

재래식과 개량식 발효식품의 유기산 분포

오금순[†] · 강길진 · 홍영표 · 안영순 · 이향미*

식품의약품안전청
*광주지방식품의약품안전청

Distribution of Organic Acids in Traditional and Modified Fermented Foods

Geum Soon Oh[†], Kil Jin Kang, Yeong Pyo Hong, Yeoung Sun An and Hyang Mi Lee*

Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea
*Gwangju Regional KFDA, Gwangju 500-480, Korea

Abstract

The contents of organic acids in traditional and modified fermented foods were compared, and propionic acid produced during fermentation was investigated. Organic acids in traditional and modified soy sauces were lactic acid, acetic acid, citric acid, formic acid, succinic acid and oxalic acid while propionic acid was found in traditional soy sauces only. Similarly, lactic acid, acetic acid, citric acid, oxalic acid, formic acid, succinic acid and propionic acid were found in traditional and modified soy paste. The organic acids in traditional and modified *kochujang* were citric acid, acetic acid, formic acid, lactic acid, malic acid, oxalic acid and succinic acid while propionic acid was not found in modified *kochujang*. The major organic acid in persimmon and commercial (fermented) vinegars was acetic acid. Propionic acid was uniquely found in persimmon vinegars. Also, content of tannic acid in persimmon vinegars was 366.9~909.8 mg%.

Key words: soy sauce, soy paste, *kochujang*, vinegar

서 론

장류는 한국, 중국 및 일본 등지에서 오래 전부터 가공, 이용되어진 대두발효식품으로서 펠수아미노산 등의 영양소를 보충해 준다는 점에서 영양학적으로 대단히 중요한 기능을 갖고 있다(1). 간장은 통일신라초기에 이미 식용하였음을 삼국사기를 통해서 알 수 있었고, 그 이후 이조 숙종 41년 홍만선에 의해 저술된 산림경제와 박지원의 연암집에 메주 만드는 방법과 간장 담금 방법에 관한 기록이 있다. 이후 일본식 간장이 1910년 이후에 우리 나라에 도입되어 현재 우리 나라에서 공업적으로 생산되고 있으며, 재래식 간장의 맛과 그 용도가 다르게 이용되고 있다(2).

한국 재래식 간장은 콩을 수침 자숙한 후 성형한 메주를 자연상태에서 발효시킨 후 덩어의 건더기와 액을 분리하여 간장 덩어의 건더기는 된장으로 여액을 달인 후 숙성시켜서 간장으로 제조된다. 간장용 메주의 발효는 벼짚과 공기중의 미생물이 자연적으로 접종되게 하여 1~2개월 동안 콩 중의 단백질 및 소당류 등의 성분이 분해되어 간장의 맛에 관여되는 성분인 아미노산, 당 및 유기산 등이 생성 분해되는 중요한 공정이기도 하다(3).

전통재래식 된장은 지역에 따라 약간의 제조방법의 차이가 있으나 콩을 주원료로 하여 자연상태에서 미생물들이 착생, 번식하도록 한 메주를 소금물에 담구어 발효, 숙성시켜 만든 후 간장에 짜낸 나머지 부분을 말하는 것이며, 개량식 된장은 코오지균을 이용하여 쌀, 밀 또는 보리 등의 전분질 원료를 사용하여 제국하고 여기에 증자한 대두 및 식염과 혼합하여 숙성시킨 것이다(1).

전통고추장의 제조는 고추장의 메주를 띄우는 과정에서 많은 종류의 세균이나 곰팡이류가 서식하고 이들이 분비하는 효소작용에 의해 전분질이나 단백질이 저분자 물질로 분해되어 고추장 숙성중에 생육하는 내염성 효모와 젖산균 등의 발효작용으로 각종 향미와 향기, 색택이 개량되며, 다른 발효에 의하여 비교적 장기간 숙성을 시킨다. 그러나 개량식은 주로 국균의 효소작용과 효모의 발효작용에 의하여 풍미를 높이고, 숙성기간이 짧다(4).

고추장은 숙성과정 중 amylase, protease 등 효소작용으로 단 맛, 구수한 맛, 매운 맛, 짠 맛 등이 조화를 이루어 독특한 풍미를 형성하는 전통발효식품으로 지역이나 제조자에 따라 사용하는 재료, 제조방법, 숙성조건이 다르고, 맛이나 향미, 색 등에서 차이가 난다. 숙성과정중 미생물 발효로 생성되는

[†]Corresponding author. E-mail: puregold@kfda.go.kr
Phone: 82-2-380-1675, Fax: 82-2-382-4892

유기산은 풍미형성에 생성되는 지방산이나 glycerol도 고추장의 조화미에 관여한다(5,6).

식초는 제조방법에 따라 전분질 또는 당류의 알코올발효 및 초산발효를 거치지 않고 빙초산, 물, 향신료, 착색료 등을 혼합하여 양조식초와 유사하게 제조하는 합성식초로 대별된다. 그 중 양조식초는 전분질이나 당류가 함유된 원료에 따라 다양한 식초의 제조가 가능하다. 즉, 식초의 주성분인 초산 이외에도 각종 맛 성분과 향미성분이 원료로부터 이행되어 향미와 생리적 기능이 부가된 식초가 생성된다고 한다(7).

이렇듯 발효 장류 식품들은 미생물의 작용으로 아미노산, 당 및 유기산 등이 생성 분해되어 여러 가지 맛의 조화를 이루어 독특한 풍미를 형성하기도 한다. 그러나 이들 장류 식품들은 지역이나 제조자에 따라 사용하는 재료, 제조방법, 숙성조건이 다르고, 맛이나 향미, 색 등에서도 차이가 나기도 한다.

장류에 대한 연구로는 숙성기간에 따른 유기산의 변화(6), 담금 방법을 달리한 고추장의 유기산 및 지방산의 변화(2), 메주균을 달리한 숙성된장의 유리아미노산, 유리당 및 유기산 조성의 비교(8) 등 많은 연구가 보고되었고, 그 외에도 전통 발효식품인 장류는 콩에 함유한 이소플라본 화합물에서 항균성, 항암성, 항산화성과 같은 몇 가지 생물학적 활성을 가지고 있어 이미 여러 연구자들에 의해 항산화 효과가 있다는 보고(9,10)가 있다.

