한국환경위생학회지, 제30권 제1호(2004)
Kor. J. Env. Hlth., Vol. 30, No. 1, pp 22~28(2004)

한국 전통 간장의 숙성중 관능적 품질에 미치는 성분의 변화 -아미노산성질소, 아미노산 및 색도를 중심으로

김종규†
계명대학교 공중보건학과

Changes of Components Affecting Organoleptic Quality during the Ripening of Korean Traditional Soy Sauce -Amino Nitrogen, Amino Acids, and Color

Jong-Gyu Kim†
Department of Public Health, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received December 20, 2003; Accepted February 15, 2004)

ABSTRACT

This study was performed to investigate the changes of amino nitrogen, total amino acids, free amino acids, and color of Korean traditional soy sauce (kan-jang) during the ripening and storage for 12 months and the characteristics of the changes. All of the preparation methods for soy sauce followed the recommendations of the Korea Food Research Institute. The components of soy sauce were analyzed at 0, 6, and 12 months. The contents of amino nitrogen of soy sauce were significantly higher than that of soybeans or meju (soybean cakes) at the initial stage of storage ($p<0.05$), and decreased during the storage. The content of total amino acids of soybean sauce was significantly lower than that of soybeans, and the content of free amino acids was higher than that of soybeans ($p<0.05$). The contents of total and free amino acids decreased in soy sauce after 12 months of storage ($p<0.05$). The composition of total and free amino acids and their ratios of soy sauce were changed during the storage. The ratios of free to total amino acids of soybeans, meju, and soy sauce were 0.8%, 17.3%, and 53.1-59.8%, respectively. Glutamic acid, which represents the savory taste, was detected the most abundantly in soy sauce during the storage. The ratios of free to total amino acids of glutamic acid were 42.9-59.5% in soy sauce. Lightness of Hunter color of soy sauce decreased over time ($p<0.05$). This study indicates that the ratios of free to total amino acids of soy sauce were much higher than those of soybeans, although its contents of total amino acids were much lower than those of soybeans. This study also indicates that this comes from the preparation and fermentation of meju. It was suspected that the organoleptic characteristics of soy sauce derived from the amino nitrogen, amino acids, and color might be inferior over 1 year of storage time. However, more detailed research should be conducted to interpretate this characteristics more accurately.

Keywords: Korean traditional soy sauce, amino nitrogen, total amino acids, free amino acids, color

I. 서 론

한국인은 다양한 발효식품을 일상적으로 섭취하여 왔다. 특히 간장을 비롯한 전통 장류는 1,500여년의 역사를 가지고 있으며 대두의 발효로부터 오는 독특한 풍미를 가지고 있다.[1] 간장은 아미노산과 비타민 등의 영양소가 풍부하여 소금을 조미료로 이용하는 것보다 유리하다. 뿐만 아니라 간장을 달이는 과정 중에 열처리에 의하여 유해한 성분이나 바람직하지 못한 향취 등이 제거되므로 위생적 및 안전성 측면에서도 소금보다 우위이다. 간장의 풍미에 대해서는 원료나 저장온도 및 기간 등의 여러 가지 요인에 의하여 달라질 수 있어 여러 가지 논의가 있으나, 간장의 원료인 메주의 발효에 관여하는 미생물 균주의 역할이 가장 커서 이들이 분비하는 protease가 간장의 특성에 크게 영향을 미친다.[2] 우리 나라 전통의 장류 제조법에서는 특히 메주에

†Corresponding author : Department of Public Health, Keimyung University
Tel: 82-53-580-5469, Fax: 82-53-586-5469
E-mail : jgkim@kmu.ac.kr

미생물 균주가 자연 접종되도록 하여 그 맛과 풍미가 우수하다. 선행연구들에서는 한국 전통 간장의 재료인 메주에서 *Bacillus* sp.가 우점종으로 나타나고 있으며, 이렇게 천연의 균주가 관여하여 코지(koji) 등을 사용하는 개량 간장에 비하여 유리아미노산의 함량과 조성 등이 우수하다고 보여지고 있다.[3-5] 그럼에도 불구하고 생활양식과 사회적 여건의 변화에 따라 가정에서 직접 담금하는 전통 간장보다는 개량식 간장이 더욱 많이 소비되고 있는 실정이다.[6]

그동안 간장의 관능적 품질에 영향을 미치는 요인으로서 성분이나 맛에 대한 연구가 다양하게 이루어져 왔다. 간장에 대한 전체적인 관능적 선호도는 대개 비중, $AgNO_3$ 적정치와 아미노산성질소에 의해 설명되기도 하였으며, 또 glutamic acid 함량과 유리아미노산 함량이 간장의 맛에 큰 영향을 주는 것으로 나타나고 있다.[7-9] 이에 따라 간장의 아미노산성질소 함량, 유리아미노산 조성 및 함량, 색택에 관한 비교, 그리고 개량 장류에서 유리아미노산을 높이고자 하는 시도 등, 다양한 연구가 행하여졌다. 그러나 간장의 원재료인 콩과 메주에 대하여 동일하게 이 성분들을 비교 분석하지는 못하였으며 또 실제로 우리가 장류를 제조하여 섭취하는 1년 동안에 행해진 보고는 매우 드물다. 따라서 본 연구는 콩, 메주, 그리고 전통적 방법으로 간장을 제조하여 장기간(12개월) 숙성시키면서 아미노산성질소, 아미노산과 유리아미노산, 색도, 그리고 그 변화의 특징을 관찰하고자 하였다.

