

한국전통간장의 맛과 향에 관여하는 주요 향미인자의 분석(I) - 일반특성 및 당류와 유기산 분석 -

박현경 · 손경희 · 박옥진
연세대학교 식품영양학과
(1997년 2월 17일 접수)

Analysis of Significant Factors in the Flavor of Traditional Korean Soy Sauce (I) - Analysis of General Characteristics, Sugars and Organic Acids Contents -

Hyun-kyung Park, Kyung-Hee Sohn and Ok-Jin Park
Department of Food and Nutrition, Yonsei University
(Received February 17, 1997)

Abstract

This study was carried out in order to investigate general characteristics, sugars and organic acids contents of Korean traditional soy sauce, and to find out possibility of high quality soy sauce production in a short period through high concentration soy sauce making. In this study, we prepared three different types of soy sauce, low concentration soy sauce (Chungjang), high concentration soy sauce and Kyupjang, high quality traditional Korean soy sauce. pH of soy sauce were 4.46~4.90 and did not show difference among three samples. Titratable acidity, buffering power and total free acid content were the highest value in Kyupjang. Kyupjang showed the highest contents of salt and pure extract. As the ripening period increased, the salt content increased in Chungjang samples, but decreased in Kyupjang. Reducing sugar contents of Kyupjang, high concentration soy sauce and low concentration soy sauce were 1.13%, 0.76% and 0.53%, respectively. Free sugar in soy sauce were analyzed maltose, glucose, galactose and fructose. Total free sugar content was highest in high concentration soy sauce, however, contents of glucose and fructose were higher in Kyupjang than in Chungjang samples. Galactose was the main free sugar in Chungjang, but glucose was in Kyupjang. Among identified volatile organic acid, acetic acid was present in the highest concentration, and volatile organic acid content was highest in the high concentration soy sauce at 150 days. 20 nonvolatile organic acids were detected in Korean traditional soy sauce. Succinic acid, lactic acid and 2,5-pyridine dicarboxylic acid were the main nonvolatile organic acid in soy sauce.

I. 서 론

전통적으로 채식위주의 식생활을 영위해온 우리민족에게 대두는 단백질의 급원으로 가장 중요한 위치를 점유하여 왔다. 이에 따라 다양한 대두 가공방법이 발달되어 독특한 식품의 형태로 전해지고 있는데 그중의 하나가 대두의 발효식품인 간장이다¹⁾.

우리나라에서 언제부터 간장이 제조되기 시작했는지

정확한 기록은 없으나, 삼국사기에 장시로 기록될 정도로 오래된 것으로 장구한 세월을 식용되어 오면서 오늘날의 간장형태로 변천되어 온 것으로 추측되고 있다²⁾. 오늘날 인구의 도시 집중과 산업화, 아파트 형태로 주거 환경의 변화는 가정에서의 간장 담그기를 어렵게 만들어 가고 있어, 앞으로 전통간장을 담그는 가정은 더욱 감소하게 될 것이다. 그러나 전통간장과 일반식 개량간장은 근본적으로 메주 제조시에 이용되는

균부터 다르다. 즉, 우리의 전통간장은 주로 *Bacillus* 세균의 발효에 의해 만들어지는 반면 일본식 개량간장은 *Aspergillus* 곰팡이에 의해 주로 발효되는 것으로 근본적으로 서로 구별된다. 따라서 맛이나 용도에 있어 차이가 있을 수 밖에 없고, 비록 제조가정은 줄어든다 해도 전통간장의 수요는 계속될 것이다.

간장은 콩을 주원료로 하여 제조되는 발효식품으로 발효중 생성되는 아미노산에 의한 구수한 맛, 당분에 의한 단맛, 소금에 의한 짠맛, 그리고 여러 유기성분에 의한 향기와 빛깔이 어울어져 음식의 맛을 좌우하게 된다³⁾. 간장의 단맛 성분의 주체를 이루는 당분은 원료 중에 존재하는 탄수화물이 당화 *amylase*의 작용에 의해 분해되어 생성된다. 당분의 일부는 담금 후 효모나 젖산균의 발효 기질로 이용되어 *ethylalcohol*, *polyalcohol* 등을 생성하여 간장의 향기 성분을 조성하고, 일부는 간장 중에 잔존하여 단맛을 부여한다. 간장 담금중의 환원당 함량은 담금 초기에 급격히 증가되며 15일에 최고치를 보이고 차차 감소되다 평형상태를 이루게 된다^{4,5)}. 장⁶⁾의 연구에 의하면 전통간장의 환원당 함량은 0.35%~1.35%, 김⁷⁾의 연구에서는 0.08~0.55%로 시료에 따라 환원당 함량이 다양했다. 맛의 강도에 영향을 주는 주요 유리당류로는 *galactose*, *arabinose*, *xylose*, *glucose* 등이 검출되었으며, *Bacillus licheniformis* 만으로 발효시킨 경우엔 *glucose*, *fructose*, *sucrose*가 검출되었다^{8,9)}.

간장의 발효, 숙성 과정에서 젖산균과 효모의 작용에 의해 각종 유기산이 생성되는데 이는 고미, 자극취를 수반하는 특유의 산미를 부여하여 풍미를 향상시키는 중요한 맛성분이 된다.

