

韓國在來式 간장의 맛 成分에 관한 研究

金 鍾 奎 · 金 昌 湜*

慶尙大學校 農科大學 · 東國大學校 工科大學*

(1980년 3월 1일 접수)

The Taste Components of Ordinary Korean Soy sauce

Jong-Kyu Kim and Chang-Sik Kim*

Gyungsang University, Jinju and Dongguk University*

Abstract

Soysauce was made in the salt concentrations of 22.0% and 28.5%, and the changing aspects in nucleotides and their related compounds, free amino acids, free sugars and non-volatile amines which are related to the taste components during the fermentation process with a view to examining the taste components in the ordinary Korean soysauce were studied. And then artificial soysauce was prepared by applying the values derived from the analysis and measurement, and its sensory evaluation was performed.

As the result of the sensory evaluation of artificial soysauce prepared according to the value of components analyzed from soysauce which had been fermented for fourty days in the salt concentration of 22.0%, it has been found that artificial soysauce was similar in taste to ordinary Korean soysauce. So, the following facts have been found: glutamic acid and aspartic acid have MSG-like taste, and IMP has a synergistic effect with these acids, which play great roles in ordinary Korean soysauce; both free sugars such as galactose and amino acids such as glycine, alanine and lysine have sweet taste; both amines such as tyramine and histamine, and amino acids such as valine, leucine, isoleucine, and phenylalanine have bitter taste; these components, combined with saline taste of salt and sour taste of organic acids, are assumed to form the unique taste in the ordinary Korean soysauce.

緒 論

간장은 우리나라를 위시하여 日本 등에서 주요한 調味食品의 하나이다. 우리나라에서는 간장을 傳統的인 在來式 방법으로 담그어 왔으나 解放後 日本式을 變形시킨 改良式이 보급되었는데 이것은 유용한 *Aspergillus oryzae* 를 순수분리하여 培養시켜 밀과 콩에 接種 번식시켜 메주를 만들어 담근 것으로 원료의 단백질과 전분의 분해도가 높아 비교적 과학적이기는 하나 간장 제품의

단맛이 너무 높은 등 간장맛이 우리나라 국민의 嗜好에 그다지 迎合되지 못하여 調味食品으로서의 여러가지 결점이 지적되고 있다. 그러므로 우리나라 대부분의 가정에서는 번거롭기는 하나 대두만을 삶아 찜어 成形한 것을 방 안 등에서 4~5개월 방치하여 주위환경의 여러가지 미생물을 번식시켜 메주를 만들어 이것을 소금물에 담가 40일 이상 醱酵시켜 사용하고 있다. 이 在來式 간장은 日本 간장 또는 改良式 간장에 비하여 아미노산 등에서 오는 맛난 맛(旨味)과 단맛은 적으

나 소금농도가 비교적 높아 짠 맛이 강하여 淡白한 맛 등 독특한 맛을 가지고 있다.

현재까지 간장에 관한 연구를 보면, 간장 原料에 대한 연구^{1~4)}, 메주의 改善에 대한 연구^{5~15)}, 醬類의 微生物 酵素에 대한 연구^{2,16~27)}, 熟成中の 生化學的 變化에 대한 연구^{28~34)} 등이 있으며, 특히 日本式 간장에 관한 연구로는 市川^{37,38)}, 吉野³⁹⁾, 岡田⁴⁰⁾, 浜田⁴¹⁾는 glucose, galactose, arabinose, xylose, maltose, oligosaccharides 등의 단맛을 나타내는 糖類의 존재를 밝혔으며 上野⁴²⁾, 市川⁴³⁾, Inoue는 각종 유기산을 분리정량하였고, 그 중에서 lactic acid, succinic acid가 신맛의 主體임을 밝혔으며, 石上⁴⁵⁾, 角田⁴⁶⁾는 간장 숙성중의 각종 아미노산의 변화에 대하여 연구 보고하였고 有働⁴⁷⁾, 梅津⁴⁸⁾, 南場⁴⁹⁾는 각종 염기성 아미노산과 아민류들이 쓴 맛과 떼은 맛을 나타낸다고 하였으며, 國中^{50~56)}은 간장 중의 purine 및 pyrimidine 염기류는 주로 麴菌이 생산하는 효소작용에 의하여 생성되고, nucleotide류는 간장중의 glutamic acid 등과 같은 아미노산에 대하여 맛의 相乘作用을 나타낸다고 보고하였다.

이러한 연구는 日本式, 또는 改良式에 관한 것이고 우리나라 전통적인 在來式 간장에 관하여서 張^{29,30)}이 유기산 및 유리당을 朴³⁴⁾, 金³⁵⁾, 李³⁶⁾는 아미노산에 관하여 각각 단편적인 연구보고를 하고 있을뿐 우리나라 在來式 간장의 맛성분에 系統的이고 全般的인 연구는 찾아볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 우리나라의 재래식 간장의 맛성분을 알아보기 위하여 地域과 家庭에 따라 소금 농도가 크게 다를 것을 고려하여 22.0%와 28.5%의 소금 농도로 간장을 각각 담근 후 간장의 熟成過程中 각종 맛 성분을 분석 정량하여 소금농도에 따른 맛 성분의 차이를 비교 검토함과 동시에 이 분석치에 따른 合成 간장을 調製하여 이 간장에 대한 官能檢査를 실시하여 재래식 간장의 맛 성분에 대한 食品化學的 기초자료를 규명하였다.

實驗材料 및 方法

1. 試料調製

메주콩으로 많이 쓰이는 黃豆(Glycine max L.)를 시장에서 구입하여 球形으로 成形한 메주를 11월부터 4개월간 방안에서 띄웠으며, 이것을 700g 당 소금물(소금의 순도 81.05%) 4l의 비

울로 메주 덩어리를 쪄지지 않고 그대로 담그어 소금농도를 22.0 및 28.5%로 조절하여 20, 40, 60, 80일 熟成한 간장을 본 연구의 모든 分析試料로 사용하였다.

2. 分析方法

1) 比重 및 pH

比重은 比重計를 사용하여 Bé를 측정해서 계산하였고⁵⁷⁾, pH는 Radiometer model 29(Copenhagen) pH 미터로 측정하였다.

2) 암모니아성 질소 및 총질소량

암모니아성 질소(NH₃-N)는 Folin 법⁵⁸⁾에 따라 측정하였고, 총질소량은 micro-Kjeldahl 법⁵⁹⁾으로 측정하였다.

3) 核酸關聯物質

(1) 試料調製

메주중의 핵산관련물질의 추출은 中島⁶⁰⁾ 및 李⁶¹⁾ 등의 방법에 따랐다.

즉 분말화한 메주 약 10g에 10% 冷 HClO₄ 100ml를 가하여 5°C 이하에서 18시간 동안 교반한 후 10분간 원심분리(4000rpm)하여 그 상층액을 분리하였다. 이의 잔사를 위와 같은 방법으로 2회 추출하고, 이들의 상층액을 모두 합하여 東洋濾紙 No. 2로 부유물을 여과한 뒤 이것을 60% 冷 KOH로 중화하고 생성된 과염소산 칼륨 침전을 10분간 원심분리(4000rpm)하여 제거하였다.

위와 같이 메주에서 추출한 핵산관련물질액과 간장을 다음과 같은 방법으로 脫色 및 脫鹽을 하였다⁶²⁾. 즉 上段에는 정제된 Duolite S-30(30~60 mesh) 脫色樹脂를 내경 2.5cm의 칼럼에 15cm

Sample solution

- adjusted to pH 3.0 with conc. HCl
- flowed on column(2.5×15cm) of Duolite S-30
- effluented with HCl(pH 3.0)

Eluent

- flowed on column(2.5×15cm) of Duolite A-2
- washed with H₂O
- effluented with 0.3N-NH₄OH

Eluent

- make up 150ml

Sample for column chromatography

Fig. 1. Procedure for decolorization and desalting to determine nucleotides and their related compounds in soysauce

높이로 충전하고, 下段에는 上段칼럼과 같은 규격의 칼럼에 Duolite A-2(30~60mesh) 脫鹽樹脂를 15cm 높이로 충전하고, 그림 1에서와 같이 염소 이온이 없어질 때까지 물로 씻은 후 시료 일정량을 취하여 진한 염산으로 pH 3.0으로 조절하여 0.5ml/min의 流速으로 吸着시키고 다음에 pH 3.0 염산용액 150ml를 흘려 핵산관련물질을 완전히 下段 칼럼의 Duolite A-2 수지층으로 이행시킨 후 上段 칼럼을 제거하고, 물 150ml로 씻어서서 0.3 N-NH₄OH 150ml로써 溶離시켰다.

(2) 分割溶出

Bergkvist와 Deutsch,⁶³⁾ 中島⁶⁰⁾ 등의 방법에 따라 分割溶出하였다. 즉 Dowex 1×8(formate form, 200~400mesh)을 내경 2cm, 길이 20cm의 칼럼에 6cm 높이로 충전하고, 시료를 5% NH₄OH 용액으로 pH를 9.4로 조절한 후 樹脂表面이 흐트러지지 않도록 스포이드로 천천히 칼럼에 흡착시켜 1액에서 6액[(1) H₂O, (2) 0.05N-HCOOH, (3) 0.1N-HCOOH, (4) 0.1 N-HCOOH+0.01 N-HCOONa, (5) 0.1 N-HCOOH+0.7 N-HCOONa (6) 0.2N-HCOOH+N-HCOONa]까지를 1ml/min의 속도로 차례로 용출하였다.

Inosine과 hypoxanthine의 혼합 分割을 암모니아수로써 pH 10.5로 조절하여 Dowex 1×8(Cl⁻ form, 200~400mesh)를 내경 2cm, 길이 20cm의 칼럼에 6cm 높이로 충전한 樹脂에 흡착시키고 A액(0.1N-NH₄OH+0.07N-HCl+0.05 N-Na₂B₄O₇), B액(0.01N-HCl+0.0002N-Na₂B₄O₇)을 차례로 0.5ml/min의 속도로 分割 용출하였다.