II. 연구방법

1. 원료 대두

원재료 콩은 우리 나라에서 메주와 간장 제조를 위하여 가장 많이 사용하고 있는 황색종 대두로서 황금콩을 선정하였다. 이를 농촌진흥청으로부터 분양 받아 사용하였다.

2. 메주의 제조와 발효

메주의 제조와 발효는 한국 전통 장류제조 · 가공기술지침서(한국식품개발연구원 1994)[10]에 따라 수행하였다. 즉, 이물을 제거하고 콩을 잘 선별하여 깨끗이 세척하고 밤새(12시간) 물에 침지하였다. 다음으로 콩에서 물을 빼고 1시간 방치한 다음 콩을 증자관에 넣어 121℃에서 50분 동안 증자하였다. 이렇게 쪄진 콩을 꺼내어 40℃로 식힌 후에 절구에서 마쇄하여 으스러뜨렸다. 이를 반죽하여 직육각형(크기 10×12×15 cm, 중량 1000 g)으로 성형하였다.

이렇게 만들어진 메주를 낮에는 실외에서 태양광선에 노출시키고 밤에는 실내에 들여놓아 잘 건조되도록 하였다. 이 과정을 3일 동안 반복하였으며 이에 따라 메주 표면에 좁게 깨진 틈이 생기게 되었다. 이와 같이 건조된 메주를 볏짚으로 만들어진 용기에 넣고 이 때 각 메주의 사이에도 볏짚을 깔아 20±2℃의 어두운 곳에 두어 미생물이 자연 접종되도록 하면서 3개월 동안 발효시켰다.

3. 간장의 제조

발효된 메주로부터 간장을 제조하였으며 그 방법과 절차는 한국 전통 장류제조 · 가공기술지침서(한국식품개발연구원 1994)[10]의 재래식 전통간장 제조공정 및 김과 노[11]의 보고에 따랐다. 즉, 메주를 잘 세척하여 소금물(메주:소금:물=1:1:4)에 담그고 여기에 사용된 메주 중량의 1/50만큼의 charcoal을 불에 달구어 함께 넣었다. 이 메주-소금물 혼합액이 담긴 항아리를 실온에 2개월 동안 방치시켜 두었다.

2개월 경과 후에 이 혼합액을 멸균된 천에 여과하여 고형분과 액즙 부분(간장 원료)을 분리하였다. 분리된 액즙 부분을 약한 불에 달여 간장으로 하였다. 간장을 달이는 시간은 끓기 시작한 후로부터 30분간으로 하여 완료하고 이를 식혀 항아리에 담아 실온에서 저장 숙성시켰다. 이렇게 제조된 간장을 1년 동안 숙성시키면서 0개월(제조 직후), 6개월 및 12개월에 떠내어 시료로 사용하였다.

4. 아미노산성질소 측정

시료 중의 아미노산성질소(NH_2-N)는 식품공전에 준하여 포르몰(Formal) 적정법에 준하여 측정하였다.[12] 시료 일정량을 증류수 100 m*l*로 정용하여 원심분리한 (2,000×g, 10 min) 후 그 상등액 20 m*l*을 취하여 0.1 N NaOH로 pH 8.5까지 적정하였다.

5. 아미노산 분석

단백질 구성 아미노산은 식품공전에 준하여 측정하였다.[12] 시료 일정량을 취하여 6 N HCl을 가한 후 질소가스로 충진시켜 시험관을 밀봉하고 110℃ autoclave에서 24시간동안 가수분해시켰다. Glass filter로 여과하고 잔사를 다시 증류수로 세척 여과하여 여액을 합하고 이를 rotary vacuum evaporator로 45℃에서 감압농축하여 염산을 제거하였다. 여기에 구연산 완충액(pH 2.2)을 가하여 희석하고 membrane filter로 여과하여 그 여액을 아미노산자동분석기(Biochrome 20, U. S. A.)에 주입하여 분석하였다.

6. 유리아미노산 분석

유리아미노산은 식품공전에 준하여 측정하였다.[12] 시료 일정량을 취하여 아미노산 분석용 lithium citrate buffer(pH 2.2)로 20배 희석한 다음 membrane filter로 여과하여 여과한 액을 아미노산자동분석기(Biochrom 20, U. S. A)에 주입하여 분석하였다.

