

담금방법을 달리한 고추장의 유기산 및 지방산의 변화

전명숙 · 이택수 · 노봉수

서울여자대학교 식품 · 미생물공학과

The Changes in Organic Acids and Fatty Acids in *Kochujang* Prepared with Different Mashing Methods

Chun Myung-Sook, Lee Taik-Soo and Noh Bong-Soo

Department of Food and Microbial Technology, Seoul Woman's University

Abstract

Organic acids and fatty acids of four different *Kochujang* prepared with different mashing methods were determined by HPLC and GC. Citrate, malate, lactate, succinate, formate, oxalate and acetate were identified. Citrate was found as a major organic acid (450~565 mg%) followed in decreasing order by lactate and malate. Total organic acid content of *Meju Kochujang* was the highest at the initial fermentation time, while that of *koji Kochujang* was higher than any other one after 90 days of fermentation. There was a little change of total acid among the treatments. Oleic acid was a major fatty acid (68.59~75.38%) during the fermentation of *Kochujang*. There was no significant change of fatty acids during the fermentation and among the treatments.

Key words: *Kochujang*, organic acid, fatty acid, mashing method

서 론

고추장은 담금후 원료에서 유래되는 매운맛, 짠맛이 숙성과정 중 amylase, protease 등 효소작용으로 생성된 단맛, 구수한 맛과 조화되어 고추장의 맛성분을 이룬다. 또한 원료나 숙성과정 중의 미생물 발효로 생성되는 유기산은 풍미형성에 영향을 미치며, lipase 작용으로 숙성과정중에 생성되는 지방산이나 glycerol도 고추장의 조화미에 관여한다. 저자 등^(1,2)은 전보에서 담금방법을 달리하여 제조한 고추장의 유리아미노산, 유리당 및 매운맛에 영향을 주는 capsaicin, dihydrocapsaicin 등에 대하여 보고하였다. 고추장의 맛 성분 중 유기산과 지방산에 관한 연구로는 전분질원을 달리한 고추장의 유기산 정량⁽³⁾, 미생물 혼용에 의한 고추장의 유기산⁽⁴⁾, 재래식과 공장산 고추장의 유기산에 대한 연구⁽⁵⁾와 액체국에 의한 숙성고추장의 지방산 조성에 관한 보고가 있다⁽⁶⁾.

본 연구는 담금방법을 달리하여 숙성한 고추장의 유기산과 지방산 조성을 비교 검토할 목적으로 메주, 고오지, amylase, protease를 각각 사용하여 고추장을 제조한 후 숙성과정 중의 이들 성분을 분석하였기에 보고하는 바이다.

실험재료 및 방법

시료고추장

전보⁽¹⁾에서 만든 고추장을 시료로 하였으며 그 제조방법을 약술하면 다음과 같다. 메주담금 고추장은 증자한 콩을 17×12×13 cm의 사각형으로 성형시켜 30℃에서 14일간 띄운 메주에 증자찹쌀, 소금, 고추가루 및 물을 혼합하여 담금하였다. 고오지담금 고추장은 30℃에서 3일간 배양한 *Aspergillus oryzae*의 찹쌀고오지와 증자콩에 나머지 원료를 혼합하여 담금하였다. Amylase 담금 고추장은 호화 찹쌀가루와 파쇄한 증자콩에 찹쌀가루의 2%에 해당하는 시판 amylase(태평양화학, 1,000,000 unit)를 가하여 60℃에서 3시간 30분 당화시킨 후 소금, 고추가루 등을 혼합하여 담금하였다. Protease 담금 고추장은 호화 찹쌀가루와 증자 파쇄콩에 콩량의 2%에 해당하는 시판 protease(태평양화학, 2,500,000 unit)를 가하여 가수분해한 후 amylase구와 같은 방법으로 담금하였다. 각 고추장을 플라스틱 용기(36×43.5 cm)에 담아 겨울철 실온(10~15℃)에서 5개월간 숙성시켰다.

pH 및 적정산도

pH는 시료 10g을 취하여 직접 pH meter(Orion 720A)로 측정하였으며 적정산도는 시료 10g에 탄산가스를 구축한 증류수 40 ml를 가하여 교반하면서 0.1 N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될때까지 적정하여 이때 소비된 ml수로 표시하였다⁽⁷⁾.