(3) 各 劃分의 同定

용출 위치의 비교: 各 劃分의 용출 위치를 표준 물질의 것과 비교하였다.

Thin layer chromatography(TLC): TLC plate(5×20cm)는 Avicel SF(America Viscose Co.製) 10g에 30ml의 물을 가하여 균질기로써 15초 동안 교반한 뒤 0.25mm의 두께로 얇은 막을 만들어 40°C 이하에서 건조시켜 사용하였다⁶⁴⁾. 위에서 분획 용출한 各 劃分은 30°C 이하에서 減壓濃縮시켜 TLC 同定에 사용하였으며 同定用 시료와 표준물질을 물 0.15M-NaCl 및 1.6M-LiCl 등의 展開溶媒를 사용하여 10cm 높이로 전개한 다음 실온에서 건조시켜 암실에서 UV-lamp로써 자외선을 조사하여 斑點의 위치를 확인하였다.

흡광도의 비교: 各 劃分을 농축하여 자외부 자

동기록 분광 광도계(Shimadzu MPS 5000)로써 파장 190nm에서 310nm까지의 흡광곡선을 그려 표준물질의 흡광곡선과 비교하였다.

(4) 含量計算

各 劃分의 各 溶離液을 대조액으로 하여 분광 광도계로써 260nm에서 흡광도를 측정하여 분자 吸光係數를 사용하여 농도를 계산하였다.

용출액을 260nm에서 흡광도를 측정하였을 때 분자 흡광계수는 ATP, ADP 및 AMP는 pH2.0일 때의 값인 14.2×10³을 사용하고 IMP 및 inosine은 pH 2~7일 때의 값인 7.4×10³⁶⁵⁾을 hypoxanthine은 10.4×10³⁶⁵⁾을 사용하였다.

4) 遊離아미노산

메주 20g에 80% ethanol을 40ml 가해서 45°C에서 3시간동안 처리하고 원심분리하여 유리아미노산의 용액을 얻었다.

간사도 위와 같은 방법으로 3번 반복해서 얻은 용액을 모두 모아서 50°C 이하에서 감압농축하여 乾固시킨 것을 다음의 간장 試料와 같이 처리하여 유리아미노산의 정량에 사용하였다.

즉 채취한 간장을 물로 희석하여 5ml를 취하고, 여기에 1% picric acid 50ml를 가해서⁶⁷⁾ 10분간 원심분리(3000rpm)하여 침전물을 제거하고 상층액을 Dowex 2×8(Cl⁻ form, 200~400 mesh)의 음이온 交換樹脂와 Dowex 50-×8(H⁺ form, 200~400mesh)⁶⁸⁾의 양이온 交換樹脂의 칼럼에 통과시켜 아미노산을 정제하였다. 이 이온 交換樹脂에서 통과한 액은 60°C 이하에서 rotary evaporator로 감압농축하고 이를 P₂O₅의 진공 건조기 속에서 건조시킨 후 Gehrke 방법^{69,70)}에 따라 다음과 같이 정량을 하였다.

즉 3N-HCl의 butanol을 건조시킨 아미노산 정량용 試料에 가하여 100°C에서 20분간 기름증탕에서 butylation 하였다.

Butylation된 아미노산을 CH₂Cl₂와 trifluoroacetic anhydride를 가해 진탕하여 150°C에서 5

Table 1. Conditions of gas chromatography for amino acid analysis

Column	6'×1/4" glass, Tabsorb (Regis Chemical Co. USA)
Column temperature	75~210°C
Injection temperature	240°C
Carrier gas	N ₂ (35ml/min)
Fuel gas	H ₂ (30ml/min)

분간 acetylation 시켰다. 이것을 Aerograph Model 202의 gas-liquid chromatography 로 표 1의 조건으로 분석하였다.

5) 糖類

(1) 試料의 처리

숙성과정중의 간장액 50ml 를 취하여 그림 2와 같이 처리하였다.

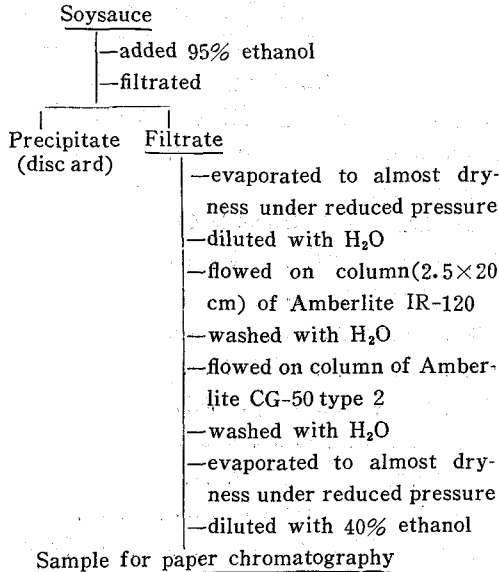


Fig. 2. Procedure for desalting of sample to determine sugars in soysauce.

즉 95% ethanol 을 가하여 생성되는 침전을 여과하여 얻은 여과액을 감압농축시켜서 생성되는 식염을 두번에 걸쳐 여과하였다. 이 여과액을 양이온 交換樹脂 Amberlite IR-120(H⁺ form)과 음이온 交換樹脂 Amberlite CG-50 type 2를 통과시켜 남아있는 식염을 제거하였다. 여기서 얻은 액을 다시 濃縮시키고 이것을 1ml의 40% ethanol에 녹여서 paper chromatography 전개용 시료로 하였다.²⁹⁾

(2) 分離定量

위에서 처리한 시료를 표준당류와 함께 東洋濾紙 No. 51(2x30cm)에 點滴하여 展開液(butanol-pyridine-water=6:4:30, v/v/v)을 사용하여 다중 전개시키고 건조하여 aniline hydrogen phthalate 용액의 發色劑(butanol 48ml, ethyl ether 48ml 및 H₂O 4ml 에 ortho phthalic acid 1.66g 과 aniline 0.91ml 을 용해시킴)에 담갔다 가 風乾시킨 후 150°C 에서 10분간 발색시켰다. 發色된 각 斑點의 部位를 오려내어 溶出劑(80% ethanol 로 희석하여 0.7N-HCl 가 되게 만듦) 4ml

를 사용하여 추출하였다. 이 추출액의 6탄당은 390 nm 에서, 5탄당은 360 nm 에서, Shimadzu MPS 5000으로 흡광도를 측정하여 표준 당류에서 얻은 표준곡선(그림 3)을 이용하여 당의 함량을 계산하였다.

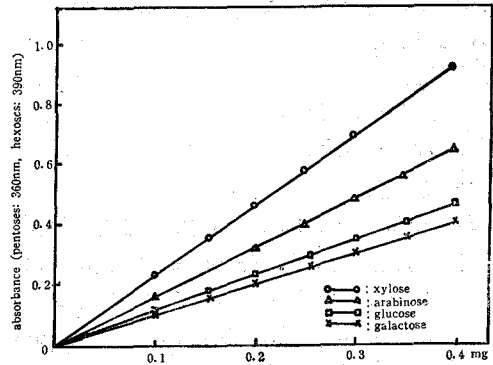


Fig. 3. Standard curve of sugars

6) 不揮發性 아민

(1) 分離 및 精製

아민의 분리 및 정제는 南陽^{72,73)} 등의 방법에 따랐다. 즉 메주 분말 25g 에 물 250ml 을 가해 실온에서 30분간 교반하고 4°C 에서 하룻밤 방치한 후 東洋濾紙 No. 2로 여과한 여과액 10ml 와 간장 10ml 을 각각 취하여 N-acetate 완충액(pH 5.0)으로 緩衝化한 Amberlite IRC-50 50ml(칼럼은 2x25cm)에다 시료액을 각각 흡착시켰다.

이를 1N-acetate 완충액(pH 5.0) 100ml 및 물 100ml 로 2회 세척하고, 1N-HCl 20ml 씩 5회 溶出한 후 다시 물 10ml 씩 5회 溶出하고 감압농축하여 건조하고 이것을 물 1ml에 용해시켜 定量用 試料로 사용하였다.

(2) 定性 및 定量

定性: 분리 정제된 아민의 정성은 paper chromatography 에 따랐다. 즉 東洋濾紙 No. 51에 분리 정제한 아민을 點滴하고 전개용매(butanol-acetic acid-H₂O=4:1:5, v/v/v)를 사용하여 1次元 上昇法으로 전개시키고 이를 風乾한 후 diazo 시약으로 發色하고 표준물질의 R_f 값과 비교하여 아민의 종류를 확인하였다. 본 실험에서는 tyramine 과 histamine 만이 定性되었으므로 이의 2가지 아민만을 다음과 같이 정량하였다.

한편 paper chromatography 에서 확인된 tyramine 을 표준 tyramine 과 UV-spectrum 을 비교하여 재확인했다.

定量: paper chromatography 에서 墨色한

tyramine 과 histamine 의 Rf 값과 동일한 部位를 잘라 0.1N-HCl 을 추출한 후 tyramine 은 추출액 2ml 에 Folin-Ciocalteu 시약 A액 1ml 와 B액 3ml 을 가해 30~35°C 에 20분간 유지하여 충분히 發色시킨 후 660nm 에서 吸光度를 측정하고 그림 4의 표준곡선에 의해 정량하였다.⁷⁴⁾

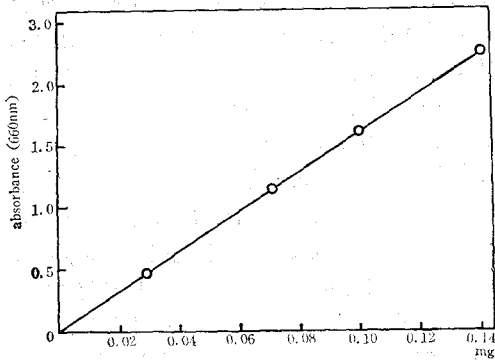


Fig. 4. Standard curve of tyramine.

