

지역별 소규모 농가 생산 전통 고추장의 휘발성 성분에 관한 연구

홍여주¹ · 손성혜¹ · 김하윤² · 황인국² · 유승석^{1*}

¹세종대학교 조리외식경영학과, ²국립농업과학원 농식품자원부

Volatile Components of Traditional *Gochujang* Produced from Small Farms according to Each Cultivation Region

Yeo Joo Hong¹, Seong Hye Son¹, Ha Youn Kim², In Guk Hwang² and Seung Seok Yoo^{1*}

¹Department of Culinary and Foodservice Management, Sejong University

²Department of Agro-Food Resources, National Academy of Agricultural Science

Abstract

The purpose of this study is to investigate the volatile compounds of Korean traditional *gochujang* from various districts. The volatiles from each traditional *gochujang* are being extracted by simultaneous steam distillation extraction (SDE), and analyzed by gas chromatography (GC) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Twenty compounds are identified as major volatile components which include 8 esters, 4 alcohols and 4 acids. The most traditional *gochujang* possesses more volatile components rather than commercial *gochujang* products. Most acids come from fatty acids and the alcohols derive from the oxidative degradation of linolenic acid. The most abundant volatile compounds for both traditional and commercial *gochujang* include 10 compounds such as 2-methyl-1-propanol, hexanal, 2-methyl-1-butanol, octanoic acid ethyl ester, as well as the various type of acids and esters. They represent most of the total GC peak areas, respectively. From the results, the characteristics of the flavors for traditional *gochujang* from each district are not clear but have shown various components than the commercial products.

Key words : Volatile compounds, *gochujang*, traditional, simultaneous steam distillation extraction (SDE), gas chromatography (GC), flavor.

서 론

고추장은 우리나라의 대표적인 장류의 일종이며 발효 조미식품으로, 다른 장류와는 달리 부재료로 고추를 주로 사용한다. 고추장의 맛은 재료로부터 유래되는 짠맛과 매운맛 외에도 발효에 의한 맛이 있는데, 콩으로부터 얻어지는 단백질의 구수한 맛과 찹쌀, 쌀 등의 탄수화물 식품에서 얻어지는 당질의 단맛이 있다. 이와 같은 맛은 고춧가루의 매운 맛과 소금의 짠 맛과 조화되어 고유한 고추장의 맛을 이루며, 조미와 향신의 두 가지 목적으로 사용되어 왔다(Shin *et al* 1996). 또한 고추장의 주요 재료인 고춧가루는 건위제로 혈액 순환을 도우며, 고추의 capsaicin 과 capsaicinid 이 *Bacillus subtilis* 균에 대한 항균 작용을 나타내고, β -carotene과 비타민 C는 항암작용을 갖는 등 기능적 가치가 높은 식품으로 알려져 있다(강 과 김 1999).

그동안 여러 가지 목적으로 전통 고추장과 개량식 혹은

공장산 고추장의 특성에 관한 연구가 진행되어 왔다(Kim *et al* 1994). 전통적인 고추장은 된장용 메주와는 다른 고추장용 메주를 별도로 만들어 사용하며, 발효 과정을 거치며 세균이나 곰팡이와 같은 미생물이 분비하는 효소작용에 의하여 전분과 단백질이 분해되고, 내염성 효모와 젖산균 등의 분해 작용에 의해 각종 향미와 색상 등이 나타난다. 이는 숙성 과정 중 생산되는 미생물의 대사산물인 유기산, 핵산, 알코올 등이 향미에 관여하기 때문이다. 따라서 향미와 색상 등을 개량하기 위해서는 비교적 오랜 숙성 기간이 필요한 것으로 보고되었다(Shin *et al* 1996, 강 과 김 1999).

한편, 개량식 혹은 공장산 고추장의 경우, 주로 분리되어 사용된 특성의 국균의 효소작용과 효모의 발효작용에 의하여 주요 향미가 생성되는데, 이는 고추장의 메주 대신 koji를 사용하고, 엿기름에 의한 당화보다는 감미원으로 물엿을 직접 첨가하여 제조하는 것에 기인한다. 이는 전분질 만을 주요한 기질로 사용하여 황국균(*Aspergillus oryzae*)의 발효를 이용하는 것으로 전통 고추장에 비해 단시간에 고추장을 대량 생산하는 데 효과적이기 때문이다. 따라서 공장에서 생산하는 koji 사용 개량식 고추장의 경우 자연에 존재하는 많은

* Corresponding author : Seung Seok Yoo, Tel : 82-2-3408-3824, Fax : 82-2-3408-4313, E-mail : yss2@sejong.ac.kr

미생물을 이용한 전통 고추장과는 달리 향미 면에서 다른 특 나타낸다(Kim & Oh 1993).

따라서 제조방법이나 원료에 따른 다양한 고추장의 휘발성 성분을 규명하기 위하여 주요 휘발성 성분을 분석하고, 그 조성을 보고한 연구가 일부 진행되어 왔다. Park & Kim (2003)이 보고한 고추장의 주요 휘발성 성분 분석에 관한 연구에서는 특징적 성분을 규명하기 위해 시판용 공장산 고추장을 분석하였다. 그 결과, 고추장 향의 주체는 주로 ester 류였으며, 공통적 휘발성 성분은 5종이었고, 특징적 향에 관한 성분을 각 분획별로 15종류로 구분하여 보고하였다. 그러나 고추장을 각 지역에서 제조 숙성시킨 뒤, 재래식과 공장산을 비교한 Kim & Oh(1993)의 연구에서는 주요 휘발성 성분과 관능특성의 검토 결과, 고추장 만의 특이한 냄새성분은 없고, 고추장의 향미 특성은 소수의 특정성분에 의해 결정되는 것이 아니고, 다양한 다종의 휘발성화합물들의 조성에 의해 영향을 받는 것으로 추정된다고 보고하였다. 개량식 고추장의 숙성 과정 중 향미 특징 연구에서도 휘발성 성분의 종류나 주성분이 고추장의 담금 방법, 발효기간, 분석방법 등에 의해 차이를 보인다고 보고하였다(Choi & Lee 2003).