7. 색도 측정

간장의 색도는 Hunter 체계를 이용한 색도측정기(Colorimeter TC-1, Japan)를 사용하여 측정하였다. 각 시료의 색을 측정하고 Hunter 체계의 명도(lightness), 적록도(redness) 및 황청도(yellowness)를 지시하는 L, a 및 b 값으로 나타내었다. 또한 이들을 합한 종합적 색차(overall color difference)를 ΔE값으로 구하였다 [$\Delta E=(\Delta L^2+\Delta a^2+\Delta b^2)^{1/2}$].

8. 자료의 처리와 분석

각 시료별 평균치와 표준오차를 계산하고 시료의 평균치들간의 검정을 위하여 α=0.05에서 분산분석을 실시하였다. 유의성이 나타난 집단에 대하여는 Duncan's multiple range test로 유의성을 검정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 아미노산성질소

콩, 메주 및 간장의 아미노산성질소 함량은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 콩의 아미노산성질소는 132.2 mg%이었으며, 메주의 아미노산성질소는 344.8 mg%로 콩에 비하여 유의하게 높았다($p<0.05$). 간장의 아미노산성질소는 제조 직후에 528.7 mg%, 숙성 6개월 후에 485.1 mg%, 그리고 12개월 후에 317.3 mg%으로 숙성기간이 경과하면서 감소하는 경향을 보였으며, 콩에 비하여 유의하게 높았다($p<0.05$).

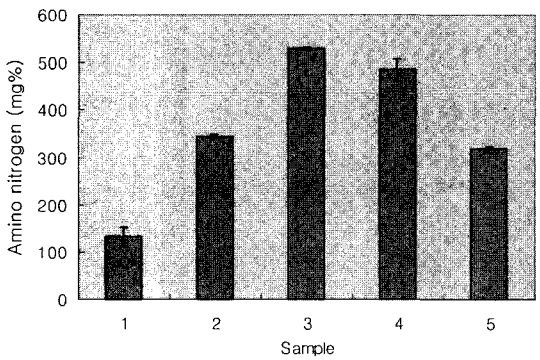

Fig. 1. Changes in amino type nitrogen content of soybeans, meju, and soy sauce during the storage.
1: Soybeans, 2: Meju, 3: Soy sauce at initial,
4: Soy sauce in 6 mon, 5: Soy sauce in 12 mon.

아미노산성질소는 간장의 숙성 정도 및 보존기간 중의 품질평가 지표가 되는 성분이다. 간장의 제조와 숙성 과정 중에 콩단백질이 효소작용으로 가수분해되어 맛을 내는 아미노산을 생성하게 된다. 일반적으로 아미노산성질소 함량이 높은 장류가 성분면에서도 좋은 것으로 평가된다. 본 연구의 결과에서 메주를 만들고 발효하는 과정에서 아미노산성질소가 증가하고 간장을 제조하는 과정에서 더욱 증가하였음을 알 수 있다. 콩에 들어 있는 단백질성질소의 상당량이 메주 제조와 발효에서 peptide 성질소와 아미노산성질소로 변화하고 메주로 간장을 담그는 동안에 더욱 아미노산성질소로 변화된 것으로 추측된다. 본 연구에서 간장의 아미노산성질소 함량은 숙성기간이 경과함에 따라 감소하는 경향으로, 유[13]의 보고에서 재래 메주로 오지항아리에 담근 간장의 숙성 6개월 후에 아미노산성질소가 감소하였다는 결과와 일치한다. 그러나 한식 간장의 아미노산성질소가 18주 보존시까지 증가하였다는 송 등[14]의 보고와는 다른 경향이었는데, 그들의 연구는 18주에 그쳤고 본 연구에서는 6개월 숙성 후부터 시료를 분석하였기 때문인 것으로 생각된다. 한편 본 연구의 간장의 아미노산성질소 함량은 유,[13] 그리고 송 등[14]의 보고들에 비하여 낮은 편이었다. 이러한 차이는 메주 및 간장의 제조과정에서 대두 단백질의 분해정도, 발효에 관여한 미생물의 생육과 효소 생성조건, 그리고 보관조건 및 숙성기간 등에 따라서 나타나는 차이일 것으로 추측된다.

2. 아미노산과 유리아미노산

간장의 숙성중 단백질구성 아미노산과 유리아미노산 함량, 또한 그 원료인 콩과 메주의 아미노산과 유리아미노산 함량은 Table 1 및 Table 2에서 보는 바와 같다. 콩과 메주는 아미노산의 총량이 각각 38,917.1 mg% 및 39,617.2 mg%로서 서로 유의한 차이를 보이지 않았다. 그러나 간장을 제조하였을 때(제조 직후)에 아미노산 총량은 6,023.9 mg%로 콩과 메주에 비하여 유의하게 낮았다($p<0.05$). 또 간장의 아미노산 총량은 제조 직후에 비하여 6개월 후(5,517.1 mg%)에는 약간 감소하였으며 12개월 후(3,320.8 mg%)에는 더욱 감소하였다($p<0.05$). 간장에서 가장 많이 검출된 아미노산은 콩이나 메주와 마찬가지로 glutamic acid(799.1-1239.1 mg%)였고, 비교적 많이 검출된 아미노산은 proline, aspartic acid, lysine, alanine 및 leucine 등이었으며, 비교적 적게 검출된 아미노산은 methionine,