최근에 우리 나라는 경제성과 더불어 식생활문화가 향상되면서 각종 전통식품의 근대화가 이루어지고 있어 개량식으로 만든 제품들의 생산 및 소비가 증가되고 있으나 전통적인 방법에 의해 제조된 장류 식품들의 소비 또한 점차적으로 증가하고 있는 추세이다. 따라서 본 연구에서는 전통재래식 발효식품과 개량식 발효식품중 유기산 분포를 모니터링하고, 아울러 식품공전상에 보존료로 고시되어 있는 propionic acid가 발효 과정 중에 형성됨에 따라 그 자연 함유량을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

전국 각 지역에서 1998년도에 재래식 및 개량식으로 제조 또는 유통되는 장류 발효식품을 3회(5월 및 7월, 9월)에 걸쳐 된장 39건(재래식 25, 개량식 14), 간장 37건(재래식 15, 개량식 22), 고추장 37건(재래식 24, 개량식 13), 감식초 41건 및 그 외 양조식초류 23건 등 총 187점을 구입하여 실험재료로 사용하였으며, benzene, methanol, chloroform은 HPLC grade(J.T.Baker, Germany)를, 무수황산나트륨, n-butanol, sulfuric acid, phosphoric acid, sodium carbonate(Jusei, Japan), sodium tungstate, phosphomolybdic acid(Sigma, USA) 등은 특급시약을 사용하였다.

유기산함량

Formic acid 및 acetic acid, propionic acid, lactic acid,

oxalic acid, malic acid, fumaric acid, succinic acid, maleic acid, malonic acid 등 10종의 유기산은 Court와 Hendel(11)의 방법 및 그의 방법을 변형시킨 H₂SO₄-Butanol법(12)을 병행하여 검체 약 5 g을 50 mL 환저 플라스크에 취하여 무수황산나트륨으로 탈수시킨 후 n-butanol 2 mL와 진한 황산 용액 0.5 mL를 첨가하여 진탕시킨 다음 benzene 10 mL를 플라스크에 첨가하여 80°C에서 2시간동안 환류 가열시킨 다음 물로 중성이 될 때까지 중화시킨 후 10 mL로 정용하여 유기산 정량용 시험용액으로 사용하여 GC로 분석하였으며, 유기산중 tartaric acid와 citric acid는 Court와 Hendel(11)의 방법에 의한 methylation법을 이용하여 검체 약 5 g을 무수황산나트륨으로 탈수한 후 methanol 20 mL와 12% H₂SO₄-methanol 용액 30 mL를 가하여 8시간 동안 진탕시킨 다음 여과한다. 여액에 물 20 mL와 chloroform 50 mL로 3회 추출한 다음 무수황산나트륨을 첨가하여 8시간 동안 방치한 후 여과, 농축하여 chloroform 10 mL로 정용하여 GC로 분석하였다.

GC분석조건은 Table 1과 같이 FFAP capillary column이 장착된 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)를 이용하여 분석한 chromatograms은 Fig. 1과 같다.

Tannic acid 함량

Tannic acid 함량은 Folin-Denis법(13)으로 측정하였다. 즉, 시험용액 1 mL에 물 75 mL 첨가한 후 Folin-Denis시약(sodium tungstate 100 g, phosphomolybdic acid 20 g, phosphoric acid 50 mL에 물 750 mL를 첨가하고 2시간 동안 환류한 다음 냉각하여 1 L로 조제한다.) 5 mL와 sodium carbonate 용액(sodium carbonate anhy. 35 g에 물 100 mL를 가하고 70~80°C에 용해 후 하룻밤 냉각한다.) 10 mL를 첨가하여 100 mL로 한 후 진탕하여 30분 동안 방치한 다음 760 nm에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 검량선은 gallic acid로 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 1.0 mg/100 mL를 각각 10 mL씩 취하여 검량선을 작성하여 정량에 사용하였다.

결과 및 고찰

간장

간장에서 조사한 유기산 분포는 Table 2와 같다. 재래식 간장은 lactic acid 42.31~928.95 mg%(467.62 mg%), acetic

Table 1. Conditions of organic acids analysis by gas chromatography

Model	HP 6890 series
Detector	Flame Ionization Detector (FID)
Column	HP-FFAP capillary column (50 m×0.32 mm, 0.2 μm)
Oven temp.	90°C (6 min) → 6°C/min → 230°C (10.67 min)
Inlet temp.	230°C
Detector temp.	250°C
Split ratio	50 : 1

