

## 醬類의 鐵分에 關한 研究

第一報. 간장중의 鐵分含量

柳海烈\* · 朴允仲 · 李錫健 · 孫天培

샘표食品(株)\* · 忠南大學校 農科大學

(1979년 9월 11일 수리)

### Studies on the Iron Component of Soy Sauce, Bean Paste and Red Pepper Paste

#### Part I. Iron Content of Soy Sauce

Hai-Yul Yoo,\* Yoon-Joong Park, Suk-Kun Lee, Cheon-Bae Son..

Sampyo Foods Ind. Co., Ltd.\*

College of Agriculture, Chungnam National University.

#### Summary

This study was carried out to investigate effects of iron content on the quality of soy sauce, bean paste and red pepper paste, and to elucidate the origin of iron and change of the contents during production processes. For the first step, the iron contents in commercial soy sauce and changes of the contents during brewing process were determined. The results obtained were as follows.

1. Iron contents of raw materials were 108 ppm in soy bean, 133 ppm in defatted soy bean, 79 ppm in wheat, 5 ppm in sodium chloride, 58 ppm in seed koji, 300-2000 ppm in spore of *Aspergillus oryzae*, 240 ppm in wheat gluten, 20 ppm in sodium carbonate (above figures were of dry weight basis), 6 ppm in hydrochloric acid, 18 ppm in caramel and 0.3 ppm in brewing water respectively.

2. Iron contents in koji were 200-240 ppm (as dry weight basis) and increased, more or less, in progress of koji-making period.

3. Iron contents in the mashes during fermentation were 40 ppm after 1 month, 43-47 ppm after 3 months and 49-62 ppm after 6 months.

4. In chemical soy sauce, the iron content was 159 ppm after hydrolysis of wheat gluten with hydrochloric acid, and 184 ppm after neutralization.

5. Higher iron contents were detected both in fermented and chemical soy sauce when the concentration of total nitrogen increased, but the levels were higher in chemical soy sauce than in fermented one at the same concentration of total nitrogen.

6. In the case of fermented soy sauce, the iron content in the filtrate was decreased by press-filtration, but no significant change was found between before and after heat-sterilization.

7. Iron contents in commercial soy sauce were varied with the producers, however, the average value was 62.7 ppm as calculated as 1.0 percent of total nitrogen. And the average level of iron in home-made soy sauce produced by conventional method was 37.68 ppm.

## 緒 論

生物體에 있어서 適量의 鐵分은 重要한 營養素로서 필요불가결한 것이나 醱酵食品인 간장, 된장, 고추장 등에 鐵分이 過量으로 存在하면 鐵과 amino acid와의 化學的인 반응으로 色, 香 등의 惡變<sup>(1-3)</sup>을 이르게 品質의 저하를 초래한다. 즉 調理食品의 褐變, 저장중의 濃色化 現象 등 유해한 作用을 하게 되므로 脫鐵 등의 조작을 통하여 최대한 鐵의 混入을 排除시킴으로서 香氣, 맛, 色度 등이 잘 조화된 우량한 醬類를 製造할 수 있는 것이다. 醬類의 鐵分에 관한 研究로서는 주로 간장 및 된장중의 鐵分이 이들 食品의 갈변에 미치는 영향에 관한 研究<sup>(1,3,4,5,6,7,8)</sup>가 있으나 간장 된장 및 고추장 釀造過程中的 鐵分混入 경로 및 鐵分含量의 변화, 品質에 미치는 영향에 대하여는 거의 研究가 없다. 따라서 저자들은 醬類에 存在하는 鐵分의 混入경로, 양조기간중의 鐵分含量의 動態를 조사하고 이들 鐵分이 醬類의 色度, 香氣 및 맛에 미치는 影響을 규명하고자 本研究에 착수하였으며, 그 일단계로서 간장釀造 過程 및 市販 간장중의 鐵分의 含量에 대하여 實驗하였으므로 그 結果를 보고하는 바이다.