Table 1. Changes in total amino acids of soybeans, meju, and soy sauce during the storage for 12 months

Amino acids	Content in samples(mg%), mean ± S.E.				
	Soybeans	Meju	Soy sauce at initial	Soy sauce in 6 months	Soy sauce in 12 months
Aspartic	3,735.5 ± 38.9	4,614.6 ± 69.4	541.2 ± 18.4	458.7 ± 6.4	391.9 ± 11.4
Threonine	1,380.4 ± 26.2	1,624.6 ± 14.1	229.8 ± 2.1	207.7 ± 3.0	95.6 ± 12.5
Serine	1,770.9 ± 63.1	1,970.4 ± 28.6	293.4 ± 6.6	272.6 ± 3.3	154.2 ± 20.0
Glutamic	6,356.5 ± 392.5	6,515.3 ± 54.7	1,239.1 ± 48.8	1,211.2 ± 13.0	799.1 ± 5.5
Proline	4,447.2 ± 14.2	1,218.5 ± 122.2	572.5 ± 15.6	421.2 ± 7.0	422.6 ± 23.1
Glycine	1,541.9 ± 4.9	1,941.8 ± 193.4	275.9 ± 5.7	272.0 ± 2.6	151.7 ± 11.0
Alanine	1,738.0 ± 39.5	2,222.1 ± 192.6	446.5 ± 11.2	406.7 ± 6.1	185.4 ± 8.3
Cystein	288.9 ± 27.8	519.4 ± 39.9	57.1 ± 1.6	19.2 ± 7.8	35.2 ± 2.6
Valine	1,716.8 ± 133.1	1,985.3 ± 51.9	294.2 ± 0.6	303.1 ± 16.2	145.1 ± 1.3
Methionine	556.6 ± 30.0	723.3 ± 25.4	104.6 ± 9.1	75.2 ± 3.4	53.7 ± 3.0
Isoleucine	1,809.7 ± 75.5	1,891.5 ± 71.2	279.8 ± 8.9	258.3 ± 3.8	124.3 ± 8.0
Leucine	3,144.2 ± 127.7	3,585.4 ± 48.4	407.9 ± 1.8	374.9 ± 4.8	174.1 ± 6.0
Tyrosine	1,401.6 ± 26.5	1604.6 ± 8.5	223.4 ± 18.9	156.1 ± 5.8	59.2 ± 1.3
Phenylalanine	2,123.7 ± 8.8	2,074.7 ± 31.0	263.3 ± 3.5	221.9 ± 1.2	100.0 ± 1.6
Histidine	1,293.3 ± 23.8	1734.3 ± 14.0	216.3 ± 2.5	240.9 ± 15.1	113.0 ± 2.8
Lysine	2,397.2 ± 105.9	2,809.2 ± 116.5	479.2 ± 4.6	531.9 ± 2.4	278.2 ± 3.0
Arginine	3,215.0 ± 81.9	2,582.4 ± 12.2	100.1 ± 4.2	85.4 ± 1.9	37.9 ± 8.0
Total	38,917.1 ± 515.2^{A}	39,617.2 ± 247.0^{A}	6,023.9 ± 27.2^{B}	5,517.1 ± 28.8^{B}	3,320.8 ± 47.5^{C}

Values with the same superscript letters within a low are not significantly different from each other as determined by ANOVA and Duncan's multiple range test($p<0.05$).

Table 2. Changes in free amino acids of soybeans, meju, and soy sauce during the storage for 12 months