*Gas Chromatography*를 이용하여 유기산의 종류와 함량을 분석한 장¹⁰⁾의 연구에 의하면 전통 간장과 일본식 간장 모두 휘발성 유기산으로는 *formic acid*, *acetic acid*, *propionic acid*, *butyric acid*를 함유하고 있으며, 비휘발성 유기산으로는 *lactic acid*, *glutaric acid*, *fumaric acid*, *malonic acid*, *malic acid*, *glycolic acid*, *tartaric acid*, *succinic acid*를 포함하는 것으로 보고되었다. 휘발성 유기산의 함유량은 전통 간장에서는 *butyric acid*, *propionic acid*, *acetic acid*, *formic acid*의 순이었으며 일본식 간장에서는 *acetic acid*, *propionic acid*의 함량이 높은 것으로 나타났다.

한국 전통 간장은 제조방법이나 원료에 따라 간장에 메주를 담궈서 만드는 진간장인 겹장, 염수에 메주를 담그는 보통 간장인 청장, 어류를 원료로 하는 어간장 등으로 세분된다. 이미 많은 연구자들에 의해서 한국 전통 간장에 대한 고찰이 활발히 이루어 지고 있으나 대부분 청장을 연구주제로 하여 일본식 간장과 비교

하거나 일본 간장의 맛을 모방하는 것에 초점을 맞추는 연구가 많았다. 이에 본 연구는 전통간장의 품질향상을 위한 연구의 일환으로 양질의 우리 전통 간장인 겹장과 메주 농도를 달리한 청장을 제조하여 숙성기간에 따라 일반성분 및 당류와 유기산분석을 실시하였다.

II. 연구내용 및 방법

1. 간장 시료의 준비

전라북도 정읍군 태인산 메주를 구입하여 3월장법에 준하여 청장을 담궜다. 청장은 메주와 20% 염수의 비율을 1 : 4, 1.3 : 4 두가지로 하여 저농도 청장과 고농도 청장으로 구분하였으며 45일간 침지하였다. 겹장은 청장 제조시에 냉동 보관했던 메주를 이용하였다. 메주와 1년간 숙성시킨 저농도 청장의 비율 1 : 4로 하여 담궜으며 60일간 침지하였다. 침지가 끝난 간장은 끓기 시작한 후부터 15분간 달인 뒤 햇빛이 잘드는 장소에서 숙성시켰고 실험에 필요한 시료를 숙성 90일, 150일, 210일에 채취하여 멸균한 병에 넣고 4~6°C에 보관하며 시료로 이용하였다.

2. 실험내용 및 방법

1) pH, 완충능, 적정산도, 총산

pH는 pH meter를 사용하여 측정하였다. 완충능은 간장 5 ml에 0.1N NaOH 3 ml를 가하기 전후의 pH 차로 하였다¹¹⁾. 간장 5 ml에 증류수 2 ml를 가하여 희석한 다음 교반하면서 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 pH 7.0일 때의 적정치를 산도 I로 하며 다음에 적정을 계속하여 pH 8.3에서 적정을 중지하였다. 이 때 소요된 NaOH 적정치를 산도 I라고 하였으며 양자의합을 적정 산도라고 하였다¹¹⁾. 시료 5 ml에 증류수 20 ml를 첨가하고 pH 8.3이 될 때까지 0.1 N NaOH로 적정하여 시료 100 ml에 함유되어 있는 *acetic acid*의 양으로서 총산량을 표기하였다¹¹⁾.

$$\text{총산(mg\%)} = 0.1N \text{ NaOH 소비량} \times F \times 6.005 \\ \times 1/\text{Sample ml} \times 100$$

2) 식염, 순고형분 함량 측정

간장 5 ml을 250 ml로 희석하고 이 중 10 ml을 삼각 플라스크에 취하여 2% $K_2Cr_2O_4$ 1 ml을 넣고 0.1N $AgNO_3$ 로 적정하여 식염을 정량한다. 간장 5 ml을 취해 해사와 잘 섞고 *Water bath*상에서 증발, 건조 시킨후 105~110°C 건조기에서 건조 후 방냉하고 칭량하여 전고형물의 함량을 구했으며 여기에서 식염의 양을 공제하여 순고형물의 양을 산출하였다¹¹⁾.

3) 당류

Table 1. Operation condition of HPLC for analysis of free sugar in soy sauce

Operation Conditions of HPLC
Mobile Phase: Milli-Q-water
Column: Sugar-pack column (6.5*300 mm/Waters, U.S.A)
Flow rate: 0.6 ml/min
Detector: RI(*4)(Waters 410, U.S.A)
HPLC system: 600E (Waters, U.S.A)

Table 2. Conditions of Gas Chromatography for volatile acids of traditional Korean soy sauce

Operation conditions of Gas Chromatography for Volatile organic acids
Instrument: Hewlette Packard 5890 II
Column: Capillary column (Spelco wax 10, 60 m×0.25 mm, 0.25 μm film)
Column Temp.: 50~240°C (8°C/min.)
Carrier Gas: N ₂
Detector: FID
Injection Temp.: 240°C
Detector Temp.: 250°C

환원당 함량은 Somogyi변법을 이용하여 측정하였다. 유리당 분석은 간장 1ml을 10배 희석하여 0.45 μm Membrane filter로 여과한 뒤 HPLC를 이용하였다. HPLC의 분석 조건은 Table 1과 같다.

4) 유기산 분석

(1) 휘발성 유기산 함량 측정

각 시료에서 휘발성 유기산의 추출은 정의¹²⁾ 방법에 따라 하였으며 이중 1μl를 GC에 주입하였다. 내부 표준물질로는 pentadecanoic acid를 이용하였으며 acetic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, lactic acid, propionic acid, malic acid, tartaric acid, succinic acid, oxalic acid, citric acid, fumaric acid 그리고 benzoic acid를 표준물질 peak의 retention time을 비교하여 정량하였다. 유기산 분석에 사용된 GC의 조건은 Table 2와 같다.