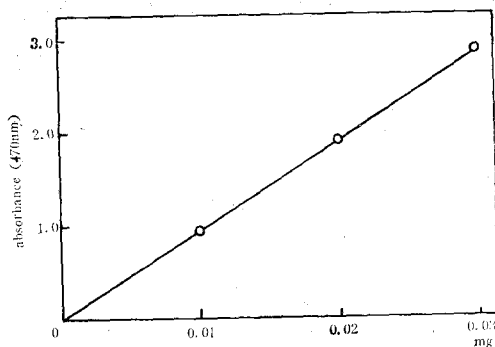


Fig. 5. Standard curve of histamine.

Histamine 은 추출액 2ml 에 sulfanilic acid(3.5% 염산 포화액)과 5% NaNO₂ 의 같은 양을 혼합한 액 1ml 를 가해 氷水中에 방치하고 氷冷한 1M-Na₂CO₃ 용액 3ml 를 가해서 發色한 뒤 즉시 470nm 에서 吸光度를 측정하고 그림 5의 표준곡선에 의해 定量하였다.⁷⁴⁾

7) 有機酸

分離 : 간장 30ml 를 conc.-H₂SO₄ 로 pH 1.5가 되게 조정한 후 액체 Soxhlet 장치를 사용하여 ethyl ether로 100시간 동안 유기산을 추출한 후 ether 를 제거하여 유기산을 얻었는데, 이것을 定量用試料로 사용하였다.

定量 : Marvel⁷⁵⁾의 방법을 약간 변형한 上田⁷⁶⁾의 법에 따랐다. 즉, silicic acid (Mallinkrodt 제) 20g에 0.5N-H₂SO₄ 12ml 을 가해 잘 혼합한 후 chloroform 70~80ml 를 가해서, 이를 직경 1.7cm,

길이 48cm 의 칼럼에 주입하고 여기에서 試料를 첨가한 후 (1) chloroform 100%, (2) chloroform 95%+butanol 5% (3) chloroform 90%+butanol 10% (4) chloroform 85%+butanol 15% (5) chloroform 80%+butanol 20% (6) chloroform 75%+butanol 25% (7) chloroform 70%+butanol 30% (8) chloroform 60%+butanol 40% (9) chloroform 50%+butanol 50% 의 용출액을 각각 100ml 씩 취하고 이것을 증류수로 출발한 후 용출액을 0.1% phenol red 를 지시약으로 하여 0.01N-NaOH 로써 적정하여 각종 유기산을 定量하였다.

3. 官能檢査

1) 試料

官能檢定를 하기 위해서 사용된 간장은 실험에 사용한 소금 농도 22.0%의 20일 熟成 간장(B)과 소금농도 22.0%의 40일 熟成 간장과 성분이 거의 일치하도록 人工的으로 調製한 인공간장(C)의 3가지였고 인공간장의 조성은 표 2와 같다.

2) 方法

官能檢査는 Scheffé의 對比較法⁷⁷⁾에 따랐는데 panel 의 수는 10대 1명, 20대 17명, 40대 1명(여 19명)으로 질문지로서 조사하였다.

Table 2. Composition of artificial soysauce for sensory evaluation

Components	mg/100 ml	Components	mg/100 ml
Alanine	75.0	Tryptophan	43.0
Valine	81.0	Inosinic acid	0.4
Glycine	62.2	Xylose	4.4
Isoleucine	87.5	Arabinose	6.3
Leucine	125.4	Glucose	3.8
Proline	33.0	Galactose	11.1
Threonine	22.0	Tyramine	1.1
Methionine	13.4	Histamine	1.2
Hydroxyproline	1.8	Butyric acid	4.3
Aspartic acid	97.0	Propionic acid	1.5
Phenylalanine	69.5	Fumaric acid	4.7
Glutamic acid	214.5	NaCl	22,000
Lysine	65.1		

結果 및 考察

1. pH 및 比重

1) pH

소금농도 22.0%와 28.5%의 간장에서 熟成 과

정중 pH의 변화를 보면 그림 6과 같다. 즉 소금농도 22.0% 간장이 소금농도 28.5% 간장보다 전반적으로 pH가 다소 낮은 경향이었고, 두가지 소금농도의 간장에서 모두 熟成이 진행됨에 따라 pH가 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같은 결과는 韓國의 在來式 및 改良式 간장²⁸⁾과 일본식 간장⁷⁸⁾의 熟成 과정 중 pH가 감소한다는 보고와 대체로 비슷한 경향을 보이고 있다.

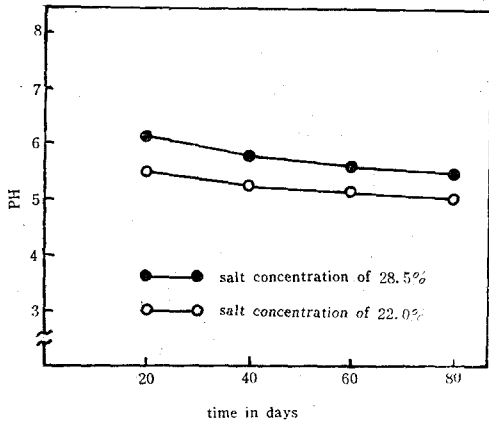


Fig. 6. Changes of pH in soysauce during fermentation.

2) 比重

소금농도 22.0%와 28.5% 간장에서 熟成 과정 중 비중의 변화를 보면 그림 7과 같다. 즉 소금농도 22.0% 및 28.5% 간장에서 熟成이 진행됨에 따라 모두 비중은 아주 완만하게 증가하였으며, 소금농도 28.5% 간장이 22.0% 간장보다 비중이 높았다. 이와같은 결과는 張²⁸⁾의 보고와 대체로 일치하며 간장이 熟成함에 따라서 비중이 높아지는 것은 간장중 可溶性物質의 농도가 높아

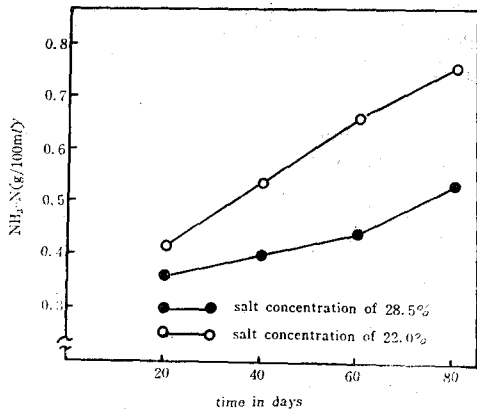


Fig. 7. Changes of specific gravity in soysauce during fermentation

짐과 더불어 수분이 증발하기 때문이며 또한 28.5%의 간장과 22.0% 간장의 비중의 차이는 소금농도와 가용성물질에 영향을 받은 것으로 생각된다.

2. 총 질소 및 암모니아성 질소

소금농도 22.0%와 8.5%의 간장에서 熟成過程中 총질소 및 암모니아성 질소량의 변화를 보면 그림 8 및 9와 같다. 즉 소금농도 22.0%와 28.5% 간장에서 熟成過程中 총질소 및 암모니아성 질소의 양은 다같이 증가하는 경향이었고, 소금농도 22.0% 간장이 28.5%의 간장보다 총질소와 암모니아성 질소량이 모두 많았다. 이와같은 결과는 張의 보고²⁸⁾와 대체로 일치하며, 간장 熟成過程中 총질소 및 암모니아성 질소의 양이 증가하는 것은 일반 미생물이 생산하는 단백질 分解酵素와 아미노산이 분해되어 암모니아를 생성하기 때문이며, 22.0%의 간장이 28.5% 간장보다 총질소 및 암모니아성 질소의 양이 많은 것은 소금 농도에 따라 酵素⁷⁸⁾의 活性이 다르기 때문이라 생각된다.

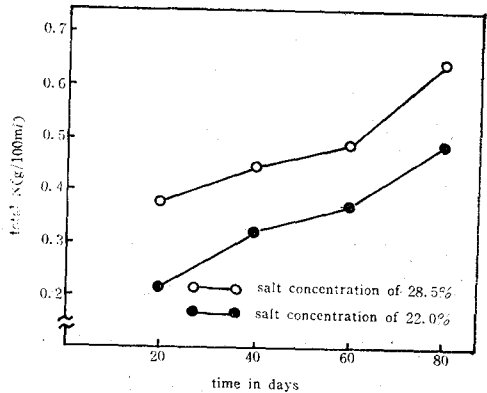


Fig. 8. Changes of total nitrogen in soysauce during fermentation.

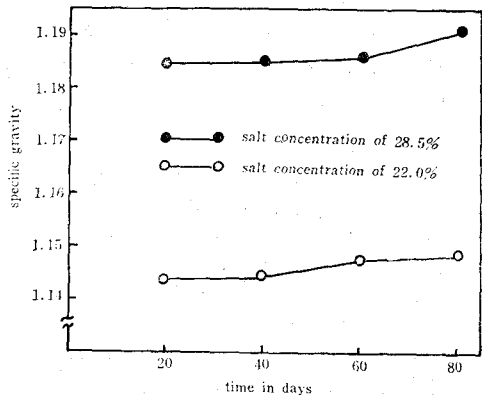


Fig. 9. Changes of NH₃-N in soysauce during fermentation.

