

곡자첨가에 의한 산분해간장 발효 중 MCPD 및 주요 화학성분의 변화

윤복만 · 박재선 · 박창희 · 최용진* · 전문진**

샘표식품(주), *고려대학교 유전공학과, **고려대학교 농화학과

Changes of MCPD and Chemical Components in Soy Sauce Made of Acid-hydrolyzate of Defatted Soy protein by Fermenting the Soy Sauce koji

Bok-Man Yoon, Jae-Sean Park, Chang-Hee Park, Yeong-Jin Choi* and Mun-Jin Jun*

Research Laboratory, Sampyo Foods Co.,Ltd.,

*Department of Genetic Engineering, Korea University

**Agricultural Chemistry, Korea University

Abstract

Removal of monochloropropanediol (MCPD) and improvement of quality of the soy-sauce made from acid-hydrolyzate of defatted soy protein (SAHSP) were examined by fermenting the soy-sauce with soy-sauce *koji* or *koji* plus *Pediococcus soya* or/and *Saccharomyces rouxii*. The overall fermentation process performed in this work consisted sequentially of autodigestion of soy-sauce *koji* (at 45°C for 12 days), lactic acid fermentation (at 30°C for 14 days in S3 and S4), ethanol fermentation (at 30°C for 14 days in S2 and S4), and aging (at 25°C for 20 days). At the end of the autodigestion period, the highest MCPD removal (from the initial 38.6 ppm to 1.3 ppm) was observed in the S-2. Reducing sugar contents of the S-2 and S-4 sharply decreased from the 30th day of incubation, from the initial concentration of about 5.0% to less than 0.5% at the end of the process. Total soluble nitrogen content of all the soy-sauce products slightly increased during the overall fermentating period. The level of free glutamic acid, a major amino acid that is known to determine the taste of soy-sauce was determined to be an average value of 1270~1323 mg/100 mL of soy-sauce. The results of sensory evaluation of the fermented SAHSPs show that qualities of the S-2 and S-4 samples are nearly on the same level with that of the commercially fermented soy-sauce ($p<0.05$). This result suggests that the fermentation process in this work, especially the process performed with *S. rouxii* has a good effect for removing MCPD from SAHSP and also for improving quality of the SAHSP product.

Key word: soy sauce, MCPD, *koji*, Fermentation, HVP

서 론

간장은 우리 식생활에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있는 전통 조미 식품으로 제조 방법에 따라 양조간장과 산분해간장으로 구별되고 있다. 양조간장은 맛과 향이 우수하나 발효에 장시간이 소요되고 발효설비에 경제적인 부담이 매우 크다. 이에 반해 산분해간장은 맛과 향은 양조간장에 비해 많이 떨어지지만 3~4일 정도의 단기간에 제조가 가능하므로 경제적인 측면에서 훨씬 유리한 제품으로서 시중에 유통되는

대부분의 간장은 양조간장과 산분해간장을 일정 비율로 혼합한 혼합간장이다. 그러나 최근 산분해간장을 제조하는 과정에서 원료 탈지대두에 잔존하고 있는 글리세롤과 기타 지방산 에스테르가 염산과 반응하여 Chlorohydrin을 생성하는 것이 확인 되고 있다^(1,2). Chlorohydrin 유도체 중 가장 많이 생성되는 것은 1,3-Dichloro-2-propanol (1,3-DCP)이며 이외에 2,3-dichloro-1-propanol (2,3- DCP)와 DCP의 전구체인 3-chloro-2-propanediol (3-MCPD) 및 2-chloro-1,2-propanediol (2-MCPD) 등이 소량 생성된다고 보고 되고 있다⁽³⁾. MCPD의 전구체인 DCP는 휘발성이 있으며 이는 간장 제조 공정상 가열 공정에서 대부분 휘발되어 없어진다는 보고가 있다⁽⁴⁾. 한편 MCPD는 WHO 기술 보고에

Corresponding author: Bok Man Yoon, Research Laboratory Sampyo Foods Co., Ltd., 647-7 Chang-dong, Dobong-gu, Seoul 132-040, Korea.