(2) 비휘발성 유기산 분석

Na₂SO₄와 Celite 혼합물에 ether를 가하고 pH를 1~2로 맞춘 간장을 적가한 뒤 교반하여 유기산을 추출하여 ether를 모은다. 이 ether를 분액깔대기에 합하고 2N 암모니아수와 혼합해서 유기산을 물에 전용(軋溶)한다. 다음 암모니아 냄새가 없어질 때까지 유거 후 Amberite CG 120으로 처리해 유리산으로 만들고 0.1N NaOH로 중화 후 유기산 나트륨염을 증발, 건조시켜

Table 3. Conditions of GC-MSD for flavor analysis of traditional Korean soy sauce

Operation conditions of GC-MSD
Instrument: HP 5890 Series II Gas Chromatography Model HP5971A Mass Selective Detector
Column: Fused Silica Capillary column (SPB-5, 30 m×0.25 mm×0.25 μm, Supelco)
Column Temp.: 50~150°C, 5/min, 150~300°C, 20°C/min
Carrier Gas: Helium
Injection Temp.: 250°C
MSD(Detector) Temp.: 280°C
Split Ratio: 15 : 1

유기산염을 만든다¹³⁻¹⁵⁾. 이렇게 만들어진 유기산 나트륨염에 14% BF₃/MeOH와 내부 표준물질 pentadecanoic acid가 들어 있는 chloroform 용액 2ml와 소량의 Na₂SO₄를 가해 reflux condenser를 연결하여 60°C water bath상에서 25분간 반응시킨다. 반응 생성물을 10 ml의 test tube에 옮기고 4 ml의 포화 ammonium sulfate 용액을 가해 진탕한 후 chloroform층만을 취하고 소량의 Na₂SO₄로 탈수, 여과 시킨다¹⁶⁾.

표준 물질로 lactic acid, propionic acid, malic acid, tartaric acid, succinic acid, oxalic acid, citric acid, fumaric acid 그리고 benzoic acid를 유기산염의 Methyl ester화과 같은 방법으로 methylation시켜 GC-MSD로 확인하였다. GC-MSD의 분석조건은 Table 3과 같다.

III. 결과 및 고찰

1. pH, 완충능, 적정산도, 총산

간장의 pH, 적정산도, 완충능과 총유리산의 함량은 Fig. 1~4에 제시하였다. 모든 간장 시료의 pH는 pH 4.6에서 pH 4.9 사이에 있어 시료간의 차이는 크지 않았으며, 저농도 청장의 pH가 가장 낮고, 곽장, 고농도 청장의 순으로 높았다. 청장에서는 숙성 기간에 따라 pH가 다소 감소하였으나 곽장은 숙성 기간에 따른 pH의 변화가 없었다. 장류의 pH는 발효과정에서 생성되는 유기산에 의한 것으로 숙성기간이 연장됨에 따라 유기산의 함량이 증가되며 pH가 낮아지는 것으로 볼 수 있다. 저장 기간에 따른 pH의 변화를 연구한 김¹⁷⁾의 보고에 의하면 저장 기간이 길고 저장온도가 낮을 수록 pH는 낮아진다고 하여 본 연구와 일치하는 결과를 나타냈다. 적정 산도는 pH 7.0과 pH 8.3이 될 때까지 들어간 0.1N NaOH 양의 총합이다. 저농도 청장의 적정 산도는 8.02~8.52, 곽장은 9.70~

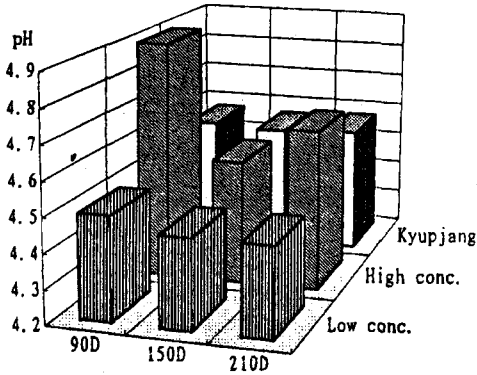


Fig. 1. pH of traditional Korean soy sauce.

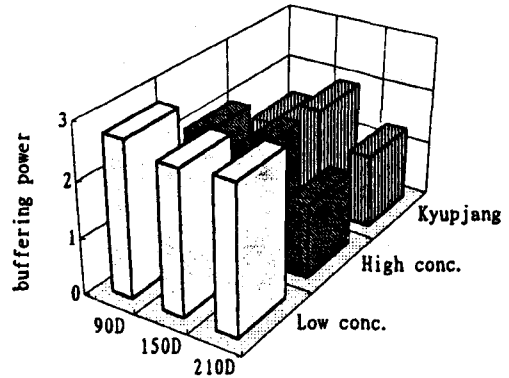


Fig. 3. Buffering power of traditional Korean soy sauce.

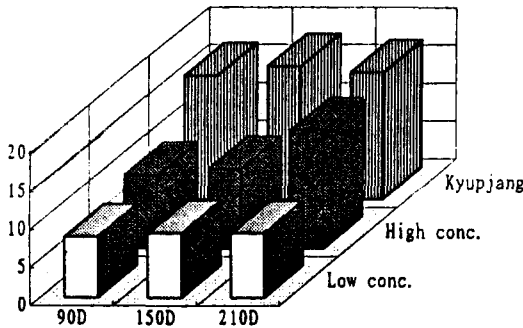


Fig. 2. Titratable acidity of traditional Korean soy sauce.

