

澱粉質原料를 달리한 고추장의 有機酸定量

李澤守 · 朴性五 · 李明煥

서울女子大學 食品科學科

(1981년 5월 14일 수리)

Determination of Organic acids of *Kochuzang* prepared from various Starch Sources.

Taik-Soo Lee, Sung-Oh Park, and Myung-Whan Lee

Department of Food Science, Seoul Woman's College, Seoul, Korea

Abstract

Organic acids of *Kochuzang* (red pepper paste) prepared from glutinous rice, polished barley, wheat flour and sweet potato were analyzed by a gas chromatography. Lactic, pyruvic, succinic, fumaric, malic, pyroglutamic and citric acid were identified. And trace amount of oxalic acid was found in the *Kochuzang* prepared from sweet potato. The dominant organic acid of all samples was pyroglutamic acid, followed by pyruvic and citric acid. The organic acids were lower in *Kochuzang* from wheat flour than in other samples. The contents of succinic and fumaric acid were highest in *Kochuzang* prepared from sweet potato and were lowest in polished barley *Kochuzang*.

緒 論

고추장은 釀造過程중에 酵素作用에 의하여 蛋白質과 澱粉質의 분해로 생성되는 아미노산의 구수한맛, 당분의 단맛과 고추가루의 매운맛, 소금의 짠맛등이 잘 조화된 발효식품이다. 더욱이 미생물의 代謝 및 발효작용으로 생성되는 유기산, 핵산, 알코올, 색소등의 미량성분이 맛, 향, 색에 관여하여 품질이 조화된 고추장이 제조되는 것이다. 이 중 有機酸은 양조식품의 향미성분과 미생물의 動態, 기작등을 규명하는 하나의 유효한 수단으로 이용되고 있다. 고추장의 特殊成分으로서 아미노산^{1,2)}, 알코올류³⁾, 유리당류³⁾ 등에

관하여는 연구되어 있으나 고추장의 유기산에 대하여는 아직까지 검토연구된 바 없다. 저자들은 유기산이 고추장의 香味成分에 미치는 영향과 고추장발효에 관여하는 미생물의 대사관계를 규명할 목적으로 전분질원료를 달리하여, 양조한 熟成 3개월의 찹쌀, 보리쌀, 밀가루, 고구마 고추장의 유기산을 gas chromatography에 의하여 分析한 결과를 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 시료의 조제

(1) 원 료

고추장용 製麴과 담금원료는 1979 년도산 수입

대두 (총질소 5.74%, 총당 12.82%), 통일참쌀 (총질소 1.26%, 총당 73.36%), 보리쌀 (총질소 1.65%, 총당 69.95%), 고구마 (총질소 0.19%, 총당 24.25%), 고추가루 (총질소 2.12%, 총당 26.5%), 南陽鹽業製의 정제염 (순도 95% 이상) 을 원료로 사용하였다.

(2) 사용균주

고추장 醱造用 麹菌인 *Aspergillus oryzae* B³⁾ 를 고추장 製麴에 사용하였다.

(3) 고추장 담금

① 원료배합비율: 고추장 담금에 사용한 원료의 배합비율은 Table 1 과 같이 蛋白質原料인 콩은 전시험구의 重量을 통일한량으로 固定하고 澱粉質原料는 전시험구의 澱粉質(糖分)함량이 同一한 量으로 配合 하였다. 生原料인 콩은 全量을 증숙하여, 각 澱粉質原料는 증숙후 製麴하여 담금에 각각 사용하고 고추가루, 소금은 生原料 그대로 담금에 사용하였다.

Table 1. The composition of row materials for Kochouzang.

