Korean J. Food & Nutr. Vol. 14. No. 2. 167~174 (2001)

THE KOREAN JOURNAL OF
FOOD AND NUTRITION
한국식품영양학회지

고로쇠 및 대나무 수액간장의 성분조성

정미자 · 조종수* · 김행자** · 성낙주

경상대학교 식품영양학과, *진주산업대학교 임산공학과, **경상대학교 가정교육학과

The Components of the Fermented Soy Sauce from Gorosoe and Bamboos Sap

Mi-Ja Chung, Jong-Soo Jo*, Haeng-Ja Kim and Nak-Ju Sung**

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
**Dept. of Forest Products Technology, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea*
***Dept. of Home Economics, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*

Abstract

Soy sauce was prepared with the addition of Gorosoe and bamboos sap instead of tap water to make ordinary soy sauce, respectively. The changes of such compounds during fermentation as minerals, free sugars, organic acids and free amino acids were analyzed. Total mineral contents in the 90 days fermented soy sauce from Gorosoe and bamboos sap were increased by 2.0 and 4.4 times as compared with those of control samples, respectively. Especially the increase of calcium, potassium and magnesium in soy sauce of sapes were derived from those of saps. The sugars were found to be only glucose and galactose in control samples, but they were detected not only above sugar but also fructose and sucrose in soy sauce of saps. Butyric acid in detected organic acid were dominant in all soy sauce samples. In the free amino acid composition of control samples, leucine, phenylalanine, isoleucine, lysine and glutamic acid were abundant amino acids. Amino acid such as isoleucine, leucine and phenylalanine were decreased, the rest 11 kinds of amino acids containing phosphoserine were increased during the fermentation of control samples. Increasing and decreasing patterns of free amino acids during fermentation of sap soy sauce were similar to control samples. Total nitrogen, amino acid nitrogen and ammonia nitrogen were increased during their fermentation.

Key words : soy sauce of sap, mineral, sugars, organic acid, amino acid.

서 론

간장은 우리 나라에서 가장 중요한 조미료의 하나로서 오랜 전통을 가진 대표적인 발효식품의 일종이다. 따라서 이에 대한 연구도 많아 년대별로 보면 그 특징을 쉽게 알 수 있다. 즉 1970년 이전까지는 간장의 성분에 대한 연구, 간장의 제조와 가공기술, 미생물의 분포 및 위생적인 연구 등이었으나[1], 이 후 1980년까지는 재래식 간장과 개량식 간장의 특징 및 간장의 특수성분을 포함한 효소와 미생물 등에 대한 연구가 주종을 이루고 있다[2,3]. 1980년 이후에는 GC-MS, HPLC-MS 및 NMR 등의 분석기기의 보급으로 간장의 향미와 이미, 이취 등에 대한 연구가 활발히 이루어졌으며[4,5], 근간에는 간장의 향미를 생성하는 미생물의 규명, 3-monochloro-1,2-propanediol 이나 ethyl carbamate와 같은 유독성 물질의 monitoring에 대한 보고가 있다[6].

최근 국민 소득의 증대, 식생활 패턴의 서구화로 인

* Corresponding author : Nak-Ju Sung

해 식습관이 변화하고, 이에 따라 각종 성인병과 암 등으로 인한 사망률이 증가함에 따라 식품학 분야의 연구자들은 맛과 영양학적 측면에서 강조되어온 식품개념에 생리활성 인자가 가미된 기능성 식품의 개발이 절실할 뿐만 아니라 이에 대한 연구가 소비자들의 욕구에 부합되는 바 전통식품의 하나인 간장도 향미에 의한 식욕의 증진, 미각의 촉진 등과 관련된 기호적 측면과 기능성을 향상시킬 수 있는 연구가 필요한 시점에 와 있다.

간장의 기능성을 향상시킬 목적으로 강 등[7]은 더덕, 곰취 및 컴프리를 사용하여 간장을 제조한 결과, 숙성 4개월 후의 무기질 함량에 있어 더덕 20% 대체 간장은 칼슘, 칼륨 함량이 대조간장에 비해 각각 1.3, 1.5배 증가하였으며, 더덕 간장에서는 threonine과 aspartic acid가, 산채 간장에서는 tyrosine과 arginine과 같은 아미노산이 높은 증가를 보이며, 항 돌연변이성도 인정된다고 보고하였다.