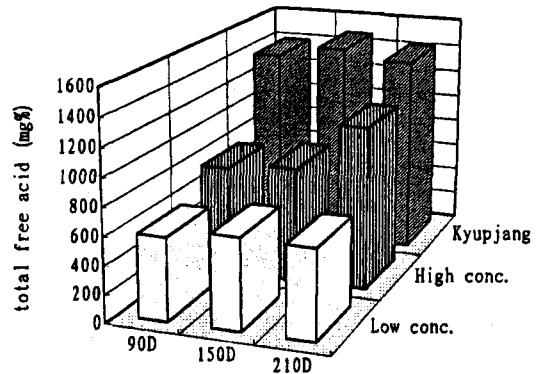


Fig. 4. Total free acids of traditional Korean soy sauce.

15.9, 겉장의 적정 산도는 16.33~17.53으로 겉장의 적정 산도가 가장 높았다. pH의 차이가 거의 없는 것에 비해 적정 산도의 차이가 큰 것은 겉장에 다량으로 함유되어 있는 아미노산에 의한 완충능 때문으로 사료된다. 0.1N NaOH를 3ml 첨가한 후 pH의 변화를 측정하여 완충능을 측정한 결과, 저농도 청장은 2.7~2.6, 고농도 청장은 2.0~1.3, 겉장은 1.9~1.3으로 겉장의 완충능이 가장 강했다. 완충능의 값이 작을수록 완충능은 강해지며 이는 간장에 함유되어 있는 여러 아미노산과 단백질에 의한 것이다. 총유리산의 함량 역시 저농도 청장, 고농도 청장, 겉장의 순으로 높아졌으며 숙성기간에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

2. 순고형분 함량 측정

1) 식염 함량 측정

간장 시료의 식염 함유량을 Fig.5에 제시하였다. 저농도 청장의 식염 함량이 24.8%, 고농도 청장은 26.5%, 겉장은 27.99%로 저농도 청장의 염농도가 가장 낮았으며 겉장이 가장 높은 것으로 나타났다. 숙성기간이

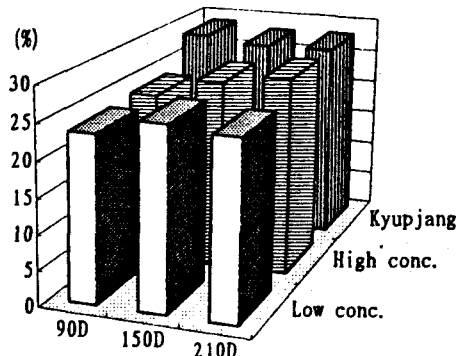


Fig. 5. Salt contents of traditional Korean soy sauce.

증가됨에 따라 식염의 함량은 다소 증가 되는 경향을 보였으나, 겉장에서는 반대로 감소되는 경향을 보였다. 이는 숙성기간이 길어지며 수분의 증발로 인한 농축으로 식염 농도가 증가하는 것이며 겉장의 경우엔 청장에 비해 숙성기간이 길기 때문에 가용성 성분이 축

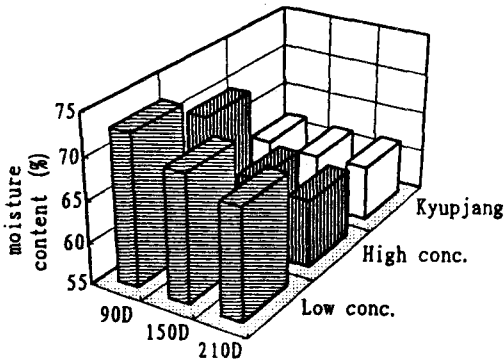


Fig. 6. Moisture contents of traditional Korean soy sauce.

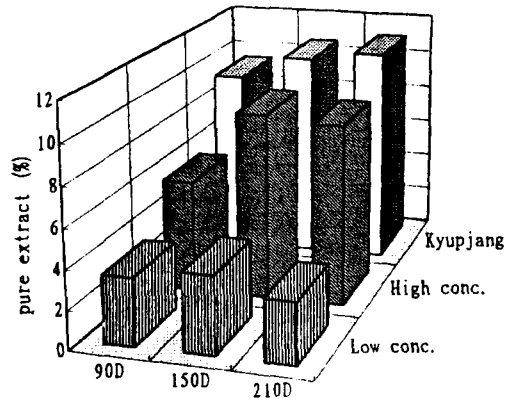


Fig. 7. Pure extracts content of traditional Korean soy sauce.

적되고 식염이 과포화에 의해 석출되어지기 때문으로 사료된다. 따라서 일정 기간까지는 숙성 기간에 따라 식염 농도도 더불어 증가하나, 일정기간이 경과한 후에는 오히려 다소 감소하게 될 것이다. 식염은 간장에 짜고 개운한 맛을 부여하며 보존성과도 관련이 있는 중요한 간장 성분의 하나이다. 김⁵⁰⁾ 등의 연구에 의하면 식염은 유리 아미노산, 유리당, 유기산과 더불어 간장의 맛에 영향을 미치는 주요 인자인 것으로 나타났다. 전국 각지에서 수집한 한국 전통 간장으로 연구한 장¹⁸⁾의 보고에 의하면 전통간장의 식염농도는 20~29% 수준이었으며, 본 연구에서도 24~28% 수준으로 일본식 간장의 16~18%에 비하면 다소 높은 편이었다. 식염 농도와 숙성 기간에 차이를 두고 맛 성분의 변화를 연구한 정¹⁹⁾의 연구보고에 의하면 16%의 식염농도로 제조한 간장이 관능 검사에서 가장 높은 점수를 받았으며 22.5%와 28.5%의 식염 농도로 제조한 간장의 맛 성분을 연구한 김¹⁹⁾의 보고에서도 질소나 유리 아미노산, 핵산 관련물질 등 맛과 관련된 성분의 함량이 식염농도가 낮을 때 더 높은 것으로 나타났다.