Materials	Experimental group			
	1	2	3	4
Starch	Glutinous rice 4,237g	Polished barley 4,462g	Wheat flour 4,590g	Sweet potato 12,817g
Soybean	1,000g	1,000g	1,000g	1,000g
Red pepper powder	1,300g	1,355g	1,387g	2,048g
Sodium chloride	1,200g	1,251g	1,280g	1,891g
Water	3,161ml	3,964ml	3,855ml	1,000ml

② 담금방법: 李等⁴⁾의 방법으로 각 澱粉質의 生原料 全量을 전처리하여 *Aspergillus oryzae* B 菌株의 種麴⁵⁾을 사용하여 만든 3일 배양의 참쌀 麴 5,150g, 보리쌀 麴 4,975g, 밀가루 麴 4,700g, 고구마 麴 9,300g 에 증숙한콩 각 2,100g 과 시험구의 각 배합비율에 해당하는 고추가루, 소금, 물을 혼합하여 과쇄한후 높이 31.5cm, 직경 35.5cm 의 plastic 용기에 넣고 주정열을 덜어 24~27°C 에서 3개월간 숙성시켜서 고추장을 醱造하였다.

2. 有機酸의 分析

숙성 3개월 고추장을 시료로 하여 다음과 같이 유기산을 定量分析 하였다.

(1) 有機酸의 抽出: 시료 고추장 각 20g 을 취하여 山下等⁵⁾의 방법에 의하여 有機酸을 抽出한 다음 과잉의 암모니아수를 가하여 有機酸을 ammonium 鹽으로 하고 실온에서 ammonia 취가 나지 않을 때까지 방치한 다음 Amberlite IR-120 column (H⁺ form 10×150mm)에 통하여 유기산을 분리 하였다.

(2) 有機酸의 ester 化: 분리한 有機酸溶液을 phenolphthalein을 지시약으로 하여 0.1N NaOH 용액으로 중화적정하여 불휘발성의 Na 鹽으로 한 후 시험관에 옮겨 60°C 증발건조 시키고 山下等⁵⁾

의 방법에 따라 분말화된 有機酸의 Na 鹽에 butyl alcohol 2ml, conc. H₂SO₄ 0.2ml, 無水 Na₂SO₄ 2g 을 가하고 냉각관을 연결하여 30분간 온화하게 비등시켜 ester 化 하였다. 그후 소량의 n-hexane 으로 3~4 회 抽出시켜서 미량의 H₂O와 H₂SO₄ 을 제거하기 위하여 無水 Na₂CO₃ 소량을 첨가하여 증화 및 탈수 시켰다.

(3) 有機酸의 Gas chromatography

조제된 유기산의 butyl ester 화중 상등액 4μl 를 gas chromatography 에 주입 시켰으며 내부 표준물질 n-tridecane 을 일정량씩 첨가하여 전량을 20ml 로 하여 H₂SO₄-butanol 법⁶⁾에 의하여 ester 化 한 다음 gas chromatography 에 주입하여 chromatogram 상의 retention time 과 area 로부터 시료중에 함유되어 있는 有機酸을 分析하였다. 이때 gas chromatgiaphy 조건은 아래와 같다.

Instrument: Gas chromatograph Tracor 550 USA
 Column packings: 5% Reoplex 400 on Chromosorb W.A.W 60~80 mesh
 Column: 3mm×2m, grass, dual
 Detector: FID, dual

Column temp: held at 50°C for 4 min. then programmed to 180°C at rate of 6°C/min.

Carrier gas: N₂ flow rate 60ml/min. dual
H₂ flow rate 55ml/min. dual
air flow rate 0.7SCFH dual

Injection port temp.: 235°C

Detector temp.: 235°C

3. 일반성분 분석

고추장중의 수분, 조단백, 조지방, 염분 pH 환원당, 에틸알콜, 아미노배질소, 조섬유등은 基準味噌分析法⁷⁾에 의하여 분석하였다.

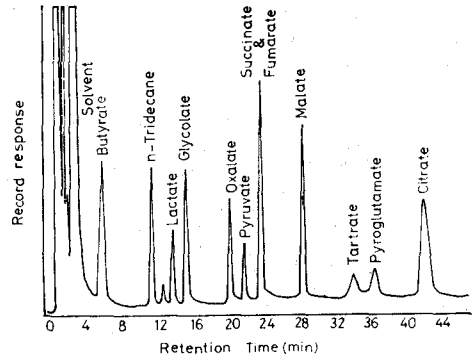


Fig. 1. Gas chromatograms of standard organic acids

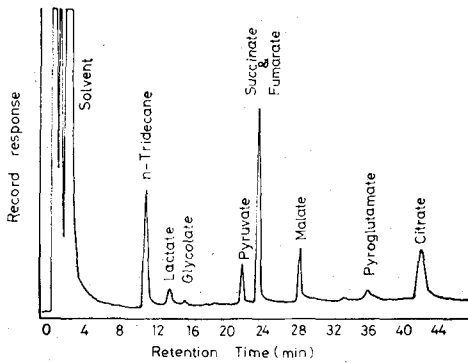


Fig. 2. Gas chromatograms of organic acid in the glutinous rice *Kochuzang* aged for three months