본 연구에서는 전통 고추장이 다양한 특성과 장점을 가진에도 불구하고, 최근 고추장을 포함한 장류 소비의 대부분이 한정된 몇 개의 대기업에 제한되는 것을 고려할 때 사라질 수 있는 전통적인 한국의 맛을 발굴하고 발전시키기 위하여 전통 고추장의 향에 관한 연구를 수행하였다. 이를 위해 전국의 각 지역의 농가에서 자체적으로 현재 제조하고 있는 전통 고추장의 현황과 특성을 파악하고자 고추장을 수집하여 주요 휘발성 성분을 분석하고, 그 특성을 체계화 하고자 하였다. 또한 전통 고추장의 휘발성 성분 분석 시 추출조건을 검토하고 분석방법을 비교하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에 사용한 고추장은 각 권역별 9개도의 소규모 농가에서 생산하는 재래식 고추장을 직접 수집하여 사용하였다. 모든 시료는 2012년 6월에 일괄 구매하여 사용하였으며, 장류협회의 도움을 받아 최초 수집된 시료는 110종이었다. 이 중 9명의 패널로 관능평가를 수행하여 예비실험을 통해 2차에 걸쳐 선별한 특징적인 향 특성을 나타내는 27종의 시료를 최종적으로 선정하였다.

고추장 시료는 지역별로 경기권역 5종, 강원지역 2종, 충청권 5종, 전라권 7종, 경상권 8종으로 구성되었다. 또한 전통 고추장과 비교를 위하여 시중에 유통 중인 대표적인 시판 고추장을 제조사별로 8종(711-718)을 선별한 후 구입하여 사

용하였다. 시료는 4℃에서 보관하며 사용하였고, 휘발성 성분 분석의 내부표준물질로 사용된 3-heptanol은 Aldrich 사 (St. Louis, MO, USA), methylene chloride는 J.T. Baker(NJ, USA)에서, sodium sulfate anhydrous는 Daejung Chemical Co. (Gyeonggi, Korea)의 제품을 사용하였다.

2. 실험 방법

1) SDE 방법에 의한 향기성분의 최대추출 조건 검토

전통 고추장 및 시판 고추장의 최대 추출조건 검토를 위하여 시판 중인 임의의 고추장 시료(K사, 2011년 11월 제조)를 사용하여 휘발성 성분을 분석 비교하였다. 이때 사용된 휘발성 성분의 추출장치로는 SDE(Simultaneous steam Distillation Extraction)장치를 이용하여 추출시간별로 휘발성 성분을 포집하였다. 각각의 고추장 시료 50 g에 증류수 500 mL를 혼합하고, 내부표준물질로 3-heptanol(1,000 ppm, w/v)을 1 mL 첨가하였다. 연속 증류 추출장치(SDE)에서 methylene chloride 용매 50 mL를 사용하여(Hur *et al* 1998, Yoo SS 2007) 상압 하에서 각각 2, 3, 4시간 동안 추출시간을 달리하여 휘발성 성분을 추출하였다. 수분 제거를 위해 추출액에 Na₂SO₄를 가하여 탈수시켰으며, 추출액을 취하여 KD 장치(Kuderna Danish type apparatus)로 약 2 mL까지 농축한 후, 질소가스로 1 mL까지 최종 농축하여 GC 분석의 시료로 사용하였다.

2) GC를 이용한 향기성분 분석

고추장의 주요 휘발성 성분은 gas chromatography(GC)로 분석되었으며, flame ionization detector(FID)를 장착한 Agilent 6890(Agilent, USA) GC가 사용되었다. 이때 주요한 휘발성 성분의 분석 조건은 Table 1과 같다. 한편, 휘발성 성분의 분석은 특성이 각기 다른 극성 정도를 고려하여 non-polar한

Table 1. Instrumental conditions for flavor analysis by gas chromatography

Instrument	Agilent GC 7890A
Column	DB-WAX
Injection mode/ratio	Split (50:1)
Injector temperature	220℃
Detector temperature	220℃
Oven temperature	40℃ (5 min)→4℃/min→160℃→5℃/min→220℃ (5 min)
Carrier gas	He
Detector	FID

HP-5와 polar한 DB-WAX(Agilent, USA)로 각각 분석하였다. 이때 각 조건별 추출에 따른 분석 결과를 상대적인 피크면적으로 비교 분석하였다. 각각의 휘발성 성분의 함량은 내부표준물질(IS)의 피크면적과 화합물의 피크 면적을 상대 비교하여 계산되었으며, 이때의 각 피크 성분의 농도는 다음의 식에 의하여 구하였다(Yoo & Ho 1998).

$$\text{농도}(\mu\text{g/g}) = \text{분석된 화합물의 피크면적} \times \frac{\text{IS의 농도}}{\text{내부표준물질의 피크면적}}$$

