

숙성기간에 따른 재래 간장의 성분변화(I)

정혜정 · 손경희
연세대학교 식품영양학과

The Changes of Component in Traditional Korean Soy Sauce During Ripening Period(I)

Heajung Chung and Kyung Hee Sohn
Department of Food and Nutrition, Yonsei University

Abstract

In this study, Korean traditional Meju adjusted with: the salt contents of 12%, 16%, 20% and the ripening periods of 90, 135 and 180 days. The results were summarized as follows; 1. The changes of moisture content in soy sauce by 16% salt content was slightly high and the protein was 5.88 by 12% salt content 2. As the ripening periods was increased, the pH was decreased, on the other hand the total acidity was increased slightly. 3. In the 180 day ripened sample, the salt content increased and the 12% salt content represented 30.6% salt content. 4. The reduced sugar decreased 135 day ripening, but it increased 180 day ripening at 12%, 16%, 20% salt content. 5. The amino acid content significantly decreased by salt content (Serine, Arginine), ripening periods (Glutamic acid, Asparagine, Glycine, Threonine, Alanine, Methionine, Valine, Isoleucine, Lysine) and ripening time and salt content (Phenylalanine, Leucine) 6. The Fe content decreased 12% salt content while it increased 16% 20% salt content. 7. According to the ripening time, there were significant changes in color, clearance, taste, flavor and over all acceptabilities. As the lower the acceptabilities on flavor or taste increased.

I. 서 론

우리 나라의 장은 상고시대부터 실시한 발효식품으로 음식을 좌우하는 조미식품이며 양질의 단백질 급원으로 큰 효용성을 가지면서 오늘까지 이어져 왔다¹⁾. 재래식 간장은 우리 나라 고유의 전통조미식품으로 지방에 따라 약간의 제조방법의 차이는 있으나 대두를 삶아서, 찌고, 성형하여 27~28°C에서 4~5개월 방치하여 주위의 여러 미생물이 착생, 번식한 메주를 소금물에 담구어 발효, 숙성시켜서 만든다. 이와같이 재래식 간장에 사용하는 원료의 종류, 제조장소, 제조방법, 특히 관여하는 미생물의 양상에 따라 맛과 향기가 다른 간장이 만들어진다. 이 재래식 간장은 일본 간장, 또는 개량식 간장에 비하여 아미노산 등에서 오는 맛난맛과 단맛은 적으나 소금 농도가 비교적 높아서 짠맛이 강하고 담백한 맛을 지닌다²⁾. 간장을 전래의 방법대로 담그는 비율은 1975년 74.8%이던 것이 1983년에 63.0%, 1986년 78.0%, 1988년의 63.6%, 1989년의 68.0%로 점점 비율이 줄어들기는 하지만 대부분은 집에서 담고 있었다. 시판 간장의 이용율은 1975년의 2.4%, 1983년의 5.3%, 1986년의 12.5%로 증가되는 양상이다. 그러나 담그지 않는 비율중의 대부분은 친척이나 친지가 만든 것을 이용하고 있었고 간장을

집에서 담그는 이유는 가풍과(28.9%), 맛이 더 좋기 때문(28.5%)이라는 것이었다¹⁾.

본 연구에서는 재래식 간장의 염농도와 숙성기간에 따른 맛의 차이를 알아보고자 숙성기간을 90일, 135일, 180일로 조정하여 각종 맛성분 및 향기에 영향을 미치는 성분의 차이를 비교 검토함과 동시에 관능검사에 따른 간장제조에 맛과 향기에 영향을 미치는 최적의 조건을 제시하여 재래식 간장의 맛성분에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

II. 연구내용 및 방법

1. 간장 시료의 준비

실험에 사용되는 메주는 전라북도 정읍군 태인면에서 생산된 메주를 사용하였으며 염류로는 시판 호림을 사용하였고 간장에 이용되는 물은 제주 석수를 사용하였다. 간장의 염농도는 12%, 16%, 20%이며, 메주 : 물 = 1 : 4의 비율로 제조하였으며, 메주를 소금물에 침지시킨 후 45일이 지나서 메주를 제거하고 달였다. 달이는 과정에서 시간은 끓기 시작할지 30분으로 제한하였다.

간장의 숙성기간은(5월부터) 90일, 135일, 180일로 각각의 숙성기간에 간장을 떠내어 멸균시킨 병에 넣어 냉장

보관하였다.

