

調味食品(釀造간장) 熟成 過程中的 品質變化에 關한 研究

食品分析科

李榮淑, 趙顯哲, 朴孝珍, 姜正美, 宋福柱, 李弘洙, 河相泰

The Study on the quality changes of soy sauce during aging

Food analysis Division

Y.S.Lee, H.C.Jo, H.J.Park, J.M.Kang, B.J.Song, H.S.Lee, S.T.Ha

Abstract

The changes of components and sensory test in soy sauce, during aging period were studied. This study was carried out 4 times till 30 days and 5 times till 180 days. The initial salt content was 18.05% but decreased 16.68% at 60 days. Alcohol content was increased up to 0.34% at 30 days and 1.5% at 150 days. Reducing sugar content was increased up to 7.5% at 20 days and then decreased. The initial pH was 5.55 and then decreased 4.88 to at 60 days. Aminonitrogen and total nitrogen contents were 1.15%, 1.57% at 90 days and slightly decreased there after. Total amino acid contents were 7.35% at 120 days. Although the Amino acid contents were different one another during fermentation, Glutamine was the highest where as methionine and histamine were the lowest content of Amino acids. Sensory test was excellent at 180 days. The results suggest that aging period for maximum value was 150-180 days.

I. 緒 論

醬類는 大豆와 밀, 보리등의 全분질을 主原料로 하여 加工한 貯藏性이 있는 調味食品으로서 우리들의 食生活에 重要한 副食이라 하겠다.¹⁻³⁾

微生物의 酵素를 利用하여 大豆및 蛋白質을 加水分解한 것으로서 粗上 代代로 食生活에 必需的으로 利用되는 醱酵 食品인 醬類는 製造 原料와 醱酵 條件등의 熟成過程에 따라 獨特한 맛과 風味를 나타낸다.

飲食의 간과 맛을 調節하기위해 사용되는 醬類는 傳統的으로 가정에서 직접 담그는 것이 通例였으나 1930년대 日本人들에 의해 工場生産이 시작되었고 그후 업체의 軍納用 醬類 生産을 계기로 서서히 工場에서 生産되는 改良式 醬類로 轉換되어 왔다.⁴⁻⁷⁾

주부들의 社會 參與가 擴大되자 食生活도 점차 變化를 가져와 改良式 醬類의 需要는 꾸준히 增加하였다.

한편 加工食品이 다양하게 開發되면서 맛을 調節하는 각종 인스턴트 調味料가 生産되자 簡便性으로 인해 그 消費가 부분별하게 擴大되었으나, 最近 所得 水準의 向上등으로 소비자의 食品에 대한 選別 基準이 달라졌다.

즉 簡便性의에 衛生的이고 傳統的인 맛과 營養性을 두루 갖춘 調味食品을 要求하게 되었다.

따라서 醬類등의 調味食品을 비롯하여 傳統的으로 사용해오던 계반 食品들에 대한 가치의 再認識및 營養的인 再評價가 이루어지게 되었다.

이런 추세에 副應하여 金동 여러 학자들은 在來式 간장의 맛과 향기에 影響을 미치는 成分들에 관한 研究를 遂行하여 調味食品의 發展에 크게 寄與하였다.⁸⁻¹⁰⁾

이러한 일련의 研究들에 의해 傳統食品의 短點을 補充하고 長點을 살린 改良式 醬類의 生産은 계속 擴大될 展望이다.

改良式 醬類 중에서도 가장 消費가 많은 것은 酸分解 간장이나 그 有害性 是非로 인해 醱造 간장에 대한 選好度가 높아가가는 실정이다.

本 研究室에서는 소비가 增加一路에 있는 醱造 간장에 대하여 맛의 成分이나 맛에 影響을 미치는 成分등 理化學的 一般 成分 調査및 官能 檢査를 實施하여 製品의 特性을 比較分析하고, 이것을 토대로 多消費 傳統 食品의 開發에 寄與하고자 本 研究를 實施하였다.