Amino acids	Content in samples(mg%), mean ± S.E.				
	Soybeans	Meju	Soy sauce at initial	Soy sauce in 6 months	Soy sauce in 12 months
Aspartic	13.6 ± 0.2	615.6 ± 2.1	147.4 ± 11.1	139.9 ± 13.8	156.8 ± 12.2
Threonine	14.3 ± 0.5	566.1 ± 6.0	131.7 ± 15.0	129.4 ± 1.7	70.4 ± 6.2
Serine	6.7 ± 0.4	353.9 ± 1.0	194.7 ± 13.4	199.5 ± 2.9	96.5 ± 5.2
Glutamic	8.7 ± 0.9	662.0 ± 1.4	531.6 ± 12.7	574.4 ± 6.8	475.2 ± 8.3
Proline	15.2 ± 2.8	422.7 ± 3.5	381.1 ± 27.5	223.7 ± 7.9	159.3 ± 18.8
Glycine	3.6 ± 0.6	218.9 ± 9.0	82.6 ± 10.9	90.1 ± 1.1	63.8 ± 6.2
Alanine	11.7 ± 1.6	401.5 ± 4.0	289.2 ± 16.9	317.8 ± 5.3	132.1 ± 8.7
Cystein	2.6 ± 1.6	13.3 ± 4.0	18.7 ± 2.0	3.7 ± 1.4	10.8 ± 2.7
Valine	17.0 ± 1.4	531.5 ± 3.1	249.6 ± 14.2	265.7 ± 2.2	138.5 ± 5.0
Methionine	5.1 ± 1.7	183.7 ± 8.0	73.8 ± 7.3	28.2 ± 0.2	37.5 ± 4.2
Isoleucine	6.9 ± 1.9	391.5 ± 7.0	178.9 ± 10.2	183.0 ± 2.8	92.8 ± 2.2
Leucine	7.7 ± 2.2	657.5 ± 8.9	299.2 ± 11.1	312.7 ± 3.8	140.1 ± 1.3
Tyrosine	17.0 ± 8.5	430.9 ± 27.2	140.1 ± 17.1	110.2 ± 1.2	39.0 ± 4.8
Phenylalanine	16.7 ± 2.4	451.2 ± 6.7	176.8 ± 10.2	166.7 ± 2.3	77.0 ± 9.2
Histidine	90.7 ± 13.8	294.0 ± 16.1	166.7 ± 22.0	111.9 ± 4.9	108.0 ± 1.0
Lysine	3.5 ± 0.6	503.0 ± 1.5	215.6 ± 9.4	240.4 ± 5.5	170.6 ± 16.2
Arginine	57.8 ± 6.0	140.3 ± 3.0	22.1 ± 2.6	13.6 ± 1.8	19.0 ± 0.6
Total	298.3 ± 10.0^{E}	6,837.2 ± 67.5^{A}	3,299.7 ± 121.8^{B}	3,111.2 ± 21.5^{C}	1,987.4 ± 70.3^{D}

Values with the same superscript letters within a low are not significantly different from each other as determined by ANOVA and Duncan's multiple range test($p<0.05$).

arginine 및 cystein이었다.

유리아미노산의 총량에서 콩과 메주는 각각 298.3 mg% 및 6,837.2 mg%로 유의하게 차이를 보였다 ($p<0.05$). 그러나 간장을 제조한 직후에 유리아미노산의

총량은 3,299.7 mg%로 콩에 비해서는 높았으나 메주에 비하여 절반이하로 유의하게 낮았다($p<0.05$). 또 간장의 유리아미노산 총량은 제조 직후에 비하여 6개월 후(3,111.2 mg%)에는 약간 감소하였으나 12개월 후(1,987.4 mg%)에는 크게 감소하였다($p<0.05$). 콩의 경우 가장 많이 검출된 유리아미노산은 histidine인 반면 메주의 경우에는 glutamic acid였다. 간장의 경우 가장 많이 검출된 유리아미노산은 메주에서와 같이 glutamic acid(475.2-574.4 mg%)였고, 비교적 많이 검출된 유리아미노산은 proline, leucine, alanine, valine 및 lysine 등이었으며, 비교적 적게 검출된 유리아미노산은 arginine 및 cystein이었다.

이와 같이 간장의 아미노산 총량과 유리아미노산 총량은 간장의 숙성기간이 6개월 경과후 감소하는 경향을, 그리고 12개월 경과함에 따라 현저한 감소를 보였다. 이러한 결과는 전 등[15]의 보고와는 다르나, Jeong[16]의 연구와는 유사하다. 전 등[15]의 보고에 의하면 60일 숙성보다 120일 숙성된 재래간장의 유리아미노산 함량이 증가되었다. 이들의 결과와 본 연구의 결과로부터, 장류가 숙성되면서 원료 단백질의 가수분해작용이 일어나 어느 기간까지는 유리아미노산이 증가될 것이나, 12개월 후에는 이러한 작용이 거의 마무리되는 것으로 추측되어진다. 따라서 우리가 전통 장류를 1년에 한번씩 새로 제조하여 섭취하고 있는 것은 곧 이들 식품의 풍미는 물론 영양성과 안전성을 고려한다는 측면에서 매우 의미있는 일이라고 생각되며 본 연구는 이에 대한 과학적 근거를 제시하는 의의를 갖는다.

또 본 연구에서 간장의 숙성중 아미노산 함량비(아미노산 조성)는 변화되었으나 어느 시점에서나 지미(旨美)성분인 glutamic acid가 가장 많이 검출되었다. 특히 간장 중의 유리아미노산은 간장의 풍미와 선호도에 영향을 미치는데, 본 연구에서 간장의 숙성중 유리아미노산은 모든 시점에서 함량의 차이는 있으나 glutamic acid의 함량이 높게 나타났다(아미노산으로 799.1 mg% 이상, 유리아미노산으로 475.2 mg% 이상). 이[17]는 메주, 간장 및 된장에서 glutamic acid가 많이 함유되어 있다고 보고했으며, 김과 김[18], 박과 손[19]은 간장에서 glutamic acid와 aspartic acid의 함량이 가장 많다고 보고하였고, 박과 김[20]도 재래 간장에서 glutamic acid 함량이 가장 많다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 6개월 및 12개월 숙성시킨 간장의 아미노산이나 유리아미노산중 glutamic acid의 함량이 높은 것은 우리나라 전통 장류의 특징을 잘 나타내었다고 생각된다. 본 연구에서 이렇게 간장에서 glutamic acid가 높게 검출된 것은 이들의 보고들과 일치되나, 각 아미노산의 함량비에서는 서로 차이를 보이고 있다. 이는 메주의 차이, 간장의 원료 조성과 배합비율, 특정 균주 사용여부와 그 효소활성, 그리고 숙성기간 등에 따른 차이라고 생각된다.