2. 실험내용 및 방법

(1) 시료의 일반 성분 분석

각 시료를 A.O.A.C.법에 의하여 측정하였다³⁾.

1) 수분 함량 측정

수분함량은 105°C 에서 상압 건조법에 의하여 측정하였다.

2) 조단백 함량 측정

조단백질은 Micro kjeldahl 방법을 이용하여 측정하였다.

(2) pH 측정 및 산도 측정

간장의 각 염농도 별로 숙성 90일, 135일, 180일에 pH를 측정하였다. 또한 산도의 측정은 100배 희석한 간장시료에 0.1 N NaOH와 phenolphthalein을 이용하여 보라색이 될때까지 적정하였다⁴⁾.

(3) 염도 측정

간장 시료를 20배 희석하여 K₂CrO₇와 0.1 N의 AgNO₃를 이용하여 적정하여 오렌지색이 되는 지점까지 적정하였다⁵⁾.

(4) 환원당 측정

Somogy-Nelson의 방법을 이용하여 100배 희석한 시료를 520 nm에서 함량을 측정하였다⁶⁾.

(5) 아미노산 측정

각 기간별 시료중의 아미노산 함량은 HPLC로 측정하였다.

이때 HPLC의 측정조건은 다음과 같다.

Instrument: HPLC(Walters 745 B)
 Column: Waters Nova-pak C₁₈
 Detector: Fluorescence Detector
 Temperature: 45°C
 Injection Volume: 20 µl (OPA 10+Sample 10)
 Mobile phase:
 A) 50 mM Na₂HPO₄+50 mM Ma Acetate/TMF 935/65 pH 7.0 with Acetic Acid
 B) MeOH: CH₃CN: H₂O=45 : 10 : 45

Data Module: Waters 745B
 Controller: Water 680
 Injector: Waters 712 Wisp
 Pump: Waters 510
 Detector: Waters 420.420AC

(6) 무기 이온의 정량

간장 시료 2 ml 정도를 정확히 칭량하여 525°C 회화로에서 회화한 후 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 칼륨(K), 철(Fe)의 시료용액을 제조하여 원자 흡광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer: Buch Scientific 200-A)로 정량하였다. Ca와 Mg는 5 N LaCl₃ 용액을 이용하여 희석하였다. 원자 흡광 광도계를 이용한 개략적인 방법과 기기조건은 다음의 Fig. 1과 Table 1에 나타나 있다.

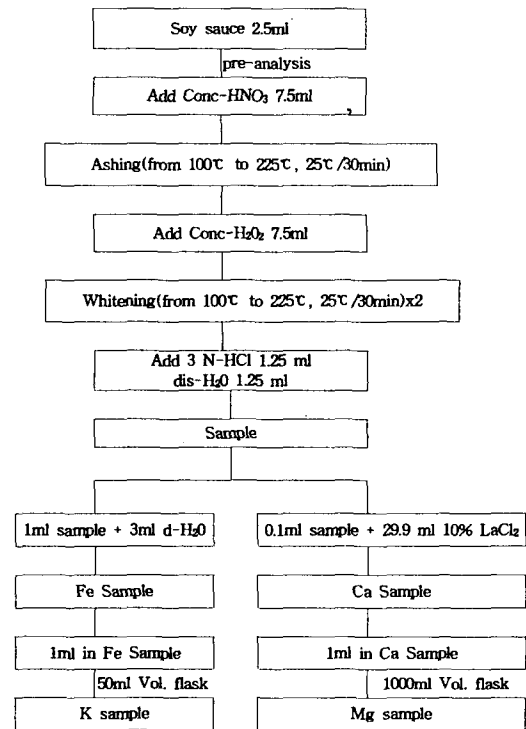


Fig. 1. The method of Mineral Analysis.