본 실험에서는 우리 나라 사람들이 예로부터 애용하여 온 고로쇠와 대나무 수액을 이용하여 간장을 제조하고자 하였다. 잘 알려진 바와 같이 이들 수액은 건강음료로서 마시는 풍습은 우리 나라뿐만 아니라, 소련, 중국 및 일본 등지에서도 오랜 음용의 역사가 있다. 우리 나라에서는 특히 '뼈에 이로운 나무'라는데서 유래되어 골이수(骨利樹)라는 별명을 가지고 있는 고로쇠나무의 수액이 다른 수액에 비해 가장 많이 이용되어온 대표적인 수액이다. 고로쇠를 비롯한 여러 가지 수액은 이뇨, 변비, 위장병, 통풍, 신경통 및 산후통 등에 효과가 있다는 것이 민간요법으로 구전되고 있다.

박[8]은 고로쇠나무 수액의 약용관행에 관하여, 김 등[9]은 지리산 지역 고로쇠나무 및 거제수나무의 수액 성분 중 무기물과 당류를 분석하였고, 윤[10]은 자작나무 수액 중에 칼슘, 마그네슘이 많아 식수와 비교할 때 칼슘은 약 40배, 마그네슘은 약 30배나 높다고 보고하였다. 외국에서는 비교적 폭 넓은 연구가 이루어져 수종에 따른 수액 중 단백질, 당류, 유기산 및 무기물 등의 조성이 밝혀져 있다[11~14].

상기한 바와 같이 수액은 칼슘, 마그네슘 등을 포함한 무기물이 풍부할 뿐만 아니라 유리상태의 당이 함유되어 있어 간장 발효시 미생물의 생육을 촉진시켜 단백질 및 지방의 분해가 용이하게 진행되어 고분자 화합물을 소화 · 흡수되기 쉬운 저분자의 유기화합물을 생산하리라 기대된다. 또 맛 성분의 생성이 기존 간장보다 우수하고, 수액으로부터 유래된 무기물로 인해 기능성이 보완된 고품질의 간장이 기대되는 바, 기존의 간장 담금 용수 대신에 고로쇠와 대나무 수액을 이용하여 간장을 제조한 후 90일간 숙성시키면서 유기산, 무기물, 유리당, 유리 아미노산 및 질소화합물 등을 분석하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

황두(*Glycine max* L.)를 원료로 하여 140일간 자연 발효시킨 구형으로 성형한 메주를 이용하여 재래식 간장을 제조하였다. 즉, 간장 담금은 정제수, 고로쇠 수액(경남 산청산, 2000년 3월 16일 채취) 및 대나무 수액(경남 진주산, 2000년 4월 27일 채취)에 대하여 식염농도 22%(w/v)가 되도록 Mexico산 암염을 가하여 완전히 녹여 5시간 정치시킨 후 맑은 염용액 300ml와 분쇄한 메주 60g을 잘 혼합하여 700ml들이 유리병에 넣어 18±2℃의 지하실에서 90일간 발효 · 숙성시켰다.

분석용 시료는 1회 실험에 한 병의 간장을 잘 혼합한 후 거즈와 filter press를 이용하여 여과한 여액을 분석용 시료로 사용하였다.

2. 일반 성분

수분은 상압가열건조법, 조단백질은 Kjeldahl법, 회분은 직접회화법, pH는 수소이온농도측정기(Metrohm 744 pH meter)로 측정하였다. 염도는 시료 5g에 증류수를 가하여 homogenizer로 균질화하여 증류수로서 100ml로 만든 후 여과한 여액 10ml를 취하여 Mohr법으로 측정하였다.

3. 유리당 및 환원당

시료 각각 10ml에 대하여 알코올용액 30ml를 가하여 균질화하고, 최종 농도가 80%가 되도록 에틸알코올을 첨가한 후 냉각관을 부착시켜 80℃ 수조상에서 2시간 추출하였다. 방냉 후 원심분리(8,000 × g, 30 min)하여 상층액과 잔사를 분리하였으며, 잔사는 위와 같은 조작을 2회 반복한 뒤 여액을 합하여 200ml로 정용한 것을 2시간 방냉 후 다시 원심분리(8,000×g, 10min)하였다. 상층액 100ml를 취하여 핵산(8,000×g, 30min)으로 탈지한 후 회전식 진공증발기로써 감압농축하여 10ml로 만든 후 이것을 membrane filter (0.2 μm) 및 Sep-pak C_{18}에 차례로 통과시킨 후 Table 1과 같은 조건하에서 HPLC로 분석하였다.

환원당은 Somogyi-Nelson법에 따라 시료용액을 당용액으로 조제하여 증류수로 25ml로 만들어 520nm에

Table 1. The operating conditions of HPLC for the analysis of free sugar in ordinary and sap soysauce

Items	Conditions
Instrument	Water Model 201
Column	Carbohydrate Analysis 125Å
	10 μm Waters (3.9×300 nm)
Mobile phase	Reversal phase
Flow solvent	80% Acetonitrile-Water(83/17)
Flow rate	2.0ml/min
Chart speed	0.5cm/min

서 흡광도를 측정하였다.