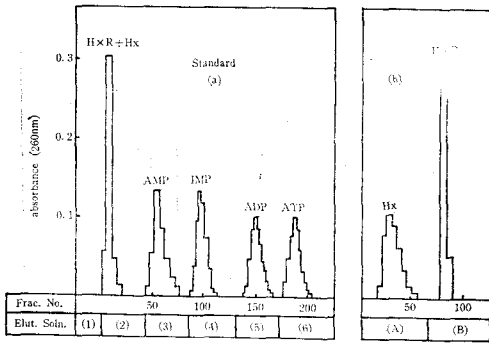


Fig. 10. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds from the mixture of authentics
(b) Rechromatography for separation of Hx and HxR from the mixture of authentics

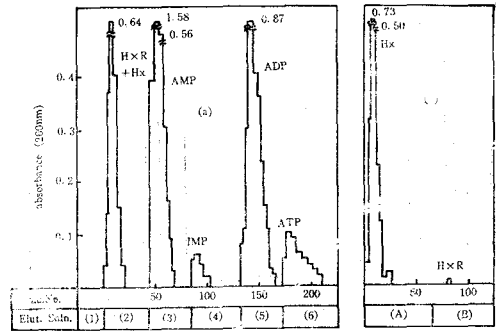


Fig. 11. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds from the Meju
(b) Rechromatography for separation of Hx and HxR from the Meju

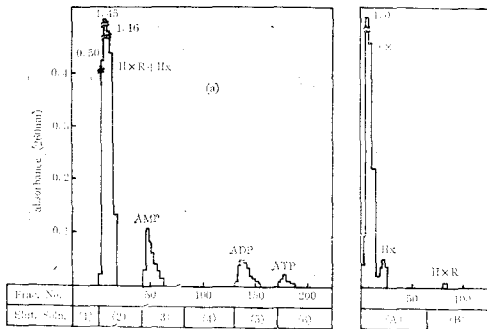


Fig. 12. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soysauce, 22.0% of salt concentration, after 20 days fermentation
(b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

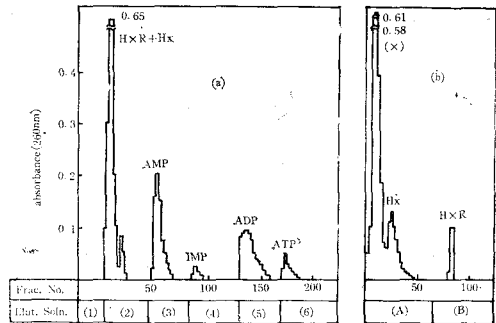


Fig. 13. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soy-sauce, 22.0% of salt concentration, after 40 days fermentation
(b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

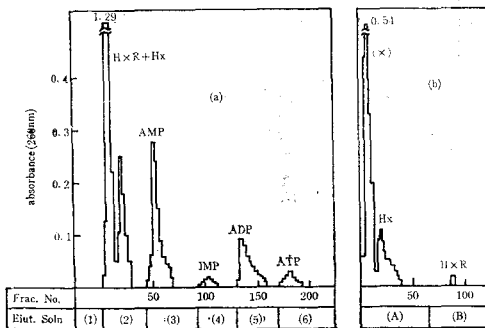


Fig. 14. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soy-sauce, 22.0% of salt concentration, after 60 days fermentation
(b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

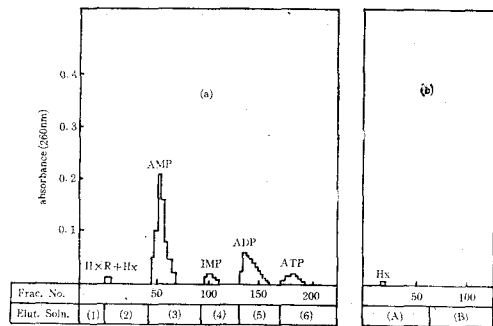


Fig. 15. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soy-sauce, 22.0% of salt concentration, after 80 days fermentation
(b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

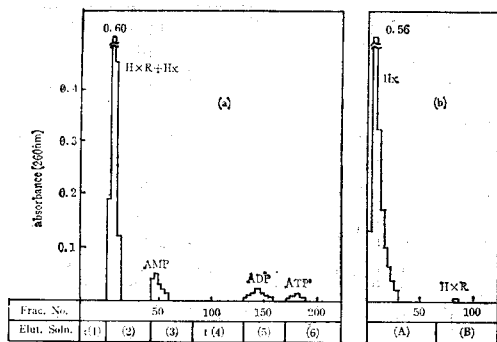


Fig. 16. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soy-sauce, 28.5% of salt concentration, after 20 days fermentation
 (b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

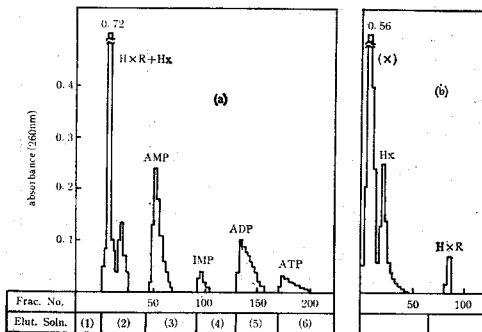


Fig. 17. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soy-sauce, 28.5% of salt concentration, after 40 days fermentation
 (b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

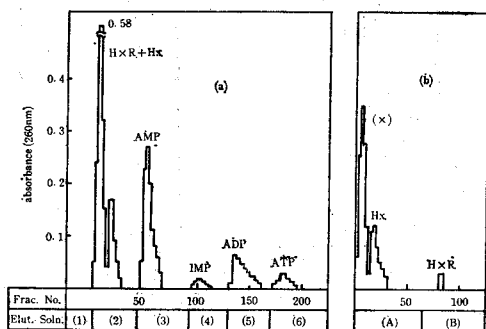


Fig. 18. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soy-sauce, 28.5% of salt concentration, after 60 days fermentation
 (b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

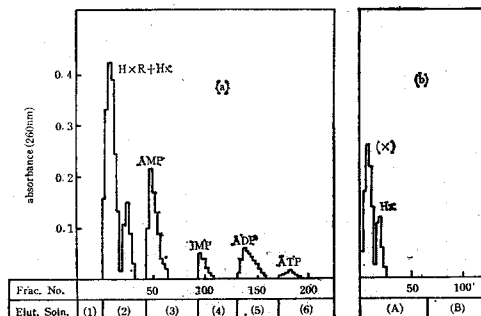


Fig. 19. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in soy-sauce, 28.5% of salt concentration, after 80 days fermentation
 (b) Rechromatography for separation of Hx and HxR

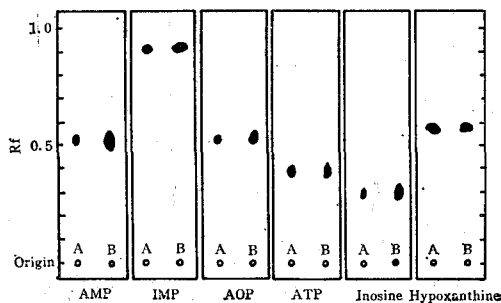


Fig. 20. Thin-layer chromatograms of nucleotides and their related compounds in soy-sauce. The plate (5×20cm) was coated with 0.5mm of Avicel SF. The solvent systems used were: AMP, ADP, ATP, 0.15M-NaCl; IMP, H₂O: inosine, hypoxanthine, 1.6M-LiCl; and their compounds were detected by UV-lamp. A: standards, B: samples

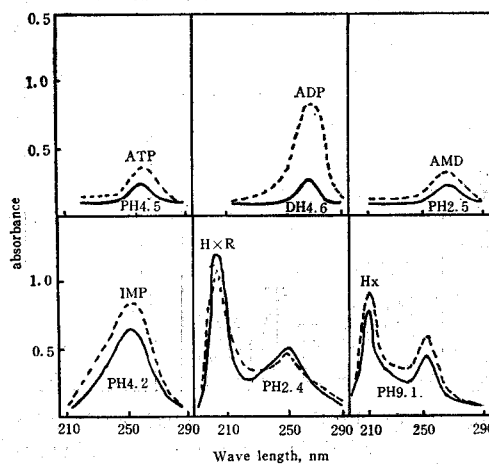


Fig. 21. UV-absorption spectra of ATP, ADP, AMP, IMP, inosine (HxR) and hypoxanthine (Hx)
 : standards
 — : samples

3. 核酸關聯物質

1) 標準物質의 分割定量

ATP, AMP, IMP, inosine 및 hypoxanthine (和光純藥工業株式會社)과 ADP(P.L.Biochemical Co.)의 혼합용액을 만들어 이온交換 column chromatography를 한 결과 그림 10과 같은 溶離곡선을 얻었으며, 정량한 결과 회수율은 표 3과 같았다. Inosine 및 hypoxanthine의 回收率은 分別定量을 행한 값이다.

Table 3. Recovery of acid soluble nucleotides and their related compounds from authentic mixture by column chromatography

	Charged (μ moles)	Detected (μ moles)	Recovery(%)
AMP	3.3	3.3	102.1
IMP	7.7	7.8	101.2
Inosine	2.2	2.1	96.3
Hypoxanthine	3.3	3.2	97.5

2) 시료 추출액의 分割定量

시료 추출액에 대하여 이온交換 column chromatography를 행한 결과 메주 4g에 해당하는 溶離曲線은 그림 11과 같고, 간장 30ml에 해당하는 溶離曲線은 소금농도 22.0%의 20, 40, 60, 80일 熟成 간장은 각각 그림 12, 13, 14, 15와 같으며 소금농도 28.5%의 20, 40, 60, 80일 熟成 간장은 각각 그림 16, 17, 18, 19와 같았다. 이들 용출 위치는 표준물질의 溶離曲線(그림 10)과 잘 일치하였다.

그리고 TLC를 행한 결과도 각 劃分의 Rf 값이 표준물질과 잘 일치하였고(그림 20) 간장의 Ex. 劃分은 TLC에서 斑點이 나타나지 않아 동정하지 못하였다. 또한 표준물질과 각 劃分の UV-spectrum은 그림 21과 같으며 試料와 표준품은 서로 잘 일치하였다.