한편 본 연구에서 아미노산에 있어 총량에 대한 glutamic acid의 함량비는 콩에서 16.3%, 메주에서 16.5%, 그리고 간장에서 20.5-21.9%로서 간장에서 증가된 경향이었다. 그런데 유리아미노산에 있어 총량에 대한 glutamic acid의 함량비는 콩에서 2.92%, 메주에서 9.68%, 그리고 간장에서는 16.6-23.9%로 콩이나 메주에서보다 크게 증가되었다. 최 등[8]의 보고에서는 재래 간장에서 유리아미노산으로서 glutamic acid가 15.82%로 본 연구에서는 이에 비하여도 높게 나타났다. 물론 콩에서 함량이 높은 glutamic acid가 메주 및 간장에도 높게 함유되어 있겠으나, 아미노산보다 유리아미노산 조성에서 glutamic acid가 차지하는 비율이 이렇게 훨씬 높다. 앞으로 전통 된장에서 이렇게 glutamic acid의 함량이 높은 것에 대한 다각적인 검토와 그 유발 메커니즘에 대한 더 자세한 연구가 필요하다고 본다.

3. 아미노산에 대한 유리아미노산의 비율

아미노산에 대한 유리아미노산의 비(유리율)를 퍼센트로 나타낸 것은 Table 3에서 보는 바와 같다. 아미노산 총량에 대한 유리아미노산 총량의 비율은 콩의 경우 0.8%에 불과하였으나 이에 비하여 메주의 경우 17.3%으로 크게 증가하였고, 간장의 경우 제조 직후 53.1%, 6개월 숙성 후 54.6%, 12개월 숙성후 59.8%로 더욱 증가하였다. 이로부터 메주의 제조로부터 아미노산의 유리율이 증가되고 또 간장의 숙성과정에서 더욱 유리율이 증가됨을 알 수 있다.

콩의 경우 아미노산 유리율이 가장 높은 것은 histidine으로 7.0%이었고 그 외에는 0.1-1.8%이었다. 메주의 경우 유리율이 높은 것은 threonine(34.8%)과 proline (34.7%,)이었고, 비교적 높은 것은 tyrosine(26.9%), valine(26.8%), methionine(25.4%), phenylalanine(21.7%), isoleucine(20.7%)이었으며, 나머지는 2.6-18.3%이었다. 간장의 제조 직후, 숙성 6개월 및 숙성 12개월에 모두 valine의 유리율이 높은 편으로 각각 84.9%, 87.7% 및 95.4%이었다. 또 간장의 숙성 12개월 후에 histidine도 유리율이 매우 높아 95.6%이었다.

이렇게 간장이 숙성되면서 유리아미노산의 증가와 더불어 아미노산에 대한 유리아미노산의 비율도 크게 증가되는 경향으로 나타났다. 콩이나 간장의 주요 아미노산 성분으로 일반적으로 알려져 있는 것은 glutamic acid와 aspartic acid 등이다. 본 연구의 간장에서

Table 3. Changes in the ratios of free to total amino acids of soybeans, meju, and soy sauce during the storage for 12 months

Amino acids	Ratios of free to total amino acids (%)				
	Soybeans	Meju	Soy sauce at initial	Soy sauce in 6 months	Soy sauce in 12 months
Aspartic	0.4	13.3	27.2	30.5	40.0
Threonine	1.0	34.8	57.3	62.3	73.7
Serine	0.4	18.0	66.4	73.2	62.6
Glutamic	0.1	10.2	42.9	47.4	59.5
Proline	0.3	34.7	66.6	53.1	37.7
Glycine	0.2	11.3	29.9	33.1	42.1
Alanine	0.7	18.1	64.8	78.1	71.2
Cystein	0.9	2.6	32.8	23.4	30.6
Valine	1.0	26.8	84.9	87.7	95.4
Methionine	0.9	25.4	70.6	37.5	69.9
Isoleucine	0.4	20.7	63.9	70.9	74.7
Leucine	0.2	18.3	73.4	83.4	80.5
Tyrosine	1.2	26.9	62.7	70.6	65.9
Phenylalanine	0.8	21.7	67.2	75.1	77.0
Histidine	7.0	16.9	77.1	46.5	95.6
Lysine	0.1	17.9	45.0	45.2	61.3
Arginine	1.8	5.4	22.1	15.9	50.2
Total	0.8	17.3	53.1	54.6	59.8