4. 무기질

시료 3ml를 분해용 플라스크에 취하여 20ml의 HNO_3-H_2SO_4 용액을 가한 다음 NO_2의 붉은 가스가 모두 날라갈 때까지 서서히 낮은 온도로 가열하다가 차츰 고온으로 하여 약 1시간 동안 분해액이 투명해질 때 까지 가열하였다. 냉각시킨 후 2~3ml의 진한 염산과 증류수 약 50ml를 가하여 낮은 온도에서 재차 가열한 후 냉각하여 여과(Whatman No. 7)한 여액을 100 ml로 정용하여 ICP(Atomscan 25)로 분석하였다.

5. 유기산

시료 10ml에 증류수 25ml를 가하여 homogenizer로 균질화하고 원심분리(8,000rpm, 10min)하여 얻은 상층액을 Sep-pak C_{18}에 통과시킨 유출액 10ml를 양이온 교환수지(Dowex 50W-X8, 50~100 mesh, H^+)에 통과시켜 증류수로 50ml로 만들었다. 이것을 0.2 μm membrane filter에 통과시킨 후 HPLC 분석용 시료로 하였고, 분석조건은 Waters associate HPLC, μBondapak C_{18} Column(3.9mm i.d.×30cm), 용매 0.2 M KH_2PO_4(pH 2.4, H_3PO_4로 조절), 유속 0.8ml/min, 주입량은 5 μl로 하였다. 유기산 동정은 HPLC chromatogram에서 retention time이 표준물질과 동일한 peak를 co-injection하였다.

6. 유리아미노산

시료 10ml에 에틸알코올 150ml를 가하여 homogenizer로 균질화한 후 원심분리(8,000rpm, 15min)하였다. 잔사는 다시 80% 에틸알코올 75ml를 가하여 2회 반복 추출한 후 상층액을 모아 회전식 진공증발기로서 감압 농축한 후 pH 2.2 lithium citrate buffer로서 10ml로 만들어 membrane filter(0.2 μm)로 여과하여 아미노산 자동분석기로서 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 간장 숙성중 일반성분의 변화

수액간장의 숙성중 수분, 단백질, 환원당, 회분, 염도 및 pH의 변화는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 수분의 함량은 큰 변화 없이 미미하게 증가하는 경향을 보였으며, 대조구에 비해 수액 간장에서 수분의 함량이 약간 낮은 함량이었는데 이는 수액중에 존재하는 유리당이나 무기물 등이 존재한 결과로 여겨진다[15,16].

간장 숙성중 조단백질은 대조구의 경우 3.6~4.2%, 고로쇠 수액 간장은 3.9~4.4%, 대나무 수액 간장은 4.0~4.4% 범위였으며, 어느 것이나 발효기간이 길어짐에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였는데, 이 같은 결과는 메주로부터 단백질이 계속해서 용출된 결과라 생각된다. 환원당 역시 조단백질처럼 발효중 계속해서 증가하였는데, 대조구에 비해 고로쇠 및 대나무 수

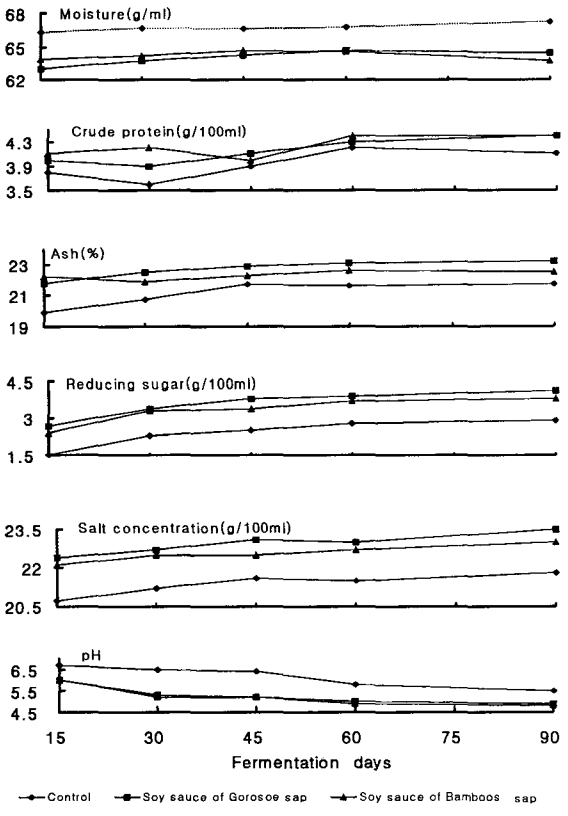

Fig. 1. Changes of moisture, crude protein, reducing sugar, ash, salt concentration and pH in soy sauces from sap during their fermentation.

