

해양심층수 소금으로 제조한 간장의 발효기간에 따른 품질변화

권오준¹ · 김미애¹ · 김태완² · 김대곤³ · 손동화³ · 최응규⁴ · 이선호^{5†}

¹경북전력산업기획단, ²안동대학교 식품생명공학과, ³대구산업정보대학 호텔외식조리계열,
⁴포항테크노(바이오)정보지원센터, ⁵안동대학교 해양바이오산업연구소

Changes in the Quality Characteristics of Soy Sauce Made with Salts Obtained from Deep Ocean Water

O-Jun Kwon¹, Mi-Ae Kim¹, Taewan Kim², Dae-Gon Kim³,
Dong-Hwa Son³, Ung-Kyu Choi⁴ and Seon-Ho Lee^{5†}

¹Gyeongbuk Regional Innovation Agency, Gyeongsan 712-710, Korea

²Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University, Andong 760-749, Korea

³Faculty of Hotel Cuisine, Daegu Polytechnic College, Daegu 706-711, Korea

⁴Institute of Marine Biotechnology, Andong National University, Andong 760-749, Korea

⁵Institute of Marine Biotechnology, Andong National University, Andong 760-749, Korea

Abstract

We investigated changes in the quality characteristics of soy sauce made using salts from deep ocean water; such salts are more economic to obtain than sun-dried salt. pH level and buffer action both decreased as fermentation proceeded. The content of the pure extract after 120 d of fermentation was 7.5%(w/w), and increased as fermentation proceeded. Total and amino acid nitrogen levels after 120 d of fermentation were 1.4% and 0.75%, respectively (both w/w). Of the free amino acids (179.8-315.7 mg%), glutamic acid was the most abundant, followed by alanine, lysine, and leucine. The glutamic acid/total free amino acid ratio was 21.0-23.2%. The content of essential amino acids was 78.0-142.3 mg%; this level increased as fermentation progressed.

Key words : soy sauce, deep ocean water, amino nitrogen, free amino acid

서 론

식품을 조리 가공할 때 쓰이는 소금은 짠맛을 내는 조미료와 방부력을 갖는 보존료로서 식용소금은 KS 규격에 따라 천일염과 정제염으로 구분된다(1). 소금의 제조와 특성에 관한 연구는 주로 무기질 조성(2)과 중금속 함량(3)을 중심으로 연구되고 있으며, 최근 해양심층수로부터 얻어진 소금의 이용성에 대한 관심이 높아지고 있다.

해양 심층수는 태양광이 도달하지 않는 수심 200 m 이상의 깊은 바다에 존재하여 수온이 연중 2°C 이하로 안정되어 있는 청정한 해수로써 식품으로써의 잠재적 이용가치가

매우 높은 자원이다(4). 영양 염류가 풍부하고 미네랄 조성이 양호한 무한의 해수자원(5)으로서 청정성과 안전성을 지니고 있는 해양심층수는 최근 국내에서 활발한 개발이 진행 중이며 식품에 활용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다(6).

콩을 주원료로 하는 간장은 우리나라에서 예로부터 전해 내려오는 조미식품의 하나로서(7) 그 맛은 사용되는 원료의 종류, 제조 장소, 제조 방법, 관여하는 미생물의 양상에 따라 매우 다양하게 나타나게 된다(8). 간장의 품질에 관한 연구로는 원료 콩을 발아 시키거나(9,10) 메주 제조법을 개선하여 간장의 품질을 개선하고자 하는 연구(11), 균주를 달리하여 간장의 품질을 개선하고자 하는 연구(12), 한약재 등 부재료를 첨가하여 간장의 품질과 기능성을 개선하고자 하는 연구(13,14), 간장의 원료를 대체하여 품질과 기능성

†Corresponding author. E-mail : lotte@daum.net,
Phone : 82-54-820-6157, Fax : 82-54-820-6264

을 개선하고자 하는 연구 (15,16) 등 다양한 연구가 진행되고 있으나 해양심층수염을 이용하여 간장을 제조하고자 하는 시도는 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 장류가 우리 식생활에 차지하는 중요성을 고려하여 기능성 식품원료로 이용될 수 있을 뿐만 아니라 일반 해수를 활용하는 것 보다 훨씬 경제성이 높은 해양심층수 소금을 식품소재로 이용하기 위해 간장을 제조한 후 각종 품질 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

