기산 발효로 이용되었기 때문이다.

숙성기간중의 당은 A구에서 galactose, glucose, arabinose, xylose 순으로 함량이 높았다. B구와 C구에서는 담금 직후 galactose와 glucose가 많았고 60일 이후 galactose는 변화가 없었으나 숙성기간에

따라서 xylose와 arabinose가 glucose보다 많은 경향도 보였다.

본 실험의 결과로 볼 때, 콩으로만 담금한 간장에서는 galactose가 주 구성당임을 알 수 있다.

각 유리당과 유리당 총량은 숙성기간에 따라 다소 차이는 있으나 대체로 C구가 높았고 A구와 B구간에는 차이가 거의 없었다. 시험구간의 유리당 함량의 차이를 보인 것은 당화효소의 활성, 미생물의 생육도가 시험구에 따라 다르기 때문이라고 생각된다.

장²⁾과 김 등⁴⁾은 재래식 및 개량식 간장에서 galactose, arabinose, xylose, glucose, rhamnose를 분리하고 이중 galactose가 함량이 많은 것으로 보고하였는데 본 실험의 결과도 이들의 보고와 비슷한 경향을 보였다.

콩의 전립에는 sucrose, stachyose, raffinose, glucose(또는 fructose) 순으로 함량이 많으며, 자엽에 arabinose, galactose, xylose 등도 존재하는 것으로 보고되어 있으나⁹⁾ 간장에서는 원료 콩에 많은 양으로 존재하는 sucrose, stachyose, raffinose 등이 검출되지 않았다. 이것은 원료의 증가⁹⁾, 메주 및 코오지 중의 당화효소에 의하여 분해되어 glucose등의 단당류로 전환되었기 때문으로 본다.

콩을 사용한 간장은 원료에서 유래되는 당질이 적어 효소작용으로 glucose가 생성되어도 그 함량이 낮아 데다 미생물의 영양원이나 발효기질로 이용되므로 잔존하는 당량은 더욱 적은 것으로 추측된다.

콩의 전립중 90%에 해당하는 자엽 부분에 열수 및 알칼리 가용의 hemicellulose가 약 12% 존재하고 있

Table 4. Changes in sugar content during the aging of soy sauce

(unit : mg/100m l)

Free sugar	Aging time(days)	Type of soy sauce		
		A	B	C
Arabinose	0	1.21	3.37	23.91
	60	12.53	9.79	156.44
	120	16.09	15.88	200.73
	180	9.05	7.94	118.62
Galactose	0	4.42	13.99	63.72
	60	132.00	147.49	296.03
	120	142.61	157.65	370.49
	180	81.09	102.07	214.07
Glucose	0	4.97	5.12	47.71
	60	19.48	5.92	91.26
	120	37.99	20.04	71.47
	180	28.15	11.53	41.13
Xylose	0	0.32	0.75	a 19.72
	60	8.00	22.22	b 149.69
	120	5.60	24.13	18.61
	180	3.84	10.59	11.68
Mannose	0	—	—	a
	60	5.84	2.26	b
	120	10.76	9.54	70.01
	180	6.84	6.69	3.63
Total	0	10.92	23.33	155.06
	60	177.85	187.68	693.42
	120	213.05	227.24	731.31
	180	128.97	138.82	389.13

a, b, : quantity of xylose and mannose, — : non detected.

으며 이 열수 가용성 부분이 메주중의 곰팡이, 세균 및 담금후 미생물의 작용으로 가수분해되어 galactose와 arabinose가 생성되는 것으로 보고되어 있다⁹⁾. 따라서 콩 자엽의 arabino-galactan의 분해로 유래되는 galactose나 콩 자엽 자체에 존재하는 galactose가 간장 숙성과정중에 이행되어 주 구성당으로 검출된 것으로 보인다.

이상의 실험 결과로 보면 콩으로 담금하는 간장은 주 구성당이 galactose이고 국균 집종의 콩알형 메주구가 유리당 함량이 높아 감미도 면에서 다소 유리한 것으로 나타났다.

3. Ethyl alcohol과 Isobutyl alcohol

담금직후, 60일, 120일 및 180일 간장의 ethyl alcohol과 isobutyl alcohol을 gas chromatography로 분석한 결과는 Table 5와 같다.

본 실험 간장의 알코올로서는 ethyl alcohol, iso-butyl alcohol, iso-amyl alcohol 및 n-butyl alcohol이 동정되었다.