액 간장에서 높게 정량된 것은 수액중에 함유된 당에 의한 결과라 여겨진다[15,16].

회분과 염도는 숙성기간에 따른 큰 변화는 없으나 대체로 보아 수액간장에서 약간 높게 나타났는데, 이 같은 현상은 상기한 수액중에 존재하는 유리당이나 무기물 등에 의한 결과라 생각된다[15,16]. 숙성중 pH는 약간씩 산성화 되는 경향으로 보아 간장발효중에 유기산이 다소 생성된 결과라 여겨진다.

2. 간장 숙성중 무기질의 변화

간장 숙성중 무기질의 변화는 Table 2와 같다. 검출된 무기질은 8종으로서 대조구의 경우 칼륨, 인, 마그네슘 및 칼슘의 순으로 많았으나 고로쇠 수액간장에서는 칼륨, 칼슘, 인 및 마그네슘이, 대나무 수액간장은 칼륨, 칼슘, 마그네슘 및 인의 순으로 많아 함량의 많고 적음에 다소 상이한 결과를 보였다. 또 무기질의 총량도 상당한 함량차를 보여 90일간 숙성시킨 일반 간장에 비해 고로쇠 간장에서는 약 2.0배, 대나무 수액간장에서는 약 4.4배나 높게 정량되었는데, 이 결과는 정 등[15,16]이 보고한 수액중의 무기질 함량에 의해 쉽게 해석된다. 즉 고로쇠 수액에는 7종의 무기물이 검출되었으며, 특히 칼슘의 함량이 높아 100.0~153.3 mg/l 에 달하며, 다음으로 칼륨과 마그네슘의 함량이 많으며, 대나무 수액의 경우는 고로쇠 수액과는 달리 칼륨이 월등히 높아 793.8~2504.1mg/l 범위였으며, 다음으로 칼슘 및 마그네슘의 순이었다. 이 같은 결과로 인해 대조구 간장에 비해 수액간장에서 많은 양의 무기질이 검출된 것이며, 숙성중 계속해서 증가한 것은 메주로부터 무기질이 계속해서 용출되기 때문이라 생각된다.

대조구에 비해 수액간장에서 칼슘은 약 6.1~11.0배, 칼륨은 약 1.8~6.2배 그리고 마그네슘은 약 1.4~3.4배나 높다는 것은 간장의 기능성 향상이나 영양학적인 측면에서 볼 때 매우 중요한 의미를 갖는다고 생각된다.

3. 간장 숙성중 유리당의 변화

Table 3에 표시된 간장 숙성중 유리당의 변화를 보면 대조구에서는 glucose와 galactose, 수액 간장에서는 상기 유리당 외에 fructose와 sucroce가 검출되었으며, 총량은 대조구에 비해 수액간장에서 최고 42.7mg /l 높게 정량되어 수액으로부터 상당량의 유리당이 유래된 것으로 판단된다. 이를 뒷받침할 수 있는 자료로는 고로쇠 및 대나무 수액중 sucrose, glucose 및 fructose가 검출되었다는 보고를 들 수 있다.

본 결과가 상당히 흥미로운 것은 간장 담금 후기인 45일과 90일 사이에 비해 숙성 초기인 15일과 45일 사이에 유리당의 감소 폭이 크다는 것인데, 이는 담금 초기에 미생물이 유리당을 영양원으로 이용하여 왕성한 발효가 일어난 결과이며, 수액간장에서 더 많이 감소되었다는 것은 이를 잘 증명해 주며, 또 환원당의 감소, 유리아미노산 및 암모니아의 증가 등도 이를 뒷받침하는 좋은 자료라 판단된다.

유리당중 galactose가 압도적으로 높았는데 이는 장[17]의 결과와 일치하며, 일본 장류의 유리당 조성과는 다소 상이하나 galactose가 한국 재래식 간장의 단맛에는 크게 관여하리라 생각된다[18].