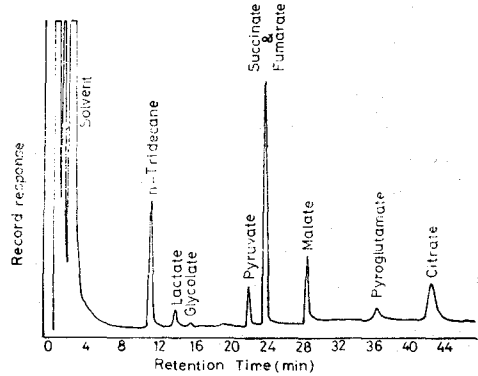


Fig. 3. Gas chromatograms of organic acid in the polished barley *Kochuzang* aged for three months

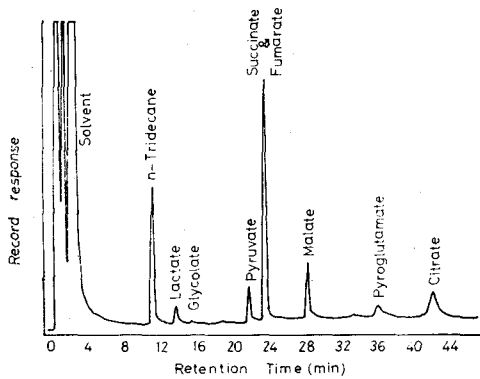


Fig. 4. Gas chromatograms of organic acid in the wheat flour *Kochuzang* aged for three months

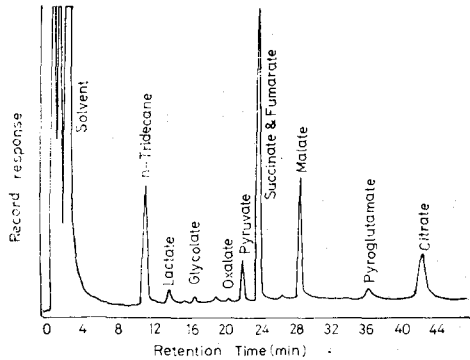


Fig. 5. Gas chromatograms of organic acid in the sweet potato *Kochuzang* aged for three months

結果 및 考察

1. 고추장의 有機酸

3개월 숙성고추장(일반성분 Table 2 참조)의 유기산을 gas chromatography로 분석한 결과는 Fig. 1~5와 같다.

고추장중의 有機酸은 찹쌀, 보리쌀, 밀가루, 고구마 고추장에서 공히 lactic acid, glycolic acid, pyruvic acid, succinic and fumaric acid, malic acid, pyroglutamic acid, citric acid가 분석되었고 고구마 고추장에서는 타 고추장에서 검출되지 않은 oxalic acid가 검출되었다. 또 이외에 고구마 고추장에서 4종, 찹쌀, 보리쌀, 밀가루 고추장에서 각 2종의 peak가 나타났으나 이들은

固定되지 못하였다. 森國等⁸⁻¹⁰⁾, 林田等¹¹⁾은 醬類製造原料인 콩, 보리쌀, 밀가루에서 citric acid, malic acid, glycolic acid, pyroglutamic acid, succinic acid, fumaric acid 등의 유기산과 3~4종의 未知 유기산이 존재한다고 보고하고 李¹²⁾는 고추장 중의 유기산으로 malic acid, α -ketoglutaric acid, fumaric acid, succinic acid, glycolic acid가 존재한다고 보고 하였다. 본실험 결과로 볼때 고추장에서 검출된 citric acid, malic acid, succinic acid, fumaric acid, pyroglutamic acid, glycolic acid 등의 존재는 醬類原料중의 유기산. 조성과 유사하나 原料 중에서 존재하지 않았던 lactic acid가 고추장에서 검출된 것은 고추장 醱酵過程 중의 微生物의 代謝作用에 기인한 것으로 짐작된다.