의하면 *in-vivo* 실험에서 실험쥐에 경구 투여한 결과 인체에 유전적 독성을 나타내는 매우 유해한 물질로 분류되고 있다⁽⁵⁾. 비록 *in-vitro* 실험에서는 음성적 효과를 보이고 있다고는 하나 이 물질은 결코 바람직 하지 못한 식품 오염물질이기 때문에 MCPD의 식품 오염을 최대한 감소시킬 것을 요구하고 있다⁽⁶⁾. 따라서 식품 제조 과정 중의 chlorhydrin의 생성을 억제하거나 또는 chlorhydrin의 효과적 제거와 관련된 연구도 활발히 진행되어 왔다. 萩原 등⁽⁷⁾은 식물단백질 산가수분해시 염산의 첨가량에 따른 반응액의 pH 및 온도 등을 조정하여 chlorhydrin의 생성을 억제하였다는 연구를 보고하고 있으며, Rebetsuka 등⁽⁸⁾은 주로 가수분해 액의 pH 조정, 그리고 Hendoritsku 등⁽⁹⁾은 pH와 온도 조절을 통한 chlorhydrin의 제거와 관련된 특허를 획득하였다. 이렇듯 MCPD의 제거를 위한 연구가 지금 까지는 주로 물리 화학적 방법에만 집중되어 왔으며, 또한 이들 물리화학적 제거 방법만이 실제로 활용되어 왔다.

본 연구에서는 소위 “신식 2호” 간장 제조원리를 이용^(10,11), 간장 곡자 중에 존재하는 다양한 미생물과 미생물이 생산한 효소를 이용한 제거 또는 발효중 화학반응에 의한 산분해간장 중의 MCPD의 제거 가능성을 검토함과 아울러 산분해간장의 품질향상 효과를 분석하고 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

본 연구에 사용한 재료는 탈지대두(제일제당, 수분: 12.2%, 조단백: 45.82%), 소맥(동아제분, 수분: 11.5%, 조단백: 14.95%), 염산(한화, 35%), 가성소다(한화, 49%), 및 식염(한주, 98%)이었다. 또한 미생물 균주는 샘표식품(주)에 보존 중인 *Aspergillus oryzae* 100T (◎하 *Asp. oryzae*), *Saccharomyces rouxii* Y101 (◎하 *S. rouxii*) 및 *Pediococcus soya* P101 (◎하 *P. soya*)를 사용하였다.

산분해간장의 제조

탈지대두 28 kg에 물 21.93 L, 염산 22.16 L를 넣고 95°C에서 72시간 분해 후 NaOH로 pH 5까지 중화한 다음 여과하고 총질소 0.7% 염분 18%가 되도록 조정하였다.

*Aspergillus oryzae*의 배양

탈지대두에 1.2배의 물을 가하여 15분간 증자한 다음 40°C까지 냉각하고, 소맥은 250°C에서 볶아서 할 쇠, 냉각한 후 탈지대두와 혼합하여 *Asp. oryzae*을 접종하고 30°C에서 42시간 배양하여 곡자를 제조하였다.

Sacch. rouxii 및 *Pedio. soya*의 배양

*S. rouxii*는 포도당 10%, 식염 8% 및 생간장 10% (pH 5.2)의 배지를 사용, 30°C에서 24시간 통기 배양하였다. *P. soya*는 포도당 2%, 식염 6% 및 생간장 20% (pH 6.5)의 배지를 사용, 30°C에서 배양하였다.

발효

산분해간장에 멸균 처리한 곡자만 첨가한 것을 대조구로하여 Table 1과 같이 다섯개의 시험구를 조제하여 발효시켰다. *P. soya*는 발효 12일에 *S. rouxii*는 발효 20일에 각각 접종하였다. 발효 12일까지는 고온 소화(40~45°C), 27일까지는 유산발효(33~38°C), 42일 까지는 알코올 발효(25~30°C), 다음 60일 까지는 후숙(20~25°C) 과정으로 구성되는 전체 발효 공정을 실시하였다^(12,13).

일반성분의 분석

식염, 총질소, 아미노태일소, 환원당 및 에틸알콜 등의 정량은 간장 일반분석법⁽¹⁴⁾에 준하였다.