Corresponding author: Bong-Soo Noh, Department of Food and Microbial Technology, Seoul Woman's University, 126 Kongleungdong Nowon-ku, Seoul 139-774, Korea

Table 1. HPLC condition for determination of organic acids in *Kochujang*

Instrument	HPLC Gilson 303
Column	Aminex HPX-87H
Mobile phase	0.008N H ₂ SO ₄
Flow rate (ml/min)	0.6
Attenuation	0.5 AUFS
Sample size (μl)	20
Detector (nm)	UV 210
Recorder	SP 4270

Table 2. GLC condition for determination of fatty acids in *Kochujang*

Instrument	Spectra-physic 7100
Column	5% DEGS
Sample size (μl)	1
Attenuation	128 AUFS
Column temp. (°C)	175
Inlet temp. (°C)	210
Detector temp. (°C)	230
Flow rate (ml/min)	N ₂ 50 Air optimum flow H ₂ optimum flow
Detector (nm)	FID
Recorder	SP 4270

유기산

고추장 5g을 25 ml로 정용한 후 1시간 정도 정치한 다음 420×g에서 15분간 원심분리하고 여액을 Amberlite IR 120B(Sigma Chem. Co) column(1×5 cm)으로 통과시켜 얻은 액을 membrane filter(Millex GS, 0.22 μm; Millipore)로 여과한 다음 HPLC를 사용하여 Table 1과 같은 조건으로 분석하였다.

지방산

고추장을 80°C에서 10시간 통풍 건조한 후 20 mesh인 체로 통과시키고 에테르로 추출한 다음 여과하고 용매를 제거하여 얻은 시료 지질 250 mg을 시험관에 취해 Met-calfe 등⁽⁸⁾ 및 Luddy 등⁽⁹⁾의 방법을 변형하여 다음과 같이 처리하였다. 12% 메탄올성 가성소오용액 10 ml를 가한 다음 환류장치에서 45분간 가열하여 비누화 시킨 후 에테르 5 ml씩을 3회 가하여 비누화물을 추출 제거하였다. 진한 염산을 가해 산성으로 한 다음 에테르 5 ml씩으로 3회 지방산을 추출하고 무수 탄산나트륨으로 탈수한 후 에테르를 증발시켜 제거하였다. 여기에 12.5% 보론트리플로라이드시약(BF₃: 메탄올용액) 10 ml를 가하고 끓는 수욕상에서 5분간 에스테르화한 후 냉각하였다. 증류수 5 ml, 25% 탄산나트륨 용액 0.5 ml 및 n-헥산 3 ml를 가하고 강하게 진탕한 후 n-헥산층을 취하여 5 ml 용량 플라스크에 옮기고, 다시 n-헥산을 소량씩 넣어 추출한 다음 n-헥산층을 합하여 5 ml로 정용하여 Table 2와 같은 조건으로 가스크로마토그래피를 사용하여 지

Table 3. Changes in pH and titrable acidity of *Kochujang* during fermentation

Type of <i>Kochujang</i> ¹⁾	Fermentation time (days)						
	0	30	60	90	120	150	
pH	A	4.47	4.43	4.38	4.34	4.33	4.14
	B	4.78	4.54	4.49	4.45	4.41	4.40
	C	5.17	5.13	5.04	5.03	4.98	4.97
	D	4.88	4.72	4.66	4.56	4.55	4.31
Acidity (0.1N NaOH ml)	A	10.94	13.84	15.39	14.65	12.87	11.52
	B	10.27	10.99	11.65	11.72	11.68	11.64
C	C	5.65	6.34	6.78	6.44	6.43	6.34
	D	8.65	10.02	11.64	9.78	9.68	9.28

¹⁾A: Prepared with conventional *Meju*

B: Prepared with *Aspergillus oryzae*

C: Prepared with amylase

D: Prepared with protease

방산을 분석하였다.

결과 및 고찰

고추장 숙성과정 중의 pH와 적정산도의 변화는 Table 3과 같다. pH는 담금직후 4.47~5.17의 범위였으나 숙성기간의 경과에 따라 저하하는 경향을 보여 150일에는 4.14~4.97이었다. 적정산도는 담금직후 5.65~10.94 ml였으나 60일에 6.78~15.39 ml로 거의 최대치를 보인 후 감소하였다. 이는 초기에 원료 및 발효과정 중 미생물의 대사작용으로 생성되는 유기산의 증가로 pH가 저하되고 아울러 적정산도가 증가하였다. 그러나 90일 후 pH가 저하하였음에도 산도가 적어진 것은 생성된 산이 에스테르 등의 방향성분으로 형성되는 데에 이용되었기 때문이라고 추측된다. 숙성 전기간에 걸쳐 시험구 별로는 메주, 고오지, protease, amylase 고추장 순으로 pH가 낮고 적정산도가 높은 경향을 보였다. 자연균이나 배양균의 생육이 상대적으로 많은 메주나 고오지로 담금한 고추장은 amylase나 protease를 사용한 효소고추장보다 이들 미생물이 생산하는 유기산이 많게 되어 적정산도가 높았던 것으로 추측된다.