간장의 제조

간장의 제조는 최(17)의 방법에 따라 수침과정 없이 영양분의 손실을 막을 수 있는 전통적인 방법으로 제조하였다. 간장제조에 사용된 대두는 2006년 경상북도에서 생산한 황금콩(*Glycine max.* : Hwangkumkong)을 사용하였다. 일반 성분은 수분 8.3%, 조회분 4.8%, 조단백질 30.0%, 조지방 19.3%, 조섬유 5.7% 및 가용성 무질소물 31.9%였다.

해양심층수염은 ㈜울릉미네랄(Ulleung Mineral, Ulleung, Korea) 에서 2007에 생산, 제조된 것을 사용하였다. 메주는 20%의 해양심층수염을 녹인 소금물과 1:3의 비율로 사입하여 120일 동안 자연 숙성시키면서 숙성시간별로 샘플을 채취하여 본 실험에 사용하였다.

pH 및 완충능 측정

간장의 pH는 pH meter (DP-215M, DMS, Korea)를 이용하여 측정하였으며 완충능 측정은 간장 시료 원액 10 mL를 pH meter를 이용하여 측정하고, 1/10 N NaOH 6 mL를 넣은 후 pH값의 차이를 완충능으로 하였다.

갈색도

간장시료를 7,200g에서 30분 동안 원심분리하고 상정액 5 mL를 취하여 증류수로 10배 희석한 다음, 이액을 분광광도계 (Pharmacia, Sweden)를 이용하여 500 nm에서 흡광도를 측정 후 희석배수를 곱하였다.

순추출물

정제 해사를 증발접시에 취하여 105 ± 1°C에서 항량을 구한 후, 시료 일정량을 취하여 건조시키고 30분간 방냉한 후 칭량하여 추출물을 구하고, 여기에 식염의 양을 감하여 순추출물로 하였다.

총질소 및 아미노태 질소 분석

Digestion system 1007 Digester 로 시료 약 5 g을 취하여 진한 황산용액 25 mL로 분해시키고, Kjeltac system 1026 Distilling Unit를 사용하여 증류한 후 적정하여 소비된 0.1N NaOH의 mL수를 총질소로 환산하여 양을 구하였다(9). 아

미노태 질소분석을 위해서는 시료 10 mL를 증류수 90 mL에 가한 다음 20°C에서 30분 동안 교반하였다. 지시약으로 페놀프탈레인을 2~3방울 가해 0.1 N NaOH로 pH를 4.8까지 맞춘 다음 중성 formalin 용액을 20 mL 가하였다. 이때 pH는 약 산성이 되고 이 용액을 0.1 N NaOH로 pH 8.4까지 적정하여 소비된 NaOH로 아미노태 질소 함량을 구하였다.

유리 아미노산 측정

시료 일정량에 75% ethanol을 가하여 냉각기가 연결된 추출기에서 1시간 동안 추출하여 냉각한 후 여과하였다. 여기에 증류수를 가하여 일정량으로 정용하고, 25% trichloroacetic acid (TCA)를 가하여 냉장고에서 1시간 방치 후 3,000 g에서 20분간 원심분리하여 상등액을 취하였다. 다음 diethyl ether를 가하여 지방을 제거하고 evaporator로 용매를 휘발시킨 후 아미노산 분석용 lithium citrate buffer로 용해시킨 후 0.45 µm membrane filter로 여과하고 아미노산 자동분석기 (Bio chrom 20 amino acid analyzer, Cambridge, UK)로 분리 정량하였다.