## 材料 및 方法

### 1. 試料의 調製

#### 1) 간장製造의 原料

간장제조에 使用되는 大豆, 脫脂大豆, 小麥, gluten, 食鹽, 물, caramel, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>등을 各 公시원료로 使用하였다.

#### 2) 양조간장의 조제

정선된 脫脂大豆 一定量에 重量比 130%의 淨水를 均一하게 撒水하고 30분 經過후에 NK증자판에 넣어 大氣壓下에서 20~30分間 증자한후 1.1~1.2kg/cm<sup>2</sup>의 加壓으로 50~60分間 더욱 증자하여 40°C로 진공냉각후에 脫脂大豆와 同一 重量比의 生小麥을 볶아서 분쇄한 것을 上記의 증자脫脂大豆와 混合하였다. 이것에 全原料의 1/700정도에 相當하는 種麴을 골고루 混合하여 麴箱子에 담아서 3日間 製麴하여 出麴한 국을 18kl들이의 tank에 넣고 22.25%의 食鹽水 일정량과 混合, 교반하여 30°C에서 발효, 숙성시킨 간장을 경시적으로 取하여 試料로 使用하였다.

### 3) 化學간장의 조제

小麥 gluten 19%, 脫脂大豆 22%, 合成濃鹽酸 34%, 물 25%의 비율로 분해관에 넣고 1.0~1.5 kg/cm<sup>2</sup>의 증기 壓力下에서 18時間 加水分解한 후 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 加하여 pH 5.0정도로 中和하고 여과한 간장 여액을 試料로 使用하였다.

### 4) 市販간장 및 在來式간장

市中에서 판매되고 있는 제품간장 10種 및 가정에서 자가제조한 재래식 간장 수종을 수집하여 試料로 使用하였다.

## 2. 分析 및 定量方法

### 1) 試料의 일반分析

공시간장 및 원료중의 총질소, pH, 色度, 食鹽 등을 基準醬油分析法<sup>(9)</sup>에 의하여 分析하였다.

### 2) 鐵分의 分析

基準醬油分析法<sup>(9)</sup>에 依하였다. 즉 간장은 10 ml, 原料는 6~7g을 증발접시에 取하여 沸騰湯浴上에서 蒸氣乾固한 後 800°C로 約 5時間 灰化하여 冷却하여 1:1의 鹽산 約 10ml를 加하고 탕 육상에서 다시 蒸氣乾固한 다음 乾固物에 대하여 1:3의 鹽산 約 8ml를 加한 後 유리棒으로 교반하면서 탕육상에서 수분간 데워 잘 녹여 徑約 7cm의 여지로서 여과하여 여액을 100ml mess flask에 모은다. 여지상의 不溶物을 여지와 함께 灰化用의 증발접시에 옮겨 灰化하여 다시 1:3의 鹽산 2ml를 加하고 물 約 5ml로서 풀게한 後 탕 육상에서 加熱하고 여과한 여액과 세액을 상기의 100ml用 定量 flask에 옮겨 定容으로 한 後 10ml를 취하여 25ml의 mess flask에 넣고 같은 方法으로 10ml를 소형의 삼각 flask에 취하였다. 삼각 flask의 편에는 B.P.B.指示藥 4滴을 加하고 25ml mess flask편에는 hydroquinone 約 1ml와 O-phenanthroline액 約 2ml를 加한후 2M 초산소다를 buret에 취하여 삼각 flask의 액중에 滴加하여 액의 pH가 約 3.5로 되어 액의 色이 황색으로부터 황녹색으로 變하는 점에서 滴加를 中止하고 所 要된 초산소다의 ml수를 기록하여 둔다. 이때 pH 3.5의 點은 미리 같은 크기의 삼각 flask에 초산 2M과 2M초산소다의 완충액<sup>(9)</sup> 10ml를 取해 넣고 이것에 B.P.B. 4적을 加한 다음 나타나는 색조와 比較하여 判定하였다. pH3.5로 되는데 必要한 초산소다의 量을 알아서 mess flask편에도 이와 同一한 ml수의 2M 초산소다를 加한 다음 잘 混合하고 물로서 25ml로 희석하여 1時間이상 방치