3) GC/MS를 이용한 휘발성 성분 정성분석

고추장으로부터 연속 증류 추출된 휘발성 성분은 mass selective detector(Agilent 5972 MSD, Agilent, USA)가 장착된 Agilent 6890 가스크로마토그래피/질량분석기(GC/MS)(Agilent, USA)에 의하여 정성 분석되었다. 이때 운반기체는 helium을 사용하였으며, 유속은 분당 1 mL로 조절하였다. 분석 컬럼은 GC에서 사용한 것과 동일한 것을 사용하였고, 분석 시 얻어진 mass spectral data는 Agilent Chemstation의 data system에 저장되었다. 각각의 휘발성 성분의 mass spectrum은 Wiley 77n library의 spectrum과 비교하여 확인하였고, 각 고추장의 휘발성 성분 중 주요 정량적 성분 20가지를 대상으로 동정하였다. 휘발성 성분의 정성 분석을 위한 GC/MS의 주요 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

1. SDE 방법에 의한 휘발성 성분의 최대추출조건 검토
전통 고추장 및 시판 고추장의 휘발성 성분을 SDE 방법으로

Table 2. Analytical conditions for identification of volatile compounds by gas chromatography/mass spectrometry

Instrument	Agilent 5972 MSD (6890 GC)
Column	DB-WAX
electron ionization	70 eV
Ion source	180°C
Detector temperature	220°C
emission current	4.1 mA
mass range	50-500 amu
scan mode	2.0 scans/s
Oven temperature	40°C (5 min)→4°C/min→160°C→5°C/min→220°C (5 min)
Carrier gas	He
Library	Wiley 77n library

분석하기 위한 최대추출조건을 검토하기 위하여 고추장으로 부터 각각 추출 시간을 달리하여 휘발성 성분을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 또한 극성을 달리한 대표적인 분석 컬럼인 HP-5와 DB-WAX를 사용하여 동일한 시료를 3회 이상 각각의 방법으로 반복 분석하여 위와 같은 결과를 얻었다. 이때 추출온도는 가열에 의한 추출이므로 모두 물의 비등점 이상이라 가정할 때 추출 시간 검토는 Table 3과 같이 각각 2 hr, 3 hr, 4 hr로 처리하여 비교하였다. 그 결과, 고추장의 휘발성 화합물의 수와 양에 있어서 컬럼의 경우 전반적으로 극성 column(DB-WAX)을 사용했을 때 추출 및 분석효율이 높은 것으로 판단되었다. 특히 미량의 피크를 제외한 주요한 휘발성 화합물의 피크수도 같은 추출시간에서 극성 column의 경우 더 많이 확인되었다. 또한 비극성 column의 경우 3시간 추출 이후 거의 동일하게 나타났으나, 극성 column의 경우 4시간 추출한 경우 최대 면적을 나타냈다. 이는 동일한 피크 성분이 추출 시 최대면적을 나타내는 것을 기준으로 하였으나, 고온에서 장시간 가열의 경우 부산물의 생성 가능성도 배제할 수 없다.

한편, 같은 컬럼일 경우 추출 시간에 따라 휘발성 화합물의 수는 크게 영향을 받았는데 선행연구에 따르면 이러한 결과는 시료의 특성에 따라 달라지는 것으로 보고되었다(Yoo & Ho 1998). 휘발성 성분을 분석하기 위한 식품의 추출 조건에 영향을 미치는 요인으로는 추출온도 및 시간, 용매 등의 요인이 있으며, 특히 같은 조건에서 추출시간을 일정시간 이상 충분히 해준 경우 최대면적에 이를 수 있고, 그 후 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보이기도 한다고 보고하였다(Heath HB 1981). 휘발성 성분의 분석 시 추출 시간이 증가할수록 검출된 휘발성 화합물은 수와 양에서 증가를 보였다는 선행연구와 유사한 경향을 나타냈다(Hur *et al* 1998, Schults *et al* 1977). 본 실험에서는 전체적으로 4시간 추출 후 극성 column으로 분석했을 때 고비점부의 휘발성 성분들이 많이 생성되었다.

2. 소규모 농가 생산 전통 고추장의 휘발성 성분 분석

각 지역에서 수집한 소규모 농가 생산 전통 고추장의 휘발성 성분 분석 결과는 Table 4~7과 같다. 각 지역에 따라 Table에서와 같이 주요 휘발성 성분이 동정되었다. 전반적으로 각 Table에서와 같이 시판용 고추장에 비해 전통 고추장에서 다양한 휘발성 화합물이 나타났으며, 공통적으로 palmitic acid와 linoleic acid, oleic acid의 ester류가 가장 많이 검출되었다. 이와 같은 지방산 및 지방산의 에스테르류는 고추의 주요 휘발성 성분으로 알려져 있는데, 특히 linoleic acid는 고추를 태양에 직접 건조할 때 함량이 높아진다고 보고되었다(Joo *et al* 1995).

또한 농가형 고추장은 시료 33번을 제외하고는 RT 15분

Table 3. Comparison of the yields of volatile compounds according to the extraction time and the column type

Peak No.	t_R ¹⁾	HP-5			DB-WAX		
		2hr	3hr	4hr	2hr	3hr	4hr
1	4.71	— ²⁾	44.81 ³⁾	55.00	—	—	—
2	4.82	39.69	55.45	68.09	—	—	—
3	8.89	—	—	129.99	—	—	—
4	9.82	—	35.83	43.64	—	—	—
5	4.91	67.67	95.43	—	—	—	—
6	10.10	—	113.01	155.39	—	—	—
7	12.80	—	—	391.42	—	—	—
8	13.70	—	32.10	33.89	—	—	—
9	14.88	32.97	57.01	67.12	—	—	—
10	24.00	—	—	—	167.33	141.65	175.80
11	37.43	—	—	—	33.54	38.41	38.96
12	38.68	—	—	—	35.47	60.01	51.79
13	38.44	—	—	—	—	—	496.58
14	42.88	—	—	—	416.56	796.25	481.25
15	43.59	—	197.92	124.41	93.94	—	786.57
16	43.64	—	782.52	199.93	—	—	—
17	44.15	—	—	—	—	—	530.67
18	44.64	—	—	—	30.88	88.73	116.69
19	44.93	—	—	—	—	—	712.66
20	45.10	—	—	—	—	—	98.28
21	46.29	—	—	—	—	—	—
22	46.44	32.52	339.44	—	—	77.70	1667.35
23	46.53	—	—	—	—	77.70	89.58
24	46.63	—	—	—	—	—	366.53

¹⁾ RT : retention time (min), ²⁾ — : trace amount, ³⁾ response*time (pA*sec).