유리아미노산

산분해간장 원액과 각 시험구별로 발효 10일, 60일 그리고 공장규모로 생산된 양조간장 원액의 유리아미노산 함량은 다음과 같이 분석하였다. 시료 1 mL을 취하여 0.1 N HCl로 희석, 500 mL로 정용하고 3,000 rpm에서 15분간 원심분리하였다. 다음, 상징액을 취하여 Supor-450 (0.45 μm × 13 mm, Gelman Scientific Inco.)로 여과하고 Table 2와 같은 조건에서 분석하였다.

MCPD의 측정

시료의 전처리 및 분석 조건은 Roland Wittmann의 방법⁽¹⁵⁾에 준하였다.

Tale 1. Mixing ratio of raw material for the fermentation

Samples	SAHSP (L) ¹⁾	Koji (kg) ²⁾	<i>S. rouxii</i> ³⁾ suspension (mL)	<i>P. Soya</i> ⁴⁾ suspension (mL)
S-1	20	7.88	-	-
S-2	20	7.88	300	-
S-3	20	7.88	-	30
S-4	20	7.88	300	30
Control	20	7.88 ⁵⁾		

¹⁾SAHSP: Soy sauce obtained from acid-hydrolyzate of soy protein.

²⁾Steamed defatted soy bean, roasted wheat and *Asp. oryzae*.

³⁾*S. rouxii* suspension : 2.3×10^9 /mL.

⁴⁾*P. soya* suspension : 3.1×10^9 /mL.

⁵⁾Sterilized (121°C, 30 min.) koji.

Table 2. Operating condition of HPLC for Free amino acid

System:	Hwelet packard HPLC (Model: 1050)		
Column:	HP aminoquant column		
Detector:	Fluorescence Detector		
Mobile phase:	50 mM Na ₂ HPO ₄ /50 mM CH ₃ COONa: THF= 93.5:6.5 (pH 7.2 adjusted with CH ₃ COOH)		
Temp.:	40°C		

Table 3. GC/MS conditions for determination of MCPD

GC System :	waters GC (Model : 5890II)		
Column:	HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.33 μm)		
Carrir Gas:	Helium		
Flow rate:	0.8 mL/min		
Temp.	Injection Port	250°C	
	Detection port	280°C	
	Oven	100°C	190°C
			10°C/min.
MSD System:	waters 5972		
Mode:	SIM		
Solvent delay:	6 min		
EM voltage:	1800		
Ion in SIM:	147 (Target ion), 91,196 (Qualify ion)		
Threshold:	5		

즉 시료를 5000 rpm에서 10분간 원심분리한 후에 상등액 10 mL을 Column (Extrulet 20. MERK Co. 15 cm × 3 cm)에 흡착시킨 다음 ethyl acetate로 용출하고 40°C에서 김압 2 mL로 농축 시켰다. 농축액에 0.2% phenyl boric acid/ethyl acetate 1 mL를 가하고 30°C에서 10 분간 반응시킨 후 ethyl acetate를 가하여, 10 mL로 정용하여 GC/MS 분석시료로 사용 하였다. GC/MS의 분석조건은 Table 3와 같으며 분석 결과는 정량곡선을 이용하는 외부표준법으로 산출하였다

관능 검사

관능검사는 완전임의 배열법(completely randomized design)에 따랐다.

즉 간장의 맛과 향 및 색깔에 대하여 각각 7점 기호 척도법(1: 매우싫다, 4: 보통이다, 7: 매우좋다)에 따라 잘 훈련된 20명의 관능검사 요원이 평가 하였고 그 결과는 F-분포표($P<0.05$)를 이용, 시료간의 유의성의 분산 분석표를 작성하였다.

결과 및 고찰

발효과정중 주요 화학 성분 변화

질소 성분의 변화: 발효액중 총질소 함량의 변화는 Table 4 와 같으며, 발효 초기 0.7%에서 발효 10일에

Table 4. Changes of total nitrogen content during the SAHSP fermentation

Fermentation time (days)	Total Nitrogen Content (%)			
	S-1 ¹⁾	S-2 ²⁾	S-3 ³⁾	S-4 ⁴⁾
0	0.71	0.70	0.72	0.71
10	1.74	1.74	1.76	1.70
20	1.75	1.76	1.75	1.76
30	1.78	1.77	1.78	1.77
40	1.79	1.79	1.79	1.78
50	1.81	1.80	1.83	1.80
60	1.80	1.81	1.81	1.83

1), 2), 3), 4); See table 1.

