Hanguk Nonghwahak Hoechi
(J. Korean Agric. Chem. Soc.)
35(4), 248~253(1992)

재래식 메주와 개량식 메주로 제조한 된장의 휘발성 향기성분

지원대 · 이은주 · 김종규
영남대학교 응용미생물학과

초록 : 재래식 메주와 개량식 메주로 각각 담아 숙성시킨 된장의 향기성분을 연속 수증기증류 추출장치로 추출하여 상압에서 농축한 후, preparative GC로 GC-관능검사를 하고 GC/MC 분석과 Kovats retention index를 비교하여 동정하였다. 재래식 메주로 담은 된장의 향기성분으로는 alcohol류 11종, aldehyde류 4종, pyrazine류 2종, acid류 4종, furan류 3종, phenol류 3종, ester류 3종, hydrocarbon류 3종, ketone류 1종, 기타 성분 5종 등 39가지의 성분을 동정하였다. 개량식 메주로 담은 된장의 향기성분으로는 alcohol류 4종, aldehyde류 2종, pyrazine류 2종, acid류 2종, furan류 1종, ester류 2종, hydrocarbon류 1종, ketone류 2종, 함황화합물 1종, 기타 성분 4종 등 21가지의 성분을 동정하였다. 한편, 재래식 메주로 담은 된장과 개량식 메주로 담은 된장에서 함께 동정된 향기성분으로는 3-methyl-1-butanol, 4-methyl-3-heptanol, trimethyl-pyrazine, 1-octen-3-ol, 2-furancarboxaldehyde, tetramethyl-pyrazine, benzaldehyde, 3-methyl-butanoic acid, naphthalene, 2-ethyl-3-methyl-oxetane 등 10가지 성분이었다(1992년 4월 23일 접수, 1992년 7월 3일 수리).

식품의 품질을 결정하는 중요한 요인으로는 풍미를 들 수 있다. 재래식 된장의 풍미는 제조과정 중 사용원료, 가열 및 숙성정도, 발효에 관여한 미생물 등 매우 복잡한 공정을 거쳐 제조될 때 여러 성분들의 상호작용으로 만들어지는 것이다.

재래식 된장의 풍미에 대한 연구로는 맛에 관한 연구 보고[1,2]는 많으나 향기에 대한 연구는 미미한 실정이다. 송 등[3]은 재래식 된장에서 균을 분리하여 배양하고 이들이 내는 향기성분을 추출하여 가스 크로마토그램과 관능검사를 비교 분석하였고, 장과 김[4]은 된장향의 가스 크로마토그래피 패턴 중에서 한국 재래식 된장 향기의 방향에 크게 영향을 미치는 성분을 함유한 peak를 찾고 된장향과 비슷한 향기를 생성하는 균으로 *Bacillus subtilis*를 보고하였다. 또한 김 등[5]은 재래식 된장의 향기성분의 가스 크로마토그래피 패턴과 관능검사의 통계적 해석을 통하여 재래식 된장의 향기성분은 단일 peak의 구성성분만으로는 설명할 수 없다고 보고하였다. 그러나 재래식 된장의 향기성분은 어떠한 화합물들로 구성되었는지 이들 향기성분의 동정보고는 전무한 상태이다.

본 연구에서는 재래식 메주와 개량식 메주로 각각 담은 된장의 향기성분을 추출하여 GC-관능검사를 행하여 각 peak 성분이 어떠한 방향성을 나타내는지를 비교 조사하고 이 향기성분들을 GC/MS로 분석하여 동정하였기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시료

대구직할시의 일반 가정에서, 재래식 메주와 *Aspergillus oryzae*로 제조된 개량식 메주(대구 바오로수녀원 개량메주)로 각각 담아 1년 이상 숙성시킨 된장을 본 실험의 시료로 사용하였다.

휘발성 향기성분의 추출

향기성분의 추출에는 연속 수증기증류추출(simultaneous steam distillation-extraction) 장치[6]를 사용하였다.

시료 1 kg에 증류수 1 *l*를 가하여 시료용기에 넣고 diethyl ether 100 m*l*을 용매용기에 넣어 40 ℃의 항온을 유지하며 먼저 용매를 순환시킨 후, 시료가 끓을 때까지 시료용기의 온도를 상승시켜 2시간 동안 추출하였다.