후 510nm에서 比色하였다. 한편 標準鐵溶液<sup>(9)</sup>을 정확히 물로서 10배로 희석한후 그 1, 2, 5, 10, 20ml를 취하여 上記와 同一한 조작으로 呈色液을 만들고 이들을 510nm에서 比色하여 標準曲線을 만들어 이 standard curve에 의하여 試料中の 鐵分의 含量(ppm)을 산출하였다(Fig.1).

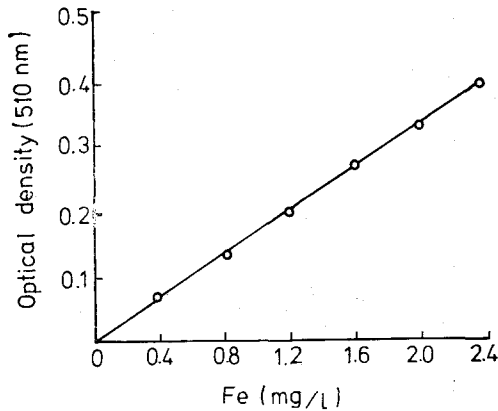


Fig. 1. Standard curve of iron.

### 結果 및 考察

#### 1. 釀造간장 製造過程中的 鐵分含量

##### 1) 原料中の 鐵分含量

釀造간장의 製造에 使用되는 各種 原料中の 鐵分含量은 Table 1과 같다.

Table 1. Iron contents of raw materials for soysauce brewing.

Materials	Fe (ppm)	Fe (ppm/dry wt.)	Moist-ure (%)
Soy bean	96.5	108	10.63
Defatted soy bean	118.3	133	11.04
Wheat	70.68	79	10.52
Salt	4.6	5	8.0
Spore(Asp. oryzae)	245-1639	300-2000	18.05
Caramel	18	—	—
Water	0.3	—	—
Seed koji	46.2	58	20.31

Table 1의 結果와 같이 釀造간장 製造에 使用되는 各種原料中の 鐵分含量은 脫脂大豆에서 133 ppm, 小麥에서 79ppm, 種麴에서 58ppm, 食鹽에서 5ppm(이상乾物當), 釀造用水에서 0.3ppm으로 각각 나타났는데 본 실험의 結果로 볼때 原

料中の 鐵分은 주로 곡물로부터 由來되고 釀造用水나 食鹽中에서는 그 양이 尠少함을 알 수 있다. 日暮<sup>(6)</sup>는 간장原料인 大豆에서 90~130ppm, 小麥에서 50~140ppm, 食鹽에서 5~11ppm, 음료수에서 0.1~0.6ppm의 鐵이 存在한다고 보고하였는데 본 實驗에서도 日暮 등의 보고와 거의 유사한 結果를 나타내었다.

##### 2) 製麹過程中的 鐵分含量

동일 重量비의 脫脂大豆와 小麥을 각각 原料처 리후 混合하고 種麴을 接種하여 甕 箱子에 담아 30°C에서 4일간 배양 製麴하면서 經時적으로 鐵分含量의 變化를 測定한 結果는 Table 2와 같다.

Table 2. Changes in iron content during soysauce koji-making.

