

재래식과 공장산 고추장의 향기성분

김영수 · 오훈일*

한국식품개발연구원, *세종대학교 식품공학과

Volatile Flavor Components of Traditional and Commercial Kochujang

Young-Soo Kim and Hoon-Il Oh*

Korea Food Research Institute

*Department of Food Science and Technology, King Sejong University

Abstract

The volatile flavor components of traditional and commercial *kochujang* were collected by simultaneous steam distillation-extraction (SDE) method. Essential oils were analyzed by gas chromatography (GC) and combined gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Tested *kochujang* included Sunchang *kochujang* prepared with glutinous rice, Boeun *kochujang* prepared with barley, Sachun *kochujang* prepared with wheat and commercial *kochujang*. One hundred and twelve volatile flavor components which included 30 esters, 15 alcohols, 14 aldehydes, 13 acids, 9 ketones, 7 alkenes, 6 phenols, 3 alkanes, 3 pyrazines, 2 benzenes and 2 furans were identified. The major volatile compounds in traditional and commercial *kochujang* were 2-methyl propanal and ethanol, which represented 21~36% and 2~44% of total GC peak area, respectively.

Key words: *kochujang*, volatile flavor components, GC/MS

서 론

재래식 찹쌀고추장은 일반적으로 찹쌀을 물에 불려 분쇄 후 찌고, 여기에 메주가루, 식염, 고춧가루를 섞고 골고루 혼합한 다음 항아리에 담아 숙성시켜 제조한다⁽¹⁾. 요즈음에는 여기에 전통적으로 사용하던 조청 대신에 시판 맥아물엿을 첨가하는 곳도 있으며, 전라북도 순창 등 일부 지역에서는 재래식 간장을 첨가하여 구수한 맛을 증가시키기도 하며, 충청북도 보은 지역에서는 순창의 경우와 같이 고추장 제조시 콩만을 사용하여 만든 일반 메주 대신 콩과 쌀을 반씩 섞어 만든 메주를 고추장 담금시에 사용함으로써 단 맛을 향상시키고 있다⁽²⁾. 공장산 고추장 제조에는 재래식 고추장과는 달리 간장, 엿기름, 메주가루를 쓰지 않고 있으며, 고추장의 식품학적인 특성과 어울리지 않게 소르빈산 칼륨과 같은 합성보존료 등을 식품첨가물로서 사용하고 있는 경우도 많다. 따라서 제조방식, 사용원료 및 발효조건의 차이로 인하여 재래식 및 공장산 고추장의 향미는 서로 상이한 면을 나타낼 것으로 보인다. 이 중에서 특히 고추장의 향기는 맛, 색깔, 외관과 더불어 품질의 良·소를 결정하는 데 중요한 역할을 하고 있다.

특히 재래식 고추장은 공장산에 비해 발효에 관여하는 미생물이 다종다양할 뿐더러 살균처리 없이 장기간 숙성이 진행되기 때문에 향의 생성이 풍부할 것으로 생각되는데 장류에서 생성되는 향기 성분은 대별하여 사용 원재료에서 유래하는 성분, 발효에 관여하는 미생물의 대사산물 및 이화학적인 반응생성물로 구성되어 있을 것으로 추정된다.

本間⁽³⁾은 고오지 제국식 고추장과 제조방법이 유사한 *miso*(Japanese soybean paste)에 존재하는 것으로 확인 또는 추정된 향기화합물은 전부 193종이라고 보고하였는데, 이 중 *shoyu*(Japanese soybean sauce)에서 발견된 117종의 향기성분이 *miso*의 향기 구성 화합물과 정성적으로 동일한 것으로 미루어 보아 장류의 향기가 다르다고 느끼는 것은 구성 화합물의 정성적인 차이보다는 양적 또는 조성상의 차이에 기인된다고 하였다. 즉, *miso*에서 나타나는 향기화합물은 대부분 *shoyu* 및 기타 식품에도 나타나고 있으며 *miso* 특유의 것은 알려져 있지 않다. 국내에서 장류 향기에 관한 보고를 살펴보면 김 등⁽⁴⁾ 및 장 등⁽⁵⁾이 간장 및 된장의 향기에 대하여 연구한 바 있고, 안⁽⁶⁾이 재래식 고추장의 향기성분에 대하여 보고하였으나 동정된 고추장의 향기성분의 종류는 많지 않을 뿐만 아니라 일본의 장류 향기성분 연구에서 나타난 결과와 많은 차이를 나타내고 있다.