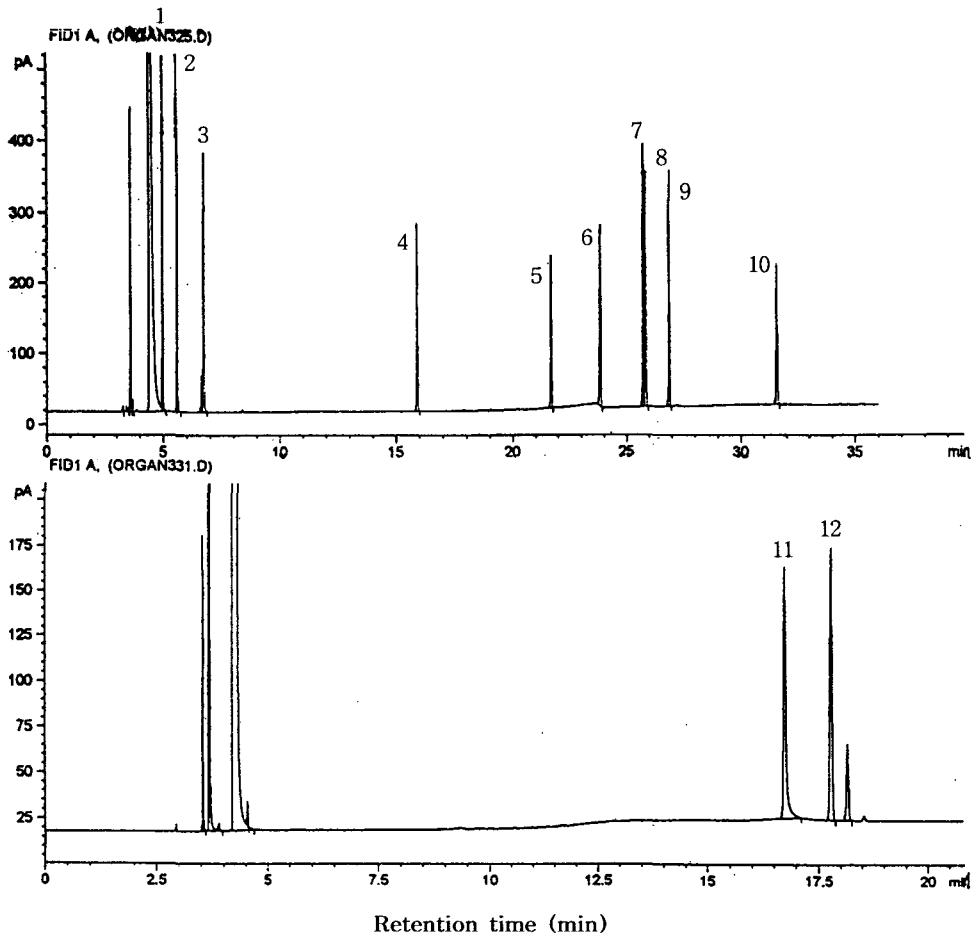


Fig. 1. Chromatograms of organic acids analyzed by GC/FID with FFAP capillary column.
 1: Formic acid, 2: Acetic acid, 3: Propionic acid, 4: Lactic acid, 5: Oxalic acid, 6: Malonic acid, 7: Fumaric acid, 8: Succinic acid, 9: Maleic acid, 10: Malic acid, 11: Tararic acid, 12: Citric acid.

acid 9.89~295.98 mg%(126.68 mg%), citric acid 0~138.22 mg%(91.69 mg%), formic acid 4.59~108.07 mg%(31.48 mg%), succinic acid 0~20.91 mg%(8.37 mg%), oxalic acid 0~15.68 mg%(7.81 mg%), propionic acid 0~2.99 mg%(1.34 mg%)가 분포하였으며, 개량식 간장은 formic acid 8.84~692.89 mg%(245.88 mg%), citric acid 0~434.11 mg%(164.41 mg%), oxalic acid 0~154.58 mg%(153.19 mg%), lactic acid 0~392.20 mg%(125.66 mg%), acetic acid 8.38~234.22 mg%(58.88 mg%), succinic acid 0~5.94 mg%(3.63 mg%)의 분포양상을 보였다.

간장은 제조회사, 제조방법 및 제조원료 등의 환경적 요인에 따라 유기산의 함량차이는 있었으나 재래식에서는 lactic acid, acetic acid가 높은 함량을 보였으며, 개량식에서는 formic acid가 재래식에 비해서 더 높게 나타났다. 한편 재래식에서는 propionic acid 0~2.99 mg%(1.34 mg%) 검출된 반면에 개량식에서는 전혀 검출되지 않았으며, Im 등(3)은 재래식 간장에서 propionic acid가 2.1~3.2 mg%가 검출되었다고 보고한 바 있고, Kim 등(14)은 0~75 mg%의 넓은 범위로 검출된다고 하였다. 따라서 제품마다 다소 차이는 있지만

재래식에서만 propionic acid가 검출된 것은 개량식과는 다른 미생물의 작용으로 발효과정 중에 형성된 것으로 보인다.

된장

된장의 유기산 분포는 Table 3과 같이, 재래식 된장에서는 lactic acid 39.45~917.61 mg%(443.24 mg%), acetic acid 64.65~682.33 mg%(262.22 mg%), citric acid 0~497.96 mg%(133.04 mg%), oxalic acid 13.21~463.44 mg%(67.32 mg%), formic acid 3.85~159.98 mg%(38.26 mg%), succinic acid 1.78~24.11 mg%(7.66 mg%), propionic acid 0~2.86 mg%(0.75 mg%)의 분포양상을 보였다. 개량식에서는 citric acid 67.96~337.20 mg%(227.65 mg%), acetic acid 89.78~215.72 mg%(141.30 mg%), lactic acid 12.58~331.92 mg%(98.83 mg%), oxalic acid 11.54~30.01 mg%(16.98 mg%), succinic acid 2.75~87.99 mg%(12.66 mg%), formic acid 5.11~30.27 mg%(15.35 mg%)의 분포양상을 보였으며, propionic acid의 경우 0~0.42 mg%(0.23 mg%)로 미량이 검출된 것을 볼 수 있었다.

Jeong 등(15)은 시판된장에서 유기산 함량을 조사한 결과

Table 2. Contents of organic acids in soy sauces

(Unit: mg%)

Samples	No.	Formic	Acetic	Propionic	Lactic	Oxalic	Succinic	Citric
Traditional fermented soy sauces	1	14.85±1.5 ¹⁾	65.90±3.3	-	352.71±7.5	-	-	138.22±1.8
	2	8.39±1.9	58.75±4.1	-	42.31±3.3	-	3.70±1.2	45.17±1.9
	3	6.81±2.1	11.27±1.0	-	93.69±5.2	-	-	-
	4	7.25±1.6	71.60±3.6	-	74.45±4.2	5.51±1.1	-	-
	5	15.17±2.2	149.82±6.5	-	490.05±6.6	-	6.92±1.8	-
	6	4.59±1.5	55.73±4.1	-	366.56±5.8	1.41±0.6	3.20±1.0	-
	7	34.20±2.9	9.89±2.8	1.10±0.7	551.60±3.1	-	9.62±1.0	-
	8	64.89±3.5	295.98±3.3	1.17±0.8	496.17±2.9	-	20.91±2.2	-
	9	34.37±2.5	196.99±3.8	-	539.38±5.5	-	5.49±1.2	-
	10	26.31±2.0	103.74±4.5	0.66±0.5	894.94±6.9	-	6.08±1.9	-
	11	85.18±5.5	277.43±5.2	2.99±1.1	390.04±5.0	15.68±1.5	16.05±2.8	-
	12	19.89±3.2	123.14±2.9	-	608.44±7.5	-	3.40±0.9	-
	13	25.81±2.8	105.24±3.2	0.64±0.5	928.95±7.1	-	-	-
	14	108.07±5.8	261.99±3.0	1.46±0.4	513.82±5.2	8.25±1.0	-	-
	15	21.95±1.4	112.78±5.2	-	671.19±4.8	-	-	-
Means		31.84	126.68	1.34	467.62	7.71	8.37	91.69
Modified fermented soy sauces	1	269.82±7.8	40.49±2.5	-	18.82±1.0	-	-	394.01±3.9
	2	186.88±6.2	21.51±1.5	-	27.86±1.8	-	-	94.81±4.0
	3	273.28±6.9	47.68±2.9	-	48.58±1.6	-	-	434.11±3.2
	4	31.60±2.5	115.39±2.8	-	392.20±5.8	-	-	-
	5	157.34±6.3	37.14±1.9	-	71.54±3.4	-	-	-
	6	244.68±5.8	74.42±3.2	-	74.65±2.4	-	-	427.53±4.8
	7	25.66±1.9	55.84±2.4	-	169.78±4.8	-	-	63.0±2.6
	8	106.19±5.5	76.46±3.8	-	188.05±3.7	-	3.20±0.8	42.71±1.8
	9	692.89±9.2	234.22±5.8	-	152.11±2.9	-	1.09±0.8	-
	10	588.37±7.8	9.89±1.0	-	25.75±2.0	-	-	-
	11	364.85±6.8	8.38±1.0	-	124.87±2.1	-	-	206.72±3.3
	12	463.42±5.5	25.39±1.9	-	115.65±3.6	151.80±2.0	-	-
13	553.06±5.1	65.41±3.3	-	22.76±1.4	154.58±2.6	-	-	
14	457.30±4.9	25.41±2.3	-	115.16±2.6	-	-	10.83±1.0	
15	129.67±1.8	117.59±2.9	-	364.37±3.4	-	-	16.28±1.0	
16	8.84±1.1	45.42±1.8	-	172.87±3.3	-	-	-	
17	158.71±1.9	12.66±1.5	-	45.89±2.8	-	-	34.69±1.0	
18	255.97±2.2	34.80±1.2	-	14.63±1.0	-	-	274.68±2.8	
19	205.60±2.0	30.20±1.7	-	38.34±1.3	-	-	186.79±1.9	
20	8.88±1.0	65.27±2.1	-	160.44±2.6	-	4.29±1.0	45.48±1.0	
21	197.55±1.8	31.28±1.9	-	21.06±1.0	-	-	176.07±2.0	
22	28.83±1.8	103.10±2.8	-	299.43±3.2	-	5.94±0.6	54.46±1.9	
Means		245.88	58.08	0.00	125.66	153.19	3.63	164.41