이전의 피크의 출현이 없었으며, 시료 전반에 걸쳐 대부분의 피크가 RT 25분 이후 후반부에 출현하였으며 특히, 46분 이후 다수의 피크가 검출되었다. 농가형 고추장 중 화합물의 수가 가장 많이 나타난 시료는 85번이며, 시판 고추장에서 가장 많은 피크를 보인 시료는 711과 713이었다. RT 45분대의 피크는 극히 일부의 고추장에서만 나타난 반면, 85번 시료는 RT 전반에 걸쳐 고른 피크의 분포를 보였다.

각 지역별 고추장의 휘발성 성분 분석 결과, 매우 다른 특징은 나타나지 않았으며 지역별 특성이라고 하기 보다는 제품별 차이가 더 크게 나타났다. 또한 각 성분의 분포나 비율은 다르게 분석되었다. 인근지역을 고려하여 4개의 권역으로

나누어 결과를 살펴볼 때 경기 및 강원권의 결과는 다음의 Table 4와 같다.

SDE 장치로 추출한 고추장의 휘발성분은 경기권역에서는 11번 시료의 피크 수가 가장 많게 나타났고, 강원권의 경우 시료 29번이었다. 경기, 강원지역(중부 지역) 농가형 고추장의 휘발성 화합물의 결과에서 총 함량은 29번 시료에서 가장 많았고, 시료 전반에 걸쳐 methyl palmitate와 ethyl oleate 및 ethyl linoleate 함량이 두드러지게 크게 나타났는데, 대부분의 피크는 39분 이후에 나타나는 양상을 보였다. Table 5에 나타난 바와 같이 충청권 농가형 고추장의 휘발성 성분 분석 결과, 충청권 고추장의 경우 화합물의 총량은 46번 시료에서

Table 4. The contents of volatile compounds in traditional *gochujang* from Gyeonggi & Gangwon district

No.	Compound identified	t_R ¹⁾ (min)	Samples						
			7	9	10	11	13	26	29
1	IS ⁴⁾	18.82	20.00 ²⁾	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
2	Ethyl octanoate	24.01	27.59	— ³⁾	13.05	2.29	6.24	—	—
3	Di-2-Propenyl-disulfide	24.62	—	—	—	—	6.98	—	—
4	Dodecane	25.40	352.97	164.14	58.41	45.14	47.96	175.55	221.42
5	Linalool L	27.24	—	—	—	1.51	—	—	—
6	2-Furanmethanol	30.28	24.18	—	—	7.37	—	—	—
7	Decanoic acid	34.80	—	—	9.59	—	—	—	—
8	Ethyl tetradecanoate	40.49	31.86	28.25	—	1.23	—	—	18.19
9	Ethyl pentadecanoate	42.76	308.62	175.00	112.41	9.39	63.60	64.87	424.79
10	Methyl palmitate	43.70	1,034.56	1,745.08	941.44	45.76	388.69	76.96	4,368.49
11	Ethyl hexadecanoate	44.12	25.61	43.27	40.19	1.55	14.21	—	115.79
12	5,10-Dimethyl benz(c)acridine	46.96	99.19	30.12	53.79	4.57	11.99	—	35.11
13	Ethyl linoleate	47.82	362.41	152.27	163.01	19.32	91.90	323.33	—
14	Ethyl oleate	48.50	1,605.76	2,347.96	1,867.58	71.83	675.37	—	1,159.53
15	9,12-Octadecadienoic acid	49.08	—	—	147.73	—	—	194.87	8,438.45
16	Methyl 9,12,15-octadecatrienoate	49.77	47.81	20.24	28.02	3.46	11.19	40.41	116.68
17	Myristic acid	49.96	147.83	298.42	219.31	14.01	100.67	18.84	963.23

¹⁾ retention time(min), ²⁾ µg/g, ³⁾ — : trace amount, ⁴⁾ internal standard.

가장 많이 나타났다. 또한 피크의 수는 시료 36-1번과 33번에서 가장 많이 나타났고, 104번 시료에서 가장 적었지만, 33번 시료의 총 함량은 현저히 적게 나타났다.