4. 간장 숙성중 유기산의 변화

간장 숙성중 유기산은 7종이 검출되었으며 butyric

Table 2. Changes of minerals in soy sauces of sap during their fermentation (mg/l)

Minerals	Control			Soy sauce of Gorosoe sap			Soy sauce of bamboos sap		
	Fermentation days			Fermentation days			Fermentation days		
	15	45	90	15	45	90	15	45	90
P	61.6	67.8	69.2	62.8	66.4	70.1	60.7	66.9	70.4
Mn	2.9	3.1	3.1	2.8	2.9	3.2	3.1	2.9	3
Fe	6.8	7.8	7.5	7	7.7	7.8	7.5	8.8	8.1
Ca	23.5	24.7	26.2	143.8	149.6	150.3	257.8	268.3	265.3
K	97.2	98	97.7	171.6	173.2	175	601.8	604.8	601.5
Mg	30.1	29.8	32.4	42.4	34	47.5	103.3	101.5	107.6
Cu	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9
Zn	2.3	2.7	3	2.9	3.1	3.5	2.5	2.4	2.8
Total	225.1	234.7	239.9	434.1	437.7	458.3	1,037.6	1,056	1,059.6

Table 3. Changes of free sugars in soy sauces of sap during their fermentation (mg/l)

Free sugars	Control			Soy sauce of Gorosoe sap			Soy sauce of bamboos sap		
	Fermentation days			Fermentation days			Fermentation days		
	15	45	90	15	45	90	15	45	90
Glucose	45.3	49.8	50.6	57.6	48.9	51.6	48.8	53.9	53.7
Fructose	ND	ND	ND	1.5	1.7	2.0	3.6	3.8	3.7
Sucrose	ND	ND	ND	21.3	13.6	12.9	3.4	2.7	3.9
Galactose	170.7	152.6	142.6	178.3	154.4	145.9	191.3	161.7	144.5
Total	216.0	202.4	193.2	258.7	218.6	212.4	247.1	222.1	205.8

ND : Not detected

acid가 월등히 높아 총 유기산에 대하여 대조시료에서는 약 62.5~71.5%, 고로쇠 수액간장에서는 61.7~67.6%, 그리고 대나무 수액간장에서는 63.3~68.2%였으며, 다음으로 propionic acid, oxalic acid 및 succinic acid의 순이었으며, fumaric acid는 흔적량에 불과하였다.

일본 양조간장중 유기산 함량은 lactic acid가 440.7 mg/ml로 월등히 많으며, 다음으로 acetic acid 및 succinic acid의 순이며, 이들 3종의 유기산이 총 유기산의 83.9%에 달한다고 보고하였으며[19], 김[18]은 한국 재래식 간장중 10종의 유기산을 검출하였는데, 이 중 butyric acid가 압도적으로 높다는 보고는 본 결과와 일치하는 경향이었다.

간장의 맛에 중요한 구실을 할 것으로 추정되는 휘발성 유기산이 계속해서 증가하는 것은 주로 당이 발효되어 알코올을 생산하고 이것이 산화되어 여러 종류의 유기산을 생산한 것으로 추정되며, 비교적 발효가 왕성한 수액간장에서 대조구에 비해 유기산의 함량이 높은 것도 이러한 측면에서 해석이 가능하리라 추측된다.

5. 간장 숙성중 유리 아미노산의 변화

간장 숙성중 유리아미노산을 분석한 결과는 Table 5와 같다. 총 17종의 유리아미노산이 검출되었는데 대조시료 즉, 재래식 간장은 숙성 15일 후의 시료에서 leucine이 104.0mg/100ml로서 가장 많았고, 다음으로 phenylalanine, isoleucine, lysine의 순이었으며, 숙성 45일 후에도 비슷한 패턴을 보였으나 숙성 90일 후에는 lysine과 glutamic acid의 함량이 가장 높게 정량 되었으며, 총 유리 아미노산은 15일간 숙성된 시료에 비해 45일 후에는 약 78.4mg/100ml, 90일 후에는 약 140.3mg/100ml의 증가를 보였다. 각 아미노산의 증감을 보면 발효중 계속해서 감소하는 아미노산은 isoleucine, leucine 및 phenylalanine, 증감이 불규칙한 아미노산은 serine, glycine 및 ornithine이며, 나머지 phosphoserine외 10종의 아미노산의 발효중 계속해서 증가하였다.

수액 간장중 아미노산의 양적 변화도 대조구와 비

Table 4. Changes of organic acids in soy sauces of sap during their fermentation (mg/l)

Organic acid	Control			Soy sauce of Gorosoe sap			Soy sauce of bamboos sap		
	Fermentation days			Fermentation days			Fermentation days		
	15	45	90	15	45	90	15	45	90
Oxalic acid	3.2	12.6	13.7	4.8	21.8	20.2	4.5	20.7	20.5
Malonic acid	1.8	5.3	10.2	2.9	10.7	15.1	3.1	10.2	14.7
Succinic acid	4.3	4.2	6.6	7.8	12.6	14.3	8.2	14.4	16.8
Fumaric acid	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
Citric acid	0.5	0.4	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.4	0.6
Propionid acid	4.8	7.6	9.2	7.8	16.9	18.8	6.9	14.4	17.3
Butyric acid	36.7	54.9	67.2	49.8	102.6	111.4	50.2	116.4	120.8
Total	51.3	85	107.6	73.7	165.4	180.5	73.6	176.5	190.7