따라서 재래식 고추장의 향기성분에 대한 좀 더 정확한 연구를 위하여 국내의 대표적 고추장 전래식의 미생물

Corresponding author: Young-Soo Kim, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Boondang-gu, Seongnam, 463-420, Republic of Korea

Table 1. Instrument and working conditions for flavor analysis by capillary gas chromatography

Instrument	HP 5890(Hewlett-Packard)
Column	BP-20(wall coated with polyethylene glycol), film thickness 0.5 μ m, 0.33 mm ID \times 50 m in length
Oven temp	40 $^{\circ}$ C (3 min) \rightarrow 3 $^{\circ}$ C /min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C (70.33 min)
Injector temp	220 $^{\circ}$ C
Detector temp	250 $^{\circ}$ C
Carrier gas	He(12 psi)
Split ratio	1 : 100
Detector	FID

생태, 기후 등의 자연환경 조건을 반영하여야 할 필요성이 있는데 본 연구에서는 참쌀 고추장으로 유명한 순창지역 이외에 보리 및 밀 고추장을 전통적으로 많이 담그어 온 보은 및 사천 지방에서 전래적인 방법으로 제조 숙성된 재래식 고추장과 시판 중인 공장산 고추장의 향기성분을 분석 비교하여 재래식 고추장의 품질 특성을 구명코자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

재래식 고추장에 사용한 재료는 김 등⁽⁸⁾의 방법과 동일하였으며 공장산 고추장은 고오지 제국식 방법에 의하여 제조된 S社 제품으로 전분질로서 참쌀을 함유하였다.

재래식 고추장의 제조

순창의 참쌀 고추장, 보은의 보리 고추장, 사천의 밀 고추장은 해당 지역별로 김 등⁽⁸⁾의 방법과 동일하게 만들었다.

향기성분의 추출

향기성분의 추출에는 Likens-Nickerson 장치의 개량형인 연속증류추출(simultaneous steam distillation-extraction)장치를 사용하였다⁽⁹⁾. 즉, 시료인 고추장 300g에 증류수 600 ml를 가하여 시료 bottle에 넣고, diethyl ether 150 ml를 용매 bottle에 넣어 40 $^{\circ}$ C 의항온을 유지하며 먼저 용매를 순환시킨 후, 시료가 끓을 때까지 시료 bottle 온도를 상승시켜 2시간 동안 추출하였다. 이 추출액에 무수 Na₂SO₄를 첨가하고 냉장고에서 12시간 방치시켜 탈수하였다.

향기성분의 동정

고추장 향기성분을 GC-MS로 동정하기 위하여 우선 GC 분석을 실시하였는데 그 작동 조건은 Table 1과 같으며, Mass Spectrometer의 작동 조건은 Table 2와

Table 2. Instrument and working conditions for the identification of flavor compounds by mass spectrometer

Instrument	Concept II(Kratos Analytical, UK)
Setup source	Electron voltage : 70 eV Resolution : 1000
Setup scan	Mass range : 27~300 m/e Maximum mass : 1000 Heat temperature of detector : 8000 V Scan speed : 1 second per decade Scan using : Digital Analog Calculator
Data collection	Data collected as : Nominal Filter : Automatic set to 30 KHz Mass defect : 0.5 amu Accept peaks up to : 3.00 times resolution Minimum valley depth : 10 mV
Acquisition sequence	Delay to first scan : 1:51 min Maximum running time : 140:00 min Maximum scan : 5000
Data handling system	Sun operating system Ver 3.60 Library : WileyNbs(National Bureau of Standard, Washington, D.C.)
Mass standardization	Perfluorokerosene(BDH Limited, UK)

같다.

한편, GC의 FID 검출기로 얻어진 chromatogram과 MS에서 얻어진 total ion chromatogram을 상호 비교하기 위한 지표 물질로서 *n*-alkanes(Aldrich, USA 및 GL Science., Japan)을 사용하였다. 먼저 *n*-alkanes를 GC에 주입하였을 때 FID에서 얻어지는 chromatogram으로부터 각 화합물의 머무름 시간을 구하고 동일한 *n*-alkanes를 GC/MS system에 주입하여 total ion chromatogram으로부터 얻어지는 머무름 시간을 GC의 chromatogram과 비교하여 각 향기성분에 대한 상대적인 머무름 시간을 비교하였다.

각 성분들의 확인은 Mass spectrum을 library search하여 relative similarity가 90% 이상인 화합물에 대하여 동일물질로서의 유의성을 인정하였고 Kovats retention index⁽¹⁰⁾와 그 향기 농축률에 대한 분획별 GC/MS 동정 결과를 참고하여 수행하였다.