3) 핵산관련물질의 變化

간장 숙성중 핵산관련물질의 변화는 표 4와 같았다.

Table 4. Changes of nucleotides and their related compounds in soysauce during fermentation* (μ mole/100ml)

Nucleotides and their related compounds	Meju (water content 25.2%) μ mole/100%	after 20 days		after 40 days		after 60 days		after 80 days	
		salt conc.		salt conc.		salt conc.		salt conc.	
		22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5
ATP	58.17	0.28	0.36	1.70	1.60	1.24	1.45	1.20	1.41
ADP	211.64	1.41	1.06	4.14	4.01	3.20	2.95	3.15	2.87
AMP	158.17	2.13	0.61	6.18	4.15	4.69	4.80	4.24	4.26
IMP	11.81	0	0	1.02	3.35	1.71	0.96	0.65	0.84
Inosine	0.93	trace	trace	2.78	1.90	0.19	0.35	0	0
Hypoxanthine	trace	0.82	0	3.31	2.48	2.58	2.08	trace	1.49

메주중에는 100g 당 ADP가 211.64 μ mole로 가장 많았고 AMP 158.17 μ mole, ATP 58.17 μ mole, IMP 11.81 μ mole, inosine이 0.93 μ mole의 順으로 적었고 hypoxanthine은 극히 미량이였다. 한편 간장숙성중 핵산관련물질의 변화를 보면 ATP는 소금농도 22.0% 및 28.5% 간장에서 다같이 熟成 40일 일때 가장 많았고 그후는 감소되었는데 숙성 60일 및 80일 일때는 22.0%의 간장이 소금농도 28.5% 간장보다 더 적었다. 또 ADP의 변화도 熟成 40일에 가장 많았는데 22.0% 간장이 28.5% 간장보다 대체로 많았다. AMP는 22.0% 간장에 있어서 그 양이 熟成 40일까지 증가하다가 그후 감소하고 소금농도 28.5% 간장에 있어서는 熟成 40일까지 급히 증가하

다가 60일까지 완만히 증가하고 그후 완만히 감소하고 있었다. IMP는 소금농도 22.0%에 있어서는 熟成 20일에서 40일까지 급히 증가하고 그후 감소하였으며 소금농도 28.5%에 있어서는 熟成 20일에서 60일까지 증가하고 그후 감소하였다 inosine은 熟成 20일에서는 검출되지 않았으나 40일 일때는 많은 양이 나타났고 그후는 감소하는 경향이였다. hypoxanthine은 소금농도 22.0% 간장에 있어서 熟成 40일에 가장 높은 값을 나타냈으나 그후 감소하여 80일에는 거의 검출되지 않았다. 소금농도 28.5% 간장에 있어서는 숙성 20일에는 검출되지 않았고 40일에 가장 높았으며 그후 감소하는 경향이였다.

이상과 같이 핵산관련물질은 대체적으로 간장

熟成 40일에 비교적 그 양이 가장 많았다가 그후는 점차로 감소하는 경향이였다.

그리고 메주 중에는 ADP의 함량이 가장 많았으나 간장 熟成過程中 20일째는 AMP의 함량이 가장 많았고 inosine 및 hypoxanthine은 검출되지 않았으나 熟成 40일째에는 AMP, IMP, inosine 및 hypoxanthine의 양이 모두 증가된 후 60일 후 부터는 점차로 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 간장중 핵산관련물질은 메주의 원료인 大豆속의 RNA⁸⁰⁾와 벼주를 띄울 때 麴菌體의 RNA⁸¹⁾ 및 大豆속의 핵산관련물질에 의하여 좌우되기 때문에 본 실험 결과는 일반적으로 효소작용에 의하여 RNA→AMP→IMP→inosine→hypoxanthine의 경로⁸²⁾에 따라 분해되는 것으로 추정된다.

효모 RNA에 麴菌인 *Aspergillus oryzae*를 작용시켰을 때도 위와 같은 경로에 따라 RNA가 분해된다고 보고하였으므로^{50~54)} 한국식 간장에서 위와 같은 經路에 따라 핵산관련물질이 분해된다고 추측된다.

한편 일본 간장에서는 purine, pyrimidine, hypoxanthine, xanthine, guanine, cytosine, uracil을 검출하였고 이 중에서 hypoxanthine이 가장 많았다고 보고되고 있다⁵⁵⁾.

그러나 본 실험의 韓國 在來式 간장에서는 hypoxanthine의 양이 많지 않을뿐만 아니라 간장 숙성 기간이 길어짐에 따라 그 양이 감소되는데 이것은 Lee와 Newbold,⁸⁴⁾ Kassermarsn⁸⁵⁾, Dyer⁸⁶⁾ 등이 보고한 바에 의하면 inosine은 nucleoside hydrolase에 의하여 hypoxanthine과 ribose 또는 nucleoside phosphorylase에 의하여 hypoxanthine과 리보우스 인산으로 분해되며, hypoxanthine은 xanthine oxidase에 의하여 xanthine을 거쳐 uric acid를 생성한다고 하였는데, 韓國 在來式 간장에서는 이들 효소에 의하여 hypoxanthine이 빨리 분해되기 때문이라 생각된다.

그리고 핵산관련물질 중 hypoxanthine을 小俣⁸⁷⁾와 國中⁸⁸⁾은 맛이 없다고 하였고 Kassermarsn⁸⁵⁾은 쓴맛이 있다고 보고하고 있어 본 실험에서 그 양이 매우 적었으므로 간장 맛에는 별로 영향을 미치지 않을 것으로 생각되고, IMP는 glutamic⁸⁶⁾ 및 aspartic acid⁸⁷⁾에 대하여 맛난맛의 相乘作用을 하는 것으로 알려지고 있어 韓國 在來式 간장에서 IMP가 적은 양이나마 맛난맛의 상승제로 주로 관여하고 있는 것 같다.

4. 遊離 아미노산

메주와 간장 숙성중 유리아미노산의 변화는 표 5와 같았다.

즉 메주의 유리아미노산 중 함량이 130.9mg%에서 478.6mg% 함량 범위의 아미노산들은 glutamic acid, alanine, aspartic acid, isoleucine, lysine이고 64.9mg%에서 128.5mg% 함량 범위의 아미노산은 glycine, leucine, phenylalanine, valine, proline, threonine, tryptophan이고 함량이 31.5mg% 이하의 아미노산들은 methionine, hydroxyproline이었다. 함량이 많은 유리아미노산은 전체 유리아미노산 함량에 비해 glutamic acid 25.7%, alanine 9.0%, aspartic acid 8.0%, isoleucine 7.9%, lysine 7.0%로서 이 다섯가지의 아미노산의 함량이 전체 유리아미노산 양의 57.6%를 차지하고 있었다.

이상과 같은 결과는 메주중의 아미노산을 분석 보고한 李⁸⁹⁾의 결과와는 매우 相異한데, 이것은 大豆의 品種에 따라 아미노산의 조성이 다르고⁹⁰⁾ 재래식 메주 중의 각종 미생물들에 의한 아미노산 조성비가 달라지기 때문인 것으로 생각된다.

한편 간장 숙성중 유리아미노산은 소금농도와 관계없이 총 유리아미노산의 조성비율은 金³⁵⁾과 李³⁶⁾의 보고들과 약간의 차이가 있었다. 즉, 간장과 된장을 함께 쓰는 가정에서는 간장을 40일간 熟成시키는 것이 보통인데 이때의 총 유리아미노산에 대한 각 아미노산의 비율을 보면 소금농도 22.0% 간장에서는 glutamic acid 18.7%, leucine 12.8%, aspartic acid 10.3%, isoleucine 9.3%, valine 8.6%, alanine 7.8%, phenylalanine 7.2%, lysine 6.9%, glycine 6.6%의 순이었고, 이들은 전체의 유리아미노산의 88.2%를 차지하고 있었다. 또 소금농도 28.5% 간장에 있어서는 glutamic acid 25.7%, aspartic acid 9.2%, tryptophan 9.1%, lysine 8.6%, leucine 8.5%, alanine 6.1%, glycine 5.6%, proline 5.4%, valine 4.9%의 순으로 이들은 전체 유리아미노산의 73.9%를 차지하고 있었다.

한편 L-아미노산의 맛에 대하여는 일반적으로 glycine, alanine, hydroxyproline, lysine, proline, threonine 등은 단맛을, methionine, valine, isoleucine, phenylalanine, tryptophan, leucine 등은 쓴맛을, glutamic acid, aspartic acid는 맛난맛을 낸다고 알려지고 있다^{86, 89)}. 이상과 같은

Table 5. Changes of contents of free amino acids in soysauce during fermentation*

Fermentation days	20						40						60	
	22.0		28.5		22.0		28.5		22.0		28.5		22.0	
Amino acid	mg %	% to total a. a.†	N-mg %	mg %	% to total a. a.	N-mg %	mg %	% to total a. a.	N-mg %	mg %	% to total a. a.	N-mg %	mg %	
Ala	38.5	6.8	6.1	32.9	7.8	5.2	74.0	7.8	11.6	50.5	6.1	7.9	91.5	
Val	49.1	8.6	5.9	24.0	5.7	2.9	81.0	8.6	9.7	41.2	4.9	4.9	82.0	
Gly	35.5	6.2	6.6	24.1	5.7	4.5	62.5	6.6	11.7	46.5	5.6	8.7	56.0	
Ileu	56.5	9.9	6.0	19.8	4.7	2.1	87.5	9.3	9.3	39.6	4.7	4.2	87.0	
Leu	35.2	6.2	3.8	32.6	7.7	3.5	121.5	12.8	13.0	70.5	8.5	7.5	115.0	
Pro	21.9	3.8	2.7	20.5	4.8	2.5	32.1	3.4	3.9	45.3	5.4	5.5	29.2	
Thr	23.0	4.0	2.7	22.4	5.3	2.6	22.4	2.4	2.6	39.1	4.7	4.6	11.2	
Met	9.8	1.7	0.9	6.5	1.5	0.6	13.0	1.4	1.2	10.5	1.3	1.0	11.5	
Hydro	2.5	0.4	0.3	3.5	0.8	0.4	1.6	0.2	0.2	8.0	1.0	0.9	39.1	
Asp	47.9	8.4	5.0	49.3	11.6	5.2	97.0	10.3	10.2	77.0	9.2	8.1	125.5	
Phe	29.1	5.1	2.5	29.1	6.9	2.5	68.5	7.2	5.8	43.7	5.2	3.7	80.0	
Glu	110.5	19.4	10.5	119.0	28.1	11.3	176.5	18.7	17.3	214.5	25.7	20.4	167.0	
Lys	73.0	12.8	14.0	40.0	9.4	7.7	65.0	6.9	12.5	71.5	8.6	13.7	146.5	
Try	37.8	6.6	5.2	—	—	—	43.1	4.6	5.9	75.5	9.1	10.4	13.3	
Total	570.3	99.9	72.2	423.7	100.0	51.0	945.7	100.2	114.9	833.4	100.1	101.5	1,054.8	