Koji	Fe (ppm)	Fe (ppm/dry wt.)	Moist-ure (%)
Start	111.7	203.9	45.32
1-day koji	133.6	204.5	34.63
2-day koji	160	207.8	22.99
3-day koji	184	221.2	16.82
4-day koji	201	233.7	14.34

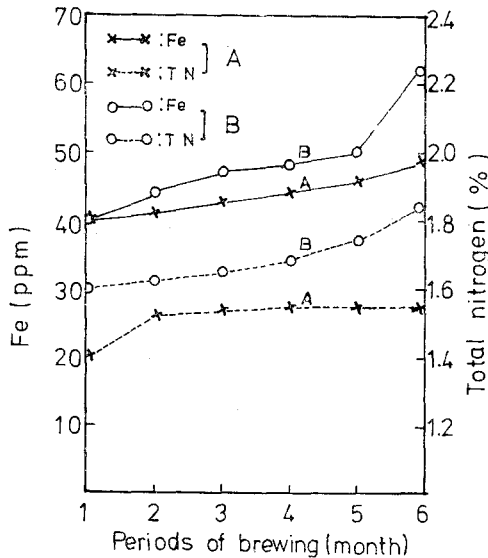
Table 2의 結果와 같이 種麴接種後의 鐵分含量은 건물로 환산하여 203ppm이던 것이 4日 經과 후 產出時는 233ppm으로서 製麹 期間의 經과에 따라 鐵分의 含量은 다소 增加하는 現象을 나타냈다. 간장原料인 脫脂大豆와 小麥을 同一重量比로 原料처리후 混合時 그 이론치의 鐵分含量은 乾物로 환산하여 約 105ppm 정도이나 種麴接種後의 製麹原料(증자脫脂大豆+분쇄小麥+種麴)중의 鐵分含量은 203ppm으로 增加되었음을 볼 수 있는데 이는 脫脂大豆의 증자時 吹入되는 증기 및 증자판으로부터 유래되는 鐵分과 소맥의 볶음 및 曬 曬時 鐵分에서 유래되는 鐵分의 混入으로 인하여 增加된 것이라고 사려된다. 한편 麴의 乾物中の 鐵分含量이 製麴期間의 經과에 따라 다소 增加하는 理由는 麴原料中の 澱水化물이나 蛋白質의 一部가 麴菌의 生育過程中 代謝에 의하여 감소 되기 때문에 상대적으로 增加되어지는 것으로 고려된다.

##### 3) 간장 醱酵過程中的 鐵分含量

간장 醱酵過程中的 鐵分含量의 變化를 알기 위하여 간장을 담금후 經時적으로 간장덧 즙액中の 鐵分含量을 測定한 結果는 各各 Table 3, Fig. 2와 같다.

**Table 3.** Changes in iron content and chemical composition during soysauce brewing.

Month	Sample	Fe (ppm)	Fe (ppm/T.N. value) 1.0	T.N. (%)	NaCl (%)	pH
1	A	40	28.57	1.4	16.96	4.65
	B	40	25	1.6	16.96	4.41
2	A	41.5	27.12	1.53	17.26	4.64
	B	44	27.16	1.62	16.96	4.36
3	A	43	27.92	1.54	16.91	4.5
	B	47	28.48	1.65	17.21	4.29
4	A	43	27.92	1.54	17.55	4.66
	B	47.5	28.27	1.68	17.55	4.3
5	A	46	30.06	1.53	16.96	4.67
	B	50	28.73	1.74	17.55	4.42
6	A	49	31.87	1.54	17.55	4.78
	B	62	33.51	1.85	17.70	4.42



**Fig. 2.** Changes in iron content and total nitrogen during soysauce brewing.

Table 3 및 Fig.2에서 보는 바와 같이 醱酵기간의 경과에 따라 汁液中の 총질소농도와 함께 鐵分含量도 다소 증가되었다. 또한 시험간장中 총질소의 농도가 높은 B간장에서는 그 농도가 낮은 A간장에 비하여 鐵分의 含量이 다소 높은 現象을 보였다. 한편 A와 B간장의 T.N.(총질소)농도를 각각 1.0으로 환산하여 鐵分含量을 비교하여 보면 2시험간장 사이의 鐵分 含有量은 큰 차이가 없었다. 田中등<sup>(10)</sup>은 간장덧中の 鐵分은 大豆 및 小麥