2) 순고형분 함량 측정

무염 가용성 고형분인 순고형분은 수분, 알콜 및 기타 휘발성 물질을 증발시킨 잔류물량에서 식염량을 감한 것으로 간장의 풍미와 밀접한 관련을 갖는다. 본 연구에 이용된 간장 시료들의 수분 함량과 순고형분 함량을 Fig. 6과 7에 제시하였다. 간장 시료들의 수분 함량은 저농도 청장이 약 70%, 고농도 청장은 약 66% 그리고 겹장이 약 62%로 겹장의 수분 함량이 가장 낮았으며 반대로 순고형분은 저농도 청장이 3.5%, 고농도 청장은 8.13%, 겹장은 10% 이상으로 시료간의 차이가 컸다. 숙성 기간의 증가에 따라 수분 함량은 감소되고 순고형분의 함량은 증가되며 특히 고농도 청장은 숙성 150일에 순고형분이 급격히 증가하였다. 고 등²⁰⁾의 연구에

의하면 시판 간장의 순고형분은 평균 13% 수준이며 수입 간장은 19%이나 전통 간장은 약 4% 수준인 것으로 보고되었다.

3. 당류

1) 환원당 함량 측정

시료 간장의 총환원당 함량은 Fig. 8과 같다. 저농도 청장의 환원당 함량은 0.539%였으며, 고농도 청장이 0.759%, 겹장은 1.137%였다. 환원당 함량 역시 질소 함량과 마찬가지로 겹장이 저농도 청장의 2배 이상을 함유하였다. 숙성기간에 따른 환원당의 변화를 보면 고농도 청장과 겹장에서는 숙성 150일에 다소 감소하다 210일에 다시 증가하며 저농도 청장은 숙성 150일에 최고치에 이르렀다가 감소하는 것으로 나타났다. 장⁷⁾의 연구 보고에 의하면 한국 전통 간장의 환원당 함량은 0.35~1.35%이며, 한국 전통 간장 40여종을 수집하여 분석한 김²¹⁾의 연구 보고에 의하면 0.07~0.06%로 시료에 따라 다양했으며 시판 간장의 환원당 함량은 2~9%로 보고 되었다. 일반적으로 간장의 환원당 함량은 메주의 원료인 탄수화물이 amylase의 작용에 의하여 당분으로 분해되면서 어느 시점까지는 증가하나 이 당분이 효모나 젖산균의 발효 기질로 이용되므로 감소하는 경향을 나타내게 된다. 저농도 청장에서 숙성 150일에 최고치를 보이다 감소되는 경향은 이런 원리에 일치하나 고농도 청장과 겹장에서 150일에 환원당 함량이 최저치를 나타내고 210일에 최고치를 보임은 다량으로 존재해 있던 소당류. 또는 다당류가 분해되었기 때문으로 사료된다. 간장에 함유된 당은 간장에 단맛을 부여하며 발효에 의해 여러 향기 성분과 유기산을 형성하고, pentose는 maillard 반응에 참여하여 간장의 색의 형성에도 관여한다. 전통 간장은 원료 메주의 품

질과 간장의 담금 온도, 저장 기간, 열처리 등에 의해 환원당 함량의 차이가 크게 되므로 전통 간장 고유의 개운하고 구수한 맛과 더불어 적당한 감칠 맛을 제공할 수 있는 적정 수준의 환원당을 함유할 수 있는 제조 조건에 대한 연구가 이루어져야 할 것이라 사료된다.

2) 유리당 분석

간장 시료에 함유되어 있는 유리당 분석 결과를 Table 4에 제시하였다. Maltose, glucose, galactose, fructose의 함량이 분석되었는데 고농도 청장이 1,068 mg%의 유리당을 함유하였으며 겹장이 816 mg%, 저농도 청장은 266 mg%를 포함하는 것으로 나타났다. 환원당 함량 분석의 결과와는 다르게 고농도 청장이 가장 많은 양의 유리당을 함유하는 것으로 나타났다. 간장에 함유된 유리당으로는 본 연구에서 분석된 4가지 외에 rhamnose, d-xylose, mannose, l-arabinose 등이 포함되어 있는 것으로 보고되었으며 분석되지 못한 이러한 종류의 단당류들이 겹장에 다량으로 함유되어 있기 때문에 4가지 단당류만 분석된 본 연구에서 겹장의

유리당량이 환원당량보다 적게 나왔을 것으로 사료된다. 숙성기간에 따른 유리당 함량은 고농도 청장과 저농도 청장에서는 숙성기간이 증가함에 따라 유리당 함량도 증가하는 것으로 분석되었으며 겹장에서는 150일에 감소했다가 다시 증가되어 환원당의 변화 양상과 유사했다. Glucose와 galactose, fructose는 모든 시료군에서 검출된 반면 maltose는 저농도 청장과 겹장의 숙성 90일, 고농도 청장의 숙성 150일과 210일에만 검출되었고 그 함량도 매우 적었다.

저농도 청장의 단당류 함량 분포를 보면 galactose, glucose, fructose, maltose의 순이며, 고농도 청장은 galactose, glucose, maltose, fructose의 순이었으나 겹장은 청장과는 달리 glucose의 함량이 가장 높고 fructose, galactose, maltose의 순으로 단맛이 강한 glucose와 fructose의 높은 함량으로 인해 겹장의 단맛이 청장에 비해 강할 것이라는 것을 예측할 수 있으며 alcohol 발효의 기질이 되는 glucose의 다량 존재로 향이 우수할 것으로 사료된다.