는 1.7%로 급격히 증가된 후 발효 말기에는 각각 1.8~1.83% 정도를 나타내었다. 이와 같이 발효 초기에 총 질소 함량이 급격하게 증가된 이유는 곡자 중의 단백질분해 효소가 40~45°C의 자기 소화 과정에서 활발한 효소활성을 나타냄으로 원료 중의 단백질이 다량 분해된 결과라고 판단된다. 또한 발효 과정중 아미노태질소 함량 변화는 Table 5와 같이 초기 0.48%에서 발효 10일 이후부터는 0.9%를 유지하다가 50일 이후는 1.0% 약간 넘는 값을 나타내었다. 朴 등⁽¹⁶⁾, 町⁽¹⁷⁾은 유사 시험에서 발효 60일에 0.8% 정도의 아미노태질소 함량을 보고 하고 있으나 본 실험에서 1.0% 이상의 함량을 보인 것은 곡자 중의 단백질분해 효소 수준 차이 내지는 초기 고온 소화 과정에서 보다 활발한 효소 작용에 기인된 것으로 추측된다. 한편 아미노태질소 함량과 총질소함량의 백분율로 나타내는 질소용해율은 전 시험구에서 평균 55%를 나타내었고 이와 같은 값은 공장 규모로 생산된 양조간장이 60% 전후를 나타내는 것과 근사하였다.

또한 용존 유리 아미노산의 종류와 함량은 Table 6과 같이 분석 되었다. 각 시료에서 15종 전후의 아미노산이 검출되었으며 glycine 및 methionine은 검출되지 않았다. 총아미노산 함량은 1,000 mg/100 mL 정도 이었다. 특히 간장의 구수한 맛을 결정하는 glutamic

Table 5. Changes of amino-type nitrogen content during the SAHSP fermentation

Fermentation time (days)	Amino-type Nitrogen Content (%)			
	S-1 ¹⁾	S-2 ²⁾	S-3 ³⁾	S-4 ⁴⁾
0	0.48	0.48	0.48	0.48
10	0.90	0.98	0.97	0.92
20	0.88	0.90	0.92	0.87
30	0.90	0.95	0.91	0.92
40	0.92	0.92	1.03	1.00
50	0.99	1.01	1.01	1.03
60	1.02	1.00	1.02	1.05

1), 2), 3), 4); See table 1.

Table 6. Free amino acid contents during the SAHSP fermentation

sample	S-1 ¹⁾		S-2 ²⁾		S-3 ³⁾		S-4 ⁴⁾		(amino acid: mg/100 mL) TEST ⁵⁾
			Fermentation time (days)						
Amino acid	10	60	10	60	10	60	10	60	
Asp	1246	1103	1267	1066	1298	1103	1308	1074	947
Glu	1557	1323	1549	1277	1614	1312	1617	1270	1522
Ser	680	563	679	543	689	567	700	525	558
His	1247	1069	1229	1041	1291	1060	1275	1049	690
Gly	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Thr	532	34	524	32	38	32	38	31	19
Ala	527	346	456	364	467	354	466	358	145
Arg	N.D	49	74	N.D	78	57	78	N.D	24
Tyr	314	238	341	209	440	212	457	217	74
Cys	60	2024	63	1962	61	1985	61	1964	2041
Val	150	122	153	119	160	17	160	115	162
Met	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
ILe	937	791	945	369	974	198	963	353	797
Phe	15	19	16	762	17	771	17	761	415
Leu	1060	973	1060	843	1092	852	1079	834	890
Lys	947	766	895	732	986	746	982	715	691
Pro	725	680	744	681	792	632	797	730	756
Total	9997	9995	9997	9998	10100	10000	9998	9996	10060

1), 2), 3), 4) ; See table 1.

5) Commerically fermented Soy Sauce.