Table 5. Changes of free amino acid in soy sauces of sap during their fermentation (mg/100ml)

Free amino acid	Control			Soy sauce of Gorosoe sap			Soy sauce of bamboos sap		
	Fermentation days			Fermentation days			Fermentation days		
	15	45	90	15	45	90	15	45	90
Phosphoserine	4.1	17.2	21.9	6.7	20.4	27.9	4.9	10.4	21.7
Taurine	9.4	20.4	22.7	6.3	18.2	27.5	7.6	14.3	28.8
Aspartic acid	21.1	27.3	39.6	20.7	36.8	31.8	18.3	24.6	32.6
Threonine	48.0	59.7	65.4	53.1	60.8	64.8	54.6	54.9	60.7
Serine	32.0	40.2	36.7	35.5	39.6	43.2	33.1	26.1	18.9
Glutamic acid	44.5	62.4	71.6	47.8	59.6	66.3	46.7	60.3	67.8
Proline	35.7	43.8	46.3	37.3	41.8	45.7	34.8	41.8	45.7
Glycine	45.5	18.2	42.3	46.0	49.6	50.4	47.5	45.7	54.2
Alanine	39.3	50.6	54.8	39.6	50.4	54.3	41.7	53.9	43.7
Cystine	26.7	32.8	37.5	27.0	32.7	41.5	24.4	32.0	36.7
Isoleucine	76.7	59.7	47.7	90.8	61.5	78.3	73.5	62.4	67.2
Leucine	104.0	78.6	67.8	110.7	84.7	76.6	94.0	87.4	74.1
Tyrosine	24.2	35.0	46.6	22.5	41.7	44.3	31.4	41.9	44.8
Phenylalanine	83.9	78.2	68.1	105.0	82.3	79.5	91.1	92.3	83.7
Ornithine	13.4	45.4	37.6	11.8	55.7	31.5	26.7	45.7	49.7
Lysine	65.2	74.3	97.8	69.7	75.4	78.8	90.5	89.8	90.4
Histidine	27.6	35.9	37.2	27.9	36.7	40.1	28.4	36.7	37.8
Total	701.3	779.7	841.6	758.4	847.9	882.5	749.2	820.2	858.5

슷한 경향을 보여 대체로 대조구에 많았던 leucine, isoleucine, phenylalanine, lysine, threonine 및 glutamic acid 등의 아미노산이 비교적 높은 양으로 검출되었다. 수액간장의 숙성중 증감이 불규칙한 아미노산은 고로쇠 수액간장에서는 aspartic acid, isoleucine, ornithine 및 histidine, 대나무 수액 간장에서는 glycine, alanine, isoleucine, tyrosine, phenylalanine 및 lysine, 발효중 계속해서 감소하는 아미노산은 고로쇠 수액간장에서는 phenylalanine 한 종뿐이었으나, 대나무 수액에서는 serine과 leucine였다. 그외 모든 아미노산은 발효중 계속해서 증가하였다.

숙성기간에 따른 유리아미노산의 함량변화를 대조시료와 비교해 보면 고로쇠 간장의 경우 phosphoserine, threonine, glycine, isoleucine, leucine, phenyalanine 및 histidine 으로 모두 6종이었으나 대나무 수액간장에서는 phenylalanine, ornithine 및 histidine 으로 3종에 불과하였다. 반면에 함량의 대소가 불규칙한 아미노산은 고로쇠 수액간장의 경우는 taurine외 10종, 대나무 수액 간장의 경우 phosphoserine외 11종이었고, 또 proline은 유일하게 대조시료보다 낮은 함량을 보여주었다.

수액간장의 경우, 총 아미노산의 증가는 발효 후기에 비해 발효초기에 높은 경향을 보였는데 이 같은 현상은 전술한 바와 같이 수액중에 존재하는 유리당이 간장 발효에 관여하는 미생물의 영양원으로 이용된 결과 간장 담금 초기에 발효작용이 비교적 왕성하게 일어나 간장코오지의 분해가 촉진되었기 때문이라 추정된다. 이를 보완할 수 있는 데이터로는 유리당의 감소(Table 3), 암모니아 질소의 생성 등(Fig. 2)을 들 수 있다.

