

# 原料配合이 간장의 品質과 風味에 미치는 影響

## 第一報

原料配合을 달리한 高一지 製造中の 酵素力價 및 成分變化에 關한 實驗

**Effects of the ratio of raw materials on the quality and taste of soy sauce.**

(1) Studies on the changes of Enzymatic activities and chemical components during Koji Preparation with various ratio of raw materials.

金 鏞 揮 · 金 載 易

(1962年 12月 10日 受理)

### 緒 論

우리나라 在來式간장은 農産物原料로써 콩만을 가지고 만들고 日本에서는 콩에 同量의 밀을 混合하여 만들고 있는데 近來에와서 우리나라에서도 콩에 밀을 20~30% 混合하여 所謂 改良式간장을 만들게 되었다. 콩과 밀의 配合比 및 配合하는 炭水化物源에 關한 研究로써는 일찌기 松本<sup>1)</sup>가 간장原料로써는 等量의 밀과 콩을 配合하여 製麴하는것이 適當하고 成分利用率도 좋다 하였고 田邊<sup>2)</sup>는 炭水化物源의 種類가 麴菌의 Amylase生成에 미치는 影響을 研究한바 있으며 近來에와서 콩 보리 밀의 配合比率를 適當히 하여 Amylase와 Protease 活性이 강한 高一지를 만들려고한 金等<sup>3)</sup>의 研究와 製麴中 酵素 activity 및 化學的變化에 對한 照井<sup>4)</sup> 金等<sup>5)</sup>의 研究가 있다. 또한 杉田等<sup>6)</sup>은 脫脂大豆와 小麥 및 大麥의 配合比率를 달리하여 만든 간장의 品質을 調査한 結果 脫脂大豆와 밀과의 비가 6:4일때 간장의 品質 및 香味가 좋았다 하였고 간장熟成中 各成分의 變化에 대해서는 梅田<sup>7)</sup>가 報告한바가 있다.

以上 여러사람의 研究結果로써 日本式간장은 理論的根據를 가진 合理的인 配合比이나 이와같이 많은 간장製品은 甘味が 너무 높아서 韓國人의 嗜好에 맞지않고 오히려 在來式간장의 구수한 맛을 要求하고 있는 것이다. 그러나 農産物原料로써 콩만을 使用하면 高一지의 酵素 activity 및 熟成其他의 點으로 보아 不利한 點이 많으므로 이들 兩者를 折衷하여 콩에 20~30%의 밀을 混合하는 改良式간장이 出現한 것으로 生覺되나 이 改良式간

장의 配合比에 關해서는 아직 確固한 根據와 嚴密한 檢討가 되어있지 않다. 따라서 著者は 이들 原料의 配合比를 달리하여 만든 간장의 一般成分을 主로한 品質과 嗜好的인 風味에 關한 系統的인 研究를 通하여 우리나라 改良式간장으로써의 原料配合比를 再檢討하는 同時에 適當한 原料配合比를 決定하기 爲하여 本研究를 試圖하였다.

먼저 原料의 配合比를 달리하여 高一지를 만드는 途中에 있어서의 各種酵素 activity 및 化學的變化의 樣相에 關하여 實驗한 結果를 第一報로 報告한다.

### 實驗 方法

#### 1. 製 麴

콩을 水洗 常溫(21~24°C)에서 12時間 浸漬하고 12~13Lbs로 1時間 加壓蒸煮<sup>8)</sup>한것에 미리 水洗乾燥하여 赤褐色으로 볶아서 割碎한 밀과 種麴(*Aspergillus oryzae*)를 다음 表1과 같은 比率로 配合한後 chopper를 使用하여 鉛筆程度굵기의 가락으로 만든다음 麴室에서 常法<sup>9)</sup>에 依하여 製麴하는中 表2와 같이 15時間마다 採取한것과 出麴한 高一지를 平均氣溫 20~23°C에서 日光乾燥<sup>10)</sup>시킨것을 試料로써 使用하였다.

#### 2. 酵素 activity의 測定

1). 酵素液의 調製; 高一지 10g에 蒸溜水<sup>11)</sup> 100 cc를 加하여 室溫(21°C)에서 6時間 浸出한後 冷藏庫內에서 濾過하여 그 濾液을 酵素原液으로 使用하였다.