Ethyl alcohol은 담금직후 6.23~8.11mg% 이었으나 180일에 8.80~19.10mg%으로 담금직후와 큰 변화가 없었다. 시험구별로는 C구, B구, A구의 순이었으나 함량 차이는 근소하였다.

본 실험 간장에서 ethyl alcohol의 함량이 적은 것은 콩으로만 담금하여 발효기질이 되는 당질이 적고 식염 농도가 높아 alcohol발효가 저해되었기 때문인 것으로 추측된다.

Table 5. Changes in ethyl alcohol and isobutyl alcohol content during the aging of soy sauce

Alcohol	Aging time (days)	Type of soy sauce		
		A	B	C
Ethyl alcohol (mg%)	0	6.23	7.76	8.11
	60	6.79	10.15	16.26
	120	8.30	7.90	11.40
	180	8.80	11.80	19.10
Isobutyl alcohol (ppm)	0	11.70	17.01	12.60
	60	24.60	9.90	8.70
	120	13.01	-	23.05
	180	37.10	37.50	169.03

당함량이 다소 높은 콩알형 메주의 C구에서 ethyl alcohol의 함량도 다소 높았다.

탈지대두와 소맥으로 담금하는 개량식 간장의 ethyl alcohol은 1.7~1.9%¹⁰⁾로 보고되어 있으나 콩으로만 담금하는 간장은 그 함량이 매우 적음을 알 수 있다.

Iso-butyl alcohol은 120일의 B구를 제외한 모든 시험구에서 검출되었다. 그 함량은 담금 직후 11.70~17.01ppm이었고 숙성과정중 시험구에 따라 불규칙적인 변화를 보였으나 180일에 37.10~169.03ppm으로 증가되었다.

담금 직후에는 시험구간에 차이가 없었으나 180일에 C구가 169.03ppm으로 가장 높았고 A구와 B구는 38ppm 이하로 비슷하였다.

Iso-butyl alcohol의 함량은 개량식 시판 간장의 1.50~1.73ul/l⁹⁾, 永瀬 등¹¹⁾의 5.73~29.65 ppm보다 높은 함량을 보였는데 이는 담금원료, 숙성기간, 미생물의 생육상황 등이 상이하기 때문일 것이다.

한편 Table 5에 표시되지는 않았으나 60일의 A구에서 51.4ppm, B구에서 34.7ppm의 iso-amyl alcohol과 120일의 A구에서 32ppm, B구에서 21ppm의 n-butyl alcohol도 검출되었다.

Ethyl alcohol은 간장의 향기 면에서 그 함량이 다소 높은 것이 요망되나 본 실험 결과로 보아 당질이 적어 균종이나 메주 형상에 따른 함량의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

재래식의 벽돌형 메주(A), 국균접종의 벽돌형 메주(B)와 콩알형 메주(C)로 담금한 간장의 유리당과 알코올 함량은 다음과 같다. Galactose, glucose, arabinose, xylose, mannose가 검출되었다. 유리당 함량은 A구에서 galactose, glucose, arabinose, xylose 순으로 높았고, B구와 C구에서 galactose는 숙성기간중 가장 많았고 담금 직후에 glucose의 함량도 높았으나 60일 이후에는 시험구에 따라 arabinose나 xylose가 glucose보다 높았다. 유리당 총량은 C구, B구, A구의 순으로 높았다. 숙성과정중 ethyl alcohol은 6.23~19.10mg%, iso-butyl alcohol은 8.70~169.03ppm으로 국균접종의 콩알형 메주가 다소 높았다.

참고문헌

1. 張智鉉 : 韓國農化學會誌, 8. 1(1967).
2. 張智鉉 : 韓國農化學會誌, 9. 9(1968).
3. 金鍾奎, 金昌湜 : 韓國農化學會誌 23(2), 89 (1980).
4. 김종규, 강대호 : 한국영양식량학회지 7(2), 21 (1978).
5. 김종규, 정승용, 송재영, 장진규 : 영남대 자원문제연구, 5. 83(1986).
6. 이택수 : 서울여대논문집, 14. 445(1985).
7. 서정숙, 이택수 : 한국식문화학회지 7(4), (1992)
8. 日本醬油技術會編 : 基準 しょうゆ 分析法

(1986).

9. 增訂板 『醸造成分一覽』, (清酒, 味増, しょうゆ)
財團法人 日本醸造協會(1968).
10. 山田勝男, 態井啓治, 内海信雄 : 調味科學 22,
13 (1975).
11. 永瀬一郎, 大前直行, 猪瀬和治 : 調味科學 18(1)
(1971).

(1993년 5월 15일 수리)