glutamic acid의 경우 유리아미노산 함량은 높았으나 아미노산에 대한 유리아미노산의 비율(유리율)은 42.9-59.5%로 전체 아미노산중 중간 정도였다. 한편 aspartic acid의 경우에는 아미노산 함량은 높으나 유리아미노산 함량은 그리 높지 않고 또 유리율도 전체 아미노산중 중간 이하였다. 반면에 histidine이나 valine의 경우 유리아미노산 함량은 중간정도이나 유리율은 숙성 12개월 후에 각각 95.6% 및 95.4%로 수위를 차지하였다. 장류에서 아미노산 함량이 높아도 유리아미노산의 함량이 낮으면 원료의 주성분에서 유래되는 특유의 구수한 맛이 감퇴되는 것으로 설명된다. 즉, 간장과 된장은 유리아미노산이 높으면서 동시에 아미노산에 대한 유리아미노산의 비율도 높은 것이 좋게 평가된다. 또 장류에 있어 숙성기간이 길수록 아미노산 유리는 증가되는 것으로 생각되고 있다. 그러나 본 연구에서 간장의 12개월 숙성후에 histidine이나 valine의 유리율이 95% 이상, leucine, phenylalanine, isoleucine 및 threonine 등이 70% 이상 유리된 것으로 보아 12개월 이상 경과하면 간장의 아미노산에 의한 풍미는 어느 정도 열화될 것으로 생각된다. 그러나 그 정확한 해석을 위해서는 1년 이상 더 관찰해야할 필요가 있으며 이는 차후의 연구에 기대한다.

4. 색도 변화

간장의 색도를 제조 직후, 숙성 6개월 후, 그리고 12개월 후에 Hunter 체계를 이용하여 측정한 결과는 Table 4와 같다. 간장이 숙성되면서 제조 직후에 비하여 L값(명도)은 감소하였으며($p<0.05$), a값(적색도)과 b값(황색도)은 숙성기간에 따라 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 전반적인 색도 차이를 나타내는 ΔE 값도 간장이 숙성되면서 감소하는 경향을 보였다. 본 연구의 결과는 유[13]의 보고에서 재래 간장이 12개월 숙성되면서 명도, 적색도 및 황색도가 감소하였다는 결과와 일부 일치한다. 전 등[15]의 보고에서는 전통메주로 담근 간장에서 6개월 동안 숙성기간이 길어짐에 따라 명도가 낮아졌으나 적색도와 황색도는 숙성기간에 따라 차이가

Table 4. Changes in Hunter color values of soy sauce during the storage for 12 months

Hunter color parameter	Hunter color values of soybean paste, mean ± S.E.		
	At initial	after 6 months	after 12 months
L	20.02 ± 0.79^{A}	19.16 ± 0.39^{B}	17.76 ± 0.69^{C}
a	0.04 ± 0.03^{A}	0.03 ± 0.03^{A}	0.05 ± 0.03^{A}
b	0.32 ± 0.03^{A}	0.36 ± 0.02^{A}	0.39 ± 0.09^{A}
E	20.02 ± 0.79^{A}	19.17 ± 0.39^{B}	17.76 ± 0.69^{C}

Hunter color values, L: lightness (0=black, 100=white), a: red/green(+: red, −: green), : yellow/blue (+: yellow, −: blue), E: overall color difference $[(L^2+a^2+b^2)^{1/2}]$

Values with the same superscript letters within a low are not significantly different from each other as determined by ANOVA and Duncan's multiple range test (*$p<0.05$).

없었다고 하여 본 연구 결과와 일치하였다. 간장의 색도(color)와 색조(color hue)는 제품의 관능적 품질에 미치는 영향이 크다. 간장의 색을 이루는 물질 중 검은색소 물질에 관해서는 아직도 불분명한 점이 있으나 마이얄(Maillard) 반응에 의한 melanoidine임이 정설로 여겨지고 있다.[21] 본 연구에서는 간장의 색도만을 측정하고 이를 측정하지 못하여 연구의 제한점으로 남는다.