Fermentation days	60						80						Free amino acid in Meju**	
	22.0		28.5		22.0		28.5		22.0		28.5			
Amino acid	% to total a. a.†	N-mg %	mg %	% to total a. a.	N-mg %	mg %	% to total a. a.	N-mg %	mg %	% to total a. a.	N-mg %	mg %	% to total a. a.	N-mg %
Ala	8.7	14.4	75.5	7.6	11.9	166.5	11.4	26.2	82.0	6.4	12.9	168.0	9.0	26.4
Val	7.8	9.8	65.5	6.6	7.8	113.0	7.8	13.5	73.0	5.7	8.7	106.2	5.7	12.7
Gly	5.3	10.4	64.0	6.4	11.9	83.0	5.7	15.5	76.0	6.0	14.2	128.5	6.9	24.0
Ileu	8.2	9.3	65.0	6.5	6.9	103.5	7.1	11.1	82.5	6.5	8.8	146.8	7.9	15.7
Leu	10.9	12.3	110.0	11.0	11.7	150.0	10.3	16.0	128.0	10.1	13.7	122.8	6.6	13.1
Pro	2.8	3.6	61.0	6.1	7.4	43.8	3.0	5.3	56.0	4.4	6.8	103.1	5.5	12.5
Thr	1.1	1.3	54.0	5.4	6.4	15.9	1.1	1.9	62.5	4.9	7.4	84.1	4.5	9.9
Met	1.1	1.1	13.8	1.4	1.3	37.3	2.6	3.5	12.3	1.0	1.2	31.5	1.75	3.0
Hydro	3.7	4.2	—	—	—	36.7	2.5	3.9	—	—	—	26.3	1.4	2.8
Asp	11.9	13.2	125.5	12.6	13.2	145.0	10.0	15.3	157.0	12.3	16.5	149.6	8.0	15.7
Phe	7.6	6.8	63.0	6.3	5.3	114.0	7.8	9.7	80.0	6.3	6.8	123.2	6.6	10.4
Glu	15.8	15.9	152.5	15.3	14.5	257.0	17.7	24.5	329.0	25.8	31.3	478.6	25.7	45.6
Lys	13.9	28.1	107.0	10.7	20.5	174.0	12.0	33.3	127.5	10.0	24.4	130.9	70.2	25.1
Try	1.3	1.8	42.5	4.3	5.8	15.1	1.0	2.1	7.2	0.6	1.0	64.9	3.5	8.9
Total	100.1	132.2	999.3	100.2	124.6	1,454.8	100.0	181.8	1,273.0	100.0	153.7	1,864.6	100.0	225.8

*analysis was performed by Gehrke method. † a.a. : amino acid.

**moisture content of Meju was 25.2%.

맛을 나타내는 아미노산은 본 실험결과에서 熟成이 진행됨에 따라 일반적으로 그 함량이 증가하는 경향이였다.

한편, 角田⁴⁶⁾에 의하면 日本 간장의 유리아미노산 중 glutamic acid가 가장 많고 leucine, aspartic acid, proline, arginine, serine, phenylalanine과 tyrosine의 순으로 적게 들어 있었고, 石上⁴⁵⁾도 glutamic acid가 가장 많고, leucine, aspartic acid, lysine, valine, arginine, isoleucine, serine, phenylalanine과 tyrosine의 순으로 적게 들어 있다고 보고하고 있어 본 실험 결과도 日本 간장과 비슷한 경향을 보여주고 있었다.

이와같은 사실로 미루어 韓國 在來式 간장맛에 영향을 주는 아미노산에 대해서 일괄적으로 논할 수는 없으나 가장 완속기인 40일 후 간장 중에는 glutamic acid와 aspartic acid가 가장 많아서 맛난맛의 주체일 것으로 생각되며, alanine, glycine, lysine은 단맛, valine, isoleucine, leucine, phenylalanine은 쓴맛에 주로 관여할 것으로 생각 된다.

5. 遊離糖類

간장 숙성 과정 중 遊離糖類의 변화는 표 6과 같았다.

Table 6. Changes of sugars in soysauce during fermentation*

During ferm.(days)	20		40		60		80	
	22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5
Xylose	4.13	4.16	4.29	5.02	2.81	4.62	2.80	4.55
Arabinose	7.92	7.33	6.27	10.73	4.29	8.25	4.21	8.24
Glucose	5.94	7.59	3.80	7.43	3.14	4.95	2.64	4.75
Galactose	29.37	42.37	10.39	41.05	10.76	14.19	10.20	14.00
Total	47.36	61.45	25.25	64.22	20.99	32.01	19.85	30.64

*analysis was performed by Wilson method.

즉 본 실험에서는 간장 중 유리당으로는 galactose, arabinose, xylose, glucose가 검출되었으며 이들 糖類의 함량은 숙성 20~40일 후에 최고치에 달하였다가 일반적으로 점차 감소하는 경향이였다. 유리당류 중에서 galactose 양이 가장 많았으며 이는 張²⁹⁾의 결과와 일치하며, 日本 釀造醬油 중에서도 遊離糖의 종류는 본 실험의 결과와 같으며 이외 maltose, oligosaccharide가 존재함을 보고하였다^{38~41)}. 그러므로 遊離糖類中에서 galactose가 韓國 在來式 간장의 단맛에 크게 관

여하리라 생각된다.

6. 不揮發性 아민

1) Tyramine 및 histamine의 檢出과 確認

간장 試料 중에서 不揮發性 아민을 추출한 후 paper chromatography에 의하여 tyramine과 histamine을 분리하여 이들 표준물질의 Rf치와 동일한 부분을 용출시킨 후 다시 여러가지 展開溶媒로 展開하여 Rf치의 비교와 발색 시약으로 확인한 결과는 표 7과 같으며, 여러 전개용매에 대

Table 7. Confirmation of tyramine and histamine by paper chromatography*

	Running solution**				Color reagent		
	1	2	3	4	Diazo	Ninhydrin	Iodine
Tyramine standard	0.65	0.69	0.24	0.80	+	+	-
Isolated substance A	0.66	0.69	0.25	0.80	+	+	-
Histamine standard	0.27	0.46	0.08	0.64	+	+	+
Isolated substance B	0.28	0.46	0.08	0.64	+	+	+

*filter paper was Toyo filter paper No.51, size was 36 by 2cm, temperature was at 25±5°C, and developing method was ascending development.

**running solutions:

1. Butanol-acetic acid-H₂O=4 : 1 : 5
2. Butanol saturated with 1 N-NH₄OH
3. Butanol saturated with H₂O
4. Isopropanol-ammonia-H₂O=80 : 5 : 15

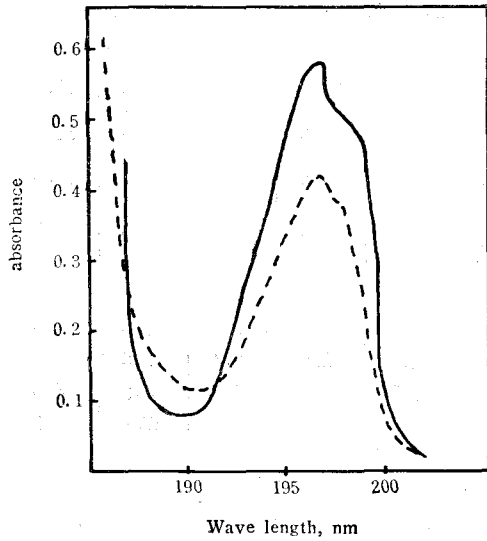


Fig. 22. UV-absorption spectra of tyramine
 : standard
 — : sample

한 分離물질의 Rf 치는 표준물질과 잘 일치하였으며 발색시약에 대한 발색도 잘 일치하였다.

그리고 그림 22에서와 같이 tyramine 에 있어서 분리물질과 표준물질의 UV-absorption spectrum 은 비슷하게 나타났다.

2) Tyramine 및 histamine 의 변화

간장 숙성 중 tyramine 및 histamine 의 변화는 표 8과 같다.

즉 tyramine 은 소금농도 22.0% 간장에 있어서는 熟成함에 따라서 계속 증가되었으며 소금농도 28.5% 간장에 있어서는 熟成시기에 따라서 변화가 거의 없었다. 한편 histamine 은 소금농도 22.0% 간장이 소금농도 28.5% 간장보다 熟成 초기에는 그 양이 많다가 熟成과 더불어 점차 같아지며 그 양이 증가하고 있었다. 이와같이 간장 중의 amine 류의 생성은 각종 미생물이 생산하는 decarboxylase 가 주로 아미노산에 작용하여 생성되리라 믿으며 日本 장유에서 山田⁹³⁾은 putrescine 과 cadaverine 을, 金子⁹⁴⁾는 histamine 을, 有

Table 8. Changes of non-volatile amines in soysauce during fermentation*

(mg/100ml)

Fermentation period(days)	20		40		60		80	
	22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5
Tyramine	0.5	0.6	1.0	0.5	2.7	0.5	9.5	0.6
Histamine	1.5	0.8	1.9	1.8	2.1	1.6	2.9	2.9

*analysis was performed by Takaki method.