2). Protease activity; 測定時에는 酵素原液에 0.1N-HCl 또는 0.1N-NaOH를 加하여 酵素液의

表1. 原料配合比

試料記號	原料配合量 (原石)		配合比
	콩 (J)	밀 (J)	
A	10	0	10:0
B	10	1	10:1
C	10	2	5:1
D	10	3	10:3
E	10	4	5:2
F	10	5	2:1

表2. 試料採取表

試料記號	No.	試料採取時間	備考
"	2	15	生育旺盛 約2時間前菌糸發生
"	3	30	生育旺盛 孢子生
"	4	45	孢子가 고-지의 約 $\frac{2}{3}$ 를 덮음
"	5	60	出麴 靑黃色孢子로 덮임

pH를 測定 pH까지 修正한後 다시 그 pH의 緩衝液으로 稀釋하여 測定에 使用하였다.

a). 基質; 萩原<sup>12)</sup>의 方法에 따라 調製한後 測定 pH까지 修正된 E. Merk製의 2% milk casein 溶液을 使用하였다.

b). Activity測定; 萩原<sup>12)</sup> 好井<sup>13)</sup>의 方法에 따라 660 $\mu$ 에서 optical density를 測定하고 Blank 値를 빼낸 酵素作用液의 optical density를 미리만 들어 놓은 standard curve로 부터 Tyrosine으로 換算 이를 酵素 activity로 表示하였다.

3).  $\alpha$ -Amylase의 activity; 足立<sup>14)</sup>의 比色定量法에 따라 測定하여 Wohlgemuth價 ( $D_{30}^{40}$ )<sup>15)</sup>를 算出하고 이것을  $\alpha$ -Amylase의 activity로 하였다.

4).  $\beta$ -Amylase의 activity: 一定한 基質에 酵素液 5ml를 50°C로 一定時間 作用시킨後 反應液 5ml 中の Maltose量을 Willstätter-Schudel의 沃度法<sup>16)</sup>으로 定量하고 이것을  $\beta$ -Amylase의 activity로 表示하였다.

### 3. 其他一般成分의 測定

1). 直糖; 고-지를 蒸溜水로 3時間 浸出하여 除蛋白을 한後 Bertrand法<sup>17)</sup>으로 定量하였다.

2). 아미노態窒素; 上記와 같이 除蛋白을한 濾液을 Soerensen氏의 Formol法<sup>18)</sup>으로 測定하였다.

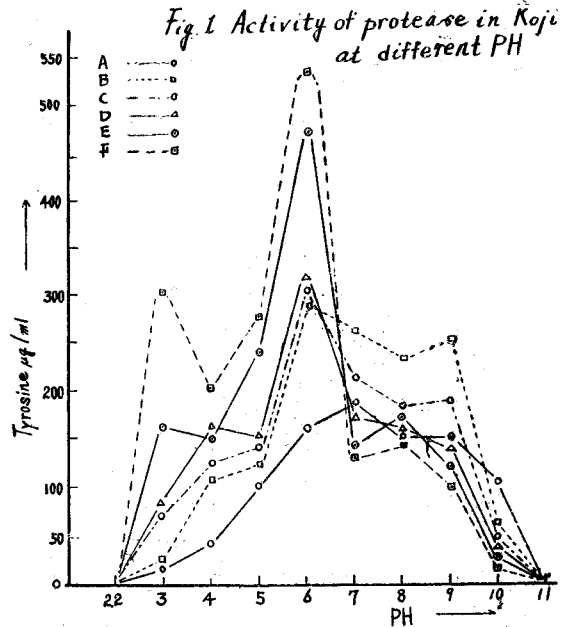
3). 全糖; 고-지를 25% HCl로 2.5時間 加熱分解시킨後 生成되는 還元糖을 Bertrand法으로 定量하였다.

4). 全窒素; Micro-Kjeldahl法을 使用하였다.

## 結果 및 考察

### 1. Protease의 pH作用 曲線

原料配合比를 달리하여 만든 乾燥고-지의 Protease activity를 各種 pH로 測定한 結果는 Fig. 1과 같다. 豆麴에 있어서는 中性附近(pH 6.0)~alkali性側(pH 7.5~9.0)의 Protease가 主體를 이



루고 있으며 酸性側 Protease activity는 이보다 微弱하다는 好井<sup>13)</sup>의 報告가 있는데 反하여 本實驗의 結果 各區모두 酸性 및 alkali 性側 Protease activity는 微弱하고 中性附近(pH 6.0)에 活性를 갖는 Protease가 主體를 이루고 있었다. 다만 콩만을 가지고 만든 고-지의 Protease activity는 好井<sup>13)</sup>의 報告와 大體로 비슷하였다. 그러나 밀을 많이 配合한 區일수록 酸性 및 中性側의 Protease activity가 一般적으로 強해지는 反面에 alkali性側의 activity는 漸次 弱해지는 傾向을 보인것은. 澱粉質原料만으로 만든 米麴의 Protease activity가 一般적으로 中性 및 alkali性側보다 酸性側이 強하다는 蔭山<sup>19)</sup> 松島<sup>20)</sup>의 報告와 一致되고 培養基의 C/N比가 높을 수록 acid Protease의 生産이 많아진다는 것<sup>21)</sup>과 合致되는 結果이다.