결과 및 고찰

pH 및 완충능 변화

해양심층수 소금을 이용하여 제조한 재래식 간장의 숙성기간에 따른 pH 변화는 Fig. 1에 나타내었다. 간장을 담근 직후의 pH는 5.7을 나타내었으며, 발효가 진행됨에 따라 pH는 점차 감소하여 발효 60일 전까지는 pH가 비교적 급격히 저하되었는데 발효초기에 그 경향이 뚜렷하였다. 이후 시간이 지나면서 완만하게 감소하는 경향을 보였는데 발효 60일 후에는 pH 5.1, 발효 120일 째는 pH는 4.8을 나타내었다. 일반적으로 재래식 간장의 pH는 발효 개시 후 10일 이내에 급격하게 감소하는 경향을 보이는 것으로 보고되

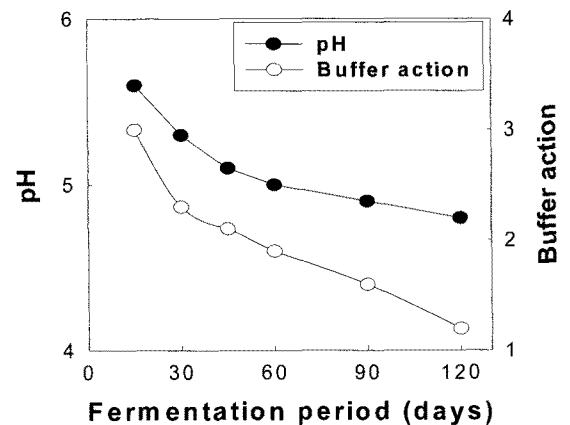


Fig. 1. Changes in pH and buffer action of soy sauce made with salts from deep ocean water.

어 있으며(18), Jang 등(14)은 간장의 pH가 발효 4개월 이후까지 계속 완만하게 감소하다가 5개월째 약간 증가한 후 감소한다고 보고한 바 있다.

1/10 N NaOH 6 mL를 첨가했을 때의 pH 변화로 나타내는 완충능의 변화는 Fig. 1에서와 같이 해양심층수 소금으로 만든 간장의 숙성이 진행됨에 따라 발효 전 기간 동안 감소하는 것으로 나타났다. 완충능은 간장의 숙성이 진행됨에 따라 glutamic acid와 aspartic acid 등 아미노산과 젖산 함량이 증가함에 따라 낮아지며, 한식간장에 비해 시판 양조간장은 순 고형분의 함량이 많음에 따라 완충작용에 관여하는 성분이 높아 완충능이 높다.

순추출물 함량 및 갈색도 변화

간장의 순추출물은 간장덧 사입 후 60일 까지 급격히 증가하고 그 후는 수분 증발에 따른 농축효과에 의해 증가한다(19). 해양심층수 소금으로 제조한 간장의 순추출물 함량변화는 Fig. 2에 나타내었다. 순추출물 함량은 발효 15일째에 4.7%로 나타났으며 발효 60일째에 급격히 증가하여 6.9%를 나타내었다. 발효 120일째는 7.5%의 순추출물 함량을 나타내었다. 간장의 순추출물 함량은 완충능과 밀접한 상관이 있으며, Lee 등(20)은 보리등겨를 이용하여 제조한 간장의 순추출물이 일반 대두로 제조한 간장에 비해 1.5~2배 가량 높았다고 보고한 바 있다.

해양심층수 소금을 이용하여 제조한 간장의 발효기간에 따른 갈색도의 변화를 500 nm의 흡광도에서 측정된 결과는 Fig. 2에서와 같이 발효 30일째에 대부분의 갈색화가 진행된 것으로 판단되었으며, 이는 Lee 등(20)이 대두로 제조한 간장의 경우 60일 정도에 대부분의 갈색화가 진행된다는 보고와 Im 등(9)이 간장 덧 발효 중 갈색도 변화를 측정할 결과 발효 60일 이후 1.5에 도달하였다는 보고보다 약 30일 정도 빠른 것으로 나타났다.

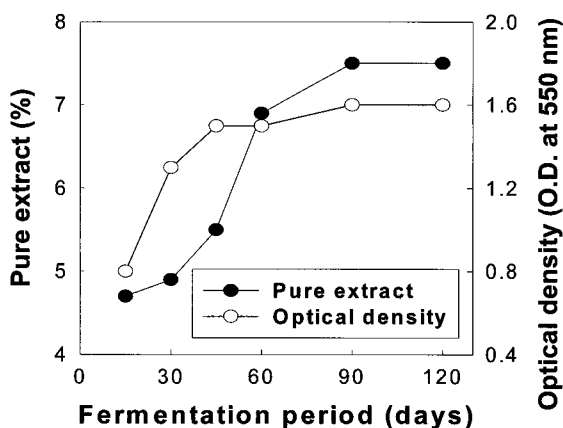


Fig. 2. Changes in the content of pure extract and optical density of soy sauce made with salts from deep ocean water.