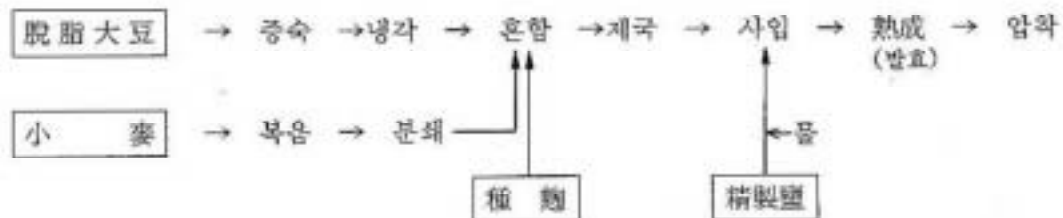
II. 材料 및 試驗方法

1. 材 料

1) 原料 및 配合

脫脂大豆	550g
小麥(硬質)	450g
精製鹽(純度99%)	1,400g(22.5% 食鹽水로서)
種麴(<i>Aspergillus oryzae</i>)	1g

2) 製造工程



全原料를 混合, 제국후 10℃ 상태로 사입한다.

사입후 30일간은 계속 10℃를 維持시키고 그 후 매일 1℃ 정도 昇溫시켜 40일에 20℃, 50 일에는 30℃로 調整한후 熟成 醱酵을 終結시킨 180일까지 同一 溫度를 維持시켰다.

2. 試驗方法

試驗에 사용된 試料는 熟成, 醱酵條件등을 일정하게 維持시키는 施設의 부족으로 本 研究室에서 직접 製造하지 못하고 사입시 부터 9회에 걸쳐 五福食品(株)으로 부터 提供 받았다. 濾過布로 濾過한 후 1일 放置하고 상등액(간장)으로 實驗을 行하였다. 熟成過程중, 溫度를 10℃로 維持시키는 동안에는 10일 間격으로 4회, 그 후에는 30일 間격으로 5회 實驗을 實施하였다.

1) 鹽度

간장 5ml를 취해 증류수로 250ml로 稀釋한다. 稀釋液을 10ml를 精取하여 10% 중크롬산 칼륨시액 3~4방울 加한후 0.02N-질산은용액으로 適定한다.

<계산식>

$$\text{염분(W/V\%)} = A \times 0.0017 \times F \times \frac{\text{희석배수}}{S} \times 100$$

A : 0.02N-질산은용액의 소비 ml

F : 0.02N-질산은용액의 역가

S : 시료량 (ml)

2)還元糖

간장 10ml를 取해 증류수로 250ml로 한후 10ml를 精取하여 A액, B액을 각 10ml씩 넣고 증류수로 50ml로 맞춘다. 정확히 2분간 끓인후 急冷하고 25% 황산 10ml, 요오드칼륨 3g을 加한 후 急速히 0.1N-치오황산나트륨용액으로 適定한다. (T₁ ml)

종말점이 가까워지면 1% 전분용액을 5~6방울 加하여 適定하고 증류수 10ml로 公시험을 行한다.(T₂ ml)

<계산식>

$$T = F \times (T_0 - T_1)$$

T값에 해당되는 직접 환원당량(포도당량)을 Table 1 당류정량표에 의해 구한다.

(G. mg)

$$\text{환원당(W/V\%)} = G \times \frac{250}{S \times 10} \times \frac{100}{1,000}$$

T : 당류 정량표중의 0.1N-치오황산나트륨

G : T값에 해당하는 포도당량(mg)

S : 시료량 (ml)

F : 0.1N-치오황산나트륨용액의 역가

Table 1. 당류정량표

sodiumthiosulfate (ml)	직접환원당(mg)	sodiumthiosulfate (ml)	직접환원당(mg)
1	3.2	15	49.3
2	8.3	16	52.8
3	9.4	17	56.3
4	12.6	18	59.8
5	15.9	19	63.3

6	19.2	20	66.8
7	22.4	21	70.7
8	25.6	22	74.5
9	28.9	23	78.5
10	32.3	24	82.5
11	35.7	25	86.6
12	39.0	26	90.7
13	42.4	27	94.8
14	45.8		

3) 알콜

간장 10ml, 침강탄산칼슘 1g, 증류수 100ml를 混和하여 수증기 증류를 행하고, 그 유액을 약 100ml 정도 받아 증류수로 100ml로 한다. 교반하고 이 액 10ml를 分取하여 0.2N-중크롬산칼륨용액 10ml와 황산 10ml를 조용히 加한다. 1시간 放置 한 증류수 100ml를 加한다. 8% 요드칼륨액 6.5ml를 加한후 迅速히 0.1N-치오황산나트륨용액으로 適正한다. 종말점 부근에서 1% 전분용액 1ml를 加하여 測定한다.