고와 전[20]은 시판 간장의 아미노산 조성을 알아본 결과 glutamic acid의 함량이 가장 높았으며, 다음으로는 leucine, aspartic acid, isoleucine의 순이었고 methionine은 반면에 극히 소량이었다고 보고하였다. 또한 수입간장의 경우에도 유사한 경향을 나타내었으며 glutamic acid의 함량이 가장 높았다고 하였다. 이는 본 실험에서 숙성 90일에 glutamic acid 함량이 가장 높은 것과 일치하는 결과를 보여주었다. Glutamic acid는 감칠맛(palatable taste)을 나타내는 대표적인 아미노산이며 leucine 등과 함께 간장 특유의 맛에 관여하는 것으로 추정된다.

6. 총질소, 아미노산성 질소 및 암모니아성 질소의 변화

수액 간장과 재래식 간장에서 숙성중 총질소, 아미노산성 질소 및 암모니아성 질소량의 변화를 보면 Fig. 2와 같다. 총질소 함량의 경우 대나무수액 간장에서는 30일까지 증가하다가 그후 45일까지는 감소하였고, 45~60일 숙성기간에는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이에 반하여 대조구와 고로쇠수액 간장은 30일까지 감소하다가 그후부터 60일까지 급격히 증가하였다. 75일과 90일의 숙성기간동안 총질소 함량의 변화를 보면 변화가 일어나지 않거나 대조군에서는 오히려 감소하는 현상이 나타났다.

아미노질소의 함량 변화는 대조시료와 수액 간장 모두 증가하였고, 그 함량을 보면 대조구, 대나무수액 간장, 고로쇠수액 간장 순으로 높게 나타났는데, 이것은 숙성 90일까지 같은 경향이었다. 암모니아 질소 역시 아미노질소의 함량 변화와 비슷한 경향을 나타내었다. 증가의 속도를 보면 아미노 질소와 암모니아 질소 모두 숙성 45일까지 급격하게 증가하다가 그 이후 증가의 속도가 둔화되었는데, 이는 장[21]과 김[22]의 연구에서 보고되어진 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

본 실험에서 숙성 초기에 총질소의 양의 감소하는데 그 이유는 가용성 질소가 분해되어 아미노산을 거쳐 탈아민반응이 일어난 결과라고 추정된다. 그러나 숙성 시간이 길어지면서 메주에 함유된 단백질이 분해되어 용출되고 그 결과 총질소, 아미노 질소, 암모니아성 질소의 함량이 증가되는 것으로 추정된다. 즉 일반미생물이 생산하는 단백질 분해효소와 아미노산이 분해되어 암모니아를 생성한 것으로 사료된다. 이는 숙성이 어느 정도 진행된 후에는 총질소, 아미노 질소 및 암모니아성 질소의 함량이 일정한 농도를 유지하는데 이것은 단백질 용출의 속도와 분해속도가 평행을 유지하는 기간으로 생각된다.

주[23]는 간장 중의 총질소의 양을 조사하였는데 콩의 배합량이 많은 메주로 담근 간장일수록 높은 함량을 나타내었고, 30일까지는 서서히 증가하였다고 하였다. 장[24]의 보고에 의하면 개량 및 재래간장의 발효기간 중 총질소량이 계속 증가되고 4주까지는 급증한다고 하였다.

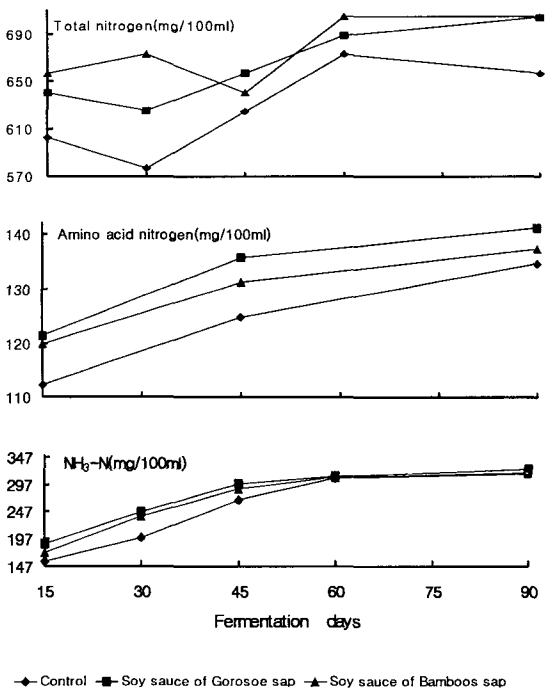

Fig. 2. Changes of total nitrogen, free amino acid nitrogen and NH_3-N in soy sauces from sap during their fermentation.