IV. 결 론

본 연구는 콩, 메주, 그리고 간장을 제조하여 장기간(12개월) 숙성시키는 과정중 아미노산성질소, 아미노산, 유리아미노산 및 색도, 그리고 그 변화의 특징을 관찰하고자 수행되었다. 간장의 제조는 한국식품개발원의 지침에 따라 수행하였으며 제조 직후, 6개월 숙성 및 12개월 숙성후에 시료를 분석하였다. 간장의 아미노산성질소는 제조 직후에는 콩과 메주에 비하여 높았으나($p<0.05$) 숙성기간이 경과함에 따라 감소하는 경향이었다. 간장의 아미노산 총량은 콩보다 매우 낮았으나, 유리아미노산 총량은 매우 높았다($p<0.05$). 간장의 아미노산 총량과 유리아미노산 총량은 숙성기간이 12개월 경과함에 따라 현저한 감소를 보였다($p<0.05$). 아미노산에 대한 유리아미노산의 비율(유리율)은 총량으로 콩의 경우 0.8%, 메주의 경우 17.3%, 그리고 간장의 경우 53.1-59.8%이었다. 간장의 숙성중 아미노산이나 유리아미노산의 조성은 변화되었으나 어느 시점에서나 지미성분인 glutamic acid가 가장 많이 검출되었으며, 그 유리율은 42.9-59.5%이었다. 간장의 색도 중 명도는 숙성기간이 경과함에 따라 유의하게($p<0.05$) 낮아졌다. 이로부터 간장의 아미노산 및 유리아미노산 함량은 비록 콩에 비하여 매우 낮지만 아미노산 유리율은 메주의 제조와 발효로부터 증가되고 간장의 숙성과정에서 더욱 증가되는 것을 알 수 있다. 간장의 아미노산성질소, 아미노산 및 색도에 의한 관능적 특성은 숙성 12개월 후에는 열화될 것으로 추측되지만 이를 보다 더 정확하게 해석하기 위하여 더 자세한 추가의 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 장지현 : 한국재래장류제조사-특히 고농서류에 나타난 장류를 중심으로. 민족문화연구 80, 92, 1969.
2. 임성일, 유진영 : 전통 메주로부터 분리한 *Bacillus subtilis* PCA 20-3 유래 protease의 정제. 한국식품과학회지, **31**(6), 1635-1641, 1999.
3. 임성일, 김현규, 유진영 : 전통 메주로부터 분리한 *Bacillus subtilis* PCA 20-3 유래의 protease 생산과 특성. 한국식품과학회지, **32**(1), 154-160, 2000.
4. 김정득, 김종규 : 간장, 된장 발효용균 *Bacillus species* SS9의 동정. 자원문제연구논집, **21**(1), 31-47, 2002.
5. 최광수, 정현채, 최종동, 권광일, 임무혁, 김영지, 서정식 : 메주의 제조기간에 따른 재래간장의 발효특성. 한국농화학회지 **42**(4), 277-282, 1999.
6. 한국식품연감. 사조사, 서울. 547, 1995.
7. Kim, Y. A. : Effective components on the sensory characteristics of commercial soy-sauce and ordinary Korean soy-sauce. The Research Reports of Miwon Research Institute of Korean Food & Dietary Culture **6**, 245-267, 1995.
8. 최광수, 최종동, 정현채, 권광일, 임무혁, 김영호, 김우성 : 메주의 담금비율이 간장의 품질에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **32**(1), 174-180, 2000.
9. Im, M. H., Choi, J. D., Chung, H. C., Lee, S. H., Lee, C. W., Choi, C. and Choi, K. S. : Improvement of meju preparation method for the production of Korean traditional kanjang(soy sauce). *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **30**, 608-614, 1998.
10. 한국식품개발연구원 : 장류 제조 · 가공기술 지침서. 한국식품개발연구원, 성남, 1994.
11. 김종규, 노우섭 : 한국산 전통 간장과 된장의 숙성 중 aflatoxin의 변화와 그 특징-제2보. 대한보건협회학술지, **26**(1), 13-21, 2000.
12. 식품의약품안전청 : 식품공전. 2000.
13. 유선미 : 간장 · 된장의 담금용기별 품질특성 구명 연구. 농촌생활과학, **21**(4), 9-14, 2000.
14. 송태호, 김동호, 박병준, 신명곤, 변명우 : 감마선을 조사한 간장의 미생물 및 일반품질 특성. 한국식품과학회지, **33**(3), 338-344, 2001.
15. 전민선, 손경희, 채선희, 박현경, 전형주 : 제조조건에 따른 한국전통간장의 색 특성에 관한 연구. 한국식품영양과학회지, **31**(1), 32-38, 2002.
16. Jeong, H. J. : Studies on the taste components in traditional Korean soy sauce prepared from different conditions. Ph.D. Dissertation, Yonsei University, 1993.
17. Lee, C. H. : Studies on the amino acid composition of Korean fermented soybean meju products and the evaluation of the protein quality. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **5**, 210-214, 1973.
18. Kim, J. K. and Kim, C. S. : The taste components of ordinary Korean soy sauce. *J. Kor. Agric. Chem. Soc.*, **23**, 89-105, 1980.
19. Park, H. K. and Shon, K. H. : Analysis of significant factors in the flavor of traditional Korean soy sauce(II)-Analysis of nitrogen compounds, free amino acids and nucleotides and their related compounds. *Kor. J. Dietary Culture*, **12**, 63-69, 1997.
20. Park, K. I. and Kim, K. J. : Studies on manufacturing of the Korean soy sauce. The report of NIRI 20, 89-98, 1970.
21. Kawamura, S. : Seventy years of the Maillard reaction. In "The Maillard reaction in foods and nutrition", Waller G.R. and Feather M.S. (eds). American chemical society, Washington, D.C. 3, 1983.