<계산식>

$$\text{알콜(W/V\%)} = \left(K \times F - \frac{H}{2} \times F \right) \times 0.0023 \times \frac{100}{S \times 10/100}$$

K : 0.2N-중크롬산칼륨용액 ml(10ml)

F : 0.2 N-중크롬산칼륨용액의 역가

H : 0.1 N-치오황산나트륨용액의 소비 ml

F : 0.1 N-치오황산나트륨용액의 역가

4) pH

유리 전극법(670 Titroprocess, Metrohm, Swiss)으로 測定하였다.

5) 아미노酸

간장 4~5g을 精密히 取하여 6N-HCl 30ml를 加하고 高壓(120°C, 1.2kg/Cm²)에서 5~7 시간 加水分解 한 후 증류수로 250ml로 한다. 이 액 1ml 精密히 取하여 증류수로 50ml로 하고 아미노酸 自動分析機(Hitachi model No. 835-50, Japan)로 分析하였다. 16種의 아미

노산 표준품은 日本 화광신약 아미노산 자동 분석용 H-type을 사용하여 0.1N-Hcl로 희釋, 3n-mol로 한 후 分析하였다. 測定條件은 Table 2와 같다.

Table 2. Measurement condition of amino acid analysis

Column	2.6mmID × 150mm
Ion exchange resin type	Hitachi #2619
Flow rate	buffer solution 0.225 ml/min ninhydrin 0.3 ml/min
Column temp.	53°C
Injection vol.	50μl
Analysis cycle time	72 min
Sample 및 standard conc.	3n-mol/l

6) 아미노酸性 窒素

간장 2ml을 取하여 증류수로 50ml로 맞춘 후 濾過한다. 濾液으로 GAS循環 高速반스라이크 反應 方式을 利用한 아미노酸性 窒素 測定裝置(Sumigraph N-300 Sumika chem., C-8A Shimadzu, GC-8A Shimadzu)를 사용하여 아미노酸性 窒素를 測定하였다.

測定條件은 Table 3과 같다.

Table 3. Measurement condition of amino type-N analysis

Sample injection vol.	0.5 ml
Reaction temp.	45±5°C
Reaction time	5 min.
Column	MS-BX, 60-80mesh 1m stainless steel column
Column temp.	120°C
Detector	TCD (current 160mA)
Detector temp.	120°C

7) 總窒素

간장 2ml을 取하여 分解 促進劑 약 2g과 황산 25ml를 加한 후 Kjeldahl Nitrogen and Protein Analyzer (Büchi, Swiss) 사용하여 總窒素를 測定하였다.

測定條件은 Table 4와 같다.

Table 4. Measurement Condition of nitrogen and protein analyzer

H ₂ O vol.	40 ml
40% NaOH vol.	80 ml
Reaction Time	10 sec
3% H ₃ BO ₃ vol.	40 ml
H ₃ BO ₃ Aspiration time	10 sec
End point pH	4.48
Start titration	120 sec
Deley endpoint	8 sec

8) 官能 檢査

사입일로 부터 60일, 90일, 120일 150일에 각각의 原料를 濾過하여 冷凍室에 保管하던 濾液과 180일에 濾過한 液을 동시에 官能 檢査試料로 사용하였다. 25세 以上 45세 以下の 가정주부 25人을 對象으로 香氣와 맛에 대하여 5點 評價法으로 實施하였다.

5점은 대단히 좋다. 4점은 좋다. 3점은 보통이다. 2점은 나쁘다. 1점은 아주 나쁘다로 評價하였다.

III. 結果 및 考察

1. 鹽度

醬類의 熟性 過程에서 鹽分의 양은 重要하다.

鹽度가 낮으면 微生物의 異常醱酵등이 發生하여 바람직하지 못한 香氣와 맛, 색깔 등을 나타내고¹⁾ 鹽分의 양이 지나치면 Protease 등 分泌 微生物의 發育이 억제되어 醱酵 시간이 길어진다. 本 研究에서는 鹽分의 양을 약 24%로 投入하였으나 실제 실험결과를 Fig. 1과 같다.

즉 사입시와 10일경에는 麴子의 水分이 溶出되지 못하여 鹽度가 18% 정도로 비교적 높은 편이었으나 그후 麴子에 含有된 30% 정도의 水分이 溶出되면서 서서히 減少되었다. 60일 이후는 醱酵로 生成된 알콜이 揮散할때 水分도 함께 蒸發되므로 鹽度의 減少 鈍化되어 거의 일정해졌다.