働⁹⁵⁾는 choline, betaine, putrescine 을, 南場⁴⁹⁾은 不揮發性인 histamine 과 揮發性인 cadaverine, β-phenethylamine, putrescine 이 존재함을 보고하였고 또한 이들 불휘발성 아민류가 장유의 쓴맛과 짠맛에 관계된다고 보고하였다^{48,49)}.

한편 일본 간장 중 tyramine 양은 15.0~89.5 mg/100g⁷³⁾로 보고되고 있는데 韓國 在來式 간장은 숙성 40일 후에 tyramine 이 0.5~9.5mg/100ml, histamine 이 1.6~2.9mg/100ml 로서 日本 간장에 비해 그 양이 적은 편이었다. 그러나 이들 不揮發性 아민류는 열기성 아미노산과 더불어 간장의 쓴맛 및 짠맛 성분으로 작용하리라 생각된다.

7. 有機酸

간장 숙성중 유기산의 변화는 표 9와 같았다. 즉 검출된 유기산은 10여종에 불과하며 그 양

도 적은 편이었다. 총 유기산의 함량은 대체로 숙성 40일 후에 최고값에 도달하였다가 그 후는 점차로 감소하는 경향이였다.

上野⁴²⁾에 의하면 日本 양조 간장 중의 유기산 함량은 lactic acid 가 100ml 당 440.70mg, acetic acid 가 136.6mg, succinic acid 가 48.0mg 으로 전체 유기산량의 83.9%라고 보고하였으며, 한편 張³⁰⁾은 한국 간장에는 lactic acid 가 539.50mg, succinic acid 가 41.60mg 으로 전체 不揮發性 유기산량의 91.3%를 차지한다고 하였으며, 이들 유기산이 日本 간장과 한국 간장의 신맛에 크게 관여한다고 보고하였다. 그러나 본 실험에서 lactic acid 의 함량이 극히 미량으로 검출된 것은 본 실험방법에서 유리 lactic acid 만이 분리 정량되었고 lactyl lactic acid, lactyl lactyl lactic acid, lactide 등의 ester 형은 분리 정량되지 않았기 때문이라 추측된다.

Table 9. Changes of organic acids in soysauce during fermentation*

(mg/100ml)

Acids	20		40		60		80	
	Salt conc.(%)							
	22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5	22.0	28.5
Butyric acid	45.1	5.5	303.6	94.4	37.8	40.5	44.0	32.6
Acetic acid**	0.7	2.3	2.6	18.2	11.4	19.8	37.1	10.0
Propionic acid	—	1.9	20.9	21.9	6.6	5.2	4.6	2.5
Fumaric acid***	—	3.6	—	2.1	—	2.3	—	—
Glutaric acid	—	0.7	—	0.9	1.0	0.7	0.5	0.5
Lactic acid****	0.9	1.2	1.5	1.7	2.8	2.4	2.6	2.3
Succinic acid	1.7	1.7	2.1	1.9	4.5	4.3	4.3	4.0
Total	48.3	16.6	330.3	138.5	62.5	72.4	87.8	50.5

*analysis was performed by Ueda method.

**fraction of acetic and propionic acids was calculated as propionic acid.

***fraction of fumaric and glutaric acids was calculated as fumaric acid.

****fraction of lactic and succinic acids was calculated as lactic acid.

Table 10. Sensory evaluation of various kinds of soysauce*

1. Palatable taste**	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	Weight- ed sum Σ	Mean μ _{ij}	π _{ij}	δ _{ij}	α
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3					
***A-B	0	4	11	5	7	3	0	-6	-0.2000	-0.2334	0.0334	α _A
B-A	0	2	6	8	10	4	0	8	0.2667	-0.2334	0.0334	-0.0945
B-C	1	3	11	3	9	3	0	-5	-0.1667	-0.2334	0.0667	α _B
C-B	0	4	7	3	9	6	1	9	0.3000	-0.2334	0.0667	0.0000
C-A	0	2	7	7	8	6	0	9	0.3000	0.0500	0.2500	α _C
A-C	1	1	9	3	13	2	1	6	0.2000	0.0500	0.2500	0.0945
2. Taste of soysauce												
A-B	1	3	13	3	8	2	0	-10	-0.3333	-0.4167	0.0834	α _A
B-A	0	2	7	3	11	6	1	15	0.5000	-0.4167	0.0834	-0.2222
B-C	0	5	7	5	6	7	0	3	0.1000	-0.3500	0.4500	α _B
C-B	0	1	6	4	9	7	3	24	0.8000	-0.3500	0.4500	0.0222
C-A	0	0	5	7	13	4	1	19	0.6333	0.2500	0.3833	α _C
A-C	0	3	9	4	10	3	1	4	0.1333	0.2500	0.3833	0.2000

*analysis was performed by Scheffé method.

**when the taste of soysauce tested first was compared with that of soysauce tested later, ① indicates, 'very bad', ② 'bad', ③ 'a little bad', ④ 'no difference', ⑤ 'a little good', ⑥ 'good', and ⑦ 'very good' taste.

***a was soysauce containing salt concentration of 22.0%, which has been fermented for 20 days, B was soysauce containing the same salt concentration as A, fermented for 40 days, and C was artificial soysauce.

8. 官能検査

간장의 관능검사와 관능검사 성적의 분석치는 표 10 및 11과 같다.

즉 소금농도 22.0% 숙성 40일 간장(B)과 인공 간장(C) 사이에는 간장맛의 차이가 없었고, 숙성 20일 간장(A)과 인공 간장(C) 사이에는 간장

맛의 차이가 있었다. 이 상호간의 차를 점정해 보면, 통계적으로 간장의 맛은 다음과 같은 관계가 있었다.

$$Y_{0.05} = 0.322, Y_{0.01} = 0.398$$

$$|A-B| = 0.244 < Y_{0.05}$$

$$|A-C| = 0.4222^{**} > Y_{0.01}$$

$$|B-C| = 0.1778 < Y_{0.05}$$

Table 11. Analysis of variance made as a result of sensory evaluation of various kinds of soysauce

Source	1. S.S.	d.f.	M.S.	Fo
Main effect S _α	3.21	2	1.605	1.04F ₁₇₄ ² =3.00(α=0.05)
Interaction effect γ	-0.14	1	3.49	2.27F ₁₇₄ ¹ =3.84
Average preference S _π	6.69	3		
Order effect S _δ	4.08	3	1.36	2.65*F ₁₇₄ ³ =2.60(α=0.05)
Mean S _μ	10.77	6		
Standard error S _ε	268.23	174	1.54	
Total St	279			

Source	2. S.S.	d.f.	M.S.	Fo
Main effect S _α	16.18	2	8.09	4.76** F ₁₇₄ ² =4.61(α=0.01)
Interaction effect γ	-0.17	1	5.34	3.14 F ₁₇₄ ¹ =3.84(α=0.05)
Average preference S _π	21.52	3		
Order effect S _δ	21.38	3	7.13	4.19** F ₁₇₄ ³ =3.78(α=0.01)
Mean S _μ	42.90	6		
Standard error S _ε	296.10	174	1.70	
Total tSt	339			

이와 같은 官能檢査와 본 실험의 맛 성분 함량을 분석한 결과를 미루어 볼 때 韓國 在來式 간장은 맛 성분 양이 日本 간장에 비해 매우 적고, 특히 맛난맛, 단맛, 쓴맛의 성분량이 적으면서 한편 소금농도는 높으므로 독특한 간장맛이 나지 않나 여겨진다.

즉 이 인공간장이 한국 재래식 간장이 지닌 고유한 맛인 짠맛이 나고 단맛이 거의 없으며 淡白한 맛을 나타내는 것은 일본 간장에 비해⁴⁶⁾ 소금농도가 높고 아미노산, 糖類 및 아민류의 양이 매우 적기 때문이라 생각된다.

結 論

우리나라 在來式 간장의 맛성분을 알아보기 위하여 22.0%와 28.5%의 소금농도로 간장을 담근 후 熟成과정 중 간장의 맛성분과 관계가 있는 핵산관련물질, 유리아미노산, 遊離糖類, 不揮發性 아민, 유기산 등의 변화를 分析定量하였고 또한 이 分析値에 따른 合成간장을 調製하여 官能檢査

를 실시한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 간장 중에는 ATP, ADP, AMP, IMP, inosine, hypoxanthine의 핵산관련물질이 檢出되었고, 이들의 함량은 소금농도에 관계없이 熟成 40일 후에 最高値에 달하였다가 점차 감소하였다.

2) 간장 중의 遊離아미노산은 14종이 검출되었으며 이 중에서 맛난맛을 지배하는 glutamic acid와 aspartic acid의 함량이 가장 많았고 또한 단맛에 관여하는 것으로 alanine, glycine, lysine 쓴맛에 관여하는 것으로 valine, isoleucine, leucine, phenylalanine이 검출되었다.

3) 간장 중 단맛에 관여되는 遊離糖으로는 xylose, arabinose, glucose, galactose의 4종이 검출되었고 그 중에서 galactose의 양이 가장 많았다.

4) 간장의 쓴맛과 떫은 맛에 관계되는 不揮發性 아민류는 tyramine과 histamine이 검출되었고, 이들의 함량은 간장의 熟成이 진행됨에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다.

5) 간장의 신맛을 지배하는 유기산은 butyric,

acetic, propionic, fumaric, glutaric, lactic, succinic, malonic, oxalic, glycolic acid 의 10種 이 검출되었다.