Table 1. The condition of Atomic Absorption Spectrophotometer

Element	Wave Length (nm)	Slit (SBW, nm)	Flame	Std sol. range
Mg	280	0.7	A-Ac	0.1~0.6
Ca	423	0.7	A-Ac	2.0~8.0
Fe	248	0.2	A-Ac	0.5~5.0
K	766	2.0	A-Ac	0.5~2.0

A-Ac: Air-Acetylation
 Std sol: standard solution

(7) 관능 검사

각각의 sample은 각 처리군에 의해 무작위로 추출되어 세자리 숫자로 표시하여 관능검사를 위한 표본으로 사용하였다. 관능검사는 14명의 식품영양학과 대학원생(25~35세)에 의해 실시되었다. 외관(Appearance) 중에서 색깔(Color)와 투명도(Clearance), 관능적 특성(Flavor)으로는 향기(odor)와 맛(Taste)을 그리고 전체적인 수용도(General Acceptability)를 평가하였다. 모든 특성은 5점 기호척도법을 이용하여 평가하였다.

(8) 통계 처리

본 실험의 결과는 SPSS/PC+ 프로그램을 이용하여 자료분석 및 통계처리 하였다. 기술통계량은 평균과 표준편차를 사용하였고, 간장의 염농도의 차이에 의한 유의성의 검정은 숙성시간에 의한 반복측정(repeated de-

Table 2. Changes in Moisture and Protein content of Soy sauce by Salt content and Ripening periods. (unit: %)

Salt content	12%			16%			20%		
	Ripening periods (days)	90	135	180	90	135	180	90	135
Moisture	63.52	63.08	64.8	7.56	77.64	77.71	70.39	70.47	69.78
protein	5.67	5.88	5.69	3.28	3.29	3.31	3.73	3.67	3.88

Table 3. Changes in pH of Soy sauce by Salt content and Ripening periods

Salt content	12%			16%			20%		
	Ripening periods (days)	90	135	180	90	135	180	90	135
45일	4.60	4.43	4.42	6.30	6.29	5.43	5.17	5.08	4.43

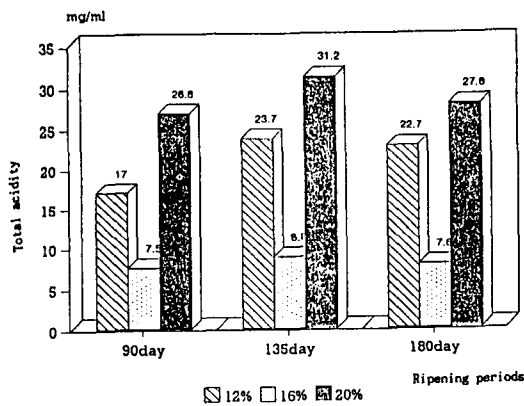


Fig. 2. Changes in Total acidity of Soy sauce by salt content and ripening periods.

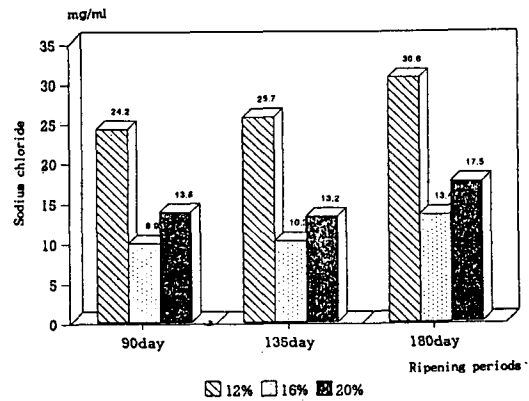


Fig. 3. Changes in Sodium Chloride of Soy sauce by salt content and ripening periods.

sign analysis)으로 처리하여 분산분석에 의해 검정하였으며, 신뢰도 95% 수준에서 검정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 일반 성분 변화

수분 함량은 염농도 12%에 180일 숙성시 66.08%로 증가함을 보였으나 대부분 유사한 결과를 나타낸다. 조단백 역시 숙성시간에 대하여 유사한 결과를 나타내며 염농도 12%가 다른 농도보다 다소 높은 경향을 나타냈다 (Table 2).

2. pH 및 산도변화

pH는 염도 16%에서 가장 높게 나타나며 숙성 기간이 길어질수록 pH가 저하되었다. 산도는 숙성 기간이 180일에 가까와 지면서 완만한 증가를 보여 pH와는 상대적인 경향을 보여주었다. 이는 이의 연구와 유사한 결과를 보여주었다⁷⁾(Table 3) (Fig. 2).