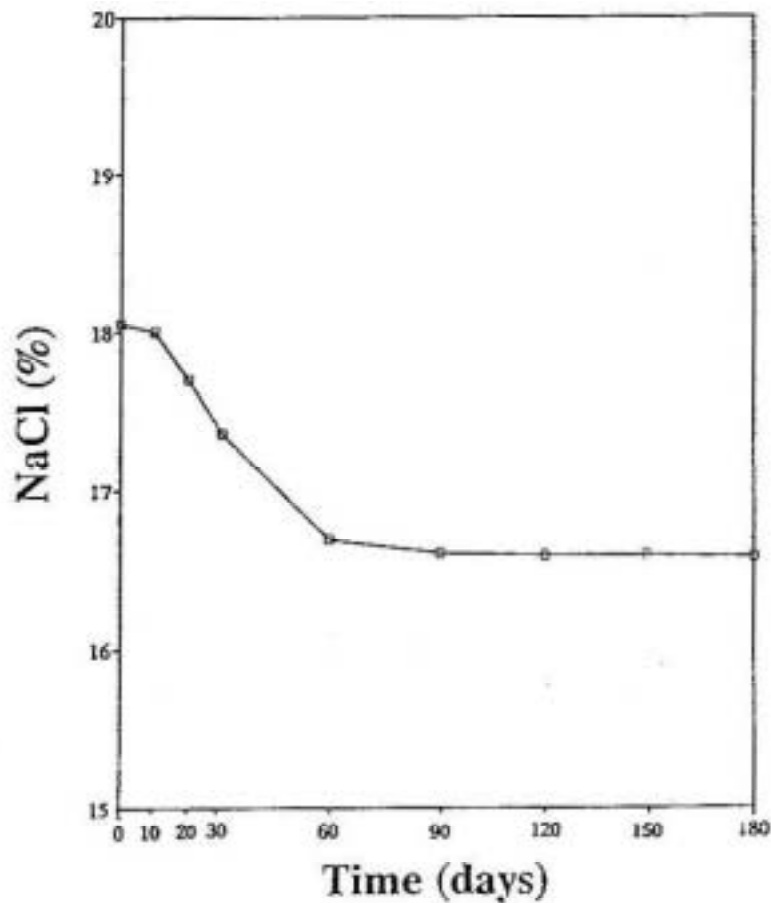


Fig. 1. Change of NaCl content on the aging.

2. 알콜과還元糖

糖이 醱酵되면서 生成되는 揮發性 成分인 알콜은 간장의 風味에 많은 影響을 준다. 알콜은 사입후 20일경까지는 糖이 미쳐 醱酵되지 못하여 0%이었으나 그 후 醱酵가 進行되어 60일경에는 0.81%로 급격하게 上昇하였으며 그 후 150일까지는 完만한 上昇을 나타내다 150일 이후에는 거의 일정한 含量을 나타내었다. 또한 澱粉이 Amylase의 作用을 받아 分解, 生成되는 還元糖은 사입시는 7.20%이었으나 그 후 계속 上昇하여 20일에는 7.5%로 最高值를 나타내었다.

60일경에는 還元糖의 含量이 4.8%로 急激히 減少했으며 그 이후는 서서히 減少되었다.

이는 生成된 還元糖이 微生物 代謝 즉, 알콜 醱酵나 有機酸 醱酵의 基質로 使用되어 계속 減少된다고 생각되고 알콜등의 醱酵가 어느 정도 終結되어 150일 이후는 減少가 鈍化되면서 일정한 含量을 維持하였다.