¹⁾Means±SD of triplication.

Table 3. Contents of organic acids in soy pastes (Unit: mg%)

Samples	No.	Formic	Acetic	Propionic	Lactic	Oxalic	Succinic	Citric
Traditional fermented soy paste	1	15.20±1.0 ¹⁾	222.72±3.2	0.82±0.1	168.90±1.9	23.43±1.0	8.72±1.0	-
	2	9.92±1.0	130.77±2.8	-	396.01±2.7	43.57±1.2	2.41±0.1	-
	3	8.06±1.2	130.18±1.9	-	83.93±1.0	30.15±1.0	6.65±0.1	130.65±1.8
	4	6.03±1.0	275.88±2.5	-	377.67±3.2	36.58±1.0	10.54±0.1	-
	5	3.85±0.9	114.63±1.7	-	120.71±1.9	21.41±0.7	3.15±1.0	-
	6	5.93±1.0	185.80±2.0	-	126.97±1.5	13.21±0.0	9.05±0.7	-
	7	3.95±0.6	93.92±1.8	-	39.45±1.0	22.91±1.3	8.39±0.6	497.96±5.5
	8	9.64±1.0	240.97±2.6	2.05±0.7	449.90±4.8	37.05±1.8	15.49±1.0	-
	9	22.45±1.3	435.90±3.5	0.95±0.4	732.95±6.8	84.82±2.8	12.18±0.2	-
	10	9.60±1.1	282.07±2.3	-	194.70±2.0	80.84±3.3	6.41±0.1	48.03±2.4
	11	37.43±2.0	488.25±4.2	0.35±0.0	498.84±3.9	463.44±4.9	15.24±0.1	-
	12	16.93±1.5	420.46±2.9	0.76±0.1	878.31±5.8	35.29±1.2	7.07±0.1	-
	13	39.66±2.2	682.33±3.8	0.95±0.2	724.63±8.9	92.20±1.8	11.64±0.1	-
	14	95.91±2.8	64.65±2.0	-	758.79±7.9	241.82±5.8	7.79±0.1	-
	15	86.76±2.4	108.40±1.9	0.52±0.0	710.33±6.1	37.13±0.9	5.13±0.1	-
	16	95.47±2.1	97.45±2.2	0.29±0.1	407.49±2.8	58.98±2.1	11.76±0.1	47.80±2.6
	17	159.98±3.3	275.62±3.0	0.94±0.2	917.61±8.5	63.26±1.8	3.86±0.1	-
	18	34.00±1.9	260.43±1.5	0.19±0.0	632.38±7.0	25.01±1.1	1.78±0.1	57.93±2.4
	19	119.61±3.8	466.92±3.7	0.15±0.0	548.35±6.4	87.44±2.7	3.04±0.1	-
	20	45.31±2.0	89.36±2.6	0.19±0.0	522.26±8.5	15.55±1.3	3.79±0.1	-
	21	42.70±1.9	87.96±2.1	0.23±0.0	185.44±1.6	51.97±1.0	4.76±0.1	-
	22	7.78±1.5	207.11±2.9	0.14±0.0	413.49±4.4	41.66±1.1	3.95±0.1	-
	23	20.92±1.0	519.95±4.4	2.86±0.8	60.79±2.4	22.78±1.0	2.21±0.1	-
	24	18.17±1.0	248.40±2.8	-	668.81±4.7	22.59±1.4	24.11±1.5	15.92±0.8
	25	41.27±1.9	425.53±3.2	0.65±0.1	462.50±3.3	30.11±1.3	2.35±0.1	-
Means		38.26	262.22	0.75	443.24	67.32	7.66	133.04
Modified fermented soy paste	1	5.11±0.9	89.78±1.9	0.42±0.1	61.75±1.1	12.46±1.0	4.50±0.1	310.14±5.5
	2	6.79±1.0	136.72±2.2	0.16±0.0	331.92±2.7	17.17±1.0	4.36±0.1	67.96±3.4
	3	30.27±2.5	215.72±1.9	-	12.58±1.0	17.17±1.0	87.99±1.8	254.98±5.3
	4	16.56±1.0	132.78±2.0	-	175.68±1.5	12.16±1.1	4.78±0.1	197.99±2.5
	5	22.23±1.8	145.94±1.4	-	100.85±1.0	13.71±0.7	29.39±2.0	219.69±2.5
	6	17.85±1.4	91.08±2.2	0.19±0.0	40.42±1.0	13.46±1.6	2.75±0.1	185.78±1.9
	7	18.38±1.9	113.88±1.8	-	29.73±0.8	11.78±1.0	2.97±0.1	83.67±3.0
	8	15.93±1.0	112.74±1.6	-	85.60±2.2	12.35±1.0	4.79±0.1	203.26±2.2
	9	10.99±1.0	110.48±1.2	0.20±0.0	48.62±1.0	11.54±1.0	3.11±0.1	171.89±1.4
	10	18.54±1.1	141.54±2.1	0.19±0.0	102.35±1.6	21.00±1.1	7.56±0.3	191.66±2.0
	11	18.38±1.6	198.33±1.9	0.21±0.0	34.08±1.1	22.91±1.3	4.69±0.1	120.62±1.6
	12	13.39±0.8	170.11±2.8	-	49.11±1.0	24.14±1.0	7.55±0.2	337.20±2.7
	13	9.60±1.5	168.63±1.7	0.23±0.0	80.67±2.2	17.94±1.0	6.64±0.2	287.37±2.1
	14	10.93±1.0	150.54±2.1	-	230.38±2.7	30.01±1.0	6.07±0.2	130.29±3.2
Means		15.35	141.30	0.23	98.83	16.98	12.66	227.65