총질소 및 아미노태 질소 함량 변화

간장에 용해되어 있는 총질소는 간장의 품질과 밀접한 관계가 있으며(14), 간장의 숙성과정 중에 미생물과 효소에 의해 콩에 존재하는 질소성분이 분해되어 유리되면서 증가한다(21). 해양심층수 소금으로 제조한 간장의 총질소 (Fig. 3)는 발효 15일째에 0.55%로 나타났으며, 발효가 진행됨에 따라 점차 증가하여 발효 90일째에는 1.4%가 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 이후 총질소의 함량에는 변화가 없는 것으로 나타났다.

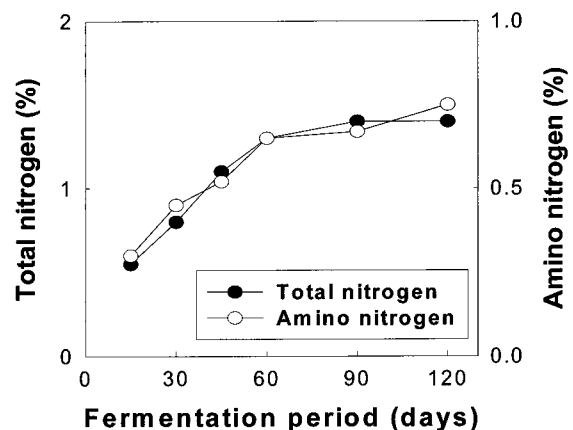


Fig. 3. Changes in total nitrogen and amino nitrogen contents of soy sauce made with salts from deep ocean water.

아미노태 질소는 protease activity가 높고 기질로 사용된 대두의 양이 많을 수록 저분자 peptide 또는 아미노산이 다량으로 생기게 됨에 따라 생기게 된다. 해양심층수 소금을 이용하여 제조한 간장의 발효기간에 따른 아미노태 질소 함량 (Fig. 3)은 발효 15일째에 0.3%를 나타내었으며 발효가 진행됨에 따라 점차 증가하여 발효 120일째에는 0.75%를 나타내었다. 아미노태 질소의 증가 패턴은 총질소 함량의 증가 패턴과 매우 유사한 것으로 확인되었으며, 발효 전 기간에 걸쳐 총 질소 함량의 1/2 정도 되는 것으로 확인되었다.

아미노태 질소는 간장의 숙성정도 및 보존기간 중의 품질평가가 지표가 되는 성분으로, 아미노태 질소함량이 높은 간장이 성분과 관능적 특성에서도 좋은 것으로 평가된다. 본 연구에서는 간장의 제조시 경제성이 일반 소금에 비해 우수한 해양심층수 소금을 활용하여 간장을 제조하고 품질변화를 관찰 하였으며, 일반 대두 간장으로 제조한 간장과도 비교하였다. 그 결과 총질소와 아미노태 질소를 비롯한 결과가 모두 일반 간장과 차이가 없는 것으로 나타나(data not shown) 해양심층수 소금을 이용한 간장의 개발은 품질과 경제적 측면에서 모두 가능할 것으로 판단된다.