김²²⁾, 장²⁸⁾ 등의 연구에 의하면 전통 간장에 함유된 단당류는 galactose가 주를 이루며 arabinose, xylose, glucose의 순으로 존재한다고 보고되었다. 또한 galactose가 전통 간장의 단맛의 주체를 이룬다고 평가하였는데, 중회귀 분석을 통해 한국 전통간장의 맛에 영향 미치는 성분을 조사한 김³⁾의 연구 결과에 의하면 단당류 중에서는 fructose, glucose와 maltose가 주요 맛 성분으로 분류된다. 한국 전통 간장의 맛이 당도에 따라 결정되기 보다는 구수하고 개운한 맛과 어울어지는 감칠 맛을 필요로 하는 것이므로 그에 적절한 수준의 glucose, fructose, maltose의 농도를 규명하는 것이 필요하리라고 판단된다.

겹장의 경우 glucose 함량이 높고 청장에서도 galac-

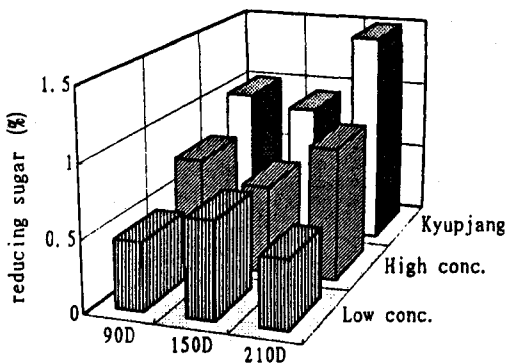


Fig. 8. Reducing sugar contents in traditional Korean soy sauce.

Table 4. Free sugar contents in traditional Korean soy sauce (mg%)

	Maltose	Glucose	Galactose	Fructose	Total
Meju conc. 1:4					
90 days	31.32	87.54	63.43	22.22	204.51
150 days	—	62.95	108.37	44.42	215.75
210 days	—	108.92	214.23	56.79	379.94
Meju conc. 1.3:4					
90 days	—	35.67	510.05	174.11	719.84
150 days	189.77	201.55	771.80	92.22	1254.34
210 days	212.12	264.16	659.60	77.83	1231.70
Kyupjang					
90 days	36.32	245.09	373.86	157.07	812.34
150 days	—	368.87	116.80	184.41	670.08
210 days	—	442.81	167.14	364.72	974.67

tose에 이어 두번째로 glucose 함량이 높았으며 전국에서 수집한 간장으로 유리당을 분석한 신⁸⁾의 연구결과 역시 galactose와 glucose가 거의 유사한 수준으로 함유된 시료가 많아 한국 전통 간장의 주된 당당류를 galactose로 보는 것은 옳지 못하다 사료된다.

3) 유기산분석

(1) 휘발성 유기산 분석

한국 전통 간장의 휘발성 유기산 함량 분석의 결과를 Table 5에 제시하였다. 본 연구에서 검출된 휘발성 유기산은 acetic acid, butyric acid, caproic acid였으며 caproic acid는 저농도 청장과 고농도 청장의 숙성 초기에는 검출되지 않았다. 3종류의 휘발성 유기산 중에서 acetic acid의 함량이 75~85% 수준으로 가장 높았으며 butyric acid, caproic acid의 순이었다. 탄소수 1개에서 5~6개까지의 유기산을 휘발성 유기산으로 분류하는데 휘발성 유기산은 간장의 향기 성분으로 중요하다. 한국 전통 간장의 휘발성 유기산으로는 acetic acid의 함량이 가장 많아 acetic acid가 휘발성 유기산의 주체를 이루는 것으로 사료 된다. 본 연구의 결과는 전통 간장에는 butyric acid의 함량이 가장 높아 휘발성 유기산의 주체가 된다는 장¹⁰⁾, 김¹⁷⁾의 연구 보고와는 상반되는 결과였으며 acetic acid 함량이 50~98%를 차지한다는 신⁸⁾, 정¹²⁾ 등의 연구와는 일치하였다.

고농도 청장과 저농도 청장은 숙성 150일에 acetic acid 함량이 최고치에 이르게 되고 그 이후엔 점차 감소하는 경향을 보이나 겹장은 숙성 말기에 증가하는 것으로 나타났으며 청장에서는 숙성 기간에 따라 butyric acid의 함량이 다소 감소하는 경향을 보이나 겹장에서는 오히려 증가되는 것으로 나타났다. caproic

acid는 숙성 기간에 따라 감소하였으며 저농도 청장에서는 검출되지 않았다. Butyric acid는 고린 맛을 주는 유기산으로 일본식 간장에서는 거의 검출되지 않는 것으로 보고되어 있고 이취를 내는 성분으로 간주하여 바람직하지 못한 성분으로 평가하고 있다. 그러나 박²³⁾의 연구 보고에 의하면 butyric acid는 고린맛의 주체 물질이기는 하나 간장의 향에 대한 선호도와 높은 상관관계를 가지며 휘발성 유기산에서 acetic acid 다음으로 많은 양이 함유되어 있다. 따라서 일본 간장의 평가 기준으로 butyric acid를 전통 간장의 질을 떨어뜨리는 성분으로 평가함은 바람직하지 못하며, 전통 간장 고유의 발효취를 주는 성분으로 재조명해 보아야 할 것이며 적정 함유 수준에 대한 연구가 필요하다고 사료된다.