Table 2. The chemical components of Kochuzang after three months.

Components	Kochuzang			
	Glutinous rice	Polished barley	Wheat flour	Sweet potato
Moisture (%)	53.93	58.53	57.48	58.97
Crude protein (%)	6.23	6.35	7.09	4.65
Crude fat (%)	3.65	3.29	3.16	4.65
Crude fiber (%)	1.81	2.03	2.14	2.89
NaCl (%)	9.94	10.67	11.31	12.72
Amino nitrogen (mg%)	236	316	333	210
Reducing sugar (%)	10.37	8.38	9.88	8.19
Ethyl alcohol (%)	2.29	2.74	2.24	2.11
pH	4.75	4.79	4.81	4.70

Table 3. Content of organic acids in the Kochuzang aged for three months.

(unit;mg%)

Organic acids	Kochuzang			
	Glutinous rice	Polished barley	Wheat flour	Sweet potato
Lactic acid	19.0	21.0	15.5	22.0
Glycolic acid	3.8	2.0	1.5	3.2
Oxalic acid	—	—	—	trace
Pyruvic acid	100.5	102.5	41.3	111.3
Succinic and fumaric acid	62.5	11.5	51.3	84.4
Malic acid	26.0	37.0	22.5	37.0
Pyroglutamic acid	106.5	118.5	82.5	102
Citric acid	96.0	78.0	52.5	93.8
Total acid	414.3	370.5	267.1	453.7

2. 고추장의 유기산 함량

3개월 숙성고추장의 유기산 함량은 Table 3과 같다.

고추장중의 유기산 함량은 gas chromatography에 의하여 정량된 불휘발성 유기산의 總酸 267.1~453.7mg% 중 lactic acid 15.5~22mg%, glycolic acid 1.5~3.8mg%, pyruvic acid 41.3~111.3mg%, succinic and fumaric acid 11.5~84.4mg%, malic acid 22.5~37mg%, pyroglutamic acid 82.5~118.5mg%, citric acid 52.5~96mg%의 범위로 작각 나타났다. 이 중 pyroglutamic acid와 pyruvic acid는 밀가루 고추장을 제외한 찹쌀, 보리쌀, 고구마 고추장에서 100mg% 이상으로 고추장의 유기산 중 가장 많은 함량을 나타내었고 succinic acid와 fumaric acid는 고구마 고추장에서, citric acid는 찹쌀과 고구마 고추장에서 각각 많은 양으로 존재 하였다. 그러나 lactic acid, glycolic acid, malic acid는 그 함량이 비교적 적고 또 작시형 고추장간에 큰 함량의 차이가 없는 편이었으며 특히 보리쌀 고추장에서는 succinic와 fumaric acid의 함량이 타 고추장에 비하여 현저히 적었다. oxalic acid는 고구마 고추장에서만 존재하였으나 그 함량은 극히 적어 定量되지 않았다. 고추장중의 lactic acid 함량이 적은 이유는 고추장담금에 사용한 製麴이 찹쌀, 보리쌀, 밀가루, 고구마등의 澱粉 質源 單의 製麴으로서 好井¹³⁾, 川岸等¹⁴⁾의 보고와 같이 粟麴에서는 원료의 窒素源, 유기산등의 炭素源이 적은 점과 配合比率면에서 건분질원이 주체를 이루어 담금후 주로 酵母의 알코올 발효 작용이 강하여 젖산균의 증식활동이 다소 저해된 것으로 고려되거나 원료의 배합비와 製麴方法, 숙성온도등의 차이가 큰 원인이라고 생각된다. 또 고추장의 젖산은 담금원료에서 거의 존재하지 않는 점으로 보아 好井^{13,15)}의 보고와 같이 製麴과 담금후의 耐鹽性 젖산균인 *Pediococcus sojae*나 *Pediococcus halophilus*의 증식활동에 의하여 생성된 것으로 본다.