3. 염도의 변화

숙성 기간이 길어질수록 염도는 증가하여 염농도 12%의 180일 숙성시킨 간장은 30.6%까지 증가하였으며 숙성과정중 수분 증발에 의한 농축과정에 따라 염농도가 증가하였다고 예상된다.(Fig. 3) 이 등의 연구에서 제품 간장의 저장기간중의 변화는 저장온도가 낮을수록, 저장기간이 짧을수록 염도가 낮아졌는데 저장기간 길어질수록 염도가 증가하지만 일정한 농도가 되면 과포화 상태가 되므로 염농도의 변화가 일어나게 된다⁸⁾.

4. 환원당의 변화

모든 농도의 시료는 숙성 135일에 환원당함량이 감소하였다가 180일에 다시 증가하고 있으며 염농도 16%가 다른 농도의 시료보다 환원당 함량이 낮았다. 숙성시간이 길어질수록 메주내에 존재하는 탄수화물이 amylase에 의해 당으로 분해되어 간장내에 용출되므로 숙성 4주경에는 상당량의 환원당이 존재하나 숙성이 진행될수록 젖산균에 의한 젖산 발효와 효모 등에 의한

Table 4. Changes in Aminoacid content of Soy sauce by Salt content and ripening periods

Salt content(%)	12%			16%			20%			
	Ripening periods (days)	90	135	180	90	135	180	90	135	180
Amino acid										
Asp		0.438	0.357	0.373	0.453	0.291	0.310	0.401	0.168	0.248
Blu ^b		1.397	0.473	0.684	0.955	1.077	1.119	0.208	0.352	—
Asp _b		0.121	—	—	0.030	0.016	0.017	0.130	—	—
His		0.111	0.076	0.053	0.071	0.078	0.078	0.076	0.034	0.014
Ser ^a		0.301	0.155	0.147	0.234	0.097	0.069	0.353	0.015	0.014
Arg ^a		—	0.039	0.037	0.099	—	—	—	0.050	0.053
Gly ^b		0.301	0.184	0.167	0.229	0.182	0.181	0.225	0.078	0.074
Threo ^b		0.220	0.127	0.130	0.185	0.068	0.076	0.236	0.054	0.058
Ala ^b		0.388	0.146	0.147	0.250	0.137	0.159	0.296	0.078	0.086
Tyr		0.031	0.143	0.116	0.152	0.016	0.057	0.019	0.073	0.079
Met ^b		0.066	0.025	0.020	0.054	0.025	0.027	0.061	0.012	—
Val ^b		0.348	0.193	0.196	0.283	0.163	0.186	0.324	0.096	0.105
Try		0.028	0.024	0.025	0.038	—	—	0.026	—	—
Phe ^{bc}		0.383	0.151	0.158	0.324	0.164	0.183	0.329	0.074	0.105
Isoleu ^b		0.350	0.230	0.205	0.310	0.201	0.229	0.322	0.107	0.117
Leu ^{bc}		0.542	0.251	0.232	0.430	0.226	0.254	0.449	0.114	0.124
Lys ^b		0.492	0.199	0.198	0.343	0.254	0.302	0.339	0.137	0.151

^a Values are significantly different by salt content (p<0.05)
^b Values are significantly different by ripening periods (p<0.05)
^c Values are significantly different by salt content and ripening periods (p<0.05)

Table 5. Changes in Mineral content of Soy sauce by Salt content and Ripening periods

Mineral content	Ripening period (days)			
	Salt content	90	135	180
Fe(mg/ml)	12%	4.28	2.20	1.20
	16%	1.36	1.44	1.48
	20%	1.48	1.32	1.60
Ca(ppm/ml)	12%	312	417	399
	16%	126	117	399
	20%	252	282	330
Mg(mg/ml)	12%	246.4	294.4	294.4
	16%	217.6	204.8	320.0
	20%	268.8	288.0	275.2
K(mg/ml)	12%	27.27	26.37	28.53
	16% ^a	16.83	25.20	30.60
	20%	19.53	18.27	26.73

^a values one significantly different by ripening periods (p<0.05)

alcohol발효 등에 의하여 당이 소비되어 당의 함량이 감소되었다고 보고되었다⁹⁾(Fig. 4).