(2) 비휘발성 유기산 분석

간장의 유기산을 ether로 추출하여 유기산염으로 만든 후 methyl ester화시켜 GC-MSD로 분석한 결과를 Table 6에 제시하였다. 본 연구에서는 미지산 2개를 포함하여 20개의 유기산이 검출되었다. Butanoic acid, butanedioic acid(succinic acid), 2,5-pyridinedicarboxylic acid, benzene acetic acid, propanedioic acid(malonic acid), nonanedioic acid 등이 모든 시료군에서 검출된 유기산이며, 5개 이상의 시료에서 검출된 유기산으로는 ethanedioic acid, 2-butanedioic(E) acid, pentanedioic acid, benzenepropanoic acid 등이며 2-hydroxy propanoic acid(lactic acid)는 4개의 시료에서, citric acid는 3개의 시료에서 검출되었다. 저농도 청장에서는 13개의 유기산이 분석되었고 고농도 청장은 14개, 겹장은 12개였으며 상대적인 유기산의 양은 고농도 청장, 겹장, 저농도 청장의 순이었다.

숙성 기간에 따라 저농도 청장은 총 유기산 함량이 감소되는 반면 겹장은 증가되었으며 고농도 청장은 평형 상태를 이루었다. 함유량이 가장 높은 것으로 나타난 유기산은 succinic acid로 총 유기산의 25~40%를 함유하여 succinic acid가 간장 유기산의 주체가 되는 것으로 사료되었으며 다음으로는 2,5-pyridinedicarboxylic acid, lactic acid, malonic acid의 순이었다. 청장에서는 숙성 기간에 따라 succinic acid의 함량이 감소하였으나 겹장에서는 반대의 경향을 나타내었다. 전통 간장의 비휘발성 유기산을 연구한 정²⁴⁾의 보고에 의하면 간장의 제 1 유기산은 lactic acid인 것으로 나타나 본 연구의 결과와는 차이가 있었으며 장¹²⁾의 보고에서도 전통 간장의 비휘발성 유기산의 주체를 이루는 것은 lactic acid이며 다음은 succinic acid로 이 양 산이 간장의 맛에 중요한 역할을 하며 특히 succinic acid는 맛과 밀접한 관련을 갖는다고 하였다.

Table 5. Contents of volatile organic acid in traditional Korean soy sauce (mg%)

	Acetic acid	Butyric acid	Caproic acid	Total
Meju conc 1:4				
90 days	187.78	30.80	—	218.58
150 days	201.59	26.16	—	227.75
210 days	172.64	23.01	—	195.65
Meju conc 1.3:4				
90 days	222.69	69.17	—	291.86
150 days	412.88	32.88	40.49	486.25
210 days	299.01	65.72	35.19	399.92
Kyupjang				
90 days	299.08	47.73	83.79	397.84
150 days	266.32	42.57	30.92	339.81
210 days	352.74	51.46	27.40	414.60

Table 6. Relative content of nonvolatile organic acid in Korean traditional soy sauce at 90 days
(Relative %)

	Meju conc. 1:4			Meju conc. 1.3:4			Kyupjang		
	90 day	150 day	210 day	90 day	150 day	210 day	90 day	150 day	210 day
Propanoic acid, 2-hydroxy	16.33			5.20	14.90	5.21	—		
Butanoic acid, 3-methyl	3.17	5.94	2.15	12.61	4.15	2.38	0.84	0.83	
Pentanoic acid	—			0.71			—		
Ethanedioic acid	—			—	1.99	0.62	1.71	1.60	1.04
Propanedioic acid	7.49	9.14	9.17	7.85	6.89	7.50	10.87	11.01	10.56
2-Butanedioic (E) acid	2.20	1.97	2.29	—			1.48	1.08	1.41
Propanoic acid, 3-(methylthio)-	—			0.76	0.56	0.83	—		
Butanedioic acid	26.49	32.02	33.28	26.43	25.90	28.68	36.91	38.56	40.24
Pentanedioic acid	2.61	2.44	2.96	3.73	3.63	4.47	3.78	3.55	3.72
Benzeneacetic acid	4.99	4.17	4.67	5.06	4.77	4.92	3.49	4.49	2.64
Benzoic acid	0.78			—			—		
Benzenepropanoic acid	1.68		1.86	1.77	1.37	2.28	—		
Citric acid	1.43		4.12	—			—		1.45
Octanoic acid	1.41			—			—		
Nonanedioic acid	2.02	1.50	1.67	1.56	1.92	1.95	1.50	1.80	1.22
2,5-Pyridine-dicarboxylic acid	12.43	11.44	13.33	10.82	17.22	21.28	18.20	19.38	22.85
Hydroxy Barbituric Acid	—			0.49			—		
Methyl Cimmanic Acid	—			—			1.02		

본 연구에서는 고농도 청장이 가장 많은 종류, 많은 양의 유기산을 함유하고 있는 것으로 분석되었으나 succinic acid 함량은 겉장이 높았으며 청장에서는 숙성 기간에 따라 succinic acid 함량이 감소되었으나 겉장에서는 증가되는 경향을 보였다. 탄소수 5개인 valeric acid는 active form인 isovaleric acid의 형태로 존재하여 거의 모든 시료에서 검출되어 전통 간장의 valeric acid는 isovaleric acid의 형태로 존재하는 것으로 사료되었다.