그 외에 전라권과 경상권의 주요 휘발성 성분 분석 결과는 각각 Table 6과 Table 7에 정리하였다. 이때 전라권 시료에서는 64번과 66번이, 경상권에서는 81번, 85번 시료에서 비교적 많은 수의 성분이 분석되었다. 그러나 총 함량은 전라권의 경우 시료 69번에서 가장 많이 나타났으며, 66번에서 가장 적게 나타났다. 한편, 같은 재료로 제조된 시료 64, 66, 67번 고추장은 숙성 기간에 따라 성분의 총 함량에 영향을 미쳤는데, 동정된 성분의 개수는 크게 차이가 나지 않았으나, 숙성 기간이 길어질수록 화합물의 총 함량이 감소하였다. 특히 제조 후 2년 이후의 고추장에서는 휘발성 성분의 총량이 크게 감소하였는데, 그 이후의 감소폭은 그다지 크지 않았다. 경상권 고추장은 비교적 다양한 화합물의 분포를 보였고, 85번 시료에서 가장 많은 휘발 성분 종류가 81번 시료에서 총 함량이 가장 높게 나타났다. 또한 시료 79, 81, 84, 101번을 비롯한 대부분의 시료에서 휘발성 성분의 총 함량이 타 권역에 비해 높게 나타났는데, 이는 주로 ethyl oleate 혹은 methyl

palmitate에 기인한 것으로 제조방법이나 숙성 기간의 차이에서 비롯된 것이라고 판단된다(Shin *et al* 1996).

고추장 시료에서 검출된 성분을 그룹별로 살펴보면 ester류가 9종으로 가장 많았고, 그 외에 alcohol류 5종, acid류 4종, aldehydes류가 1종, 황함유 화합물 1종 및 기타 화합물 2종이 동정되었다. 선행연구에 의하면 고추장 향의 주체는 ester류와 alcohol, acid, aldehyde 및 phenol류 임이 보고되었는데(Park & Kim 2003), 본 연구 결과도 같은 경향을 나타냈다. 고추장의 decanoic acid, pentadecanoic acid, myristic acid 등의 acid류는 주로 지방산으로, 버터나 야자유 등 일반 동식물 유지 및 식초에도 존재한다. 주요 ester 화합물은 지방산의 methyl 및 ethyl 형태가 주를 이루었는데, 이 그룹이 고추장의 주요 휘발성 성분 중 가장 많이 나타났는데, 대부분 과일향을 띠다고 보고되어 있다. 이는 찹쌀, 콩, 고춧가루 등의 원료 성분이 숙성과정 중 국균이나 젖산균의 대사에 의해 생성된 유기산을 기질로 하여 효모에 의한 발효과정에서 생성된다(Kang GM 2005). 그리고 ethyl oleate는 채소유의 향으로 양조식품에서 이러한 에스테르는 양적으로 적으나, 방향을 나타내며, 향미기여도가 상대적으로 커서 중요한 미량

Table 5. The contents of volatile compounds in traditional *gochujang* from Chungcheong district

No	Compound identified	t_R ¹⁾ (min)	Samples				
			33	36-1	37	46	104
1	2-Methyl-1-propanol	11.42	1.64 ²⁾	— ³⁾	—	—	—
2	2-Methyl-1-butanol	15.64	9.27	1.49	—	—	—
3	IS ⁴⁾	18.82	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
4	Ethyl octanoate	24.01	1.97	2.99	3.50	—	—
5	Dodecane	25.40	46.91	105.12	106.52	189.93	255.57
6	Linalool L	27.24	1.48	3.07	—	—	—
7	2-Furanmethanol	30.28	6.86	14.06	5.85	—	—
8	Decanoic acid	34.80	1.13	1.47	—	—	—
9	Ethyl tetradecanoate	40.49	—	—	2.17	—	—
10	Ethyl pentadecanoate	42.76	18.27	22.29	29.75	66.63	17.23
11	Methyl palmitate	43.70	1.44	234.40	102.51	1,833.70	592.54
12	Ethyl hexadecanoate	44.12	13.72	6.68	3.12	48.64	—
13	9,12-Octadecadienoic acid	46.31	—	2.63	—	—	—
14	5,10-Dimethyl-benz(c)acridine	46.96	—	16.09	21.15	44.06	—
15	Ethyl linoleate	47.82	2.23	79.27	—	198.59	46.94
16	Ethyl oleate	48.50	4.61	627.53	168.30	3,610.27	1657.63
17	9,12-Octadecadienoic acid	49.08	47.21	9.08	15.70	39.09	—
18	Methyl 9,12,15-octadecatrienoate	49.77	—	73.35	41.96	444.58	299.05
19	Myristic acid	49.96	5.12	—	—	—	—

¹⁾ retention time(min), ²⁾ µg/g, ³⁾ - : trace amount, ⁴⁾ internal standard.

휘발성 성분으로 여겨지고 있다(Yuda Ji 1976). 또한 ester 는 탄소수 10 이하인 저급지방산 ester 는 방향을, 탄소수 12 이상의 고급지방산 ester 는 무취에 가깝다고 한다(Nishiya T 1977, Choi *et al* 2000).

포도와 관련된 휘발성 성분인 decanoic acid 는 전라도를 제외한 각 지역에서 일부 시료에 존재하였다. 파인애플 향의 ethyl octanoate 는 콩 koji 개량식 고추장과 전통식 고추장의 휘발성 성분으로 확인되는데, 숙성 30일 이후에 검출되고 장기 숙성 시에도 검출되어 고추장의 향미 조화에 관여하는 성분으로 보고되었다(Choi *et al* 1999). 전통식 고추장의 향미는 메주의 영향이 크나, 다른 발효식품과 같이 원료성분, 국균, 효모, 젖산균의 대사 생산물 및 화학적 반응 등에 의해서도 생성된다(Choi *et al* 1997).