¹⁾Means±SD of triplication.

citric acid 109.9~196.5 mg%, malic acid 14.2~34.8 mg%, oxalic acid 15.1~47.9 mg%, succinic acid 3.4~44.2 mg% 분포양상을 보인다고 하였으나 formic acid, succinic acid, propionic acid는 검출되지 않았다. An 등(8)은 90일 숙성된 장에서 유기산을 HPLC로 분석한 결과 lactic acid가 288~405 mg%, citric acid 58.6~67.8 mg%, acetic acid 50.1~76.5 mg%, malic acid 5.1~16.3 mg%, oxalic acid 3.2~4.5 mg%이라고 하였다. 이들의 유기산 함량은 본 연구와 유사한 분포양상을 보였으나 formic acid와 succinic acid, propionic acid는 조사되지 않았는데 이는 분석방법상의 차이가 있을 것으로 생각된다. 한편 lactic acid의 경우 본 연구와 유사한 결과를 보였으며, 숙성과정 중 된장에 생육하는 내염성 젖산균의 작용에 의해 생성된 것으로 추측되며, citric acid는 원료인 콩에서 유래되는 것으로, 특히 콩에는 전 유기산 mg의 70~80 mg%가 citric acid로 보고되고 있으며, acetic acid는 원료인 콩에서도 존재하나 담금 후 homo형 젖산균이나 *Bacillus* 균의 작용으로 증가되는 것으로 보고된 바 있다(4). Lactic acid의 경우 된장에 사용되는 메주가 유기산 주체로 제조방법 및 종류에 따라 그 차이가 있을 것으로 생각되어지며, 본 연구결과에서도 된장에서의 lactic acid 함량은 재래식이 개량식보다 월등히 많이 검출되었음을 볼 수 있었다.

이렇듯 유기산 함량이 개량식과 재래식간의 차이가 있는 것은 된장 담금 방법, 원료 배합비, 이들 장내에 존재하는 미생물의 다양성, 숙성방법, 메주제조나 제조시에 사용된 균주에 따라 담금 후 된장중의 microflora의 분포가 상이하기 때문이라 생각된다.

고추장

고추장의 유기산 분포는 Table 4와 같이, 재래식에서는 citric acid 179.17~1224.40 mg%(443.19 mg%), acetic acid 86.05~203.82 mg%(143.01 mg%), formic acid 3.40~279.96 mg%(85.52 mg%), lactic acid 8.12~226.51 mg%(67.19 mg%), malic acid 4.12~34.78 mg%(19.19 mg%), oxalic acid 9.80~47.89 mg%(19.56 mg%), succinic acid 4.10~31.83 mg%(11.24 mg%), propionic acid 0~0.91 mg%(0.56 mg%)가 분포하였으며, 개량식은 citric acid 0~715.58 mg%(268.69 mg%), acetic acid 41.71~127.77 mg%(82.46 mg%), formic acid 7.18~112.01 mg%(50.96 mg%), lactic acid 2.70~116.84 mg%(30.01 mg%), malic acid 7.39~18.74 mg%(14.15 mg%), oxalic acid 7.11~20.66 mg%(14.97 mg%), succinic acid 3.37~23.30 mg%(8.57 mg%)의 분포양상을 보였다. 재래식과 개량식 모두 동일한 유기산 분포양상을 보였으나 총 유기산 함량은 재래식 고추장이 더 높게 나타났다.

한편 원료 중에 존재하지 않은 lactic acid의 검출은 고추장 발효과정중의 내염성 젖산균인 *Pediococcus sojae*나 *Pediococcus halophilus*의 증식활동에 기인한다(12)고 하였다. 본 연구에서도 lactic acid가 검출되었는데, 개량식보다

는 재래식으로 제조한 고추장에서 lactic acid가 2배정도 많은 함량을 보여주었다. Lactic acid는 고추장 제조시 사용되는 메주에서 유래된 것으로 생각된다.

Propionic acid의 경우 재래식에서는 검출되었으나 개량식에서는 전혀 검출되지 않았으나 Kim 등(16)은 HPLC로 분석한 재래식 고추장에서 propionic acid가 24.4~42.8 mg%, 공장산 고추장에서도 19.6 mg%가 검출되었다고 하였다. 고추장의 주요 유기산들에 대해서 Shin 등(17)은 HPLC로 분석한 결과 oxalic acid, citric acid, succinic acid, lactic acid, formic acid, acetic acid라고 하였으며, Lee 등(12)은 전분질원료에 따라 제조한 고추장의 유기산 함량은 일반적으로 citric acid, malic acid, succinic acid, fumaric acid 등의 유기산이 검출되었다고 보고하였다.

식초

Table 5에서 보듯이 일반 양조식초의 경우 acetic acid가 727.85~5346.45 mg%(2315.99 mg%)으로 주요 유기산이었고, 미량의 formic acid 0~3.28 mg%(2.49 mg%), lactic acid 0~7.10 mg%(5.51 mg%) 검출되었다. 한편 감식초는 Table 6에서 보듯이 acetic acid 435.03~2596.86 mg%(1327.24 mg%), lactic acid 6.82~448.81 mg%(136.27 mg%), propionic acid 0~10.24 mg%(3.96 mg%), formic acid 0~6.37 mg%(2.50 mg%), succinic acid 0~0.90 mg%(0.47 mg%)의 분포양상을 보였다. 특이적으로 감식초에서는 propionic acid가 0~10.24 mg%(3.96 mg%)로 다른 장류식품들과는 달리 다량 검출되었다. Moon 등(7)에 의하면 일반 양조식초의 경우 acetic acid 외에 succinic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, lactic acid, oxalic acid가 미량 검출되었다고 보고한 바 있으며, 감식초도 일반양조식초와 유사한 유기산 분포양상을 보인다고 하였다. 그러나 발효에 의해 생성되는 propionic acid에 대한 언급은 없었다.