ND: not detected.

acid 함량은 60일 발효 후 1,270~1323 mg/100 mL으로 양조간장보다 다소 낮았다. 이와 같은 glutamic acid 함량은 관능 평가에도 영향을 미쳐 양조간장과 비슷한 수준의 관능 검사 결과를 보인 중요 소인이 된 것으로 생각된다. 그러나 발효말기의 glutamic acid 함량은 초기에 비하여 상당히 감소한 값을 보였다. 이 원인은 발효 기간이 너무 길거나 발효 온도가 상승하면 glutamic acid가 pyroglutamic acid로 전환된다는 보고⁽¹³⁾와 관련이 있는 현상으로 추측되며 특히 발효 초기 12일 까지의 고온분해과정의 영향일 가능성이 크다고 판단된다. 또한 aspartic acid 와 alanine은 발효 초기와 발효 말기의 함량에 큰 변화가 없었으며 이와 같은 경향은 간장 덧 중에는 aspartic acid 를 alanine으로 변환시키는 강력한 젖산균이 존재한다는 보고⁽¹⁸⁾와 일치 되지 않는 결과이나 이와 관련된 구체적 분석 실험은 하지 않았다.

환원당의 변화: 환원당은 발효 초기에는 5%정도로 발효 과정 중 미생물 생육을 위한 탄소원 및 에너지원으로 이용되거나 효모에 의한 에탄올로의 전환으로 그 농도가 점차 감소되는 것으로 나타났다. Fig. 1에 표시 되어 있는바와 같이 발효 말기에는 곡자만을 첨가한 시험구와 젖산균만을 접종한 시험구에서는 3.0 % 전후의 환원당 함량을 보이고 있다. 반면, 효모를 접

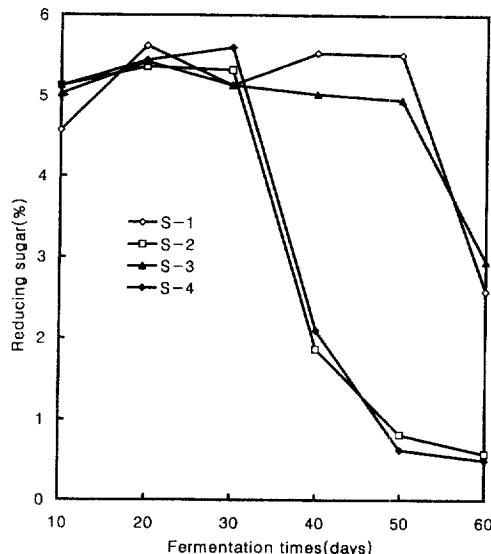


Fig. 1. Reducing sugar concentration during the SAHSP fermentation.

종한 S-2 및 S-4 시험구에서는 1.0% 미만의 당이 검출되었으며 이와 같은 낮은 환원당 함량은 효모에 의한 에탄올 생산과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

에탄올의 변화: 에탄올은 Fig. 2와 같이 효모만 접

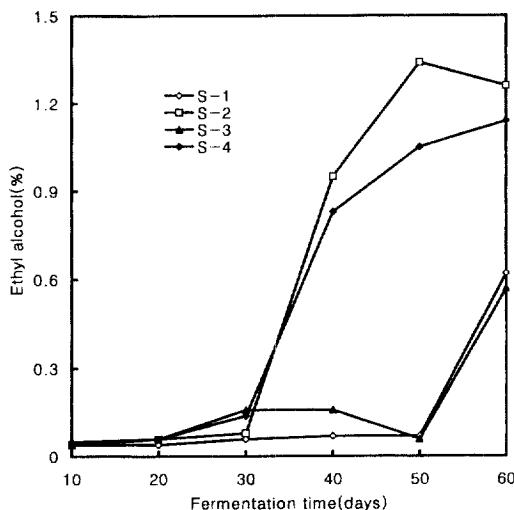


Fig. 2. Production of ethyl alcohol concentration during the SAHSP fermentation.

종한 시험구가 발효 50일 가까이에서 1.34%로 가장 높았고 효모와 젖산균이 같이 접종된 시험구는 1.05%로 다소 낮았다. 이와 같은 경향은 효모와 젖산균의 길항 작용에 의한 결과로 생각 된다⁽¹⁹⁾. 에탄올 및 유기 산은 간장 향미에 매우 중요한 성분으로 특히 알콜 성분은 산분해간장 향미에 결손되어 있는 중요한 향미 성분인 것으로 확인되고 있다. 따라서 S-4 시험구의 경우와 같이 효모 및 젖산균 첨가에 의한 알콜 발효와 유산 발효를 적절하게 조정하게 되면 산분해간장의 향미를 개선하여 제품의 품질을 크게 향상 시킬 수 있을 것으로 기대한다.