에서 유래한다고 보고하였고 上田<sup>(11)</sup>은 간장 醱酵過程中的 鐵分의 含量은 醱熟후 3~4個月까지 급격히 증가하여 그 溶출율은 55~60%가 되며 그 이후 약간씩 증가하여 醱酵 종료기에는 約 70%의 溶출율을 나타낸다고 보고한바 있는데 이상의 보고와 비교하여 볼 때 本實驗에서도 간장덧中の 鐵分이 大豆, 小麥등 原料에서 유래됨을 인정할 수 있었다. 즉 醱酵기간의 경과에 따라 총질소의 溶출과 함께 原料中の 鐵分이 醱熟中에 溶출됨을 알 수 있었다.

#### 4) 壓搾 및 殺菌過程中的 鐵分含量

6個月 蒸成된 간장덧에 一定量의 食鹽水를 加하여 T.N.濃度를 조정후 壓搾하여 分離된 간장즙액과 간장粕中の 鐵分含量을 調査하고 同時에 壓搾 生간장을 plate heater法에 依하여 85°C로 1시간 殺菌을 行하여 殺菌前後의 鐵分의 變化를 測定한 結果는 Table 4와 같다.

**Table 4.** Changes in iron content of brewing soysauce during filtration and heat sterilization.

Process	Fe (ppm)	Fe(ppm/T.N. value 1.0)	T.N. (%)
Before filtration	55	54.5	1.01
After filtration	47.1	46.17	1.02
Before sterilization	54.2	53.7	1.01
After sterilization	53.5	53	1.01

壓搾하기 前의 간장즙액중 鐵分은 55ppm 정

도였으나 간장粕 中에는 約 100ppm(T.N. 1로 환산時) 정도의 鐵分이 存在하였다. 한편 간장의 殺菌 過程에서는 鐵分含量的 變化를 認定할 수 없었다.

위 實驗結果로 볼때 간장粕中의 鐵分含量이 즙 中의 鐵分含量보다 높은것은 아직 溶出되지 않은 鐵分이 그대로 남아 있는 것으로 생각된다.

## 2. 化學간장 製造過程中的 鐵分含量

化學간장의 製造에 使用되는 各種原料 및 製造 過程中的 鐵分含量的 變化는 Table 5, 6과 같다.

Table 5. Iron contents of raw materials for chemical soysauce.

Materials	Fe (ppm)	Fe (ppm/dry wt.)	Moisture (%)
Gluten	214	240	10.66
Defatted soy bean	118.3	133	11.04
HCl	6	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19.1	20	4.31
NaCl	4.6	5	8.0
H <sub>2</sub> O	0.3	—	—

Table 6. Changes in iron content during chemical soysauce production.

Process	Fe (ppm)	Fe(ppm)/T.N. (v alue1.0)	T.N. (%)
HCl-Hydrolysis	159	61.6	2.58
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Neutralization	184	71.3	2.58

Table 5 및 6에서 보는 바와 같이 化學간장製造原料中의 鐵分含量은 gluten에서 240ppm, 脫脂大豆에서 133ppm, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에서 20ppm, NaCl에서 5ppm(이상 건물당), HCl에서 6ppm, H<sub>2</sub>O에서 0.3ppm으로 각각 나타났다. gluten, 脫脂大豆 등에서 鐵分含量이 많았고 HCl이나 물中的 鐵分含量은 尠少하였는데 釀造간장의 경우와 같이 化學간장中의 鐵分도 gluten등의 곡물에서 由來됨을 알 수 있다. Table 6의 結果와 같이 化學간장製造過程中的 鐵分含量은 gluten, 大豆粕等の 植物性蛋白質을 鹽酸으로 分解하였을 때 159ppm, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 依한 中和後에 184ppm이었다. 一般的으로 釀造간장에 비해 化學간장의 鐵分含量이 높은 이유는 酸分解에 使用되는 鐵製分解 tank 및 증기 pipe에 의하여 分解過程中에 多量의 鐵이 混入되고 強酸인 HCl로서 分解하기 때문에 原料中의 鐵分이 거의 完全히 溶出되는 關係라고 사려

된다. 더욱 中和時에 鐵分量이 많은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 添加에 依하여 鐵分의 濃度는 多少 增加하나 中和에 의하여 可溶性이었던 鐵鹽이 不溶性의 水산화 제 2철로되며 여과에 의해 여별되므로 濾液中의 鐵分濃度는 減少하게 되는 것이다.