이와 같이 발효장류 식품중 유기산 분포는 각 장류 별로 다소 차이가 있었고, 재래식과 개량식간의 함량차이는 있었으나 분포양상은 비슷하였다. 그러나 된장을 제외한 다른 발효장류 식품들은 재래식에서 propionic acid가 검출되었으나 개량식에서는 전혀 검출되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 발효에 의해 propionic acid 생성이 확인됨에 따라 식품공전상, 발효장류 식품에 보존료로 사용이 금지된 propionic acid를 분석할 경우 자연함유량을 감안하여야 할 것으로 생각된다. 그리고 재래식과 개량식 발효장류 식품의 맛과 향은 이러한 유기산의 분포와 함량차이에 어느 정도 기인된 것으로 본다.

Tannic acid 함량

9월중에 구입한 감식초중 한 지역당 2개 제품, 10건을 대상으로 tannic acid로서 총 페놀함량을 조사하였으며, 그 결과는 Table 7과 같이 각 제품마다 tannic acid 함량의 차이는 있었으며, 그 범위는 366.9~909.8 mg%이었다. Moon 등(7)

Table 4. Contents of organic acids in *kochujangs*

(Unit: mg%)

Samples	No.	Formic	Acetic	Propionic	Lactic	Oxalic	Succinic	Malic	Citric
	1	17.69±1.1 ¹⁾	97.92±2.6	-	11.73±1.0	16.89±2.0	7.14±1.0	23.43±1.8	1224.40±5.8
	2	11.43±1.0	86.35±1.8	-	48.30±1.0	14.45±1.3	11.75±1.0	11.53±1.0	451.28±3.5
	3	13.40±0.8	86.05±1.9	-	96.22±1.1	18.20±2.0	31.83±1.1	9.88±1.0	595.47±2.9
	4	208.01±2.2	151.90±2.2	-	95.66±1.1	13.84±1.1	7.60±0.9	18.77±1.6	595.53±3.2
	5	113.01±1.8	154.31±1.7	-	55.67±1.0	13.28±1.0	6.79±0.1	22.82±2.0	377.62±2.7
	6	93.67±1.2	160.24±2.4	0.91±0.1	75.71±1.8	14.94±1.1	4.10±0.1	21.73±2.1	574.48±3.5
	7	121.02±0.9	190.75±2.3	-	12.84±1.0	18.72±1.3	17.89±1.0	23.37±2.8	471.77±4.0
	8	84.85±1.0	125.98±1.8	-	19.29±1.0	15.33±1.0	11.59±0.1	18.67±1.5	442.58±3.7
	9	52.40±1.0	185.49±1.6	-	117.96±1.3	17.10±1.6	13.68±0.6	25.60±1.6	442.58±2.8
	10	80.09±1.6	123.58±1.0	-	97.03±1.3	47.89±2.0	5.71±0.1	20.50±1.7	300.01±2.6
	11	176.24±2.8	150.62±1.4	-	145.14±1.1	9.80±0.8	12.65±1.7	4.12±0.3	319.19±1.9
Traditional fermented <i>kochujang</i>	12	236.54±2.5	134.98±1.0	-	42.60±1.0	10.05±1.0	4.25±0.2	15.90±1.0	319.27±2.2
	13	37.86±1.5	203.82±2.2	-	34.49±1.0	23.51±1.6	12.45±1.0	34.78±1.9	630.96±5.8
	14	51.34±1.1	159.32±1.9	-	11.45±0.2	17.29±2.3	13.73±1.3	25.66±1.9	382.44±3.2
	15	35.68±1.8	139.99±2.0	-	34.67±1.2	18.49±1.8	11.16±0.8	24.66±1.3	319.95±2.7
	16	29.02±1.3	176.82±2.5	-	28.34±1.0	17.66±1.6	12.95±0.6	24.30±1.7	335.10±1.9
	17	279.96±3.2	119.30±1.1	-	226.51±3.5	20.79±1.4	7.24±0.2	12.10±1.0	179.17±1.0
	18	166.92±2.4	149.78±1.3	0.60±0.1	72.60±2.1	16.57±1.5	11.55±0.9	18.62±1.1	349.51±3.7
	19	27.53±1.4	135.03±1.2	0.27±0.0	39.27±1.1	18.69±2.0	8.81±0.2	24.49±2.0	387.62±3.9
	20	14.30±1.0	143.96±1.2	0.44±0.1	65.66±1.6	17.51±1.7	10.57±1.0	22.41±1.6	403.84±3.6
	21	51.35±2.1	166.44±1.0	-	78.12±2.2	20.21±2.0	13.92±1.6	26.38±2.2	682.89±5.9
	22	41.81±1.8	140.35±1.6	-	31.08±1.2	16.53±1.6	10.47±1.3	17.17±1.0	285.44±3.0
	23	18.29±1.0	102.96±1.0	-	49.60±1.0	16.63±1.5	15.36±1.2	17.68±1.0	353.01±2.7
	24	100.30±2.8	146.35±1.6	-	192.71±2.6	37.96±2.1	6.73±0.9	13.61±1.0	212.67±2.5
	Means	85.52	143.01	0.56	67.19	19.56	11.24	19.19	443.19
	1	11.61±1.0	41.71±1.0	-	9.88±1.0	11.83±1.3	5.44±1.0	8.21±1.0	394.26±5.8
	2	29.09±1.2	49.91±1.0	-	13.23±1.0	13.85±1.0	9.32±1.0	17.96±1.2	715.58±5.2
	3	7.18±1.0	46.85±1.2	-	14.81±1.1	13.75±1.7	14.75±1.0	7.39±0.8	344.21±2.7
	4	78.55±3.2	112.29±2.0	-	21.08±1.8	16.81±1.1	7.56±1.0	18.74±1.1	198.84±1.3
	5	59.81±2.4	116.07±2.1	-	51.67±2.9	17.92±1.8	23.30±1.8	15.32±1.1	217.13±1.8
Modified fermented <i>kochujang</i>	6	67.76±2.6	92.13±2.3	-	21.39±2.2	11.28±1.0	7.24±1.0	13.06±0.8	171.31±1.6
	7	62.34±2.8	101.11±1.9	-	29.07±2.0	17.16±1.0	6.31±1.0	17.16±1.0	179.31±1.4
	8	112.01±1.5	111.97±2.8	-	41.35±2.5	14.94±1.3	6.18±1.2	13.71±1.2	191.43±2.0
	9	80.94±1.1	127.77±2.1	-	116.84±3.3	18.16±1.8	9.29±1.2	15.86±1.1	149.20±1.8
	10	65.47±1.0	51.23±1.0	-	2.70±0.8	7.11±0.6	3.37±0.5	11.38±0.8	188.56±2.3
	11	55.20±2.1	104.58±1.0	-	43.71±3.4	16.20±1.0	6.37±0.3	14.67±0.5	205.43±1.8
	12	15.21±1.0	54.93±1.0	-	6.09±1.0	20.66±1.1	5.58±0.7	16.55±0.3	135.87±1.0
	13	17.41±1.0	61.51±1.1	-	18.26±1.9	14.95±1.3	6.71±0.9	13.96±1.0	169.28±1.3
	Means	50.96	82.46	0.00	30.01	14.97	8.57	14.15	268.69