향기성분의 GC-관능검사

추출 후 용매용기에 무수 Na_2SO_4를 가하여 desicator에 하루 동안 방치하여 수분을 제거하였다. 이를 상압에서

Key words : Volatile flavor components, soybean paste, traditional Meju, improved Meju
Corresponding author : J. K. Kim

회전 증발기로 약 2 ml까지 농축하고 시료병에 옮긴 후, 다시 N_2 gas를 통과시키며 약 100 μl까지 최종 농축하여 GC-관능검사와 동정을 위한 시료로 사용하였다. GC-관능검사에는 preparative gas chromatograh을 사용하여 gas chromatogram을 얻으면서 GC의 유출구로 유출되는 각 peak 성분의 방향을 관능검사[7] 하였다. 이 때 사용한 GC는 Shimadzu GC-8A이고 column은 CBP-W12-100 (chemically bonded fused silica capillary column)이며, 오븐 온도는 60 ℃에서 200 ℃까지 분당 10 ℃의 속도로 상승시켰다. 주입기와 검출기 온도는 240 ℃이었고 carrier gas는 N_2(8 ml/min)이며, 검출기는 FID이었다.

향기성분의 동정

한편, 최종 농축한 향기성분을 GC-관능검사의 preparative gas chromatograph로 얻은 chromatogram pattern과 일정하게 하면서 GC/MS로 mass spectrum을 얻어 이를 computer로 liberary search한 결과와 Kovats retention index[8,9]를 기초로 하여 동정하였다. 이 때 사용한 GC/MS는 Finnigan MAT 4510B이고 column은 CARBOWAX-20 M-25 M이며, 주입기 온도는 230 ℃, 검출기 온도는 250 ℃이었다. 오븐 온도는 45 ℃에서 2분간 지속시켰고, 45 ℃에서 220 ℃까지는 분당 15 ℃의 속도로 상승시켰고, 최종 온도 220 ℃에서 11.4분간 지속시켰다. Carrier gas는 He(5 ml/min)이고, electron voltage는 70 eV, split ratio는 30 : 1이었다.

결과 및 고찰

재래식 메주와 개량식 메주로 담은 된장의 휘발성 향기성분을 추출, 농축하여 preparative GC로부터 유출되는 각 peak 성분의 방향성을 관능검사하기 위해 얻은 가스 크로마토그램은 각각 Fig. 1, 2와 같다. 또한 동정을 위해 사용된 GC/MS로 얻은 가스 크로마토그램은 각각 Fig. 3, 4와 같으며, 동정 결과는 각각 Table 1, 2와 같다.

GC-관능검사 결과, 재래식 메주로 담은 된장의 경우는 Fig. 1에서 머무른 시간(retention time) 5.007 부위와 5.177 부위에서 연하게 고소하고 쿰쿰한 간장향을 나타내었는데 이는 Fig. 3에서 peak No. 14와 15에 해당되는 1-octen-3-ol과 2-furancarboxaldehyde로 각각 동정된 물질로 생각되고, 머무른 시간 6.218 부위에서는 연하게 쓴 된장향을 나타내었는데 이는 peak No. 21(butanoic acid), 22(미동정), 23(2-furanmethanol), 24(3-methyl-1-butanoic acid)에 해당되는 물질로 생각되며, 8.487 부위와 9.147 부위에서는 연하게 쓰고 구수한 된장향을 나타내어 peak No. 29(2-methoxy-phenol), 30(benzeneethanol)에 해당되는 물질로 생각되고, 10.3 부위에서는 고소하고 된장향을 나타내어 peak No. 32(4-ethyl-2-methoxy-phenol)에 해당되는 물질로 생각된다. 한편 개량식 메주로 담은 된장의 경우는 Fig. 2에서 머무른 시간 4.758 부위에서 연하게 시큼하고 단 간장향을, 5.162 부위에서 단 간장향을 나타내었는데 이는 Fig. 4에서 peak No. 8

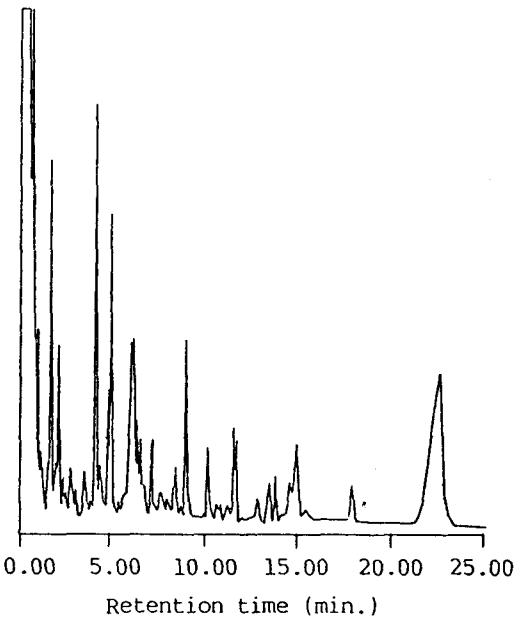

Fig. 1. Gas chromatogram (I) of volatile components in soybean paste manufactured with traditional Meju.