고추장 유기산의 生成由來를 原料, 製麴, 微生物적 측면에서 고찰하여 보면 林田等¹¹⁾은 醬類原料인 粟에서 citric acid가 量的으로 가장 많이 존재하고 다음이 malic acid, fumaric acid, succinic acid의 순이며 lactic acid는 미량으로 존재한다고 보고 하였고 森口等⁸⁻¹⁰⁾

은 콩에서는 citric acid가 전체의 70~80%로서 가장 많고 다음이 pyroglutamic acid, malic acid, fumaric acid의 순으로 존재하고 小麥에서는 malic acid가 주종을 이루고 있다고 보고하였다. 李¹²⁾는 고추에서는 malic acid와 citric acid가 총산의 약 80%를 점유한다고 보고 한 바 있다. 上田等¹⁶⁾은 粟製麴에서는 citric acid의 증가가 가장 많고 malic acid, pyruvic acid 등도 다소 증가하나 특히 原料에서 볼 수 없던 lactic acid가 증가한다고 보고 하였고 好井¹³⁾은 粟製麴에서는 lactic acid가 가장 많아 총유기산의 50~70%를 점하며 粟製麴의 주유기산을 이루는 반면에 콩에 많은 양으로 존재 하였던 citric acid가 감소 한다고 보고 하였다. 고추장에서 lactic acid는 비교적 적은 양으로 존재하였는데 이는 lactic acid가 된장 유기산의 주체로서 총유기산의 20~40%를 점하며 그 함량은 된장의 종류에 따라 많은 차이가 있으나 된장 100g 중 40~400mg을 함유 한다는 望月等¹⁷⁻¹⁸⁾의 보고와는 많은 차이를 고추장에서 보여 주고 있다. 고추장에서 비교적 많은 양으로 점출된 citric acid는 주로 원료인 콩에서 유래되고 일부의 고추가루와 製麴에서도 다소 유래된 것으로 추정된다. 이와 같은 사실은 원료중의 citric acid의 함량이 비교적 적은 밀가루 고추장이 찹쌀, 보리쌀 고추장 등에 비하여 citric acid의 함량이 적은 사실과 잘 부합된다. 한편 일본된장 중의 citric acid의 함량¹⁹⁾은 17.8~103.9mg (평균 59mg)이나 고추장에서 52.5~96mg (평균 80mg)으로 多量의 citric acid가 존재한 사실은 張²⁰⁾의 보고와 같이 그 酸의 맛으로 미루어 고추장의 맛이 좋아지리라는 것을 생각할 수 있다. malic acid는 고추 100g 중 190~1190mg¹²⁾이 존재하는 점으로 보아 고추장중의 malic acid는 대부분 원료인 고추가루에서 由來되고 일부의 콩 및 製麴過程에서도 由來되는 것으로 추정된다. 일반적으로 citric acid나 malic acid는 醬類의 숙성과정 중 대체로 細菌類의 작용으로 감소 되는 것으로 보고²¹⁾ 되어 있으나 본 실험에서는 경시적인 변화를 측정 하지않아 확인 할 수 없었다. pyroglutamic acid는 고추장에서 가장 많은 양으로 존재하여 고추장 유기산의 主體라고 볼 수 있는데 이것은 찹쌀, 보리쌀, 소맥 등에서는 그 함량이 비교적 적은 사실로 보아 주로 콩에서 유래 되었거나 森口等²²⁾의 보고와 같