## 3. 製品간장의 鐵分含量

熟成 6個月의 製品 釀造간장과 製品化學간장의 T.N.濃度를 各各 달리하여 鐵分含量的 變化를 測定한 結果는 Fig. 3과 같다.

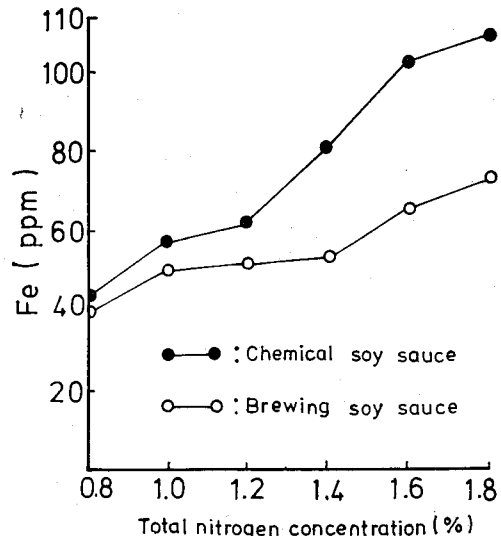


Fig. 3. Changes in iron content of soy sauces containing various T.N.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 釀造간장과 化學간장 공히 T.N.濃度가 上昇함에 따라 鐵分의 含量도 增加하는 現象을 보였으며 그 增加率은 化學간장의 편이 높았다. 즉 化學간장은 T.N.濃度가 上昇함에 따라 同一한 濃度의 釀造간장에 比하여 鐵分含量은 急激히 增加하는 現象을 나타냈다.

## 4. 市販 간장 및 在來式간장中의 鐵分含量

市中에서 販賣되고 있는 병포장 製品 간장 10種을 수집하여 鐵分의 含量을 分析한 結果는 Table 7과 같다.

市販 간장中에 存在하는 鐵分의 含量은 26~145ppm, (T.N. 1.0으로 換算時는 25~138ppm)으로 平均 72ppm정도였으며 各製品의 種類에 따라 다양한 結果를 나타냈다. 즉 試料 G와 J의 간장은 鐵分含量이 낮았으나 E, F의 경우는 100ppm 以上으로 상당히 높은 含量을 보였다. 日暮<sup>6)</sup>는 日本 市販 간장中의 鐵分含量은 16~140ppm(T.N. 1.0로 환산시) 田中等<sup>10)</sup>은 30~170ppm이라고 報告하였는데 우리나라 市販 간장의 鐵分含量도 이

**Table 7.** Iron contents of commercial soysauce.

Sample	Fe (ppm)	Fe(ppm/T.N. value 1.0)	Nacl (%)	T.N. (%)
A	67.3	46.7	17.55	1.44
B	58.0	53.7	17.62	1.08
C	65.7	46.9	18.14	1.40
D	50.7	50.2	17.58	1.01
E	145	138	18.31	1.05
F	110	112	19.89	0.98
G	43.5	29	18.58	1.50
H	87.1	70.8	20.18	1.23
I	72.7	54.2	17.64	1.34
J	26.5	25.4	17.26	1.04
Average	72.6	62.7	18.38	1.21

와 비슷한 경향을 나타냈다. 이상의 결과로 볼 때 試料 E, F의 경우와 같이 鐵分含量이 높은 原因은 간장의 配合時 化學간장의 使用量이 많거나 간장의 製造時 施設等의 不備에 기인하는 것으로 사려된다.