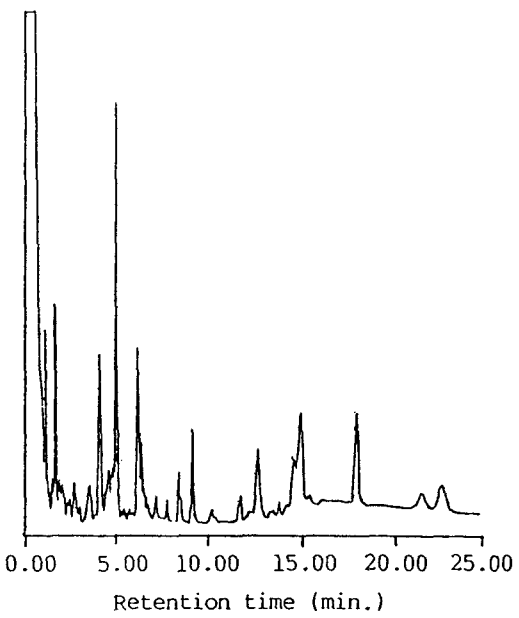

Fig. 2. Gas chromatogram (I) of volatile components in soybean paste manufactured with improved Meju.

(trimethyl-pyrazine), 9(1-octen-3-ol), 10(2-furancarboxaldehyde)에 해당되는 물질로 생각되고, 6.31 부위와 6.53 부위에서는 단 시판 된장향을 나타내어 peak No. 14(benzeneacetaldehyde), 15(3-methyl-butanoic acid)에 해당되는 물질로 생각되며, 8.45 부위와 9.222 부위에서는 간장향을 나타내어 peak No. 19(1-aziridineethanol), 20 (4-phenyl-2-butanone), 21(benzene-acetonitrile)에 해당되는 물질로 생각된다.

GC/MS 분석으로 얻은 mass spectrum의 결과와 Kovats retention index의 비교에 의하여 동정한 결과, 재래식 메주로 담은 된장에서는 39종의 향기성분을 확인하였는데 이를 관능기별로 보면, ethanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol 등 alcohol류가 11종 확인되어 다른 화합물에 비해 많은 부분을 차지하는 것으로 나타났고, aldehyde류가 hexanal, benzaldehyde 등 4종이 확인되었고 pyrazine류로 trimethyl-pyrazine과 tetramethyl-pyrazine 2종이 확인되었고, acid류로 acetic acid, butanoic acid, 3-methyl-butanoic acid, hexanoic acid 등 4종이 확인되었고, 2-furancarboxaldehyde, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde, 2-furanmethanol 등 furan 화합물이 3종 확인되었고 phenol류로 2-methoxy-phenol(=guaiacol)과 2-ethyl-phenol 외에 4-ethyl-2-methoxy-phenol(=4-ethyl-guaiacol)이 확인되었고 ester류가 3종, hydrocarbon류 3종, ketone류가 1종, 그외 5종의 화합물이 확인되었다.

개량식 메주로 담은 된장에서는 21종의 향기성분을 확인하였는데 이를 관능기별로 보면 3-methyl-1-butanol, 1-pentanol 등 alcohol류가 4종 확인되었고, aldehyde류로 benzaldehyde와 benzeneacetaldehyde 등 2종이 확인되었으며, pyrazine류로 trimethyl-pyrazine, tetramethyl-pyrazine 등 2종이 확인되었고, 2,3-hexadione, 4-phenol-2-butanone 등 ketone류가 2종, 3-methyl-butanoic acid, benzoic acid 등 acid류가 2종, ethyl-benzeneacetate 등 ester류가 2종 확인되었다. Furan류와 hydrocarbon류로는 2-furancarboxaldehyde와 naphthalene이 각각 확인되었고 함황화합물로 dimethyl trisulfide가 확인되었고 그외 4종의 화합물이 확인되었다.