즉 還元糖과 알콜은 서로 反對 傾向을 나타내었다.¹⁴⁾

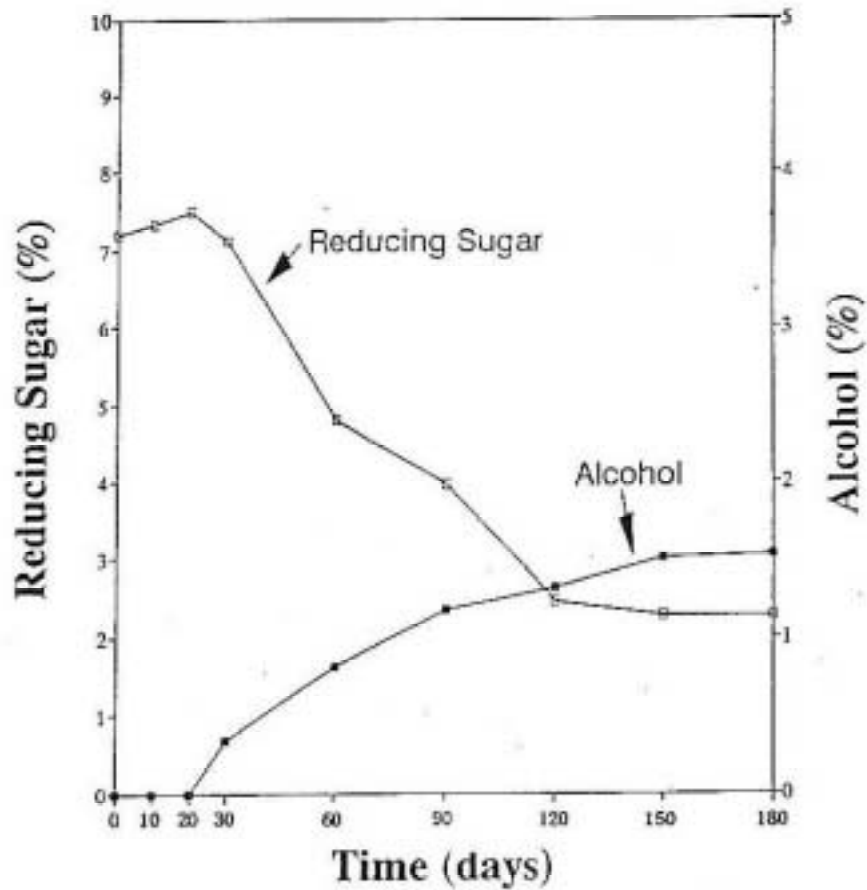


Fig. 2. Change in alcohol and reducing sugar content on the aging

3. pH

사입시는 pH가 5.55이었으나 그 후 醱酵가 推進되면서 乳酸菌의 作用으로 초산, 구연산, 호박산등의 有機酸 生成이 活潑해져 급격한 減少 傾向을 나타내었으며 60일이후 부터 pH는 완만한 減少를 나타내었다.

150일 이후에는 醱酵가 거의 終了되어 4.67을 維持하였다.