본 연구에서 확인된 고추장의 휘발성 성분 중 2-methyl-1-propanol, hexanal, ethyl octanoate, 2-furanmethanol, benzene-ethanol, ethyl tetradecanoate, ethyl pentadecanoate, ethyl hexa-

decanoate, 9,12-octadecadienoic acid, methyl 9,12,15-octadecatrienoate 의 10종의 성분이 선행 연구인 채래식 고추장의 휘발성 성분 연구 결과(Kim & Oh 1993)와 일치하였다. 또한 Park & Kim(2003)이 보고한 고추장의 특향 연구 결과의 15종 성분 중 동일한 성분은 benzeneethanol, ethyl hexadecanoate, ethyl linoleate, methyl 9,12,15-octadecatrienoate 4종이었다. 이는 고추장의 제조 방법 및 발효기간, 살균 유무 또는 분석 방법 등에 따라 휘발성 성분에 차이를 나타낼 수 있음을 시사하며, 추후 전분질 원료 및 숙성 기간 등에 따른 다양한 고추장의 휘발성 성분 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3. 시판용 고추장의 휘발성 성분 분석

고추장의 휘발성 성분은 앞의 절에서 설명한 실험 결과에 따라 결정된 최적 추출 및 분리조건에서 GC 및 GC/MS에 의해 분석되었다. 시판용 개량식 고추장의 주요 휘발성 성분 분석 결과는 Table 8과 같다.

Table 6. The contents of volatile compounds in traditional Gochujang from Jeolla district

No.	Compound identified	t_R ¹⁾ (min)	Samples						
			59	60	64	66	67	67-1	69
1	IS ⁴⁾	18.82	20.00 ²⁾	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
2	Ethyl octanoate	24.01	— ³⁾	—	1.14	1.85	—	—	—
3	Di-2-Propenyl-disulfide	24.62	—	—	0.95	2.32	—	—	—
4	Dodecane	25.40	230.61	53.75	29.31	62.04	179.42	213.88	230.30
5	Linalool L	27.24	—	—	0.48	—	—	—	—
6	2-Furanmethanol	30.28	—	—	2.62	8.71	18.22	30.82	—
7	Ethyl tetradecanoate	40.49	19.70	—	—	—	—	—	17.34
8	Ethyl pentadecanoate	42.76	48.00	33.07	1.82	17.22	49.48	179.59	107.76
9	Methyl palmitate	43.70	2,053.49	1,800.28	2.90	36.46	93.46	72.07	1,938.75
10	Ethyl hexadecanoate	44.12	52.98	59.80	1.48	1.56	30.25	14.23	68.27
11	Ethyl <i>E</i> -11-hexadecenoate	45.19	—	44.78	—	—	—	—	—
12	5,10-Dimethyl-benz(c)acridine	46.96	14.27	25.21	1.21	3.90	36.62	20.79	35.48
13	Ethyl linoleate	47.82	78.08	31.20	7.60	20.96	205.88	153.56	184.50
14	Ethyl oleate	48.50	2,868.14	2,284.32	10.65	73.96	308.91	196.25	3,287.37
15	9,12-Octadecadienoic acid	49.08	17.07	927.17	1.26	3.89	38.13	37.73	33.86
16	9,13-Octadecadienoic acid	49.14	—	385.32	—	—	—	36.25	—
17	Methyl 9,12,15-octadecatrienoate	49.77	492.07	—	1.46	13.99	55.35	—	538.07
18	Myristic acid	49.96	—	441.58	—	—	—	—	—

¹⁾ retention time(min), ²⁾ $\mu\text{g/g}$, ³⁾ - : trace amount, ⁴⁾ internal standard.

이때 시판용 고추장으로부터 검출된 물질의 피크 수는 시료에 따라 약간 상이했으며, 11~15개의 화합물이 확인되었다. 그러나 이는 정량적인 결과의 차이에서 기인되는 것으로 판단되며, 전반적으로 매우 유사한 패턴을 보여주었다. 특히 몇 개의 피크를 제외한 대부분의 RT에서 공통적인 화합물이 분석되었고, 피크들의 비율이나 분포도 매우 유사한 것으로 나타났다. 특히 동정된 주요 휘발성 화합물 중에는 공통적으로 에스테르류의 화합물이 많았는데, palmitic acid의 ester류가 가장 많이 존재하였다. 그러나 전통 고추장에서 공통적으로 큰 비율을 차지하고 있는 ethyl oleate와 ethyl linoleate (ester 류)는 시판용 고추장에서는 검출되지 않았다. 또한 전통 고추장에 비해 피크수가 상대적으로 적게 분석되었다. 한편, Choi *et al*(1997)은 고추장에서 대부분의 alcohol 성분은 발효가 진행되며 생성되는데, 발효기간에 따라 영향을 받는 것으로 보고하였다. 한편, 시판용 고추장의 대부분에서 검출된 알콜인 2-methyl-1-butanol은 꽃과 같은 향으로 Lee & Lee (2003)는 된장의 숙성 과정 중 전통 된장에서는 그 함량이

감소하였으나, koji를 사용한 된장에서는 그 함량이 증가한다고 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 3개의 시료에서 미량 검출된 2-methyl-1-propanol은 술 냄새의 하나로 기침을 유발하는데, 이 성분은 아미노산 발효에 의해 leucine과 valine으로부터 생성되며, ethanol 유사 향으로 알려져 있다(Yuda JJ 1976). 특히 맥주나 청주에서는 고급 알코올 성분으로 중요시 된다고 보고되었다(Hara S 1967). 한편, 피크 12번인 benzeneethanol 화합물의 경우 장미와 벌꿀 냄새의 향 특성을 나타내는데, 맥주에서는 중요한 방향족 alcohol 성분 중 하나로 알려져 있으나(Kim *et al* 1994), 고추장의 경우 2종의 시료 외에는 검출되지 않았거나 매우 미량이었다. 그 외에 개량 메주의 휘발성 성분으로 알려져 있는 2-furanmethanol은 약한 자극성 향기를 띄며, 주로 찹쌀 koji의 개량식 고추장에서 검출되는 휘발성 성분으로 보고되고 있다(Choi *et al* 1998). 이들은 주로 시판용 고추장에 존재하였으며, 전통 고추장에서는 지역별로 일부에서만 나타나는 특징을 보였다. 전반적으로 주된 화합물로 에스테르류와 알