결과 및 고찰

고추장 향기 gas chromatogram의 특징

고추장의 향기성분을 동정하기 위하여 GC로 분석한 결과 순창 고추장의 gas chromatogram(Fig. 1)에서는 다른 지역보다 머무름시간이 35분~45분 사이에 peak 출현이 많은 것이 특징이었으며, 보은 고추장의 gas chromatogram(Fig. 2)에서는 머무름시간 전반에 걸쳐 다수의 peak를 나타내었다. 사천 고추장의 gas chromatogram(Fig. 3)에서는 다른 고추장의 경우보다 peak수가 적었는데 특히 머무름 시간 25분 후의 peak가 매우 작고

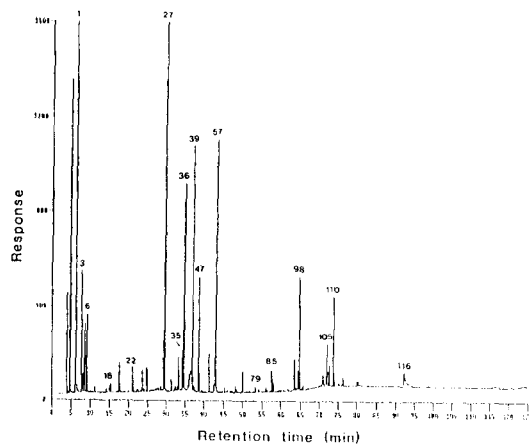


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile flavor components from Sunchang traditional *ko*chujang

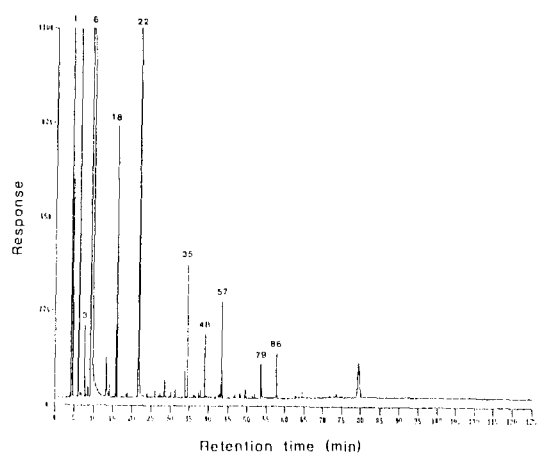


Fig. 3. Gas chromatogram of volatile flavor components from Sachun traditional *ko*chujang

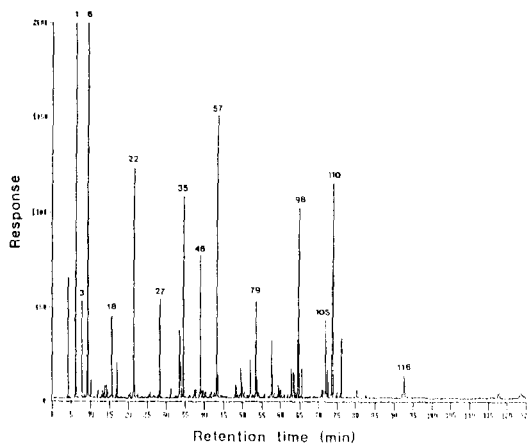


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile flavor components from Boeun traditional *ko*chujang

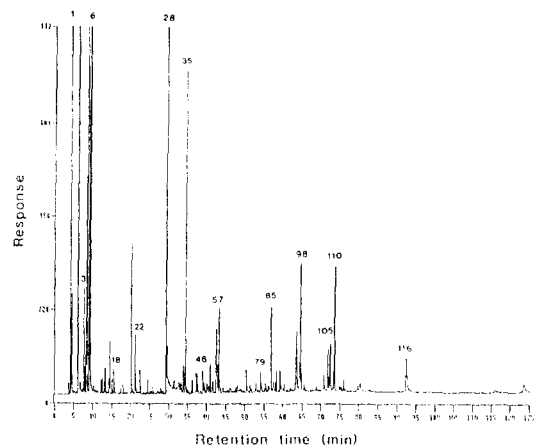


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile flavor components from commercial *ko*chujang

빈도도 적었다. 공장산 고추장의 gas chromatogram(Fig. 4)은 순창 고추장에 비하여 머무름 시간 30~45분 사이에서 peak 출현빈도가 적었다.

향기성분 중 화합물의 분포

고추장의 향기성분을 mass spectrometer(MS)에 의해 분석한 대표적인 toatal ion chromatogram(TIC)으로서 순창 고추장의 TIC를 보면 Fig.5와 같고, 이러한 TIC로부터 mass spectrum과 library system에 의하여 검색한 후 확인된 화합물을 정리한 결과는 Table 3과 같다.