¹⁾Means±SD of triplication.

Table 5. Contents of organic acids in commercial (fermented) vinegars

No.	Formic	Acetic	Lactic
1	2.54±0.8 ¹⁾	1456.49±2.8	-
2	2.24±1.0	1231.46±3.0	-
3	2.11±1.1	3733.48±3.9	-
4	2.30±1.0	2486.82±2.7	-
5	-	1368.57±1.7	-
6	1.39±0.7	1782.89±1.6	-
7	-	5346.45±4.9	-
8	-	3289.36±3.8	-
9	-	1314.06±1.8	-
10	-	3167.49±3.4	-
11	-	1619.53±2.0	-
12	-	4649.81±4.9	-
13	-	4453.12±4.1	-
14	-	2255.76±1.9	-
15	-	2355.54±2.2	-
16	-	1527.64±1.0	-
17	-	1362.21±1.0	-
18	2.91±0.9	1700.85±1.0	-
19	2.76±1.3	727.85±1.0	3.93±1.0
20	3.28±1.7	1284.29±1.2	7.10±1.2
21	2.46±1.1	2975.12±1.9	-
22	2.48±1.0	1659.75±2.0	-
23	2.91±1.3	1519.27±1.7	-
Means	2.49	2315.99	5.51

¹⁾Means±SD of triplication.**Table 7. Contents of tannic acid in persimmon vinegars**

No.	Content of tannic acid (mg/100 mL)
1	368.0±4.5 ¹⁾
2	484.0±5.9
3	455.7±8.6
4	909.8±5.2
5	413.2±5.9
6	550.6±4.2
7	644.8±5.8
8	436.8±9.8
9	366.9±9.9
10	508.3±5.4

¹⁾Means±SD of triplication.

은 감식초 3건에서 tannic acid를 조사한 결과 170.8~1216.0 mg%의 함량을 보고하였다. 이렇듯 연구자에 따라 tannic acid 함량의 차이는 그 제품의 제조년도와 감의 품종에 의해서 차이가 있을 수 있다고 생각되며, 또한 tannic acid 함량이 많을수록 외관상 침전물 등 제품의 상품가치가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

Tannin은 사과 및 배, 포도, 감 등에 많이 들어있는 성분으로 그 자체는 무색이나 산화되면 진한 갈색이나 흑색으로

Table 6. Contents of organic acids in persimmon vinegars

No.	Formic	Acetic	Propionic	Lactic	Succinic
1	2.09±1.2 ¹⁾	1709.82±3.7	2.17±1.0	28.50±2.5	-
2	2.35±1.0	1353.53±2.2	2.56±1.0	83.47±3.3	-
3	1.56±0.8	783.24±1.0	-	6.82±1.0	-
4	-	629.04±1.0	1.80±0.8	98.22±3.8	-
5	-	932.82±1.0	2.88±1.1	81.25±2.4	-
6	-	669.49±1.1	-	86.94±2.1	-
7	1.42±0.9	1325.16±1.8	3.5±1.24	63.20±1.5	-
8	1.36±0.7	1378.33±1.7	3.77±1.8	40.50±1.0	-
9	1.65±0.5	1547.77±1.8	4.13±2.0	27.36±1.0	-
10	-	855.79±1.0	3.38±1.4	202.82±4.8	-
11	2.47±1.2	866.33±1.0	3.11±1.5	116.79±3.9	-
12	3.86±1.8	1771.44±1.6	-	261.04±2.8	0.74±0.3
13	2.73±1.3	1311.91±1.9	3.85±1.9	267.12±2.9	-
14	2.73±1.5	1313.97±1.8	3.74±2.0	246.04±2.1	0.76±0.4
15	2.72±1.3	1372.76±1.8	4.97±2.0	126.85±1.6	0.52±0.2
16	1.81±0.9	1041.02±1.5	1.75±0.9	85.03±1.0	-
17	4.54±2.0	2500.31±2.0	8.07±2.5	157.86±1.0	0.90±0.3
18	3.48±1.7	1328.03±1.9	1.70±0.5	119.27±1.1	-
19	2.24±1.0	1149.89±1.0	4.19±2.0	165.61±1.9	0.54±0.1
20	2.43±1.0	1612.10±1.6	6.42±2.8	73.81±1.2	0.31±0.0
21	2.26±1.0	1984.51±1.7	10.24±3.3	133.60±1.3	0.53±0.2
22	1.78±1.0	435.03±1.0	-	131.15±1.8	-
23	1.91±0.9	1269.65±1.8	6.45±2.5	134.08±2.0	0.29±0.0
24	1.61±0.7	670.67±1.0	2.06±1.0	138.57±1.7	0.18±0.0
25	3.18±1.1	920.25±1.1	2.24±1.0	125.44±1.6	-
26	2.14±1.0	1532.80±2.0	3.14±1.8	235.61±2.0	-
27	2.34±1.0	771.74±1.2	2.48±1.6	42.12±1.0	-
28	2.26±1.0	576.60±1.4	1.08±0.4	58.61±1.0	-
29	2.66±1.1	1290.06±2.3	4.31±2.2	97.01±1.0	0.21±0.0
30	1.61±0.8	1307.69±2.0	4.24±2.1	43.75±1.0	0.28±0.0
31	1.38±0.5	690.91±1.0	3.16±1.9	83.01±1.1	-
32	3.65±2.0	1403.78±1.5	-	335.62±2.8	-
33	-	2529.07±2.1	8.03±3.7	233.91±3.0	-
34	-	1754.51±1.9	5.40±2.8	448.81±3.9	-
35	-	1897.07±1.7	2.88±1.9	211.29±2.1	-
36	-	799.01±1.0	1.29±0.7	143.29±1.5	-
37	-	1280.03±2.0	3.97±1.1	176.46±1.2	-
38	6.37±2.8	2596.86±2.0	1.84±0.5	59.22±1.0	-
39	-	1187.28±1.3	3.66±1.2	144.48±1.9	-
40	-	1812.40±1.8	5.61±2.2	101.53±1.0	-
41	-	2254.37±1.9	8.58±2.1	171.25±1.1	-
Means	2.50	1327.24	3.96	136.27	0.47