### 2. 製麴中 各酵素 activity의 變化

製麴中 各種酵素의 activity變化는 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4와 같다. 即 가락으로 만든 原料를 고-지상자에 담어 約 15時間 經過後부터 어느것이나

Fig. 2. Changes of protease activity during Koji making

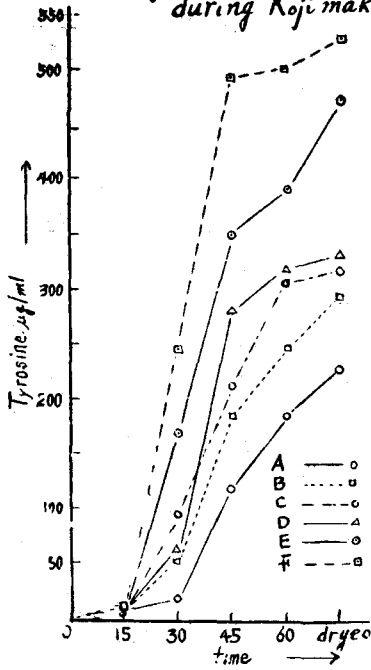


Fig. 4. Changes of  $\alpha$  amylase activity during Koji making

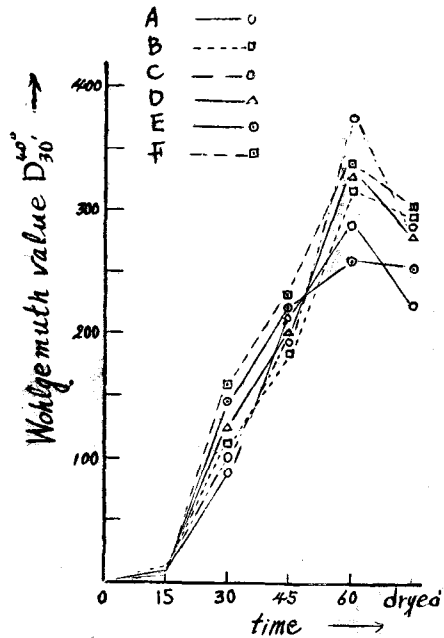
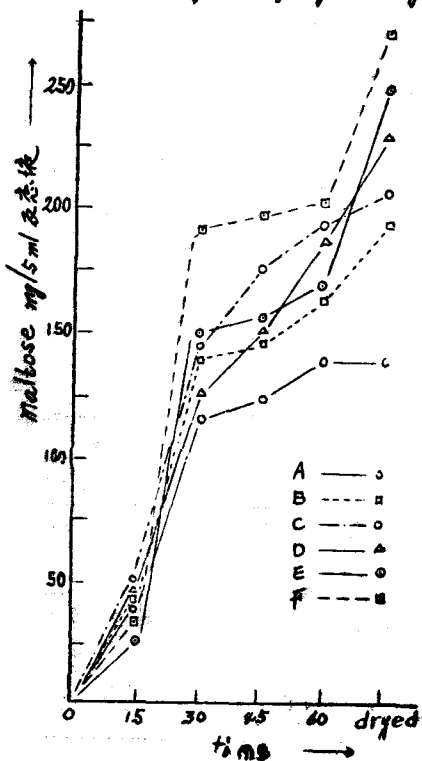


Fig. 3. Changes of  $\beta$ -amylase activity during Koji making



急激히 增加되었는데 Protease와  $\beta$ -Amylase activity는 30時間째부터 比較的緩慢히 增加되었고 밀을 많이 配合한 區일수록 酵素의 生成速度가 大體로 높았으며 以上の 結果는 照井<sup>4)</sup>가 報告한바와 一致한다. 또한 乾燥고-지는 出麴時에 比하여 Protease 및  $\beta$ -Amylase activity가 높아졌는데 이것은 고-지를 乾燥할때 菌糸가 内部로 浸透<sup>10)</sup>되면서 일어나는 現象이라 生覺된다.