고추장의 향기 농축물에 존재하는 화합물로 총 112종의 성분이 확인되었는데 이를 화학적 관능기별로 살펴보면 acid류 13종, alcohol류 15종, aldehyde류 14종, alkane류 3종, alkene류 7종, bezene류 2종, ester류 30종,

furan류 2종, ketone류 9종, phenol류 6종, pyrazine류 3종, 기타 성분 8종으로서 계수적인 측면에서 ester 화합물의 종류가 가장 많았고 alcohol 및 aldehyde가 그 다음으로 많은 화합물군이였다.

고추장의 휘발성 정유 중에 포함된 acid류는 대개 R-COOH로 이루어지는 지방산이며 이것은 식초, 버터, 야자유, 땅콩기름 등 일반 동식물 유지에도 많이 존재한다. 특히 pentanoic acid 및 2-methyl propanoic acid는 고추장에서 발견되는 주요 지방산으로서, 방향의 관능적 특성은 전자의 경우 “불쾌한 냄새”, 후자의 경우는 “상쾌한 과일향”으로 조사되었다^{11,12)}. 사천 고추장의 경우는 hexanoic acid 이상의 탄소수를 가진 지방산이 발견되지 않았다.

Alcohol 화합물 중에서 에탄올은 가장 GC peak 면

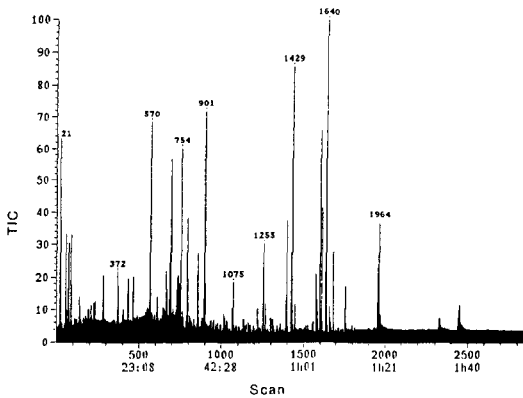


Fig. 5. Total ion chromatogram of volatile flavor components from Sunchang traditional *kochujang*

적비가 높은 화합물이며 공시된 모든 고추장의 휘발성 정유에서 발견되고 있다. 에탄올 이외의 주요 alcohol 화합물로는 3-methyl-1-butanol, 1-hexanol, 2-methyl-1-propanol, benzene, ethanol 등으로 비교적 상당한 비율로 발견되고 있다. 이 중 1-hexanol은 대두취에 관여하는 대표적인 향기물질로 알려져 있다. 이 화합물들의 관능적 특성은 우리의 식생활에서 많이 접하는 에탄올의 경우 문헌의 표현을 인용하면 “순하고 단 에테르향”으로 조사되었고, 3-methyl-1-butanol은 “기침을 유발하는 단 냄새”, 1-hexanol은 “약한 기름냄새 및 과일향”, 2-methyl-1-propanol은 “기침을 유발하는 술냄새”, benzeneethanol은 “장미와 벌꿀 냄새”로 조사되었다⁽¹³⁻¹⁵⁾.

Aldehyde 화합물은 사천 고추장을 제외한 모든 고추장에서 많이 분포되어 있었다. 특히 2-methyl propanal은 GC peak에 대한 상대면적비가 본 연구에서 발견된 여러 화합물 중 가장 높은 비율을 보이고 있는데 그 관능적 특성은 “특징적인 자극성(또는 매운) 냄새”로서 사과, 담배, 홍차향에도 존재하며 아이스크림, 캔디, 제빵, 음료 등에 사용하는 것으로 조사되었다⁽¹⁵⁾. 이밖에 2-furancarboxaldehyde는 “아몬드 of 휘발성 정유향”으로 조사되었다⁽¹³⁾.

탄화수소로서는 alkane과 alkene 화합물이 고추장에 존재하였는데 alkane 화합물의 경우 재래식 고추장에서는 발견이 되지 않았으나 공장산 고추장에서 일부 화합물이 발견되었다. alkene 화합물의 경우 순창 고추장에서 여러 종류가 발견되었으나 그 외의 고추장에서는 희박한 편이었다. 특히 순창고추장의 경우 1,3-butadiene의 GC peak 면적비율이 상당히 높았다.