담금직후, 90일 및 150일 고추장의 유기산을 HPLC로 측정할 결과는 Table 4와 같다. 고추장에서 citric acid, lactic acid, succinic acid, malic acid, formic acid, acetic acid, oxalic acid 등의 유기산이 동정되었고 2~3개의 미지물질도 검출되었다. 고추장의 유기산 중 가장 많은 함량을 보인 것은 citric acid(450~565 mg%)으로 담금직후에는 메주고추장에서, 90일 후에는 amylase 고추장과 protease 고추장에서 다소 높았다. 콩에 존재하는 총 유기산 중 citric acid는 70~80%(841~1031 mg/100g)를 차지하며⁽¹⁰⁾ 쌀에서도 함량이 높는데⁽¹⁰⁾ 콩과 쌀을 원료로 담금한 본 실험의 4가지 고추장에서 가장 높은 것으로 나타났다. Malic acid는 200~325 mg%로 메주구가 다소

Table 4. Changes in organic acid content of Kochujang during fermentation

Fermentation period (days)	Type of Kochujang	Organic acid(mg%)							Total organic acid
		Citrate	Lactate	Succinate	Malate	Acetate	Formate	Oxalate	
0	A	545	263	132	325	95	50	8	1,418
	B	457	305	152	210	45	trace	7	1,176
	C	487	241	143	237	46	trace	trace	1,154
	D	510	235	160	210	45	trace	6	1,166
90	A	460	257	128	275	73	37	10	1,240
	B	475	355	177	265	70	trace	8	1,350
	C	510	322	160	250	71	trace	4	1,317
	D	535	296	149	242	45	trace	6	1,273
150	A	450	238	119	200	70	38	10	1,205
	B	475	408	204	265	43	trace	7	1,402
	C	490	310	155	250	45	2	4	1,256
	D	565	321	161	262	44	trace	6	1,359

A, B, C, D refer to Table 3

높았다. 콩, 쌀, 고추 등의 원료에서 존재하는 malic acid가^(10,11) 주로 이들 원료에서 유래되어 고추장으로 이행된 것으로 짐작된다.

TCA cycle에서 생성되는 citric acid와 malic acid는 탈지대두와 소맥의 전량을 고오지로 만들어 담금하는 간장에서는 숙성과정 중 현저히 감소하나⁽¹⁰⁾ 콩이나 쌀의 일부분만을 고오지로 만들어 담금하는 된장에서는 함량이 높다⁽¹²⁾. 본 실험 고추장도 된장의 경우와 같이 숙성 후기에 이들 산의 함량이 높았다.

Lactic acid는 235~408 mg%로서 citric acid 다음으로 함량이 많았다. 메주고추장의 경우는 커다란 변화가 없으나, 그 외 다른 구에서는 숙성기간에 따라 증가되는 현상을 보여주었으며 시험구별로는 고오지구가 다소 높은 성향을 보여주었다. 이는 Ueda 등⁽¹³⁾의 보고와 같이 고오지 제조중에 혼입하는 젖산 생산력을 갖은 *Micrococcus*속이나 젖산균의 생육이 많게되어 타 시험구보다 높아진 것이 아닌가 추측된다. Succinic acid는 119~204 mg%로 숙성기간에 따른 시험구간의 함량은 일정한 경향이 없었다.

Lactic acid와 succinic acid는 콩, 쌀 등의 원료에는 미량으로 존재하지만⁽¹⁰⁾, 본 실험 고추장에서 담금직후나 숙성과정 중 상당량 검출된 사실로 보아 미생물 대사 작용이나 발효에 의해 생성되는 고추장의 주 유기산으로 추측된다. Acetic acid는 45~95 mg%로 담금직후와 150 일간의 함량차이는 근소하였다. 시험구별로는 메주구가 다소 높아 초산생성에 관여하는 *Bacillus subtilis* 등의 세균류⁽¹⁰⁾가 메주중에 많이 생육한 결과로 보여진다. Oxalic acid와 formic acid는 50 mg% 이하로 그 함량이 적거나 극히 미량이었다. 동정된 유기산 총량은 담금 직후에 메주구가 다소 높았으나 이후는 citric acid와 malic acid의 감소가 타 시험구보다 커서 총량이 감소되었다. 90일 이후는 lactic acid나 succinic acid의 증가가 많은 고오지 고추장에서 다소 높았다. 어느 경우나 각 시험