6) 본 실험에서 얻은 소금농도 22.0%인 熟成 40일 간장의 成分比로 調製한 人工간장이 官能檢査 결과 韓國 在來式 간장의 맛과 매우 비슷함을 알았다. 따라서 韓國 在來式 간장의 맛성분으로는 glutamic acid 와 aspartic acid 에 IMP 등이 첨가되어 맛난맛의 상승제로 작용하고 galactose 등의 遊離糖類와 glycine, alanine, lysine 등의 아미노산이 단맛을, tyramine, histamine 의 아민류와 valine, leucine, isoleucine, phenylalanine 등의 아미노산이 쓴맛을 각각 나타내는 중요한 성분이고 이들 성분들이 소금의 짠맛 및 유기산 등의 신맛과 調和되어 韓國 在來式 간장의 독특한 맛을 이루는 것으로 추정된다.

參 考 文 獻

1. 張智鉉：서울大學校 創立 60周年 紀念論文集, 81(1966)
2. 金鏞揮, 金載勛：韓國農化學會誌, 4: 17(1963)
3. 이세문, 김유삼, 홍윤명, 유주현：韓國食品科學會誌, 4: 182(1972)
4. 유주현, 김유삼, 이세문, 홍윤명：韓國食品科學會誌, 4: 106(1972)
5. 崔基柱, 太斗浩：韓國特許(1958. 3. 20)
6. 趙伯顯：韓國特許, 2601(1961. 2. 20)
7. 趙伯顯, 池泳麟：韓國特許 108(1951. 7. 15)
8. 韓判柱, 金載勛, 崔光洙, 李聖鍾：農工試驗研究報告, 623(1967)
9. 韓判柱, 閔丙蓉, 金圭植：農事試驗研究報告, 8(1), 333(1965)
10. 金載勛, 趙武濟：韓國農化學會誌, 11: 35(1969)
11. 金光駿：韓國特許, 1966(1959. 12. 10)
12. 金光駿：韓國特許, 2082(1960. 3. 20)
13. 金錦俊：韓國特許, 1884(1959. 11.10)
14. 이양희：특허공보, 第216號(1970)
15. 鄭淳泰：韓國特許, 64103~132(1964. 2. 20)
16. 張建型, 李啓瑚, 朴性五：陸軍技術研究報告, 1: 40(1962)
17. 조덕현, 이우진：韓國農化學會誌, 13: 35(1970)
18. 韓容錫, 金奇珠：工業研究報告, 11(1): 141(1962)
19. 韓容錫, 朴秉得：工業研究報告, 9: 147(1959)
20. 韓容錫, 朴秉得, 金良植：工業研究報告, 11(2): 52(1962)
21. 李啓瑚, 張建型：陸軍技術研究報告, 2: 24(1963)
22. 李啓瑚, 張建型：韓國微生物學會誌, 3(2): 9(1965)
23. 이택수, 이석진：韓國農化學會誌, 13: 97(1970)
24. 이택수, 이석진, 신보규：韓國農化學會誌, 13: 171(1970)
25. 이택수, 이석진：韓國農化學會誌, 13: 187(1970)
26. 이택수, 이석진：韓國農化學會誌, 13: 193(1970)
27. 鄭允秀：韓國微生物學會誌, 1(1): 30(1963)
28. 張智鉉：韓國農化學會誌, 6: 8(1965)
29. 張智鉉：韓國農化學會誌, 7: 35(1966)
30. 張智鉉：韓國農化學會誌, 8: 1(1967)
31. 張智鉉：韓國農化學會誌, 9: 9(1968)
32. 崔淑衡：中央化學研究所報告, 6: 36(1957)
33. 崔淑衡, 許鈴：中央化學研究所報告, 7: 11(1958)
34. 박제인, 박경태：國立工業研究報告, 21: 197(1971)
35. 金明燦：慶尙大學論文集, 15: 1(1976)
36. 이철호：韓國食品科學會誌, 8: 19(1976)
37. 市川邦介：日本釀造工學誌 28: 182(1950)
38. 市川邦介：日本釀造工學誌, 33: 260(1955)
39. 吉野宏：日本釀造協會誌, 46: 105(1951)
40. 岡田美之：調美科學, 2: 13(1955)
41. 浜田茂穂, 蒲生淳, 門澤太一, 麻生清：日本釀造工學誌, 34: 407(1956)
42. 上野喬宏：日本農藝化學會誌, 35(5): 458(1961)
43. 市川邦介：日本釀造工學誌, 33: 198(1955)
44. Inoue, T.: J. Soc. Brewing, 51: 252(1956) [Chem. Abstr., 50, 15987(1956)]
45. 石上有造, 石川浩, 藤原耕三, 上田隆藏：日本釀造工學誌, 43(2): 115(1965)
46. 角田俊直, 石塚善太郎, 宮澤滋, 田村學造：日本農藝化學會誌, 26(9): 477(1952)
47. 有働繁三：日本農藝化學會誌, 8: 673(1932)
48. 梅津雅裕：日本釀造工學會誌, 39: 470(1961)
49. 南場毅, 横尾良夫：日食工誌, 21(2): 90(1961)

- 74)
50. 國中明：日本農藝化學會誌， 28(4)： 282(1954)
 51. 國中明：日本農藝化學會誌， 29(1)： 52(1955)
 52. 國中明：日本農藝化學會誌， 29(10)： 297(1955)
 53. 國中明：日本農藝化學會誌， 29(10)： 801(1955)
 54. 國中明：日本農藝化學會誌， 30(10)： 583(1956)
 55. 國中明：日本農藝化學會誌， 30(12)： 787(1956)
 56. 國中明：日本農藝化學會誌， 34： 489(1960)
 57. 京都大學農學部 食品工學教室內 京都大學中陽會：食品工學實驗書 下卷，養賢堂，309(1975)
 58. 京都大學農學部 食品工學教室內 京都大學中陽會：食品工學實驗書 下卷，養賢堂，315(1975)
 59. Official Methods of Analysis of the AOAC, 12th ed., p.927(1976)
 60. 中島宣郎，市川恒平，鎌田政喜，藤田努一郎：日本農藝化學會誌， 35(9)： 803 (1961)
 61. 李應昊，朴榮浩：韓國水產學會誌， 4(1)： 31 (1971)
 62. 松野武夫：調理科學， 3(3)： 39(1970)
 63. Bergkvist, R. and Deutsch, A.: Acta. Chem. Scand., 8: 1877(1959)
 64. Stahl, E.: Thin layer chromatography, Springerverlag, Berlin, Heidelberg, New York, p.34~36, p.797~801(1969)
 65. 江平重男，內山均，宇田文昭，松官弘幸：日本水產學會誌， 36(5)： 491(1970)
 66. 新井健一，齊藤恒行：日本水產學會誌， 29(2)： 168(1963)
 67. 奏患夫，林力丸：アミノ酸 タンパク質の 分析，講談社， p.21(1971)
 68. Burchfield, H.P. and Starrs, E.E.: Biochemical Applications of Gas Chromatography, Academic Press, New York, p.575(1962)
 69. Gehrke, C.W. and Stalling, D.L.: Separation Science, 2(1)： 101(1967)
 70. Gehrke, C.W. and Shahrokhi, F.: Anal. Biochem., 15: 97(1966)
 71. Wilson, M. Curtis: Anal. Chem. 31(7)： 1199(1959)
 72. 南場毅，好井久雄：食品工誌， 14: 199(1967)
 73. 南陽毅，好井久雄：愛如縣食品工誌， 15: 37 (1974)
 74. 金明燦，高木兵治：榮養と食糧， 24(1)： 46(1971)
 75. Marvel, C.S. and Rands, Jr.R.D.: J. Am. Chem. Soc., 72: 2642(1950)
 76. 上田隆藏，永井史郎，森口繁弘：日本發酵工學誌， 37: 94(1959)
 77. 川北兵藏，山田光江：食品の 官能検査，醫齒藥出版株式會社， p.58~68(1976)
 78. 上野喬宏，倉持平：日本農藝化學會誌， 34: 187(1960)
 79. 金浩植，李瑞來，趙漢玉：韓國農化學會誌， 2: 23(1961)
 80. 森茂樹：日本農藝化學大會講演， (1956. 3. 31)
 81. 國中明，鈴木和子：醬油技術學講演， (1955. 11. 9)
 82. Hasida Wataru, Takenori Mouri and Iwao Shiga: Food Technol, 20(7)： 95(1966)
 83. 鄭承鏞，李應昊：韓國水產學會誌， 9(2)： 79 (1976)
 84. Lee, C.A. and Newbold, R.P.: Biochem. Biophys. Acta., 72: 349(1963)
 85. Kassemarn, B., Perez, B.S., Murray, J. and Jones, N. R.: J. Food Sci., 28: 28(1963)
 86. Dyer, W.J., Fraser, D.I. and Lohnes, D. P.: J. Fish. Res. Bd. Canada., 23(12)： 1821 (1966)
 87. 山口靜子，吉川知子，池田眞吾，三宮恒彦：日本農藝化學會誌， 42(6)： 378(1968)
 88. 小侃靖：日本水產學會誌， 30(9)： 749(1964)
 89. 이철호：韓國食品科學會誌， 5: 210(1973)
 90. 福島男兒，横塚保：日本醸造協會誌， 62(7)： 724(1967)
 91. Solms Juerg: J. Agr. Food Chem., 17(4)： 686(1969)
 92. Kirimura Jiro, Akira Shimazu, Akimitzu Kimimuka, Tsunehiko Ninomiya and Noboru Katsuya: J. Agr. Food Chem., 17(4)： 689(1969)
 93. 山田正一：日本農藝化學會誌， 2: 246(1926)
 94. 金子武夫：日本化學會誌， 60(6)： 539(1939)
 95. 有働繁三：日本農藝學會誌， 7: 852(1931)