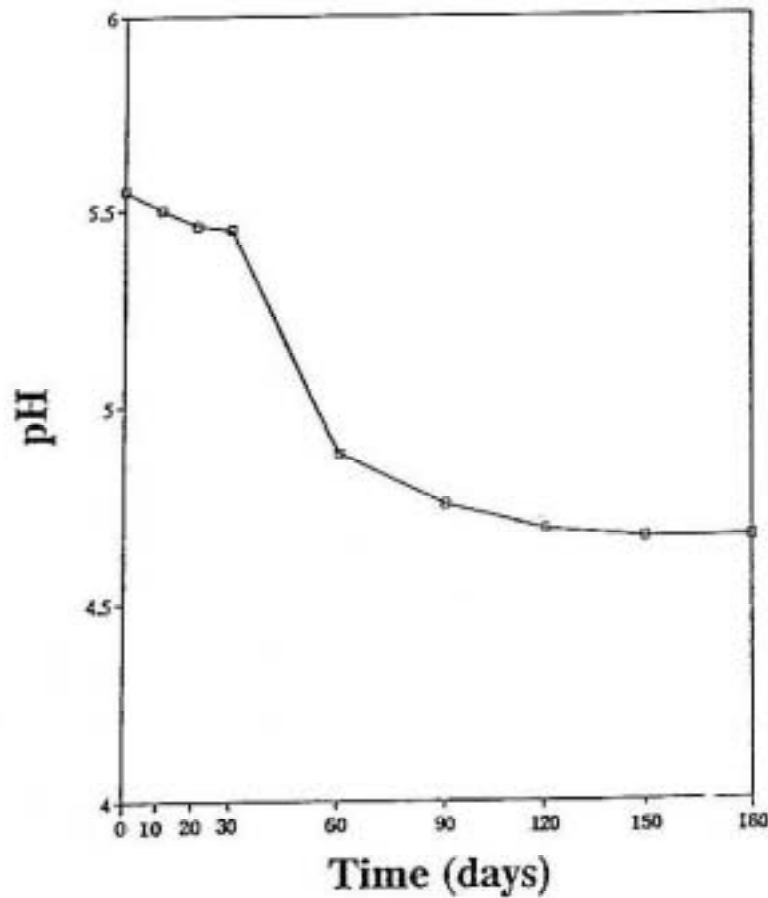


Fig. 3. Change in pH on the aging

4. 아미노酸性 窒素 및 總窒素

大豆中の蛋白質은 微生物이 醱酵하면서 分泌하는 Protease 등의 酵素에 의해 遊離 아미노酸으로 되어 구수한 맛을 낸다. 단백질이 遊離 아미노산으로 分解되는 정도를 把握하기 위해서 아미노酸性 窒素를 測定하였다. 초두사입시 아미노酸性 窒素는 0.71%였으나 熟性期間이 경과함에 따라 점차 增加하여 90일 경에는 1.15%로 含量이 最高에 달하였다가 完만한 減少 傾向을 나타내었다.

이는 鹽度가 높은 초두사입시에는 Protease 및 Peptidase 分泌 微生物이 生育 및 酵素活性이 저해되어 아미노酸性 窒素의 含量이 낮은편 이었으나 점차 鹽度가 낮아 지면서 微生物의 生育과 酵素 活性이 活潑해지고¹¹⁻¹³⁾ 그 結果 遊離 아미노酸이 많이 生成되어 아미노酸性 含量이 높아진다고 생각된다.

醬類의 窒素 成分은 대부분이 原料 大豆 및 小麥 단백질에서 유래되고 그 50~70%가

遊離 아미노酸, 15~35%가 Peptide, 11~15%는 암모니아성窒素로存在하고 그의少量의 핵산 관련 물질과 같은 물질, 아민등으로 존재한다. 실험 결과 總窒素는 사입시 0.79%이었으나 계속增加하여 90일경에는 1.57%로 最高 含量을 나타낸 후 減少되는 傾向이었다. 아미노酸性窒素와 總窒素 含量의 變化는 비슷한 傾向을 나타내었다.

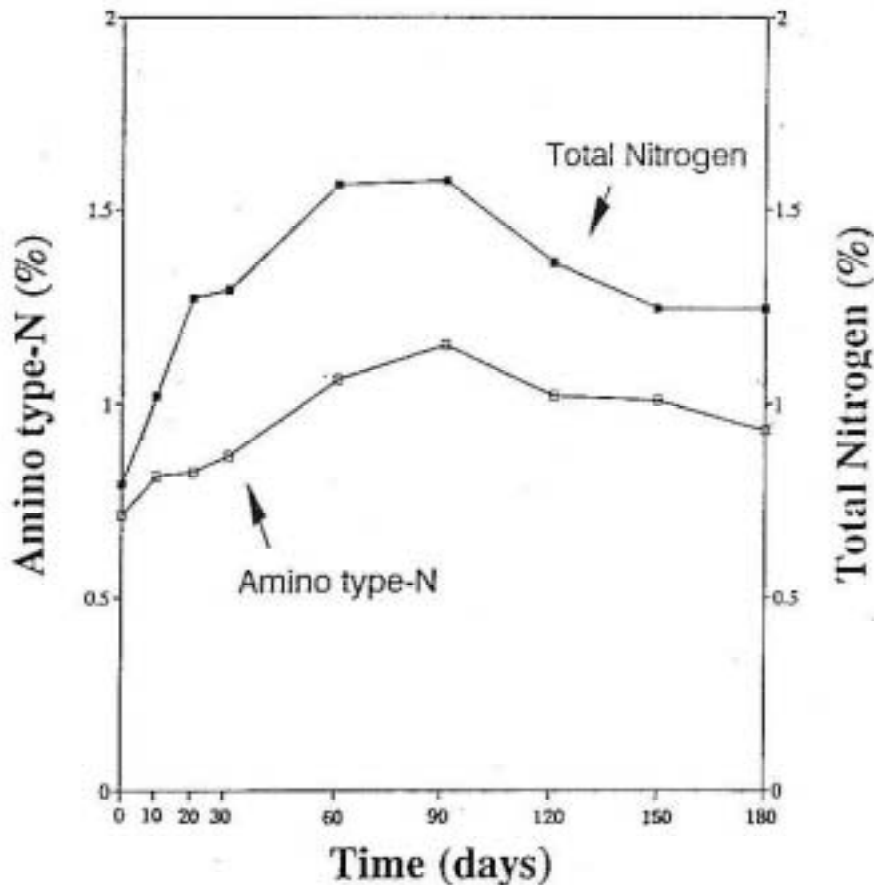


Fig. 4. Change in amino type-N and total nitrogen content on the aging

5. 아미노酸

사입시는 16종의 아미노酸의 總含量은 4.0%이었으나 계속增加하여 120일경에는 7.35%로 最高 含量을 나타낸 후 減少되었다.