한편 在來式 간장 數種에 대하여 鐵分含量을 調査한 結果는 Table 8와 같다.

**Table 8.** Iron contents of home made soysauce.

Sample	Fe (ppm)	Fe (ppm/T.N. value 1.0)	T.N. (%)
A	23	36.5	0.62
B	14.3	19.5	0.73
C	49.8	121	0.41
D	6.75	13.7	0.49
E	10.5	18.75	0.56
F	6.0	16.6	0.36
Average	19.4	37.68	0.53

즉 製造方法에 따라 역시 다르게 나타났으나 T.N.로 換算한 경우 鐵分의 含量은 121ppm으로 높은 含量을 나타낸 것도 있으나 平均 37.68ppm로서 市販 간장의 平均 62.7ppm에 比하여 낮은 편이었다.

要 約

本 實驗은 醬類製造 過程中的 鐵分의 混入經路 含量變化 및 製品의 質에 미치는 影響을 糾明할 目的으로 試圖되었으며 그 일단계로서 간장 釀造 過程中的 鐵分含量과 市販 간장中的 鐵分含量等에

對하여 實驗한 結果는 아래와 같다.

1. 간장 釀造原料中的 鐵分含量은 大豆에서 108 ppm, 脫脂大豆에서 133ppm, 소맥에서 79ppm, 食鹽에서 5ppm, 種麴에서 58ppm, 黃麴菌 孢子에서 300~2000ppm, gluten에서 240ppm, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에서 20ppm(以上 乾物當)이며 HCl에서 6ppm, C-aramel에서 18ppm, 釀造用水에서 0.3ppm으로 各 各 나타났다.

2. 製麴過程中的 鐵分含量은 200~240ppm(乾物當)으로 製麴期間의 經過에 따라 多少 增加하는 傾向을 보였다.

3. 간장 醱酵過程中的 鐵分含量은 담금후 1個月 經過後에 40ppm, 3個月 經過後에 43~47ppm, 6個月 經過後에 49~62ppm으로 各 各 나타났다.

4. 釀造간장의 壓搾過程에서 汁액中的 鐵分은 減少하나 殺菌過程에서는 別다른 變化가 없었다.

5. 化學간장 製造過程中的 鐵分含量은 소맥 gluten의 鹽酸 分解液중에 159ppm, 中和液중에 184 ppm으로 中和에 依하여 多少 增加하였다.

6. 製品 釀造간장과 化學간장의 總窒素濃도를 달리하여 鐵分含量을 測定한 結果 總窒素 濃도가 增加함에 따라 鐵分含量은 增加하였으며 同一한 總窒素濃도에 있어서 化學간장은 釀造간장에 比해 鐵分含量이 높았다.

7. 市販간장中的 鐵分含量은 製造元에 따라 다양하나 總窒素 1.0으로 換算하여 平均 62.7ppm이 었으며 在來式 간장의 鐵分含量은 平均 37.68ppm 이었다.

參 考 文 獻

- (1) 上野, 倉持: 日調味科學, 6, No.2. 8 (1958)
- (2) 大亦正次郎: 大阪府立大學紀(B) 7.77(1957)
- (3) 古田, 大原: 日調味科學, 2, No.2. 6(1954)
- (4) 加藤, 海老根, 林本: 日農化講演要旨(昭和 40)
- (5) 大亦, 上野, 中川: 日農化, 29, 251 (1955)
- (6) 日暮: 日釀協, 61, 772 (1966)
- (7) 橋本·吉田橫: 48, 50 (1970)
- (8) 橋場, 越山, 坂口, 井口: 日農化, 44, 312 (1970)
- (9) 基準醬油分析法: 日本醬油技術會編(1966)
- (10) 田中, 上田: 日釀工, 36, 263 (1958)
- (11) 上田: 日調味科學, 12, No.6, 1 (1965)