表3에서 보는바와같이 乾燥된 고-지에 있어서 各配合區間의 差異에 有意性を 認定할 수 없는  $\alpha$ -Amylase를 除外한 Protease 및  $\beta$ -Amylase는 밀을 많이 配合한區일수록 그의 activity가 높아졌다. 이는 밀기울에 澱粉, Glycogen, Maltose 등의 炭水化物源을 加했을때 麴菌의 Amylase activity가 높아졌다는 田邊<sup>2)</sup>의 報告 및 콩에 炭水化物源으로서 밀 및 보리를 어느 一定量까지 넣었을때 麴菌酵素의 activity가 높아졌다는 金等<sup>3)</sup>의 報告와 大體로 一致한다.

### 3. 製麴中 各成分의 消長

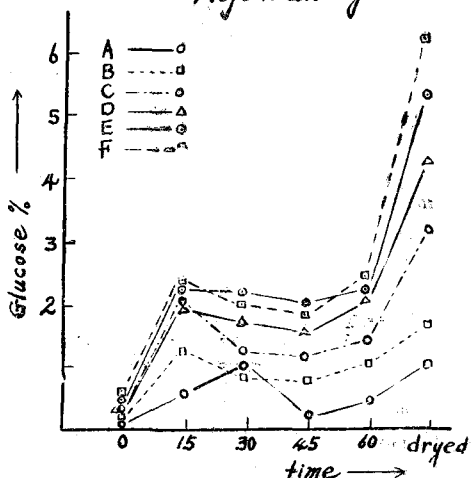
1). 直糖: 製麴中 遊離蓄積되는 直接還元糖의 含量을 經時的으로 測定한 結果는 Fig. 5와 같다.

友田等<sup>21)</sup>의 分析表를 보면 製麴中 直糖은 前處理를 한 原料를 고-지상자에 담은後 3日째 아침

表3. 各配合區間 乾燥고-지의 各種酵素 activity

酵 素	單 位	配 合 區 別						分散分析結果 F <sub>5</sub> = (0.05)4.39 F <sub>6</sub> = (0.01)8.75
		A	B	C	D	E	F	
Protease	Tyrosine μg/ml	232	297	319	333	473	533	F = 15.73**
α-Amylase	Wohlgemuth價	226	297	291	283	255	299	F = 0.87
β-Amylase	Maltose mg/5ml	139	195	207	231	248	272	F = 16.18**

Fig. 5. Changes of reducing sugar during Koji making



까지는 增加를 하나 出麴時 若干 減少되었는데 反하여 Fig. 5를 보면 菌糸發生期와 生育旺盛期에 增加되었다가 孢子形成期에 若干 減少하였고 孢子가 完全히 形成되어 出麴乾燥했을때 다시 增加되었다.

이와같이 製麴中 直糖의 蓄積量이 中間에 一時 減少되는 理由는 直糖도 酵素와 함께 一律의 生成되기는하나 이것이 微生物의 孢子形成에 所要한 熱源과 그의 構成分으로 消耗<sup>22)</sup>되기 때문인 듯 하며, 또한 出麴時보다 乾燥했을때 直糖含量이 增加되었는데 이는 出麴時에 이미 孢子가 完全히 形成된 高-지를 乾燥함으로 因하여 菌糸가 高-

內部에 浸透되면서 일어나는 現象이라고 生覺된다. 그리고 乾燥고-지의 各配合區間의 差異를 보면 表4와같이 高-지原料의 炭水化物量이 많을수록 直糖의 含量도 많았다.

2). 全糖; 製麴中 經時的으로 全糖의 含量을 測定한 結果 Fig. 6에서 보는 바와같이 各區 모두 一律의 減少되었는데 이는 高田<sup>22)</sup> 友田<sup>23)</sup> 등의 分析表와 비슷한 結果이고 原料의 炭水化物量이 많은 區일수록 乾燥고-지의 全糖含量도 勿論 많았