熱性 醱酵課程에 따른 각 구성 아미노酸의 含量의 變化는 각 아미노酸의 種類에 따라 다르며 共通의인 것은 全體적으로 Glutamic acid의 含量이 가장 높았고, 사입후 30일까지는

Methionine의 함량이 가장 낮았으며 30일 이후부터 Histamine이 가장 낮았다.

Table 4. Change in amino acid on the aging (W/V%)

	사입시	10일	20일	30일	60일	90일	120일	150일	180일
Aspartic acid	0.40	0.55	0.70	0.67	0.53	0.56	0.54	0.63	0.52
Threonine	0.16	0.50	0.27	0.28	0.34	0.35	0.53	0.35	0.33
Serine	0.20	0.31	0.33	0.34	0.40	0.43	0.41	0.48	0.41
Glutamic acid	0.79	1.53	1.27	1.25	1.49	1.43	2.02	1.28	1.46
Glycine	0.17	0.25	0.27	0.27	0.32	0.35	0.33	0.28	0.31
Alanine	0.13	0.24	0.22	0.25	0.51	0.49	0.46	0.39	0.48
Cysteine	0.26	0.22	0.28	0.21	0.33	0.33	0.27	0.31	0.29
Valine	0.21	0.27	0.34	0.32	0.44	0.45	0.40	0.55	0.43
Methionine	0.10	0.10	0.13	0.13	0.16	0.17	0.10	0.21	0.17
Isoleucine	0.15	0.18	0.28	0.29	0.42	0.42	0.34	0.40	0.37
Leucine	0.21	0.26	0.41	0.44	0.63	0.63	0.51	0.57	0.55
Tyrosine	0.14	0.13	0.29	0.30	0.30	0.37	0.21	0.32	0.22
Phenylalanine	0.33	0.34	0.38	0.33	0.43	0.42	0.35	0.48	0.40
Lysine	0.28	0.41	0.40	0.39	0.49	0.46	0.57	0.54	0.43
Histamine	0.18	0.17	0.18	0.17	0.12	0.10	0.10	0.18	0.10
Arginine	0.33	0.39	0.37	0.37	0.18	0.20	0.21	0.15	0.15
계	4.04	5.85	6.12	6.01	7.09	7.16	7.35	7.12	6.62

6. 官能 檢査

麹菌이 分泌하는 澱粉質 分解 酵素인 Amylase, 蛋白質 分解 酵素인 Protease 등의 酵素 作用으로 原料中の 澱粉質이 糖化되고, 蛋白質은 Peptide와 아미노酸으로 分解되어 溶液에 浸出된다. 浸出된 Peptide와 아미노酸은 酵母와 乳酸菌의 作用으로 醱酵되어서 알콜, 탄산 가스, 有機酸類를 生成한다.

이들 아미노酸類, 糖類, 有機酸類, 窒素化合物들이 간장의 맛과 香氣에 寄與한다고 생각 된다.¹⁷⁻¹⁹

官能 檢査 結果 맛은 60일이 77점, 150일이 78점으로 비교적 높은 점수가 나왔고, 180일이 110점으로 가장 점수가 높았다.

향기는 熟性 醱酵가 進行됨에 따라 계속 점수가 높아져 180일경에는 123점으로 最高점을 나타냈다.

향기와 맛을 합한 점수는 60일과 90일이 104점으로 가장 낮았고 180일경이 233점으로 가장 높았다.

Table 5. Sensory evaluation of soy sauce in the aging

	60일		90일		120일		150일		180일	
	T(명)	F(명)	T(명)	F(명)	T(명)	F(명)	T(명)	F(명)	T(명)	F(명)
5 점	8	0	1	1	0	0	0	1	16	23
4 점	4	0	1	0	1	6	14	17	5	2
3 점	3	0	3	3	14	15	2	7	3	0
2 점	2	2	12	19	5	4	6	0	0	0
1 점	8	23	8	2	5	0	3	0	1	0
계	77점	27점	50점	54점	61점	77점	77점	94점	110점	123점
총계	104점		104점		138점		171점		233점	

(T : 맛, F : 향기, 계 = 각 점수 × 인원수의 합계)

IV. 結 論

改良式 醱酵 調味 食品중 消費가 增加되고 있는 醱造간장에 대하여 熟性 과정중의 成分 變化和 官能 檢査를 실시하였다. 사입시와 온도를 10℃로 維持 시키는 30일 까지 3회, 그 후부터 180일 까지 5회에 걸쳐 실험한 결과, 鹽度는 사입시에 18.05%로 높은 편이었으나 60일경 16.68%로 減少된후 거의 一定하게 維持 되었다.