구간의 유기산 총량은 차이가 적었다. 본 실험 결과 시험구에 따라 적정산도가 높은 고추장에서 유기산량도 높았으나 동정되지 않은 유기산량(표에 제시되지 않았음)이 가산되지 않아 적정산도 량과 비례하지 않았다. 전분질원을 달리하여 제조한 고추장⁽³⁾이나 미생물 균주의 혼용에 의하여 제조한 고추장⁽⁴⁾은 pyroglutamic acid, citric acid, succinic acid 등의 함량이 많은 것으로 보고되었고 김 등⁽⁵⁾은 사천, 순창 등의 재래식 고추장과 공장산 고추장에서는 lactic acid, oxalic acid, acetic acid 등이 많이 검출된 것으로 보고하였다.

본 실험 고추장에서는 citric acid, lactic acid의 함량이 높고, oxalic acid, formic acid의 함량이 낮아 이 등⁽³⁾, 손⁽⁴⁾, 김 등⁽⁵⁾의 보고와 함량면에서 다소 차이를 보였다. 이와같은 사실은 원료배합량, 제조방법, 숙성기간 등에 따라 생성되는 고추장 중의 유기산 종류나 함량도 차이가 있음을 의미한다.

담금 직후, 90일 및 150일 고추장의 지방산을 gas chromatography로 분석한 결과(Table 5) lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid가 고추장에서 분리 확인되었으며 지방산 중 oleic acid가 68.59~75.38%로 조성 비율이 가장 높았다. Palmitic acid는 9.89~12.68%, stearic acid 8.91~13.51%, linoleic acid는 1.26~8.15% 범위였으나 lauric acid와 myristic acid는 1.5% 미만으로 극히 낮았다. 쌀에는 oleic acid, palmitic acid의 순으로, 콩에는 linoleic acid와 oleic acid가, 고추과피에는 linoleic acid의 함량이 각각 높은 것으로 보고되어 있다^(14,15). 본 실험 고추장에서는 쌀에서 가장 많이 존재하고 콩에서도 상당량 존재하는 oleic acid의 함량이 가장 높았으나 콩과 고추에 가장 많이 존재하는 linoleic acid의 함량은 낮은 편이다. 숙성기간중 시험구에 따라 지방산 조성비율이 다소의 증감현상을 보였으나 전반적으로 큰 변화가 없는 편이었다. 시험구별로는 oleic acid와 stearic acid는 protease 처리 고추

Table 5. Changes in fatty acid content of Kochujang during fermentation

Fermentation period (days)	Type of Kochujang	Fatty acid(%)					
		Lauric (12:0)	Myristic (14:0)	Palmitic (16:0)	Stearic (18:0)	Oleic (18:1)	Linoleic (18:2)
0	A	0.11	0.46	12.31	11.40	68.59	7.13
	B	0.27	1.30	10.28	8.91	71.09	8.15
	C	trace	trace	11.71	11.24	69.03	8.02
	D	trace	trace	10.82	13.51	74.32	1.35
90	A	0.11	0.47	10.00	11.24	71.84	6.34
	B	0.15	0.67	10.45	10.64	70.49	7.60
	C	trace	1.29	10.35	11.33	73.53	5.83
	D	trace	trace	10.00	13.33	75.00	1.66
150	A	0.13	0.43	9.89	10.70	72.47	6.38
	B	0.15	0.64	10.69	10.90	69.49	8.13
	C	trace	trace	12.68	12.68	70.41	4.23
	D	trace	trace	12.56	10.80	75.38	1.26

A, B, C, D refer to Table 3

장에서, linoleic acid는 고오지 고추장에서 다소 함유율이 높았으나 담금방법에 따른 각시험 고추장간의 지방산 조성 비율은 큰 차이가 없었다.