재래식 메주로 담은 된장과 개량식 메주로 담은 된장에서 함께 동정된 향기성분으로는 3-methyl-1-butanol, 4-methyl-3-heptanol, trimethyl-pyrazine, 1-octen-3-ol, 2-furancarboxaldehyde, tetramethyl-pyrazine, benzaldehyde, 3-methyl-butanoic acid, naphthalene, 2-ethyl-3-methyl-oxetane 등 10종 이었다. 이 중 pyrazine류는 주로 식품이나 원료의 가열조작에 의해 생성되는 갈변 flavor의 대표적 물질인데 가열식품의 향기에 중요한 역할을 하는 물질로 이 대부분은 단백질, 아미노산의 열분해, 당과 단백질 혹은 아미노산과의 반응에서 생성되는 것으로 알려져 있다.[10,11] 또한 이들 pyrazine류는 일본 Natto의 중요한 향기성분으로 고온에서 amino-carbonyl 반응에 의해 생성되며, 일본 Natto의 주 발효균인 *Bacillus natto*의 발효대사에 의해서도 생성됨[12]이 밝혀져 있고, Soya cake에서 *Aspergillus oryzae*의 발효대사에 의해 생성됨도 Liardon과 Leder-mann[13]에 의해 보고되어 있다. 1-Octen-3-ol과 3-methyl-1-butanol은 대두 풋냄새(green and beany odor)에 관련된 중요 물질로 증자대두에 존재하는 중요 향기물질[12]이다.

재래식 메주로 담은 된장에서만 확인된 4-ethyl-guaiacol(4-EG)은 일본 장류의 향미에 큰 영향을 지닌 대표적

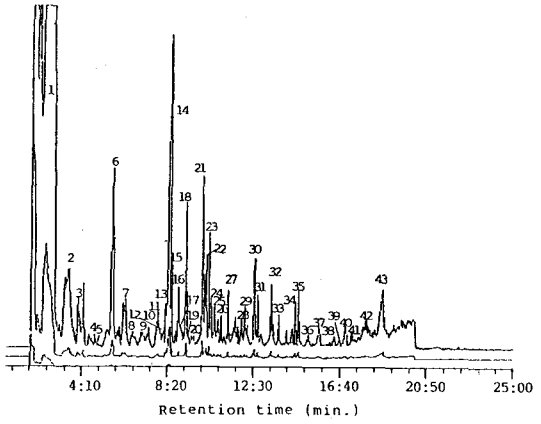

Fig. 3. Gas chromatogram (II) of volatile components in soybean paste manufactured with traditional Meju.

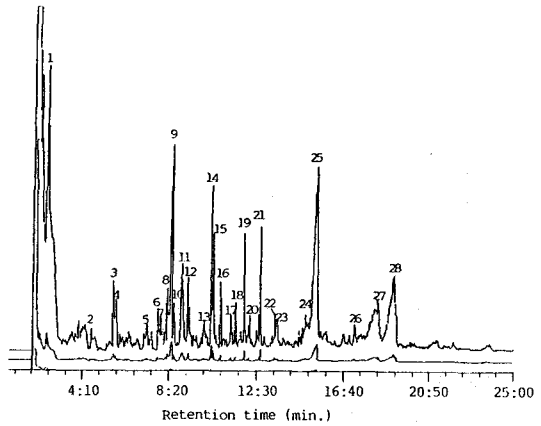

Fig. 4. Gas chromatogram (II) of volatile components in soybean paste manufactured with improved Meju.

Table 1. Identified volatile components in soybean paste manufactured with traditional Meju