요 약

기존의 간장 담금 용수 대신에 고로쇠와 대나무 수액을 이용하여 간장을 제조하였고 90일간 숙성시키면서 유기산, 무기물, 유리당, 유리아미노산 및 질소화합물 등을 분석하였다. 90일간 숙성시킨 후 무기질의 총량을 보면 일반간장에 비해 고로쇠수액 간장에서 약 2.0배, 대나무수액 간장에서는 약 4.4배 높게 정량되었다. 무기질 중 특히 칼슘, 칼륨 및 마그네슘 함량이 높았다. 유리당은 대조구에서는 glucose와 galactose, 수액 간장에서는 상기 유리당 외 fructose와 sucrose가 검출되었고, 유기산은 butyric acid가 월등히 높았다. 유리아미노산은 재래식 간장에서는 leucine, phenylalanine, isoleucine, lysine 그리고 glutamic acid의 함량이 높았고, phosphoserine을 포함한 11종류의 아미노산은 숙성중 계속 증가하였다. 수액간장의 숙성 중 유리아미노산의 증감 양상은 대조시료와 유사하였다. 총질소, 아미노 질소 및 암모니아성 질소의 함량은 대조시료, 수액간장 모두 일정기간동안 증가하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. 이태녕 : 장류, 한국식품연구문헌 총람(1), 한국식품과학회, 459~524(1971).
2. 정동효 : 장류, 한국식품연구문헌 총람(2), 한국식품과학회, 225~303(1984).
3. 정동효 : 발효식품, 한국식품연구문헌 총람(3), 한국식품과학회, 225~303(1984).

4. 이은희, 이은주, 김종규 : 재래식 메주로 제조된 된장과 감장의 향기성분들의 조성과 함량분포, *한국산업미생물학회추계학술발표 Proceedings*(1996).
5. 주현규 : 발효식품 및 식품미생물공학, 한국식품연구문헌(5), 한국식품과학회, 179~205(1992).
6. 최종동, 문귀임, 오현숙, 김동술 : Gas Chronatography -Electron Capture Detector를 이용한 산분해간장중에 3-Monochloro-1,2-propanediol 분석법에 관한 연구, *한국식품위생안정성학회지*, 16, 61~65(2001).
7. 강일준, 함승시, 정차권, 이상영, 오덕환, 도재준 : 산채류를 이용한 양조간장의 제조 및 특성, *한국식품과학회지*, 31, 1203~1210(1999).
8. 박명규 : 고로쇠나무 수액의 약용관행에 관한 고찰, *서울대 농대 연습림보고*, 21, 20~29(1985).
9. 김충모, 정두례, 서화중 : 지리산 지역 고로쇠 나무 및 거제수 나무의 수액성분에 관하여, Mineral과 Sugar 성분에 관하여, *한국영양식량학회지*, 20, 479~487(1991).
10. 윤승락, 조종수, 김태목 : 자작나무와 단풍나무류의 수액채취 및 이용, *목재공학*, 20, 15~22(1992).
11. K.O.A.C. : Korea Official Method of Analysis, Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea(1997).
12. 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 巖尾裕之 : 食品分析ハシドブツク, 建帛社, p.46(1982).
13. 정미자, 이수정, 신정혜, 조종수, 성낙주 : 자작나무류, 대나무류 미 다래나무 수액의 성분조성, *한국영양식량학회지*, 24(5), 727~733(1995).
14. 정미자, 김윤숙, 이일숙, 조종수, 성낙주 : 고뢰쇠나무 및 당단풍나무 수액의 성분조성, *한국영양식량학회지*, 24(6), 911~916(1995).
15. 장지현 : 재래식 한국간장중의 유리당류, *한국농화학회지*, 7, 35~37(1966)
16. 김종규 : 한국재래식 간장의 맛 성분에 관한 연구, 동국대학교 박사학위논문, 1~14(1978).
17. 上野喬宏 : 新式醬油に關する研究(第8報) 有機酸の分離, 定量, *日本農藝化學會誌*, 35(5), 458~464(1961).
18. 고영수, 전명진 : 시판 및 재래식 간장의 일반성분 및 아미노산 성분 연구, *대한가정학회지*, 24(4), 105~116(1996).
19. 장지현 : 한국간장의 담금 중의 화학변화 및 담금기간에 대하여, *한국농화학회지*, 6, 8~13(1965).
20. 김종규, 김창식 : 한국재래식 간장의 맛성분에 관한 연구, *한국농화학회지*, 23(2), 89~105(1980).
21. 주현구, 노진규, 임무현 : 세균을 이용한 간장 제조에 대한 연구, *한국식품과학회지*, 4(4), 276~284(1972).
22. 장지현 : 저장간장의 생화학적연구, *한국농화학회지*, 9, 9~27(1968).

(2000년 4월 3일 접수)