Table 7. The contents of volatile compounds in traditional *gochujang* from Gyeongsang district

No.	Compounds	t_R ¹⁾ (min)	Samples							
			79	81	83	84	85	87	88	101
1	2-Methyl-1-butanol	15.64	—	—	—	—	4.52 ²⁾	—	— ³⁾	—
2	IS ⁴⁾	18.82	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
3	Ethyl octanoate	24.01	—	—	8.68	—	3.37	—	—	—
4	Dodecane	25.40	392.06	273.23	45.35	347.49	76.76	284.59	407.21	335.59
5	Linalool L	27.24	—	—	—	—	2.08	—	—	—
6	2-Furanmethanol	30.28	—	—	—	—	6.58	—	32.89	—
7	Decanoic acid	34.80	—	51.53	—	—	2.16	—	—	—
8	Ethyl tetradecanoate	40.49	—	58.76	—	—	2.33	26.32	34.29	—
9	Ethyl pentadecanoate	42.76	71.74	7,816.48	127.54	939.13	18.39	63.67	53.86	177.50
10	Methyl palmitate	43.70	2,710.82	261.13	50.47	2,166.34	651.17	2,166.13	147.45	3,375.34
11	Ethyl hexadecanoate	44.12	44.43	1,533.85	384.34	54.47	18.53	69.47	48.25	99.53
12	Ethyl <i>E</i> -11-hexadecanoate	45.19	—	185.84	18.01	—	32.09	—	—	—
13	9,12-Octadecadienoic acid	46.31	—	—	—	—	6.99	—	—	—
14	5-9-Dimethyl-benz(c)acridine	46.71	—	—	—	—	6.03	—	—	—
15	5-10-Dimethyl-benz(c)acridine	46.96	37.32	101.81	7.71	—	4.94	—	27.42	36.11
16	Ethyl linoleate	47.82	30.51	386.71	6.95	347.63	—	86.11	47.5	141.7
17	Ethyl oleate	48.50	4,162.08	177,875.02	693.93	2,830.67	1,288.52	2,426.66	1,392.3	4,564.96
18	9,12-Octadecadienoic acid	49.08	—	53.26	10.95	79.76	3.71	—	39.86	560.05
19	9,13-Octadecadienoic acid	49.14	—	—	—	—	2.49	—	—	—
20	Methyl 9,12,15-octadecatrienoate	49.77	14.91	2,259.44	125.27	648.88	162.12	339.91	486.19	—
21	Myristic acid	49.96	651.88	66.27	—	—	—	—	—	—

¹⁾ retention time(min), ²⁾ µg/g, ³⁾ — : trace amount, ⁴⁾ internal standard.

콜류를 확인할 수 있었다.

요약 및 결론

주요한 정량적 휘발성 성분을 분석한 결과, 시판용 고추장과 지역별 전통 고추장에서 약 24종이 동정되었다. 시판용 개량식 고추장에 비해 전통 고추장에서 다양한 휘발성 성분이 나타났다. 공통적으로 palmitic acid와 linoleic acid, oleic acid의 ester 류가 가장 많았고, 경산권 시료에서 비교적 다양한 화합물의 분포를 보였다. 그룹별로 ester 류가 9종으로 가장 많이 확인되었고, alcohol 류 5종, acid 류 4종, aldehydes 류가 1종, 황함유 화합물 1종, 기타 화합물 2종이 동정되었다. 그 중 acid 류는 주로 지방산이었으며, alcohol 류는 대부분 발효과정에 의한 것으로 시판용 고추장에 주로 존재하였

으나, 전통 고추장에서는 지역별로 일부에서만 나타나는 특징을 보였다. Ester 화합물은 과일향을 나타내는 저급지방산의 methyl 및 ethyl ester가 대부분으로, 종류가 고추장의 주요 휘발성 성분 중 가장 많았다. 그러나 이런 지방산 외에도 전분에서 분해된 당이나 아미노산 역시 고추장의 향미에 직접 관여하는 것으로 추정된다. 주로 경기, 강원권의 고추장에서 적은 탄소수의 화합물이 분석되었고, 시판 고추장 8종 중 3종에서도 검출되었으나, 양은 매우 적었다. 이상의 결과를 종합해 볼 때, 전통 고추장의 휘발성 성분은 지역별로 두드러진 차이는 나타나지 않았으나, 시판용 개량식 고추장에 비해 전통 고추장의 휘발성 성분은 다양하였고, 양 및 질적 차이가 확인되었다. 한편, 휘발성 성분 분석 시 각 성분의 농도와 더불어 역치값도 고려되어야 더욱 정확한 평가가 될 것으로 판단되었다.