fig. 6. Changes of total sugar during Koji making

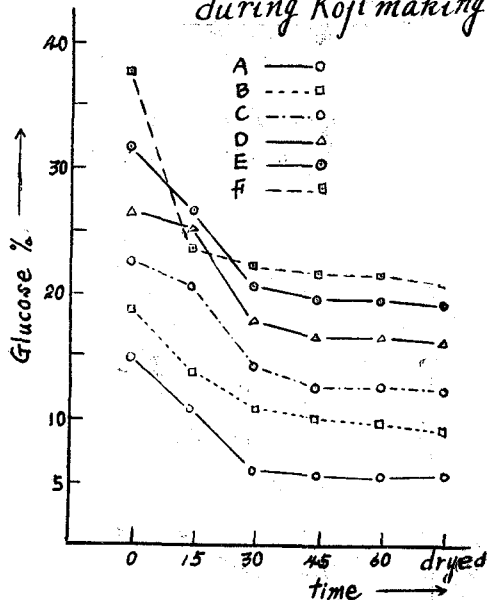


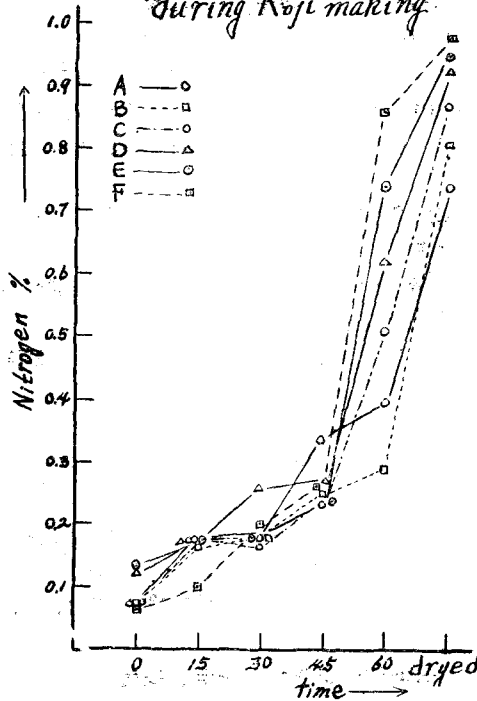
表4. 各配合區間 乾燥고-지의 成分

成 分 別	單 位	配 合 區 別						分散分析結果 F <sub>5</sub> = (0.05)4.39 F <sub>6</sub> = (0.01)8.75
		A	B	C	D	E	F	
直 糖	Glucose %	0.98	1.63	3.15	4.30	5.31	6.16	F = 42.2**
全 糖	"	5.81	9.43	12.56	16.76	19.86	21.08	F = 58.35**
아미노態空素	Nitrogen %	0.74	0.81	0.87	0.93	0.95	0.98	F = 2.28
全 窒 素	"	7.61	7.16	6.92	6.47	6.12	5.92	F = 4.59*

다.

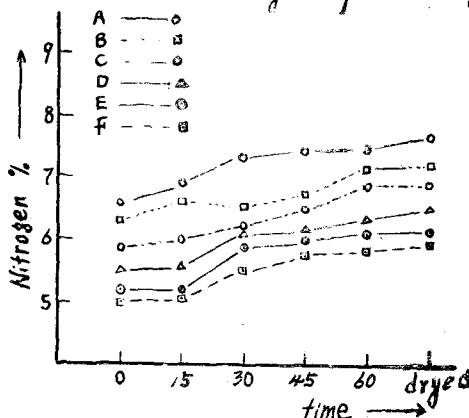
3). 아미노態窒素 : 製麴中 時間이 經過함에 따라 아미노態窒素의 生成이 增加되는 것은 友田<sup>21)</sup> 등의 結果와 비슷하고 增加程度 即 乾燥고-지의 아미노態窒素含量은 各配合區間 有意性이 없었다.

Fig. 7. Changes of amino nitrogen during Koji making



4). 全窒素 : 製麴中 經時的으로 測定한 結果는 Fig. 8과 같다. 友田等<sup>21)</sup>의 分析表와같이 各區모 두 微量式 增加되었으나 이는 全窒素의 絕對量이

Fig. 8. Changes of total nitrogen during Koji making



增加되는것이 아니고 試料의 絕對量中에서 炭水化合物이 減少되고 있는 關係로 增加値를 보여주는 것이라 生覺된다. 各配合區間에 있어서는 밀의 量이 많은 區일수록 全窒素의 量이 微量式 적어졌다.

要 約

原料配合를 달리한 간장用 高-지의 製麴中에 있어서와 乾燥고-지의 各種酵素 activity 및 成分의 變化를 測定하여 다음結果를 얻었다.