MCPD의 함량 변화: MCPD의 함량 변화는 Table 7과 같다. 산분해간장 원액의 MCPD 함량은 38.6 ppm 이었으나, 전 시험구에서 발효 10일에 초기 MCPD 함량의 90% 정도가 제거됨을 보였다. 특히 효모를 첨가한 S-2 시험구는 발효 60일에 1.3 ppm으로 제거율이

Table 7. Changes in the level of MCPD during the SAHSP fermentation

Fermentation time (days)	Level of MCPD (ppm)				
	S-1 ⁽¹⁾	S-2 ⁽²⁾	S-3 ⁽³⁾	S-4 ⁽⁴⁾	Control ⁽⁵⁾
0	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6
10	3.1	3.0	2.4	1.9	38.6
20	3.5	3.0	2.9	2.7	38.6
30	2.6	2.6	3.3	3.3	38.6
40	3.3	1.3	3.1	3.1	38.6
60	2.2	1.3	2.0	2.0	38.6

1), 2), 3), 4); See table 1.

5) Control: fermented with sterilized koji.

Table 8. Sensory evaluation of the SAHSP fermented for 60 days

Sample Item	S-1 ⁽¹⁾	S-2 ⁽²⁾	S-3 ⁽³⁾	S-4 ⁽⁴⁾	Test ⁽⁵⁾
Taste	3.50 ^b	4.65 ^a	3.40 ^b	4.60 ^a	4.63 ^a
Flavor	3.25 ^b	4.45 ^a	2.95 ^b	4.40 ^a	4.50 ^a
Color	4.54 ^a	3.85 ^a	4.57 ^a	4.38 ^a	4.32 ^a

1), 2), 3), 4); See table 1.

5) Test: Commerically fermented soy sauce.

*values with the same superscript in same column are not significantly different each other.

** Significance level: 0.05.

가장 높았다. 이와 같은 농도는 식품 첨가물에 대한 FAO/WHO 활동 전문 위원회(JECFA)가 제시하는 MCPD 함량 2 ppm⁽²⁾, 또는 국제 단백가수분해 협회가 권장하는 2.5 ppm⁽³⁾ 보다도 낮은 농도이다.

관능검사

Table 8에 표시되어있는 바와 같이 본 연구 실험에서 제조한 발효산분해 간장은 맛, 향기 및 색에 있어서 양조간장 제품과 큰 유의 차($P<0.05$)를 인정할 수 없을 정도로 관능상의 품질이 매우 우수하였다. 특히 구수한 맛과 관련된 유리 glutamic acid 함량은 Table 6에 제시된 것과 같이 공장 규모로 생산된 양조간장과 비슷한(1422 mg) 1270~1323 mg/mL 이었다. 한편 간장의 향미와 밀접한 관계가 있는 에틸알콜 및 총유기산 함량(Data는 제공하지 않았음)은 5~6개월 숙성시킨 양조간장과 비슷한 값을 보이고 있음으로서 상기 관능검사 결과는 충분히 이해될 수 있는 평가였다고 본다.

요약

산분해간장에 간장 곡자를 첨가하고 고온의 자기소화, 젖산발효(*Pediococcus soya*), 알코올 발효(*Saccharomyces rouxii*) 및 후숙의 일련 과정으로 약 60일 간의 발효 실험을 실시하여, 산분해간장 중의 monochloropropanediol (MCPD)의 제거와 기타 간장 품질에 미치는 영향을 검토하였다. MCPD 농도는 전 시험구에서 발효 초기에 현저히 감소됨을 보였다. 즉 초기 38.6 ppm에서 S-1 시험구는 2.2 ppm, S-2 시험구는 1.3 ppm, S-3 시험구는 2.0 ppm 그리고 S-4 시험구는 2.0 ppm으로 각각 감소되었다.