Table 8. The contents of volatile compounds in commercial gochujang products

No.	Compounds	$t_R^{1)}$ (min)	Samples							
			711	712	713	714	715	716	717	718
1	Ethyl propanoate	7.95	— ³⁾	1.46 ²⁾	—	—	—	—	—	—
2	Hexanal	10.94	—	3.12	—	—	—	—	—	—
3	2-Methyl-1-propanol	11.42	2.01	—	—	2.32	—	—	—	2.42
4	2-Methyl-1-butanol	15.64	3.82	—	8.30	9.43	1.47	—	1.38	6.28
5	IS ⁴⁾	18.82	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
6	Ethyl octanoate	24.01	2.66	1.58	—	2.74	1.39	1.51	4.13	—
7	Di-2-Propenyl-disulfide	24.62	—	—	—	—	10.23	4.39	1.74	—
8	Dodecane	25.40	30.65	28.06	33.12	33.46	27.20	35.21	26.77	28.56
9	Linalool L	27.24	—	—	—	—	2.85	1.79	—	—
10	2-Furanmethanol	30.28	—	—	—	—	8.46	6.17	2.43	—
11	Decanoic acid	34.80	1.76	—	3.72	4.29	1.95	—	1.94	1.72
12	Benzeneethanol	36.43	2.45	—	6.34	7.99	—	—	—	0.89
13	Unknown	39.61	16.66	10.60	32.57	3.21	14.86	4.73	20.80	10.35
14	Ethyl tetradecanoate	40.49	17.22	20.58	3.34	—	9.25	2.51	2.38	0.66
15	Ethyl pentadecanoate	41.61	7.29	65.14	716.81	9.26	14.18	4.13	2.60	3.26
16	Methyl palmitate	43.70	338.89	172.73	471.79	400.23	252.84	69.66	345.95	133.55
17	Ethyl hexadecanoate	44.12	9.16	—	10.52	11.57	—	—	8.76	—
18	Ethyl <i>E</i> -11-hexadecanoate	45.19	1.66	—	—	1.76	—	—	—	—
19	9,12-Octadecadienoic acid	46.31	—	—	54.86	8.74	1.42	—	14.59	—
20	5-9-Dimethyl-benz(c)acridine	46.71	11.13	2.60	15.62	—	1.45	24.50	8.08	40.77
21	5-10-Dimethyl-benz(c)acridine	46.96	10.50	—	44.32	—	11.30	6.43	8.58	9.59

¹⁾ retention time(min), ²⁾ µg/g, ³⁾ — : trace amount, ⁴⁾ internal standard.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 농업과학기술 연구개발사업(과제번호 : PJ00844101)의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

문헌

강혜경, 김주현 (1999) 고추장의 품질개발동향. 금구논총 7: 7-19.
박건영 (2002) 전통식품과 향암효과. 한국 인간·식물·환경학회지 5: 41-46.

Cho HO, Kim JG, Lee HJ, Kang JH, Lee TS (1981) Brewing method and composition of traditional *kochuzang* (red pepper paste) in Junrabook-do area. *J Korean Agric Chem Soc* 24: 21-28.

Choi JY, Lee TS (2003) Characteristics of volatile flavor compounds in *kochujang* prepared with commercial enzyme. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 46: 207-213.

Choi JY, Lee TS, Noh BS (1999) Characteristics of volatile flavor compounds in improved *kochujang* prepared with glutinous rice koji during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 31: 1221-1226.

Choi JY, Lee TS, Noh BS (2000) Characteristics of volatile flavor compounds in *kochujangs* with *meju* and soybean koji during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 32:

- 1035-1042.
- Choi JY, Lee TS, Park SO, Noh BS (1997) Changes of volatile flavor compounds in traditional *kochujang* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 29: 745-751.
- Choi JY, Lee TS, Park SO (1998) Characteristics of volatile flavor compounds in improved *kochujang* prepared with soybean *koji* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 30: 638-643.
- Hara S (1967) Alcohol composition of sake. *J Soc Brew Japan* 65: 1195-1205.
- Heath HB (1981) Source book of flavors. AVI Pub. Co., NY. pp 26-42.
- Hur SS, Bae DH, Kim SU, Choi YH (1998) Properties of chopi oleoresin extracted with various solvents and effects of extraction conditions on volatile components. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27: 406-412.
- Joo HK, Kim SS, Sa TM (1995) Effect of drying condition on the colors and flavors change of fresh pepper. *J Oriental Bot Res* 8: 115-125.
- Kang GM (2005) Identification of aroma-active compounds in *kochujang* using gas chromatography-olfactometry. *MS Thesis* Dankook University, Cheonan. pp 25-36.
- Kim YS, Kwon DJ, Oh HI, Kang TS (1994) Comparison of physicochemical characteristics of traditional and commercial *kochujang* during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 26: 12-17.
- Kim YS, Oh HI (1993) Volatile flavor components of traditional and commercial *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 25: 494-501.
- Nishiya T (1977) Composition of *soju*. *J Soc Brew Japan* 72: 415-432.
- Park HK, Kim JG (2003) Character impact compounds of *kochujang*. *Korea Soybean Digest* 20: 1-11.
- Schults TH, Flath RA, Mon TR, Egging SB, Teranishi R (1977) Isolation of volatile components from a model system. *J Agr Food Chem* 25: 446-449.
- Shin DH, Kim DH, Choi U, Lim DK, Lim MS (1996) Studies on physicochemical characteristics of traditional *kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 28: 157-161.
- Shin HY, Shin DH, Kwak YS, Choo JJ, Ryu CH (1999) Sensory evaluation and changes in microflora and enzyme activities of red ginseng *kochujang*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 766-772.
- Yoo SS, Ho CT (1998) Characteristics of the volatile flavor compounds from peanut butters isolated by selective purge and trap method. *Food Sci Biotechnol* 7: 188-192.
- Yoo SS (2007) Changes of Korean traditional *yu-gwa* flavor and characteristics during storage. *Korean J Food Culture* 22: 83-90.
- Yuda JI (1976) Volatile compounds from beer fermentation. *Japan J Soc Brew* 71: 818-830.

접 수: 2013년 07월 15일
 최종수정: 2013년 08월 30일
 채 택: 2013년 08월 31일