Ketone 화합물은 대부분의 공시된 고추장 향기에 비교적 낮은 비율로 고루 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

Ester 화합물로는 지방산의 methyl 및 ethyl ester가 대부분으로서 그 종류는 고추장 향기 구성화합물 중 가장

많다. 주요한 화합물을 살펴보면 acetic acid의 ethyl ester는 모든 고추장에서 발견되고 있으며 “파인애플을 연상시키며 특징적인 에테르향”으로 조사되었고⁽¹²⁾, 순창 고추장에서 높은 수준으로 존재하는 propanoic acid의 2-hydroxy ethyl ester는 “과실향”으로 조사되었다. “포도를 연상시키는 향”으로 알려진⁽¹³⁾ decanoic acid의 ethyl ester와 oleic acid의 에스테르형인 (Z)-9-octadecenoic acid의 methyl ester는 보은과 순창 고추장의 향기에 상당한 비율로 존재하고 있다. 그런데 *misu*의 향기 중에서 ester의 비율이 약 30%로서 가장 높으나, *shoyu*의 경우는 0.16%에 불과하다고 하며 순창과 보은 고추장의 향기 중에서 각 peak area 면적을 산출할 경우 ester향은 약 11~15% 함유하고 있다고 말할 수 있다.

Furan 화합물로는 2-methyl furan 및 2-pentyl furan이 공장산 고추장에서 확인되었는데, 2-pentyl furan은 “풀잎냄새” 또는 “밤냄새”에 유사하며 대부분 카라멜화 반응으로 생성된다고 한다⁽¹³⁾.

Phenol 화합물은 보은 고추장에서 4종이 발견되고 있으며 그밖에 재래식 고추장에서 소량 존재하였다. Phenol 화합물은 “훈연취”와 관련이 있다는 보고도 있지만 guaiacol로 알려진 2-methoxy phenol의 방향성은 “달고 페놀과 같은 냄새”로 조사되었고⁽¹²⁾, 2-methyl phenol의 경우는 크레졸로 알려져 있는 성분으로 그 방향성은 바람직한 것이 아닌 것으로 사료된다.

Pyrazine 화합물은 많은 식품 특히 배소한 보리, 땅콩, 감자 chip 등 가열처리 식품의 향기에서 확인되고 있다⁽¹⁵⁾. 본 실험에서도 재래식 고추장에서 3종의 pyrazine 화합물이 발견되고 있는데 가장 분포가 큰 3,5-diethyl-2-methyl-pyrazine은 커피 향에서 존재하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁵⁾. 이들 pyrazine 화합물의 관능적 특성은 대체로 탄내, 볶은내, 구운내 등으로 나타낼 수 있는데 석⁽¹⁶⁾이나 하⁽¹⁷⁾가 각각 보리 및 참기름의 향기성분에서 분리 확인한 것보다 alkyl기의 분자량이 높다.

이밖에 합질소화합물로는 커피향에 존재하는 3-butenitrile과 “특징적인 암모니아 냄새”를 발하는 1,1-dimethyl-hydrazine 및 11-octadecylenitrile의 3종이 확인되었다. 5-methyl-thiazole은 함황 화합물로서 특히 공장산 고추장의 향에 높은 비율로 포함되어 있으며 관능적 특성은 “불결한 냄새”로 조사되었다⁽¹²⁾. 그밖에 trans-ocimene, β -cyclocitral, ethyl *n*-allylcarbamate 및 *n*-butylthium이 발견되었다.

화합물군별로 GC peak의 상대면적비는 대체적으로 aldehyde류가 가장 높았으며 그 다음이 alcohol류, ester류, acid류 등의 순으로 높았다. 화합물 중에서는 2-methyl propanal의 면적비가 21~36%로서 다른 화합물보다 월등히 높은 면적비를 보였고, 그 다음이 에탄올로 2~44%의 면적비를 보였고 나머지 2-methyl propanoic acid와 pentanoic acid, 2-methyl 1-propanol, 3-methyl 1-butanol, 1-hexanol, 2-furancarboxaldehyde, (Z)-9,17-octadecadienal, ethyl ester of acetic acid, 2-hydroxy