특히 *S. rouxii*를 첨가한 발효에서 가장 높은 MCPD 제거율을 보였으며 미국의 MCPD 규제 농도인 2 ppm 보다 낮았다. 또한 전 시험구에서 총질소와 아미노태일소 함량은 각각 1.8%, 1.0% 이상이었고 질소용해율은 55%이었다. 환원당은 효모가 첨가된 시험구(S-2,

S-4)에서 1% 미만으로 감소된 반면 에탄올 함량은 1% 이상을 나타내었다. 총 유리아미노산 함량은 10,000 mg/100 mL 전후이었고, 특히 glutamic acid 는 1270~1323 mg/100 mL으로 양조간장과 비슷한 값을 나타내었다. 이상의 간장 제품 풍미에 큰 영향을 줄 수 있는 화학 성분의 변화와 본 연구에서 제조한 발효 아미노산간장의 관능상 품질은 양조간장과 비슷한 수준으로 평가되었다($P<0.05$).

그러므로 본 연구에서 시험한 MCPD제거를 위한 산분해간장의 곡자 첨가에 의한 발효 공정은 MCPD의 효과적 제거는 물론이고 경제적으로도 매우 유리하면서도 산분해간장의 품질도 크게 개선시킬수 있는 새로운 산분해간장 제조 공정이 될 수 있다고 생각된다.

문 헌

- Collier, D., Cromie, D.D., and Davis, A.P.: Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. *J. American oil chemist Soc.*, **68**(10), 785 (1991)
- 이철호 : 산분해간장의 MCPD 및 DCP의 생성기작과 인체에 미치는 영향. 산분해간장 한, 일 학술심포지움 발표문집 (1996)
- Jones, A.R.: The metabolism of 3-chloro-,3-bromo-and 3-iodopropan-1,2-diol in rat and mice. *Xenobiotica*, **5**, 155 (1975)
- Jan Velisek, Jiri Davidek, Vladislav Kubelka, Gustav Janicek, Zdenka Svobodova, and Zdenka Simicova: New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. *J.Agric.Food Chem.* **28**, 1142 (1980)
- Olsen, P.: Chloropropanols, first draft of JECFA, WHO, Geneva (1993)
- Olsen, P.: Evaluation of certain food additives and contaminants forty-first report of the joint FAO/WHO expert committee on food additives. WHO technical report series. 5 (1993)
- 萩原, 昭生 : 植物蛋白質加水分解調味液의 製造法. 日本特開平 7-184557 (1995)
- Rebensuka, Sui-chun: 加水分解白蛋白質의 製造法. 日本特願平 1-265368 (1989)
- Hendoritsuka, Uileme, Bang, Midolen: 改良された 加水分解 蛋白質を 製造する方法. 日本特許 特願平-248, 239 (1994)
- 梅田勇雄, 福崎幸藏, 渉谷方一, 芳賀宏新式二の標準仕立て法. 醬油と技術 384, 177 (1963)
- 佐木重夫, 芳賀宏 : 酵型による新式二 仕立て法. 醬油と技術. 369, 89 (1962)
- Yokotsuka, T., Iwasa, T. and Fuji, S.: Studies on High-Temperature Digestion of Shoyu koji (in Japanese). *J. of Japan Soy Sauce Research Institute*, **13**(1), 18 (1987)
- 日本食品工業(編). 醬造工業, 光琳書院, 217 (1960)
- しょうゆ 試験法 : 日本醤油研究所(編). 17 (1985)
- Roland wittman, Z. Lebensmitteluntersuchung und-Forschung Bestimmung von Dichloropropanolen und Monochloropropandiolen in Würzen und Würzehaltigen Lebensmitteln. 193, 224 (1991)
- Park, C.H., Kim, C.J., Lee S.K. and Lee, J.S.: Effect of Addition of Koji on Quality of Amino Acid Soy Sauce. Kor. Soc. of Agric. Chem. and biotechnology. (in Korean) **32**(2), 154 (1988)
- Mineko Machi: Comparative Studies of Soy Mashes in Natural and Warmed Brewing: Seasoning Science. (in Japanese). **13**(3), 1 (1960)
- 近倉辰六郎 : 醬油の科學と技術, 日本醤造協會. 278, 157 (1988)
- 森和夫, 宮内謙吉, 内田一生, 吉野 宏 : 醬油乳酸菌と酵母の相互作用. 日本醤油研究所雑誌. **13**(2), 62 (1987)

(1997년 10월 30일 접수)