Peak No.	Retention time	Formular	Components
1	286	$C_2.H_6.O$	Ethanol
2	422	$C_4.H_{10}.O$	2-Butanol
3	475	$C_6.H_{12}.O$	Hexanal
4	508	$C_4.H_{10}.O$	2-Methyl-1-prapanol
5	573	$C_4.H_{10}.O$	1-Butanol
6	679	$C_5.H_{12}.O$	3-Methyl-1-butanol
7	722		Unknown
8	798	$C_7.H_{16}.O_2$	1-Methylhexyl-hydroperoxide
9	845	$C_7.H_{16}.O$	5-Methyl-2-hexanol
10	893	$C_6.H_{14}.O$	3-Methyl-1-pentanol
11	949	$C_8.H_{18}.O$	4-Methyl-3-heptanol
12	980	$C_7.H_{10}.N_2$	Trimethyl-pyrazine
13	990	$C_2.H_4.O_2$	Acetic acid
14	1012	$C_8.H_{16}.O$	1-Octen-3-ol
15	1026	$C_5.H_4.O_2$	2-Furancarboxaldehyde
16	1068	$C_8.H_{12}.N_2$	Tetramethyl-pyrazine
17	1083	$C_4.H_5.N$	1H-Pyrrole
18	1110	$C_7.H_6.O$	Benzaldehyde
19	1126	$C_9.H_{16}.O$	(E)-2-Nonenal
20	1156	$C_6.H_6.O_2$	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde
21	1204	$C_4.G_8.O_2$	Butanoic acid
22	1229		Unknown
23	1242	$C_5.H_6.O_2$	2-Furanmethanol
24	1253	$C_5.H_{10}.O_2$	3-Methyl-butanoic acid
25	1277	$C_9.H_{10}.O$	1-Ethenyl-4-methoxy-benzene
26	1312	$C_8.H_{10}.O_2$	1,2-Dimethoxy-benzene
27	1354	$C_{10}.H_8$	Naphthalene
28	1431	$C_6.H_{12}.O_2$	Hexanoic acid
29	1451	$C_7.H_8.O_2$	2-Methoxy-phenol(=Guaiacol)
30	1505	$C_8.H_{10}.O$	Benzeneethanol
31	1528	$C_{10}.H_{10}O$	α-Ethylidene-benzeneacetaldehyde
32	1604	$C_9.H_{12}.O_2$	4-Ethyl-2-methoxy-phenol(=4-Ethyl-guaiacol)
33	1620	$C_6.H_{12}.O$	2-Ethyl-3-methyl-oxetane
34	1745	$C_8.H_{10}.O$	2-Ethyl-phenol
35	1762	$C_9.H_{10}.O_2$	1-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-ethanone
36	1821	$C_{20}.H_{40}.O_2$	4,6,10,14-Tetramethyl-pentadecanoic acid, methyl ester
37	1881	$C_{12}.H_{22}$	1-Dodecyne
38	1968	$C_{14}.H_{24}$	(E)-5-Tetradecen-3-yne
39	1997	$C_7.H_{12}.O_3$	4-Methyl-2-oxo-pentanoic acid, methyl ester
40	2034		Unknown
41	2064		Unknown
42	2153	$C_{13}.H_{24}.O$	1-Tridecyn-4-ol
43	2247	$C_{21}.H_{38}.O_2$	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester

성분으로 알려져 있으며 그 생성기작도 알려져 있다.[10,11] 즉, 주로 소맥을 원료로 한 국의 제조과정에서 *Aspergillus oryzae*의 작용에 의해 phenol류가 ferulic acid로 되고 후숙기에 활약하는 *Torulopsis* 효모의 작용에 의해 4-EG가 생성된다. 개량식 메주로 담은 된장에서만 확인된 dimethyl trisulfide는 Maruyama[14]에 의해 삶은 채소류의 중요 방향성분으로 알려져 있으며, 허 등[15]에 의해서 김치의 중요 향기성분으로 동정되었는데 이는 첨가된 향신료와 배추나 무우 등의 원료에 의한 향기성분으로 추정했다. 반면, Miller 등[16]은 이 향기물질이 미생물에

Table 2. Identified volatile components in soybean paste manufactured with improved Meju