IV. 결론 및 제언

한국 전통 간장인 겉장의 향미 성분 분석을 통해 간장의 맛과 향에 영향을 미치는 주된 성분을 알아내며, 상법 보다 메주 농도를 높게 하여 간장을 제조하여, 단시일에 겉장과 유사한 고품질의 간장 제조 가능성을 알아보고자 각 간장시료의 일반적인 특성과 유리당, 유기산을 분석하였다. pH, 적정 산도, 완충능, 총유리산의 분석 결과, 저농도 청장의 pH가 가장 낮았으며 겉장, 고농도 청장의 순이었다. 적정산도와 완충능, 총유리산 함량은 겉장이 높은 것으로 분석 되었다. 식염 함량은 저농도 청장이 24.8%, 고농도 청장 26.5%, 겉

장은 27.9%였으며 청장군에서는 숙성기간의 증가에 따라 식염 함량도 증가하였으나, 겉장에서는 반대로 감소하였다. 순고형분은 겉장, 고농도 청장, 저농도 청장의 순으로 함유되었으며 고농도 청장은 숙성 150일에 급격한 증가를 보였다. 당류 분석의 결과는 겉장의 환원당 함량은 1.13%로 저농도 청장의 0.53%에 약 2배 수준이었으며 총유리당은 고농도 청장이 가장 높았으나, 겉장은 glucose와 fructose 함량이 매우 높아, 저농도 청장의 4~7배 수준이었으며, 청장의 주요 단당류가 galactose인 반면 겉장의 주된 단당류는 glucose인 것으로 나타났다. 간장의 휘발성 유기산은 acetic acid의 함량이 가장 높아 전체 휘발성 유기산의 80% 이상이었으며 butyric acid, caproic acid의 순으로 함유되었다. 비휘발성 유기산은 22종류가 검출되었으며, succinic acid와 lactic acid, 2,5-pyridine dicarboxylic acid 등의 함량이 높아 비휘발성 유기산의 주체가 되는 것으로 분석되었다.

본 연구의 결과에 의하면 겉장이 일반적인 특성과 순고형분, 당분과 유기산 함량면에서 청장 보다 우수하였으며 고농도 청장은 겉장에는 미치지 못했으나 저농도청장보다 우수하여, 메주 농도를 높여 줌으로 고품질 간장의 제조 가능성을 시사하였다.

참고문헌

1. 이성우. 1984. 한국식품 문화사. 교문사. 141-163.
2. 이철우. 1984. 한국재래식 간장의 유산균에 관한 연구. 석사학위논문. 동국대학교대학원.
3. 김종규, 정영건, 양성호. 1985. 한국재래식 간장의 맛 성분에 관한 연구. 한국산업미생물학회지 **13**(3): 285.
4. 박충균, 남주현, 송형익, 박학용. 1989. 낱알형 개량메주의 품질수명에 관하여. 한국식품과학회지 **21**(6): 876.
5. 박충균, 남주현, 송형익. 1989. 벽돌형 개량메주의 품질수명에 관하여. 한국식품과학회지 **21**(6): 876.
6. 신현주. 1995. 재래식 조선간장의 환원당, 유기산 및 소비자 의식에 관한 연구. 석사학위논문. 서울대학교 대학원. 서울.
7. 장지현. 1965. 한국간장의 담금증 화학적 변화 및 담금기간에 대하여. 한국농화학회지 **6**: 8.
8. 이철호. 1976. 재래식 간장 및 된장의 제조가 대두단백질의 영양가에 미치는 영향(제 2보) 메주의 숙성중에 일어나는 성분변화. 한국식품과학회지 **8**: 119.
9. 장지현. 1967. 재래식 한국간장증의 유리당류. 농화학회지 **35**.
10. 장지현. 1967. 한국 간장증의 유기산에 대하여. 농화학회지 **1**.
11. 유주현. 1994. 양조 식품 분석법. 식품공학 실험 I. 탐구당. 서울.
12. 정혜정. 1993. 숙성기간에 따른 간장의 맛 성분에 관한 연구. 박사학위논문. 연세대학교대학원. 서울.
13. 주현규, 조규성, 박충균. 1992. 식품 분석법. 유림문화사. 서울.
14. 김정환, 김정례, 채정영, 오창환, 박형국, 최경숙. 1994. 기체크로마토그래피법에 의한 유제품내의 휘발성 및 비휘발성 유기산의 신속한 스크리닝. 한국식품과학회지 **26**(6): 665-669.
15. 최선희, 김옥경, 이명환. 1992. 가스 크로마토그래피에 의한 재래주 발효중 알콜과 유기산 분석. 한국식품과학회지 **24**(3): 272-278.
16. 하재호, 허우덕, 박용곤, 남영중. 1988. Capillary Gas Chromatography를 이용한 비휘발성 유기산 분석. J. Korean Society of Analytical Science **2**(2): 131.
17. 김종규, 김창제. 1980. 한국재래식 간장의 맛 성분에 관한 연구. 한국농화학회지 **23**(2): 89.
18. 장재희. 1995. 재래식 조선간장의 무기질 및 질소화합물과 관능특성에 관한 연구. 석사학위논문. 서울대학교 대학원. 서울.
19. 김종규. 1978. 한국재래식간장의 맛 성분에 관한 연구. 박사학위논문. 동국대학교대학원. 서울.
20. 고영수, 천명진. 1986. 시판 및 재래식 간장의 일반성분 및 아미노산 성분연구. 대한가정학회지 **24**(4): 105.
21. 김종규. 1984. 한국 재래식 간장의 유리 아미노산, 유기산 및 유리당 조성의 분석자료. 농업연구소보 **18**: 85.
22. 서정숙, 이택수. 1992. 메주의 형상에 따른 재래식 간장의 유리아미노산. 한국식문화학회지 **7**(4): 323.
23. 박옥진. 1995. 담금용기에 따른 한국 전통 간장의 질소화합물 및 향기성분 연구. 석사학위논문. 연세대학교 대학원. 서울.
24. 정은지. 1995. 기체크로마토그래피법에 의한 간장증의 유기산 분석과 패턴인식에 관한 연구. 석사학위논문. 연세대학교 대학원. 서울.