이 분석용 시료조제 중에 대부분 생성된 것으로 생각된다. 일본된장 중의 pyroglutamic acid의 함량¹³⁾은 평균 40mg으로서 고추장은 pyroglutamic acid의 함량이 많은 것을 특색으로 들 수 있다. Succinic acid와 fumaric acid는 Gas chromatography 상에서 같은 위치의 peak height로 존재하여 개별정량은 불가능 하였으나 이들 유기산은 소맥, 쌀, 보리쌀 등에서 그 함량이 비교적 적으므로 고추가루나 콩에서 유래된 것으로 추정되며 이중 succinic acid는 된장 양조과정 중 醱母의 증식활동으로 근소한 량의 증가를 나타내는 것으로 보고되어 있다.¹³⁾ 고추장에서 많은 함량을 나타낸 pyruvic acid는 好井¹⁵⁾의 보고와 같이 糖→pyruvic acid→代謝生成物의 경과에서 糖의 반응이 현저하게 높은경우나 pyruvic acid의 반응이 약한 경우에 pyruvic acid의 축적량이 높아진다고 보고 하였는데 고추장은 澱粉質源이 주체로서 당반응이 높은 결과 원료조성의 차이에서 pyruvic acid의 生成이 많은 것으로 추정되나 그 원인은 앞으로 규명하여야 할 과제라고 본다. 일본된장에서는 pyruvic acid의 함량이 대체로 30mg% 이하로 보고되어 있다.¹⁸⁾ 이외에 고추장에서 미량의 glycolic acid, oxalic acid 등이 검출되었으나 이들 유기산은 그 함량면에서 고추장 품질에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

抄 錄

澱粉質源의 종류를 달리하여 釀造한 3개월 숙성의 찹쌀, 보리쌀, 밀가루, 고구마의 각고추장을 시료로하여 gas chromatography에 의하여 유기산을 분석한 결과 고추장중의 유기산으로 lactic acid, glycolic acid, pyruvic acid, succinic acid and fumaric acid, malic acid, pyroglutamic acid, citric acid가 모든 시험고추장에서 분리되었고 oxalic acid는 고구마 고추장에서만 검출되었다. 시험고추장 모두 pyroglutamic acid, pyruvic acid, citric acid가 양적으로 가장 많았으나 밀가루 고추장에서는 이들 함량이 타 고추장에 비하여 다소 적게 나타났다. succinic과 fumaric acid의 함량은 고구마 고추장에서 가장 많

았고 보리쌀 고추장이 가장 적었다.

參考文獻

1. 李澤守, 趙漢玉, 柳明基 : 韓國營養學會誌 13 : 43 (1980)
2. 이철호 : 韓國食品科學會誌 5 : 4 (1973)
3. 李澤守 : 韓國農化學會誌 22 : 65 (1979)
4. 李澤守, 趙漢玉, 金哲秀, 金鍾君 : 韓國農化學會誌 23 : 157 (1980)
5. 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 高波修一 : 日本農藝化學會誌 48 : 165 (1974)
6. 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 鈴木重治 : 日本分析化學 22 : 1334 (1973)
7. 全國味噌技術會編 : 基準味噌分析法 p. 1~134 (1968)
8. 森口繁弘, 石川浩, 上甚隆藏, 林田正典 : 日本釀酵工學雜誌 39 : 293 (1961)
9. 森口繁弘, 石川浩, 上田隆藏, 林田正典 : 日本釀酵工學雜誌 39 : 297 (1961)
10. 森口繁弘, 石上有造, 上田隆藏, 林田正典 : 日本釀酵工學雜誌 39 : 338 (1961)
11. 林田正典, 北川榮三, 上田隆藏, 豊澤誠, 米崎治男 : 日本釀酵工學雜誌 42 : 15 (1965)
12. 李盛雨 : 韓國農化學會誌 14 : 43 (1971)
13. 好井久雄 : 日本釀造協會誌 61 : 776 (1966)
14. 川岸, 平野, 好井 : 日本農藝化學會誌 35 : 347 (1961)
15. 好井久雄 : 日本釀造協會雜誌 61 : 883 (1966)
16. 上田隆藏, 林田正典, 北川榮三 : 日本釀酵工學雜誌 38 : 337 (1960)
17. 望月, 佐藤, 本藤 : 日本信州味噌研究報告 6 : 25 (1965)
18. 望月, 佐藤, 本藤, 今井 : 日本信州味噌研究報告 5 : 87 (1964)
19. 豊島治男, 上田隆藏 : 日本釀酵工學雜誌 37 : 431, 436 (1959)
20. 張智鉉 : 韓國農化學會誌 9 : 9 (1968)
21. 豊島治男, 上田隆藏 : 日本味噌技術 104 : 1 (1962)
22. 森口繁弘, 石上有造 : 增訂版 釀造成分一監 p. 150 (1970)