Peak No.	Retention time	Formular	Components
1	286		Unknown
2	550	$C_6.H_{10}.O_2$	2,3-Hexadione
3	681	$C_5.H_{12}.O$	3-Methyl-1-butanol
4	694	$C_5.H_{12}.O$	1-Pentanol
5	876		Unknown
6	938	$C_2.H_6S_3$	Dimethyl-trisulfide
7	953	$C_8.H_{18}.O$	4-Methyl-3-heptanol
8	984	$C_7.H_{10}.N_2$	Trimethyl-pyrazine
9	1013	$C_8.H_{16}.O$	1-Octen-3-ol
10	1030	$C_5.H_4.O_2$	2-Furancarboxaldehyde
11	1076	$C_8.H_{12}.N_2$	Tetramethyl-pyrazine
12	1111	$C_7.H_6.O$	Benzaldehyde
13	1194		Unknown
14	1244	$C_8.H_8.O$	Benzeneacetaldehyde
15	1254	$C_5.H_{10}.O_2$	3-Methyl-butanoic acid
16	1297		Unknown
17	1355	$C_{10}.H_8$	Naphthalene
18	1381	$C_{10}.H_{12}.O_2$	Benzeneacetic acid, ethyl ester
19	1430	$C_4.H_9.O.N$	1-Aziridineethanol
20	1461	$C_{10}.H_{12}.O$	4-Phenyl-2-butanone
21	1525	$C_8.H_7.N$	Benzeneacetonitrile
22	1607		Unknown
23	1619	$C_6H_{12}.O$	2-Ethyl-3-methyl-oxetane
24	1781	$C_{10}.H_9.O.N$	8-Amino-2-naphthalenol
25	1851	$C_{18}.H_{36}.O_2$	2-Methyl-hexadecanoic acid, methyl ester
26	2063	$C_7.H_6.O_2$	Benzoic acid
27	2197		Unknown
28	2291		Unknown

의해서도 생성됨을 보고하였다.

참 고 문 헌

1. 김수호, 이형주: 한국식품과학회지, 17 : 276(1985)
2. 양성호, 정영건, 김종규: 신일전문대논문집, 1 : 293 (1987)
3. 송재영, 안철우, 김종규: 한국산업미생물학회지, 12 : 147(1984)
4. 장중규, 김종규: 한국산업미생물학회지, 12 : 153(1984)
5. 김수택, 김종규: 경상대논문집(이공계편), 23 : 87(1984)
6. Schults, T. H., Flath, R. A., Mon, J. R., Eggling, S. B. and Teranish, I. R.: J. Agric. Food. Chem., 25 : 446(1977)
7. Yasuhara, A. and Fuwa, K.: Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50 : 3029(1977)
8. Jennings, W. and Shibamoto, T.: Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography, Academic press, New York(1980)
9. Sadtler: The sadtler standard gas chromatography retention index library Vol. 1-4, Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rod Laboratorios Co., Pennsylrania(1986)
10. 横塚 保, 佐佐木正興, 布村伸武, 淺尾保夫: 日本釀造會雜誌, 75 : 516(1980)
11. 横塚 保, 佐佐木正興, 布村伸武, 淺尾保夫: 日本釀造會雜誌, 75 : 717(1980.
12. Sugawara, E., Ito, T., Odajiro, S., Kubota, K. and Kobayashi, A.: Agric. Biol. Chem., 49 : 311(1985)
13. Liardon, R. and Ledermann, S.: Z. Lebensm. Forsch., 170 : 208(1980)
14. Maruyama, F. T.: J. Food. Science, 35 : 540(1970)
15. 허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화: 한국식품과학회지, 20 : 511(1988)
16. Miller III, A., Scanlan, R. A., Lee, T. S. and Libbey, L. M.: Applied Microbiology, 26 : 18(1973)

Volatile flavor components of soybean pastes manufactured with traditional Meju and improved Meju

Won-Dae Ji, Eun-Ju Lee and Jong-Kyu Kim(Department of Applied Microbiology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea)

Abstract : Volatile flavor components of soybean pastes, manufactured with traditional Meju and improved Meju, were extrated by simultaneous steam distillation-extraction apparatus and concentrated at atmosphere press. The concentrates were investigated GC-sniff evaluation by preparative gas chromatograph, and then analyzed and identified by GC/MS and Kovats retention index. Thirty nine components, including 11 alcohols, 4 aldehydes, 2 pyrazines, 4 acids, 3 fuans, 3 phenols, 3 esters, 3 hydrocarbons, 1 ketone, 5 miscellous ones were confirmed in soybean paste manufactured with traditional Meju. Twenty one components, including 4 alcohols, 2 aldehydes, 2 pyrazines, 2 acids, 1 fuan, 2 esters, 1 hydrocarbon, 2 ketones, 4 miscellous ones were confirmed in soybean paste manufactured with improved Meju. Ten components such as 3-methyl-1-butanol, 4-methyl-3-heptanol, trimethyl-pyrazine, 1-octen-3-ol, 2-furancarboxaldehyde, tetramethyl-pyrazine, benzaldehyde, 3-methyl-butanoic acid, naphthalene, 2-ethyl-3-methyl-oxetane were identified together in soybean pastes manufactured with traditional Meju and improved Meju.