¹⁾Means±SD of triplication.

변한다. 따라서 감식초에 tannin 함량이 많을수록 제품의 산도를 감소시키며 외관상 제품의 질을 감소시킨다(18)고 한다. 따라서 제품의 질을 높이기 위해서는 감식초에 대한 새로운 개발이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

요 약

전통발효식품(간장 및 된장, 고추장, 감식초 등)중에 재래식과 개량식 제품의 맛과 향에 기인하는 유기산의 분포정도를 확인하고자 하였고, 아울러 식품공전에 보존료로 고시되어 있는 propionic acid가 발효과정 중에 생성됨에 따라 그 분포정도를 알고자 하였다. 재래식 간장에서는 citric acid, formic acid, oxalic acid, propionic acid가, 개량식에서는 acetic acid와 lactic acid가 상대적으로 많이 검출되었으며, propionic acid는 검출되지 않았다. 재래식 및 개량식 된장 모두 유사한 분포양상을 보였으며, 재래식에서는 개량식보다 citric acid와 succinic acid를 제외하고 약간 높은 함량을 보였다. 고추장의 경우 재래식이 개량식보다 citric acid, formic acid, acetic acid, lactic acid가 다소 높은 함량을 보였고, 그외 다른 유기산들은 비슷한 양상을 보였다. 그러나 재래식에서는 propionic acid가 검출된 반면 개량식에서는 전혀 검출되지 않았다. 일반 양조식초에서는 acetic acid가 주요 유기산이었고 미량의 formic acid가 검출되었으며, 감식초의 경우 acetic acid, lactic acid, propionic acid가 검출되었다. 감식초중 flavonoid계인 tannic acid 함량은 다소 제품별로 차이는 있었으나 그 범위는 366.9~909.8 mg%를 보였다. 결론적으로 재래식 발효식품과 개량식 발효식품의 유기산 분포는 그 함량이 서로 달랐으며, 특히 보존료로 사용되고 있는 propionic acid는 된장을 제외한 재래식 발효식품에서 생성되었고, 개량식 발효식품에서는 생성되지 않았다. 또한 식초의 경우 감식초에서만 검출되었다.

문 헌

1. Jung SW, Kwon DJ, Koo MS, Kim YS. 1994. Quality characteristics and acceptance for *doenjang* prepared with rice. *J Korean Agric Chem Biotechnology* 37: 266-271.
2. Yang HC, Kim BY, Lee TK. 1982. Changes of the chemical components in the process of the korea soy sauce fermentation by salt concentration -Laying stress on the volatile

- organic acid-. *Korean J Nutrition & Food* 11: 5-10.
3. Im MH, Choi JD, Chung HC, Lee SH, Lee CW, Choi C, Choi KS. 1998. Improvement of *meju* preparation method for the production of Korean traditional *kanjang* (soy sauce). *Korean J Food Sci Technol* 30: 608-614.
4. Shin DH, Kim DH, Choi U, Lim DK, Lim MS. 1996. Studies on the physicochemical characteristics of traditional *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 28: 157-161.
5. Chun MS, Lee TS, Noh BS. 1995. The changes in organic acids and fatty acids in *kochujang* prepared with different mashing methods. *Korean J Food Sci Technol* 27: 25-29.
6. Choi JY, Lee TS, Park SO, Noh BS. 1997. Changes of volatile flavor compounds in traditional *kochujang* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 29: 745-751.
7. Moon SY, Chung HC, Yoon HN. 1997. Comparative analysis of commercial vinegars in physicochemical properties, minor components and tastes. *Korean J Food Sci Technol* 29: 663-670.
8. An HS, Bae JS, Lee TS. 1987. Comparison of free amino acids, sugars and organic acids in soybean paste prepared with various organisms. *J Korean Agric Chem Sci* 30: 345-350.
9. Lee JS, Cheigh HS. 1997. Composition and antioxidative characteristics of phenolic fractions isolated from soybean fermented food. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 383-389.
10. Lee JS, Cheigh HS. 1997. Antioxidative characteristics of isolated crude phenolics from soybean fermented foods (*doenjang*). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 376-382.
11. Court WA, Hendel JG. 1978. Determination of nonvolatile organic and fatty acids in flue-cured tobacco by gas-liquid chromatography. *J Chromatog* 16: 314-317.
12. Lee TS, Park SO, Lee MW. 1981. Determination of organic acids of *kochujang* prepared from various starch sources. *J Korean Agric Chem Sci* 24: 120-125.
13. AOAC. 1995. *Official methods of analysis*. 26th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington DC. p 16.
14. Kim JK, Jang SK, Kim SY, Park SM, Kim KS. 1990. Distribution of volatile organic acids in traditional Korean soy sauce and microorganisms producing the organic acids. *Source Problem Center*. 9, p 63-69.
15. Jeong JH, Kim JS, Lee SD, Choi SH, Oh MJ. 1998. Studies on the contents of free amino acids, organic acids and isoflavones in commercial soybean paste. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27: 10-15.
16. Kim YS, Kwon DJ, Oh HI, Kang TS. 1994. Comparison of physicochemical characteristics of traditional and commercial *kochujang* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 26: 12-17.
17. Shin DH, Kim DH, Choi U, Lim MS, An EY. 1997. Effect of red pepper varieties on the microflora, enzyme activities and taste components of traditional *kochujang* during fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 1050-1057.
18. Kim DH. 1988. *Food Science*. Tamgoodang, Seoul. p 81.

(2003년 7월 9일 접수; 2003년 11월 19일 채택)