5. 아미노산 함량의 변화

염농도에 따른 아미노산의 함량변화는 serine, arginine이 염농도 16%에서 유의적 차이를 나타내며 숙성

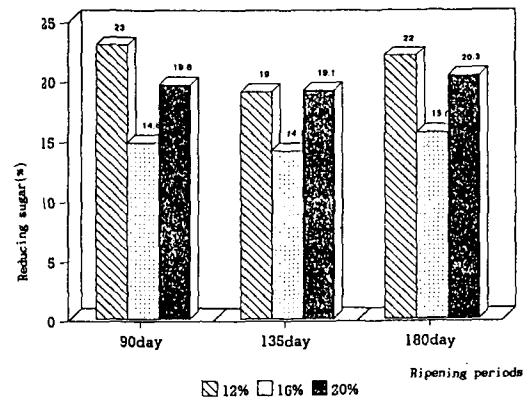


Fig. 4. Changes in Reducing sugar of Soy sauce by salt content and ripening periods.

기간에 따른 유의성은 Glutamic acid, Asparagine, Glycine, Threonine, Alanine, Methionine, Valine, Phenylalanine, Isoleucine, Leucine, Lysine 등이 숙성기간이 길어질수록 유의적 감소를 나타냈으며 숙성기간과 염도 사이의 상호작용이 존재하는 아미노산은 Phenylalanine과 Leucine이었다. 벽돌형, 콩알형, 가락지형의 메주를 생산하여 실험한 결과 lysine이 모든 군에서 가장 높게 나타났고, Histamine 역시 높게 나타난 반면 Glutamic acid는 낮게 나타났으며, 숙성 180일에 최대의 아미노산

Table 6. Sensory evaluation value in showing variance by salt content and ripening periodes

Salt content(%)	12%			16%			20%		
	90	135	180	90	135	180	90	135	180
Ripening periods (days)									
Amino acid									
color ^{ab}	3.67±1.11	3.64±0.89	2.50±0.63	2.03±1.11	3.07±1.39	2.21±1.21	0.25±0.60	0.71±0.70	1.29±0.88
clearance ^{ab}	2.83±0.90	3.36±0.97	1.93±0.70	2.00±1.35	3.5±1.18	2.64±1.34	0.08±0.28	0.43±0.49	0.93±0.59
flavor ^{ab}	3.58±1.32	3.36±1.04	3.43±0.98	2.00±1.08	2.00±1.00	2.43±1.12	1.58±1.44	1.64±1.23	2.07±1.10
Taste ^{ab}	3.17±1.07	3.5±0.82	3.29±0.88	2.08±0.76	2.64±0.89	2.86±1.46	1.25±0.47	1.86±1.46	2.43±1.29
Total acceptability ^{ab}	3.67±0.75	3.57±0.62	2.86±0.88	1.92±0.95	2.64±0.97	2.21±1.21	0.58±0.64	1.00±0.76	1.50±0.91

^a values are significantly different by salt content (p<0.05)

^b values are significantly different by ripening periods (p<0.05)

함량을 보여 본 실험과는 서로 다른 결과를 나타냈는데 이들 아미노산의 함량 차이는 담금 배합 비율, 사용 균주, 숙성기간의 차이에 의해 나타나게 된다¹⁰⁾(Table 4).

6. 무기질의 변화

Fe는 염농도 12%에서는 숙성 90일에 4.28 mg/ml에서 180일에 1.20 mg/ml로 저하된 반면 16%나 20%에서는 증가하였다. 간장의 경우 Fe함량의 과량존재하게 되면 amino acid와 반응하여 색과 향기에 악 영향을 줄 수 있는 가능성을 지니고 있는데 유 등의 연구에 의하면 간장제조시 담금후 3~4개월까지 Fe함량이 급격히 증가하고 그 이후 기간에는 약간씩 증가한다고 보고하였다¹¹⁻¹²⁾. 이는 간장중의 철분이 대두 등의 원료에 의하여 유래되었고 발효가 진행됨에 따라 총 질소의 용출에 의해 원료중의 Fe가 함께 용출된 것으로 추정된다. 본 실험에서 Fe 함량이 소량씩 감소하는데는 과포화된 염이 밖으로 가라앉으면서 불용성의 수산화 제 2철로 함께 가라앉는다고 사료된다. Ca는 염농도 12%에서는 숙성 135일에 417 ppm/ml로 가장 높게 나타났으나 16%에서는 숙성 135일에 117 ppm/ml로 낮게 나타나는 경향을 보였고 Mg는 숙성 90일 보다 135일, 180일에 모든 염농도에서 Mg의 함량이 증가하였다. K의 함량 역시 각각의 염농도에서 숙성이 기간이 길어질수록 K의 함량이 증가하였다(Table 5).