이 등⁽⁶⁾은 액체국으로 제조한 숙성 고추장의 지방산으로 linoleic acid가 58.47~83.89%로 함유율이 가장 높고 다음이 oleic acid, palmitic acid, stearic acid, linolenic acid 등의 순이었다고 보고하였다. 이 등⁽⁶⁾ 보고와 비교하여 고추장의 지방산 종류는 비슷하나 본 실험에서는 oleic acid가 가장 많아 조성 비율면에서 차이를 나타냈다. 이것은 담금방법, 숙성조건이 달라 lipase의 활성이나 지방의 자동산화기구 등의 차이가 그 원인으로 추측된다. 이상의 실험결과와 같이 고추장은 linoleic acid와 같은 필수지방산을 비롯하여 C₁₄ 이상의 고급지방산으로 구성되어 있어 영양면에서 어느정도 가치가 인정되나 고추장중의 지방함량이 2% 전후로 비교적 낮아 담금방법에 따른 시험구간의 품질차이는 거의 없는 것으로 추측된다.

요 약

담금방법을 달리하여 제조한 메주, 고오지, amylase, protease 고추장의 유기산과 지방산을 분석한 결과는 다음과 같다. Citric acid, malic acid, lactic acid, succinic acid, formic acid, oxalic acid, acetic acid가 고추장에서 검출되었다. Citric acid는 450~565 mg%로 가장 많은 양으로 나타났고 다음이 lactic acid, malic acid 등이었다. 유기산 총량은 담금직후에 메주고추장이, 90일후는 고오지 고추장이 높았으나 시험구간의 함량차이는 적었다. Oleic acid, palmitic acid, lauric acid, linoleic acid, myristic acid, stearic acid가 고추장에서 검출되었다. Oleic acid는 68.59~75.38%로 가장 높은 함유율을 나타냈으나 각시험구간의 지방산 조성비율은 차이가 거의 없었다.

문 헌

1. Lee, T.S., Chun, M.S., Choi, J.Y. and Noh, B.S.: Changes of free sugars and free amino acids in Kochujang with different mashing methods. *Food Biotechnol.*, **2**, 102 (1993)
2. Chun, M.S., Lee, T.S. and Noh, B.S.: The Changes in capsaicin, dihydrocapsaicin and capsanthin in Kochujang with different mashing methods. *Food Biotechnol.*, **3**, 104 (1994)
3. 이택수, 박성오, 이명환: 건분질 원료를 달리한 고추장의 유기산 정량. *한국농화학회지*, **24**, 120 (1981)
4. 손성현: *Aspergillus oryzae*, *Bacillus licheniformis* 및 *Sacchaomyces rouxii* 혼용에 의해 제조된 고추장 숙성기간 중 품질변화에 관한연구. 세종대학교 석사학위논문 (1992)
5. 김영수, 권동진, 오훈일, 강통삼: 재래식과 공장산 고추장의 이화학적 특성 비교. *한국식품과학회지*, **26**, 12 (1994)
6. 이택수, 박성오, 궁성실: 액체국에 의한 숙성고추장의 지방산 및 알코올조성. *한국식품과학회지*, **16**, 165 (1984)
7. 全國 味噌 技術會編: 基準 味噌 分析法. 삼문당 (일본) p.1-34 (1968)
8. Metcalfe, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R.: The rapid preparation of fatty acid esters for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, **38**, 514 (1966)
9. Luddy, F.E., Barford, R.A., Herb, S.F. and Magidman, P.: A rapid and quantitative procedure for the preparation of methyl esters of butter oil and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 549 (1968)
10. 森口繁弘, 石上有造: しょうゆ成分一覽 (3) 有機酸. *日本醸造協會雜誌*, **62**, 995 (1967)
11. 이성우: 신미종 고추의 추속에 관한 생리학적 연구 제 4보 amino acid, 유기산, 당의 변화. *한국농화학회지*, **14**, 43 (1971)
12. 海老根英雄: 味噌成分一覽 (2) 糖類, 有機酸, および, その他の成分. *日本醸造協會雜誌*, **62**, 1368 (1969)

13. Ueda, R., Imamura, T., Ishigami, Y. and Okano, T.: Studies on changes in microflora and its metabolism during the process of making koji in soy sauce brewing (5) Metabolisms of lactic acid producing bacteria and genus *Micrococcus* isolated from koji. *Season. Sci.*, **19**, 29 (1972)
 14. 박원기 : 한국식품사전, 식품종의 지질구성, 지방산 함량, p 571 신광출판사(서울) (1991)
 15. 이강자, 한재숙, 이성우, 박춘관 : 고추의 지질에 관한연구. 한국식품과학회지, **7**, 91 (1975)
-

(1994년 8월 3일 접수)