1. 乾燥고-지는 中性附近(pH 6.0)에 活性을 갖는 Protease가 主體를 이루며 酸性 및 alkali性側의 Protease activity는 이보다 微弱하고 밀을 많이 配合한 區일수록 酸性 및 中性側 Protease activity가 높아지는 反面에 alkali性側은 이와 反對되는 傾向을 보였다.
2. 製麴中 各種酵素 activity는 모두 增加되었고 밀이 많은 配合區일수록  $\alpha$ -Amylase를 除外한 Protease 및  $\beta$ -Amylase는 그 activity가 높아졌다.
3. 製麴中 全糖은 減少되었으나 直糖 및 아미노態窒素과 全窒素는 增加되었다.
4. 乾燥고-지에 있어서 밀이 많은 配合區일수록 直糖 및 全糖의 含量이 많아졌으나 全窒素는 적어졌고 아미노態窒素는 差異가 없었다.

Summary

Changes of Enzymatic activities and chemical components during Koji preparation of soy-sauce with various ratio of soy bean and wheat were studied as first step for checking the current ratio of raw materials for improved soy sauce and determination of proper ratio of them in the respect to its quality and taste, and following results could be obtained.

1. The Protease in the dried Koji were mainly composed of a part which active at the neutral (about pH 6.0) range, while parts which active at acid and alkaline side were inferior. The more amount of wheat increases as raw materials of Koji, the stronger Protease activities of acid and neutral side were, while the weaker alkaline side were.
2. Activity of Enzymes were increased rapidly in earlier stage then gradually in later stage of Protease and  $\beta$ -Amylase rapidly throughout except drying of  $\alpha$ -Amylase during the course of Koji preparation. The more amount of wheat

as raw material increases, the stronger Protease and  $\beta$ -Amylase activity except  $\alpha$ -Amylase were.

3. Reducing sugar, amino nitrogen, total nitrogen were increased, while total sugar were decreased during the course of Koji preparation.

4. The more amount of wheat increases as raw materials, the more increase reducing sugar, total sugar were, while the total nitrogen were decreased, no noticeable differences were observed in the amino nitrogen among the dried Kojies.

### 文 獻

- 1). 松本憲次, 日本醸造協會誌, **45**, 233 (1950)
- 2). 田邊 修, 外村健三, 日本農藝化學會誌, **28**, 229 (1954)
- 3). 金浩植, 李瑞來, 趙漢玉, 農化學會誌, **2**, 23 (1961)
- 4). 照井, 日本醱酵工學雜誌, **36**, 109 (1958), 望月 務, 醸造工業(食品工業雜誌臨時增刊), P.107 (1960), (東京光琳書院)
- 5). 金浩植, 李瑞來, 서울大論文集(生農系), **9**, 1 (1959)
- 6). 杉田 登, 吉田忠夫, 醬油斗技術, **263**, 151~105 (1959)
- 7). 梅田勇雄, 醬油, P.115 (1955)  
村田清淳, 醸造工業(食品工業雜誌臨時增刊), P.182 (1960), (東京光琳書院)에서 引用
- 8). 友田宜孝, 坂口謹一郎, 山田正一, 朝井勇宜, 醱酵食品, P.142 (1958), 東京共立出版
- 9). 金浩植, 金載勛, 金銅淵, 農産加工學, 서울郷文社
- 10). 吉原精行, 日本醸造協會誌, **54**, 806 (1959)
- 11). 宮路憲二, 應用微生物學(實施篇), P.391(1943) 東京岩波書店
- 12). 萩原文二, 標準生化學實驗, P.207 (1953) 東京文光堂
- 13). 好井久雄, 石原昭好, 日本醱酵工業雜誌, **37**, 110 (1959)
- 14). 足立, 日本醱酵工學雜誌, **32**, 448 (1954) 布川彌太郎, 日本醸造協會誌, **56**, 1122 (1961)
- 15). J. Wohlgemuth; J. Biochem. Zs. **9**, 1 (1908) 二國二郎, 標準生化學實驗, P.232 (1953), 東京文光堂
- 16). 京都大農化室編, 農藝化學實驗書, P.1359 (1957), 東京產業圖書
- 17). 山田正一, 醸造分析法, P.64 (1956), 東京產業圖書
- 18). " " P.117 (" " "
- 19). 蔭山, 杉田, 日本醱酵工學雜誌, **33**, 109 (1955)
- 20). 松島, " " **36**, 414 (1958)
- 21). 好井久雄, 石原昭好, 日本醱酵工學雜誌, **40**, 620 (1962)
- 22). 高田亮平, 調味料의 科學的 製造, P.302~306 (1959), 東京光生館
- 23). 友田宜孝, 坂口謹一郎, 山田正一, 朝井勇宜, 醱酵食品 P.142 (1958), 東京共立出版