7. 관능 검사

간장의 색, 투명도, 향기, 맛, 순응도 모두 염도와 숙성기간에 의한 유의적 차이를 나타내는데 염도 12%는 관능 검사의 모든 영역에서 높에 나타났으며 색과 투명도는 숙성 기간이 길어질수록 저하되는 반면, 향기와 맛은 모든 염농도에서 숙성 기간이 길어질수록 다소 증가하는 경향을 보였다(Table 6).

염농도 12%, 16%, 20%의 침지 30일간의 간장을 90일, 135일, 180일 숙성시켰을 때의 간장의 맛성분의 변화에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 수분 함량은 염도 16%에서 다소 높게 나타났으며 조단백 함량은 염농도 12%에서 5.88로 높게 나타났다.
2. pH는 숙성기간이 길어질수록 염도는 증가하여 염농도 12%의 180일 숙성 간장의 경우 30.6%의 높은 염도를 나타내었다.
3. 숙성기간이 길어질수록 염도는 증가하여 염농도 12%의 180일 숙성간장의 경우 30.6%의 높은 염도를 나타내었다.
4. 12%, 16%, 20%의 염농도에서 숙성 135일에 감소한 환원당 함량은 180일이 되면서 증가하였다.
5. 염농도에 따른 아미노산의 함량변화는 Serine, Arginine이 유의적인 차이를 나타내었고 Glutamic acid, Asparagine, Glycine, Threonine, Alanine, Methionine, Valine, Phenylalanine, Isoleucine, Leucine, Lysine 등이 숙성기간에 따른 유의적 감소를 나타냈고 숙성기간과 염농도 사이에 상호작용은 Phenylalanine, Leucine 등에서 유의적인 감소를 나타냈다.
6. Fe는 염농도 12%에 숙성 90일에서 4.28 mg/ml에서 숙성 180일에 1.207mg/ml로 저하된 반면 염농도 16%나 20%에서는 증가하였다. Ca는 염농도 12%에 숙성 135일에 417 ppm으로 가장 높게 나타났다. Mg와 K는 숙성될수록 함량이 증가하였다.
7. 간장의 색, 투명도, 향기, 맛, 순응도에서 염도와 숙성기간에 의한 유의적 차이를 나타내었다. 색과 투명도는 숙성 기간이 길어질수록 유의적으로 감소되는 반면, 향기와 맛은 숙성기간이 길어질수록 증가하는 경향을 나타냈다.

참고문헌

1. 한정선, 윤서식, 사회변동에 따른 한국 고유의 발효식품의 관리의 변화에 관한 연구. 한국식품과학회지, 7:

IV. 결 론

- 1-9(1991).
2. 이종진, 고탐수, 한국간장의 표준화, 한국식품과학회지, 8(4): 247(1976).
3. A.O.A.C. Official Method on Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry, Sidney Williams, 14th. ed. The Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia, USA (1984).
4. 주현규, 조광현, 박충균, 조규성, 채수규, 마상조, 식품분석법. 유림출판사 (1992).
5. 남국석, 심상국, 심우만, 윤성식, 최신 식품과학 실험. 신광출판사(1991).
6. 이현기, 황호관, 이성우, 이응후, 박원기, 식품화학실험, 수확사.
7. 이택수, 주영하, 신보규, 유주현, 제품 간장의 보존에 관한 연구. 한국식품과학회지 7(4): 200(1975).
8. 이철호, 재래식 간장 및 된장 제조가 대두 단백질의 영양가에 미치는 영향, 한국식품과학회지 8(3): 121(1976).
9. 장지현, 재래식 한국 간장중의 유리당류, 한국농화학회지 6: 35(1966).
10. 박충균, 남주현, 송형익, 박학용, 낱알형 개량메주의 품질수명에 관하여, 한국식품과학회지 21(6): 876-883 (1989).
11. 정구민, 조성향, 김재용, 장유의 색변화에 관한 연구, 한국농화학회지 24(3): 200(1981).
12. 유해열, 박윤충, 이석건, 손천배, 장류의 철분에 관한 연구, 한국농화학회지 22(3): 160-165(1979).