알콜은 20일까지 0%였으나 30일에 0.34%, 150일에는 1.50%로 增加한 후 一定하게 나타났으며 還元糖은 사입시 7.2% 이었으나 增加하여 20일에 7.5%로 最高値를 나타내고는 계속 減少하였다.

pH는 사입시 5.55, 60일경에는 4.88로 減少한 후 거의 一定하였다.

아미노酸性 窒素와 總窒素는 비슷한 傾向을 나타냈다. 즉 90일경에는 아미노酸性 窒素 1.15%, 總窒素는 1.57%로 最高 含量을 나타낸 후 완만하게 減少하였다.

아미노酸은 사입시 總含量이 4.04%이었고 120일경에는 7.35%로 最高를 나타냈으며 각 구성 아미노酸量은 熟性 과정을 통해 각기 다르게 나타났으나 共通的으로는 Glutamine의 含量이 가장 높았고, Methionine과 Histamine이 가장 낮았다.

官能 檢査 結果는 180일경이 가장 優秀하였다.

結論的으로 營養 成分이 많고 一定한 品質을 維持하면서 最上의 맛을 내는 醱造간장의 熟性 期間은 150일~180일 정도가 最適이라고 생각한다.

VI. 參考 文獻

- 1) 이태녕 :醬類, 韓國 食品 研究 文獻 總覽, 461(1971).
- 2) 장지현 :서울 農業大學 論文集 第1集(1963)
- 3) 上野敏男 :朝鮮 總督府 中央 試驗小 報告書 9回(1927).
- 4) 張智顯 :韓國 醬類 製造史, 韓國 傳來 醱酵 食品研究所, 修學社(1989).
- 5) 이한창 :醬類, 韓國 傳統 醱酵食品의 研究 現況과 展望 심포지움, 29 (1988).
- 6) 이한창 :醬類, 韓國 간장 工業의 現實과 未來, 韓國 간장에 관한 심포지움, 1 (1988).
- 7) 이한창 :醬類, 韓國食品연감, 漢南産新報, (1988).
- 8) 김장규, 김장식 :韓國 在來式 간장의 맛 成分에 관한 研究, 韓國 農化學會誌, 23, 89 (1980).
- 9) 김종규, 이낙훈, 이부권, 정승용 :韓國 在來式 간장 맛의 特徵, 慶尙大 農業研究所報, 18, 73(1984).
- 10) 김종규, 정영건, 양성호 :韓國 在來式 간장의 맛에 影響을 미치는 成分, 産業 微生物 學會誌, 13, 285 (1985).
- 11) 양성호, 김종규 :韓國 在來式 간장의 맛에 影響을 미치는 因子分析, 3, 524 (1989).
- 12) 김종규, 장중규, 이부권 :韓國 在來式 간장 香氣의 Gas Chromato Pattern과 官能 檢査의 統計的 解釋, 韓國食品學會誌, 16, 242 (1984).
- 13) 本藤智, 安平仁美 :일본된장의 熟性에 미치는 溫度와 食鹽 濃度の 影響, 미증의 科學과 技術, 38, 8, 31~38 (1988).
- 14) 大月秀夫, 平栗義廣, 原武, 廉松善範, 本川保之 :品溫 經過를 달리한 醬類 製味の 研究 (第1報), 7, 6, 260~264(1981).
- 15) 김영수, 신동빈, 정문철, 오준일, 강동삼 :在來式 고추장 熟性중 品質 特性의 變化, 韓國食品科學會誌, 25, 6, 724~729 (1993).
- 16) 이계호, 이모숙, 박성오 :在來式 高추장 熟性에 미치는 微生物및 그 酵素에 관한 研究, 韓國 農化學會誌, 19, 2, 82 (1976).
- 17) 이춘녕 :醬類와 文化, 醬類 세미나 22, 4, 3~6 (1989).
- 18) 유혜열 :醬類의 製造技術, 醬類 세미나, 22, 4, 15~16 (1989).