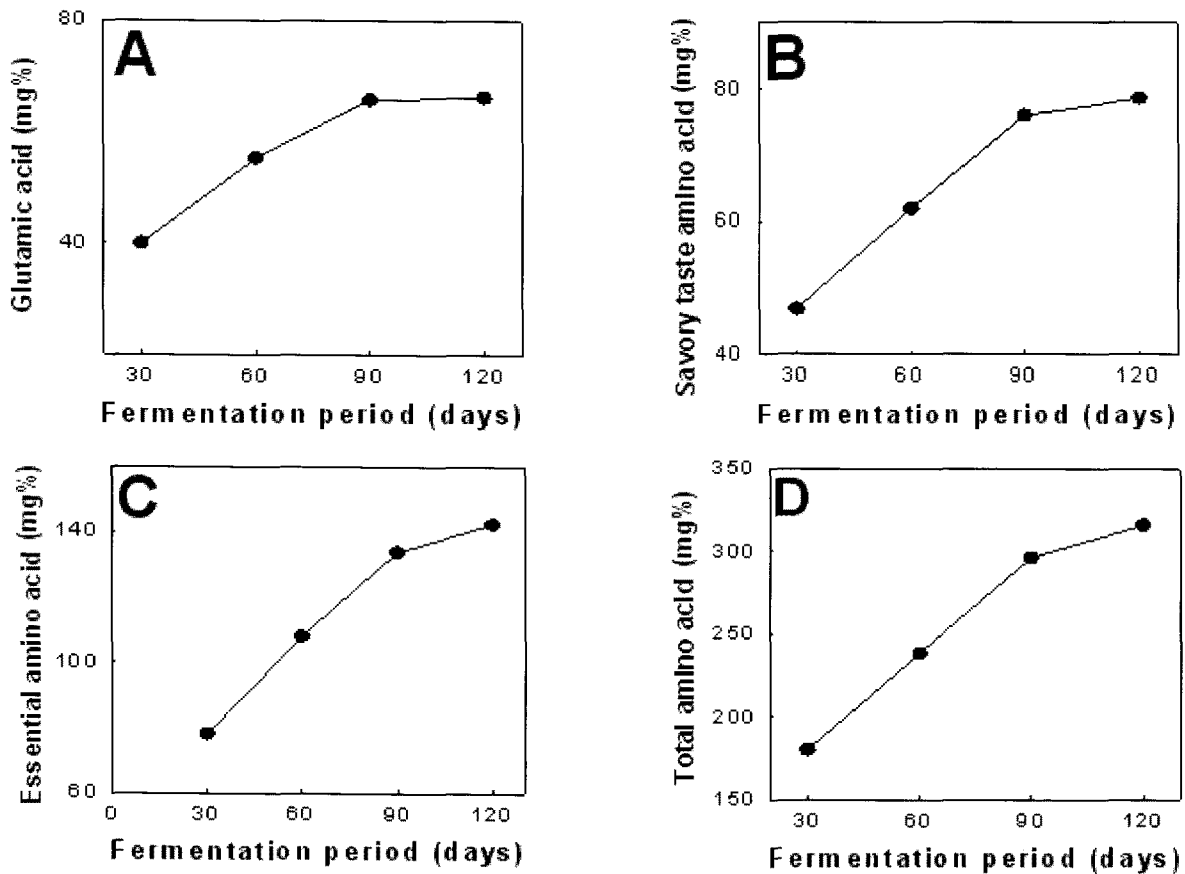


Fig. 4. Changes in the content of glutamic acid, savory taste amino acid, essential amino acid and total amino acid of soy sauce made with salts from deep ocean water.

A: glutamic acid, B: savory taste amino acid, C: essential amino acid, D: total amino acid.

유리아미노산 함량 변화

해양심층수 소금으로 제조한 간장의 발효기간에 따른 유리아미노산 함량의 변화는 Table 1에 나타내었으며, glutamic acid와 구수한 맛을 나타내는 아미노산 함량, 총 필수아미노산 함량과 총 아미노산 함량변화는 Fig. 4에 나타내었다.

유리아미노산의 함량은 179.8~315.7 mg%가 검출되었으며, 발효기간이 증가함에 따라 점차 함량이 증가하는 것으로 확인되었다. 발효 전 기간에 걸쳐 glutamic acid가 가장 많았으며, alanine, lysine 및 leucine의 순으로 많이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 총 유리 아미노산에 대한 glutamic acid의 비율은 21.0~23.2%정도인 것으로 나타났으며, 발효 60일 째에 glutamic acid의 비율이 가장 높은 것으로 확인되었다. 간장의 구수한 맛을 나타내는 가장 중요한 성분인 glutamic acid는 발효 30일째에 39.9 mg%가 검출된 후 발효가 진행됨에 따라 급격히 증가하여 발효 90일 째와 120일 째에 각각 65.8 mg%와 66.2 mg%가 검출되었다. 구수한 맛을 나타내는 성분인 aspartic acid, glutamic acid 및

cysteine의 함량의 함은 Fig. 4B에서 나타낸 바와 같이 발효가 진행됨에 따라 급격히 증가하였으며, 그 증가 패턴은 glutamic acid 함량의 증가패턴과 유사한 것으로 확인되었다. 사람의 체내에서 합성이 불가능하여 식품의 섭취를 통하여 흡수해야 하는 필수아미노산의 함량은 발효 30일째에 78 mg%가 검출되었으며, 발효가 증가함에 따라 그 함량도 증가하여 발효 120일 째에는 142.3 mg%가 함유되어 있는 것으로 확인되었다.