Table 3. Volatile flavor components in traditional and commercial *kochujang*

Peak ^a No.	Compounds identified ^b	Relative abundance(%) ^c				Odor description
		Kinds of <i>kochujang</i> ^d				
		SU	BO	SA	CO	
	□ ACIDS					
33	Acetic acid		+ ^e	+ + ⁱ	+	
42	Propanoic acid	+	+	+		pungent sour odor reminiscent of sour milk
48	Propanoic acid, 2-methyl-	4 ^g	++	+		diffusive sour, pleasant fruity odor
51	Butanoic acid		+			
56	Pentanoic acid	5	7	+	+	unpleasant odor
57	Butanoic acid, 3-methyl-		+	++	++	diffusive, acrid-acid, cheesy
72	Hexanoic acid	+	+		+	acrid-acid, fatty-rancid
87	Octanoic acid	+				
93	Nonanoic acid	+				
106	9,12-Octadecadienoic acid,(Z,Z)-		+	+		
115	Tetradecanoic acid	+	+		+	
116	Hexadecanoic acid	1	+		++	
117	9-Hexadecenoic acid	+				
	□ ALCOHOLS					
6	Ethanol	2	13	44	11	sweet-ethereal, mild odor ^f
9	2-Butanol		+			
13	1-Propanol		+	++		alcoholic and slightly stupefying odor
18	1-Propanol, 2-methyl-	+	3	1	+	cough-provoking odor, sweet
22	1-Butanol, 3-methyl-	++	8	5	++	cough-provoking odor, winey
27	1-Hexanol	16	2	+		winey, slightly fatty and fruity odor
31	1-Octen-3-ol					
43	Linalool		+		+	
45	1-Octanol					
55	2-Furanmethanol	+	+	+	+	faint burnig odor
60	l- α -Terpineol	+				characteristic lilac odor
75	Benzenemethanol	+				
79	Benzeneethanol	++	3	++	+	rose-honey-like
83	1-Dodecanol					
114	1,1'-Biphenyl-2-ol				+	
	□ ALDEHYDES					
1	Propanal, 2-methyl-	36	21	27	36	characteristic pungent odor
4	Butanal, 2-methyl-	+	+	+	++	
8	Pentanal	+				
12	2-Butenal				+	
17	Hexanal	+			+	
35	2-Furancarboxaldehyde	++	6	++	1	odor of volatile oil of almond
40	Benzaldehyde		+		+	character impact compound of cherry
46	2-Butenal, (E)-		+			
49	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	+	++		+	
54	Benzeneacetaldehyde	+	+		+	
68	2,4-Decadienal,(E,E)	+	++			identified in white bread
78	Benzeneacetaldehyde, α -ethylidene			+		
89	5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal				+	
110	9,17-Octadecadienal,(Z)-	3	8		++	
	□ ALKANES					
16	Butane, 1,1-diethoxy-3-methyl-				+	
26	Tridecane, 2-methyl-					
59	Heptadecane				+	

Table 3. (Continued)

Peak ^a No.	Compounds identified ^b	Relative abundance(%) ^c				Odor description
		Kinds of <i>kochujang</i> ^d				
		SU	BO	SA	CO	
	□ ALKENES					
32	1-Propene, 3-isocyanato-	+				
34	1-Butene, 4-isothiocyanato-				+	
36	1,3-Butadiene	5				
61	α-Terpinolene					sweet pine odor
62	Naphthalene	+				
81	Tetradecene					
108	Bicyclo 5.2.0!non-1-ene	+				
	□ BENZENES					
11	Benzene, methyl-; Toluene					sweet grassy odor
20	Benzene, 1,4-dimethyl-				+	identified in natural cocoa
	□ KETONES					
19	3-Pentene-2-one, 4-methyl-	+				
25	3-Heptanone, 5-methyl-					
38	Ethanone, 1-(2-furanyl)-				++	
50	2-Cyclopentene-1-one, 3,5,5-trimethyl-				+	
70	β-Damascenone		+	+		
80	β-Ionone	+	+		+	warm, woody somewhat dry odor with a fruity undertone
82	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)	+				
88	2(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-					
101	2(4H)-Benzofuranone	+				
	□ FURAN					
2	Furan, 2-methyl-				+	
24	Furan, 2-pentyl-				+	
	□ PHENOL					
73	Phenol, 4-methoxy-		+			
74	Phenol, 2-methoxy-	+				phenolic odor
76	Phenol, 2-methyl-; o - Cresol		+			
77	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-m		+			
86	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-			++		
96	Phenol, diethyl-		+			
	□ ESTERS					
3	Acetic acid, ethyl ester	2	1	++	++	ether-like odor reminiscent of pineapple with a bitter sweet, burnig taste
7	Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester		++			
10	Butanoic acid, ethyl ester	+				
14	Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester		+			
15	Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	+	+			
23	Hexanoic acid, ethyl ester.		+			
30	Octanoic acid, ethyl ester	+	+			
39	Propanoic acid, 2-hydroxy ethyl ester	5	++			fruity odor
58	Butanedioic acid, diethyl ester		+			
63	Benzeneacetic acid, methyl ester	+				
64	Benzoic acid, 2-hydroxy-, methyl ester	+	+			
65	Benzoic acid, 2-amino-, methyl ester					

Table 3. (Continued)

Peak ^a No.	Compounds identified ^b	Relative abundance(%) ^c				Odor description
		Kinds of <i>kochujang</i> ^d				
		SU	BO	SA	CO	
66	Dodecanoic acid, methyl ester	+				
67	Benzeneacetic acid, ethyl ester	+				
71	Dodecanoic acid, ethyl ester	+	+			
84	Tetradecanoic acid, methyl ester	+	+			honey and orris-like odor
85	Tetradecanoic acid, ethyl ester	+	1		+	orris-like odor(fusel oil of molasses)
90	Pentadecanoic acid, ethyl ester		+			
91	Hexadecanoic acid, ethyl ester		+		+	
94	Octadecanoic acid, ethyl ester		+			
97	Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	+	+		+	
98	Decanoic acid, ethyl ester	3	8		++	fruity odor reminiscent of grape(cognac)
99	Ethyl 9-hexadecenoate	+	+			
102	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester		+			
103	9-Octadecenoic acid, (Z)-, methyl ester	1	3		++	
107	9,12-Octadecadienoic acid, (Z)-, methyl ester	++	++		++	
111	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester	+	+			
112	11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester ^f	+	+			
113	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester			++		
118	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl)ester	+	+			
	□ PYRAZINE					
29	Pyrazine, trimethyl-	+	+	+		
37	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-	1	+			identified in coffee aroma
44	Pyrazine, tetramethyl-			+		
	□ MISCELLANEOUS					
21	3-Butenenitrile				++	identified in coffee aroma
28	Thiazole, 5-methyl-				3	foul odor
41	trans-Ocimene					
47	Hydrazine, 1,1-dimethyl-		2			characteristic ammoniac odor
52	β-Cyclocitral	+				
53	Ethyl N-allylcarbamate				+	
95	n-Butyllithium				+	
109	11-Octadecynenitrile		+			

^aPeak number refers to Fig. 1~4.

^bCompounds were identified by Wileylnbs database system on the basis of similarity≥90%, however, 1-Hexanol in Sun-chang *kochujang* and 5-methyl Thiazole in commercial *kochujang* was identified tentatively.

^cRelative peak area(%) of a identified compound to total peak area calculated from gas chromatographic analysis using FID detector.

^dSU=Sunchang, BO=Boeun, SA=Sachun, CO=Commercial.

^e+ denotes small peak whose peak area is<0.1% of total GC peak area.

^f++denotes medium peak whose peak area is≥0.1% and <1.0% of total GC peak area.

^gNumbers in relative abundance indicate % GC peak area.

ethyl ester of propanoic acid, ethyl ester of decanoic acid, methyl ester of (Z)-9-octadecenoic acid 등의 순으로 높았다.

고추장의 종류별 향기성분의 특징을 살펴보면 사천 고추장에서는 순창, 보은 및 공장산 고추장과 달리 ester류, alkane류, alkene류, benzene류, aldehyde류에 속

하는 화합물은 적었던 반면 에탄올 peak의 상대면적비는 44%로서 매우 높은 수준이었으며 다른 종류의 고추장과 비교해도 높은 수준이었다. 공장산 고추장의 경우 저급 지방산의 ester류, phenol류, pyrazine류가 발견되지 않았으나, 다른 고추장에서 보이지 않는 furan류가 발견되었다. 순창과 보은 고추장은 alkane류, benzene류, furan류를 제외하고는 대부분의 화합물군에서 고른 분포를 보이고 있다.

본 연구에서 확인된 112종의 고추장 향기성분 중 안⁽¹⁸⁾이 검출한 46종의 고추장 향기성분과 일치하는 성분은 methyl dodecanoic acid, methyl tetradecanoic acid, ethyl acetate(acetic acid의 ethyl ester) 3종에 불과하였고, 최 등⁽¹⁹⁾이 청국장장의 향기성분으로 동정한 19개의 화합물과 일치하는 성분은 7종이었다. 안⁽¹⁸⁾ 및 최 등⁽¹⁹⁾의 경우 물질동정 방법과 사용한 수단에 대한 구체적 설명이 없어 본 연구결과와 비교하기가 곤란하였다. 한편, 본間^(3,4)은 GC/MS 및 GC/IR 등을 이용하여 miso에서 동정한 향기화합물은 지금까지 193종이라고 밝혔는데, 본 실험에서 확인된 고추장 향기의 구성화합물과 비교하면 동일한 성분은 44종이며, 이 중에서 30종은 shoyu에서도 발견되고 있다. 이밖에도 본 연구에서 구체적으로 제시하지는 않았지만 고추장 향기농축물의 증성 또는 다른 분획에서 확인되는 화합물과 동일한 성분들이 miso와 shoyu의 향기 성분과 동일한 경우가 많고, GC/MS 검색시스템의 특성상 동일한 분석시료 내에 거의 구조가 유사한 화합물 또는 동족체에 대해서는 완벽한 동정이 어려운 점을 감안한다면 전술한 miso 및 shoyu 향기의 구성화합물과 우리나라 전통 장류인 고추장 간에는 동일한 화합물이 더 많이 존재한다고 생각되며, 주요 향기화합물의 관능적 특성(Table 3)을 살펴본 결과도 고추장만의 특이한 냄새라고 할 만한 것이 없을 뿐더러, 향기구성 성분들이 일반적인 식품에서도 발견되는 것들이 대부분인 것으로 판단되어 고추장 향기특성은 특정한 또는 소수의 휘발성 화합물에 의하여 결정되는 것이 아니고 다종다양한 향기화합물들의 조성에 의하여 영향을 받는다는 것을 추정할 수 있다. 이러한 추정은 岩淵 등⁽²⁰⁾이 GC/MS 분석을 통하여 miso의 향이 양적으로 서로 다른 다수의 화합물로 구성되어 있다고 결론지은 보고와 일치하고 있다.