Kim (22)은 간장의 아미노산 총량과 유리아미노산 총량은 간장의 숙성기간이 6개월 경과후 감소하는 경향을 보였으며, 12개월 경과 후에는 현저한 감소를 보였다고 보고한 바 있는데, 이들 아미노산 들 중 glutamic acid의 함량이 가장 높게 나온 것은 본 연구 결과와 일치하나 아미노산의 종류에 따라 조금씩 차이를 보여주고 있다. 이는 원료 콩의 일반성분 함량, 메주의 형태와 크기, 사용 균주의 protease 활성, 간장의 숙성환경에서의 미비한 차이에 의해 기인하는 것으로 판단된다.

Table 1. Changes in the content of amino acid of *kanjang* made with salts from deep ocean water

Amino acid	Fermentation period (days)			
	30	60	90	120
Thr	7.5	11.8	14.6	15.9
Ser	12.3	16.8	20.1	22.5
Gly	6.7	8.0	10.3	11.9
Ala	18.5	23.9	29.5	30.3
Lys	15.9	24.1	29.0	29.9
Asp	5.1	6.3	8.1	10.2
Glu	39.9	55.3	65.8	66.2
Cys	1.9	0.5	2.3	2.3
Met	5.9	6.5	8.3	10.6
Ile	11.5	14.9	18.4	20.7
Leu	16.0	23.3	28.0	28.8
Pro	7.1	8.5	11.3	12.1
Val	12.5	16.3	20.8	21.7
Tyr	6.6	8.0	10.5	11.4
Phe	8.7	11.0	14.6	14.7
His	3.2	2.3	3.6	5.4
Arg	0.6	0.7	0.7	1.1
GA/TA	22.2	23.2	22.2	21.0
EAA (%)	78.0 (43.4)	107.9 (45.4)	133.7 (45.2)	142.3 (45.1)
Total	179.8	238.0	295.9	315.7

요 약

본 연구에서는 경제적 측면에서 일반 소금보다 우수한 해양심층수 소금을 이용하여 간장을 제조한 후 발효기간에 따른 품질특성을 조사하였다. pH와 완충능은 발효가 진행됨에 따라 점차 감소하였다. 순추출물의 함량은 점차 증가하여 발효 120일째에 7.5%로 나타났다. 간장의 갈색화는 발효 30일 째에 대부분의 갈색화가 진행되었다. 총질소와 아미노태 질소는 발효가 진행됨에 따라 점차 증가하여 발효 12일째 각각 1.4%와 0.75%를 나타내었다. 유리아미노산의 함량은 179.8~315.7 mg%가 검출되었으며, 발효기간이 증가함에 따라 점차 함량이 증가하였다. 발효 전 기간에 걸쳐 glutamic acid가 가장 많았으며, alanine, lysine 및 leucine의 순으로 많았다. 총 유리 아미노산에 대한 glutamic acid의 비율은 21.0~23.2%였으며, 필수아미노산의 함량은 발효 30일째에 78~142.3 mg%가 검출되었으며, 발효가 진행됨에 따라 그 함량도 증가하였다.