결 론

고추장의 향기특성을 구명코자 3개 지역(순창, 보은, 사천)에서 제조 숙성시킨 재래식 고추장과 시판 중인 공장산 고추장의 향기성분을 연속증류추출장치로 분리한 후 GC/MS로 분석한 결과 30종의 ester류, 15종의 alcohol류, 14종의 aldehyde류, 13종의 산류, 9종의 ketone류, 7종의 alkene류, 6종의 phenol류, 3종의 alkane류, 3종의 pyrazine류, 2종의 benzene류, 2종의 furan류 및 8종의

기타 화합물 등 총 112종의 화합물을 동정하였는데, 이중 ester화합물이 30종으로 가장 많았고, GC peak 면적비 비교 결과 주요한 성분은 2-methyl propanal 및 ethanol로서 그 비율은 각각 21~36%, 2~44%를 보였다.

문 헌

1. 조한옥, 김종균, 이현자, 강주훈, 이택수: 전라북도 전통 고추장의 제법 조사와 성분. 한국농화학회지, 24(1), 21 (1981)
2. 김상순: 한국 전통 식품의 과학적 고찰. 숙명여대출판부 (1985)
3. 本間伸夫: miso의香氣と香氣成分について(第1編). 醸協, 82, 480(1987)
4. 本間伸夫: miso의香氣と香氣成分について(第2編). 醸協, 82, 547(1987)
5. 김종규, 장중규, 이부권: 한국재래식 간장 향기의 가스 크로마토 그래피 패턴과 관능검사의 통계적 해석. 한국식품과학회지, 16, 242(1984)
6. 장중규, 김종규: 한국재래식 된장 향기의 가스 크로마토 그래피 패턴과 관능검사의 통계적 해석. 한국산업미생물학회지, 12, 153(1984)
7. 안철우: 고추장 발효과정 중 주요성분의 변화 및 향기 성분의 동정. 경상대학교 박사학위 논문 (1986)
8. 김영수, 권동진, 구민선, 오훈일, 강동삼: 재래식 고추장 숙성 중 미생물과 효소력의 변화. 한국식품과학회지, 25, 502(1993)
9. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Egging, S.B. and Teranish, R.: Isolation of volatile component from a model system. J. Agric. Food Chem., 25, 446(1977)
10. Sadtler: The Sadtler standard gas chromatography retention index library vol. 1-4, Sadtler Research Laboratories (1986)
11. Furia, T.E. and Bellanca, N.: Handbook of Flavor Ingredients., vol.I, 2nd ed., CRC press, Ohio, USA(1975)
12. Furia, T. E. and Bellanca, N.: Handbook of Flavor Ingredients. Vol.II, 2nd ed., CRC press, Ohio, USA (1975)
13. Merck & Co., Inc.: The Merck Index. 11th ed., Rahway, N.J., USA (1989)
14. Arctander, S.: Perfume and Flavor Chemicals I, Montclair, N.J. USA(1969)
15. Arctander, S.: Perfume and Flavor Chemicals II, Montclair, N.J. USA(1969)
16. 석호문: Roasting 온도가 쌀보리 맥아의 향기 성분에 미치는 영향. 중앙대학교 석사학위 논문 (1987)
17. 하재호: 참깨의 볶음 조건에 따른 참기름의 향기성분의 변화. 고려대학교 박사학위논문집 (1991)
18. 안철우, 김종규, 성낙계: 한국재래식 고추장의 향기성분 동정. 한국식량영양학회지, 16, 27(1987)
19. 최성희, 지영애: 청국장 숙성 중의 향기성분 변화. 한국식품과학회지, 21, 229(1989)
20. 岩淵せつ子, 柴崎 一雄: miso의香氣成分に關する研究(第報)中性と酸性成分 同定. 日本食品工業學會誌, 20, 2(1973)