참고문헌

1. Moon DS, Kim HJ, Shin PK, Jung DH. (2005) Characteristics of chemical contents of horizontal spray salts from deep ocean water. *J. Korean Fish. Soc.*, 38, 65-69
2. Jo EJ, Shin DH. (1998) Study on the chemical compositions of sun-dried, refined, and processed salt produced in Chonbuk area. *J. Food Hyg. Safety*, 13, 360-364
3. Park JW, Kim SJ, Kim SK, Kim BH, Kang SG. (2000) Determination of mineral and heavy metal contents of various salts. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, 1442-1445
4. Ham SS, Kim SH, Yoo SJ, Oh HT, Choi HJ, Chung MJ. (2008) Biological activities of soybean sauce (*kanjang*) supplemented with deep sea water and sea tangle. *Korean J. Food Preserv.*, 15, 274-279
5. Jung DH, Kim HJ, Park HI. (2004) A study on the behavior of flexible riser for upwelling deep ocean water by a numerical method. *J. Ocean Eng. Technol.*, 18, 15-22
6. Lee SW, Kim HJ, Moon DS, Kim AR, Jung IH. (2007) Characteristics of tofu coagulants extracted from sea tangle using treated deep ocean water. *J. Korean. Fish. Soc.*, 40, 113-116
7. Choi UK, Park JH. (2004) Evaluation of taste in *kanjang* made with barley bran using multiple regression analysis. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 36, 75-80
8. Han KS, Yoon SS. (1991) A study on the influence of social changes on the management of indigenous fermented foods in Korean families. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 7, 1-9
9. 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
10. Choi UK, Kim MH, Lee NH, Jeong YS, Kwon OJ, Kim YC, Hwang YH. (2007) The characteristics of *cheonggukjang*, a fermented soybean product, by degree of germination of raw soybeans. *Food Sci. Biotechnol.*, 16, 734-739
11. Choi UK, Kim MH, Lee NH, Jeong YS, Hwang YH. (2007) Changes in quality characteristics of *meju* made with germinated soybean during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 39, 304-308
12. Kim BS, Rhee CH, Hong YA, Kwon TH, Shin MK, Kim JH, Woo CJ, Kim YB, Park HD. (2008) Changes of enzyme activity and physiological functionality of traditional *kanjang* (soy sauce) during fermentation in

- the using *Bacillus* sp. SP-KSW3. Korean J. Food Preserv., 15, 293-299
13. Shim SL, Ryu KY, Kim W, Jun SN, SEO HY, Han KJ, Kim JH, Song HP, Cho NC, Kim KS. (2008) Physicochemical characteristics of medicinal herbs *Ganjang*. Korean J. Food Preserv., 15, 243-252
 14. Jang DK, Woo KL, Lee SC. (2003) Quality characteristics of soy sauces containing Shiitake mushroom (*Lentinus edodes*). J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol., 46, 220-224
 15. Choi UK, Kim MH, Kwon OJ, Lee TJ, Lee NH. (2007) Characterization of aroma components in barley bran sauce using statistical analysis. Food Sci. Biotechnol., 16, 23-28
 16. Lee NH, Kang SC, Jeong HJ, Kwon OJ, Choi UK. (2006) Effective components on the taste of *kanjang* made with barley bran using multiple regression analysis. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem., 49, 35-42
 17. Choi KS, Kwon KI, Lee JG, Lee RK, Choi JD, Ryu MK, Im MH, Kim KJ, Pyo YP, An YS. (2003) Effects of methods of adding barley malt in the production of *kanjang* (Korean traditional soy sauce) on it's chemical compositions and sensory characteristics. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol., 46, 195-200
 18. Yoo JY, Kim HG, Kwon DJ. (1998) Improved process for preparation of traditional *kanjang*. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 27, 268-274
 19. Choi KS, Choi C, Im MH, Choi JD, Chung HC, Kim YH, Lee KS. (1998) The effects of soybean boiling waste liquor on the enhancement of lactic acid fermentation during Korean traditional *kanjang* mash maturing. J. Korean Agric. Chem. Soc., 41, 201-207
 20. Lee EJ, Kwon OJ, Im MH, Choi UK, Son DH, Lee SI, Kim DG, Cho YJ, Kim WS, Kim SH, Chung YG. (2002) Chemical changes of *kanjang* made with barley bran. Korean J. Food Sci. Technol., 34, 751-756
 21. Kim JK, Kim CS. (1980) The taste components of ordinary Korean soy sauce. J. Korean Agric. Chem. Biotechnol., 23, 89-105
 22. Kim JK. (2004) Changes of components affecting organoleptic quality during the ripening of Korean traditional soy sauce-amino nitrogen, amino acid, and color. Korean. J. Environ. Health, 30, 22-28

(접수 2010년 7월 16일, 수정 2010년 10월 13일, 채택 2010년 10월 29일)