

## 간장박의 휘발성 향기성분에 관한 연구

차용준<sup>1</sup> · 왕문봉<sup>1</sup> · 차하람<sup>2</sup>

<sup>1</sup>창원대학교 식품영양학과

<sup>2</sup>삼포드대학교 약학대학원

## Studies on Volatile Flavor Compounds of Soy Sauce Residue

Yong-Jun Cha<sup>1</sup>, Wenfeng Wang<sup>1</sup>, and Ha-Ram Cha<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Food and Nutrition, Changwon National University

<sup>2</sup>McWhorter School of Pharmacy, Samford University

**ABSTRACT** Volatile flavor compounds in soy sauce residue (SSR) and acid hydrolysate of SSR (AHSSR) were analyzed by solid phase micro extraction (SPME)/gas chromatography (GC)/mass spectrometry (MSD) methods. A total of 79 compounds were detected in samples (66 SSR and 60 AHSSR). Quantitatively, alcohols (433.37 ng/g), aldehydes (273.01 ng/g), esters (236.80 ng/g), and aromatic hydrocarbons (180.66 ng/g) were dominant in the volatiles of SSR, whereas furans (249.27 ng/g) were only dominant in AHSSR ( $P < 0.05$ ). Among these, four esters, 3-methylbutyl acetate (banana/pear-like), ethyl 3-methyl butanoate (fruity), ethylbenzene acetate (wine-like), and ethyl 3-methyl butanoate (apple-like), three alcohols, 3-methyl-1-butanol (fruity/whisky-like), 2-phenylethanol (floral/sweet), and 1-octen-3-ol (mushroom-like), four aldehydes, (E)-2-phenyl-2-butenal (chocolate-like), benzaldehyde (almond-like), 3-methylbutanal (malty), and 2-phenylacetaldehyde (floral), four aromatic hydrocarbons, 4-ethyl-2-methoxyphenol (smoky/soy sauce-like), 4-ethylphenol (medicine-like), 4-vinyl-2-methoxyphenol (woody), and phenol (woody), and two furans, furfural (almond-like) and 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (caramel-like), were major compounds in SSR, whereas seven compounds, including furfural, 5-methylfurfural (almond-like), 3-methyl-1-butanol, 2-phenylethanol, 4-ethyl-2-methoxyphenol, 3-methylbutanal, and benzaldehyde were major compounds in AHSSR.

**Key words:** soy sauce residue, acid hydrolysate of soy sauce residue, volatile flavor compound, soy sauce

## 서 론

양조간장은 증자한 대두에 볶은 소맥을 섞어 코지(koji)를 제조한 다음 여기에 물과 소금을 혼합하여 일정기간 발효 및 숙성시킨 후 압착하여 얻어진 생장유를 배합, 살균, 냉각, 여과 및 포장을 거쳐 제조된 제품으로 한국인들의 식탁에서 없어서는 안 되는 조미료이다. 이때 압착 과정에서 간장박이 부산물로 발생하게 되나, 국내 장류공장에서는 적절한 처리 방법이 없어 사료로 이용되거나 기타 용도로 폐기되고 있다. 그러나 간장박은 관능적으로는 간장과 매우 유사한 냄새를 가지므로 거부감이 적고 단백질 함량이 매우 높아 식품학적인 소재로서의 가치가 충분하다(1).

국내 간장시장의 판매량을 4만8천 톤(2012년 기준)이라고 보고(2) 간장원액에서 유리되는 간장박을 13~15%라고 하면, 국내 장류공장에서 적절한 처리방법이 없어 미이용되

는 간장박은 대략 8,000톤 정도가 되며, 자원적인 측면에서 국가적으로 큰 손실이 아닐 수 없다. 더구나 간장제조 기본 원료인 대두를 전량 수입에 의존하고 있으며, 그 수입가격(도매가)도 2005년 2,000원/kg에서 2012년에는 3,500원/kg으로 계속해서 상승하는 국내 상황에서 수입된 자원을 유효하게 활용 못 하는 점은 국내 장류산업에서도 큰 문제점으로 대두하고 있다(2). 따라서 간장박의 유효이용을 통해 부가가치가 높은 상품으로 전환된다면 자원 재활용을 통한 식품산업의 연구 활성화 기여와 가공부산물의 recycling 화로 환경적인 문제 해결에서 매우 유용할 것으로 기대된다.

간장박에 대한 연구는 멸치액젓 잔사로부터 효소분해간장을 제조하기 위해 간장박의 향미를 활용한 연구가 유일하다(1). 반면 양조간장의 향기성분에 대한 연구로는 한국산 양조 및 산분해간장의 향기성분(3,4), 일본 양조간장의 향기성분에 대한 연구동향(5), 태국 간장(6) 및 중국 양조간장의 향기성분(7-9)에 관한 연구가 많이 보고되었다. 또한, 발효과정 중 코지에 의한 향기성분과 관능적 상관성에 관한 연구(10,11)와 간장원료물의 차이에 따른 향기성분의 비교를 통하여 양조간장 중의 key aroma-active 화합물류가 많이 규명되었다. 하지만 간장박의 향기성분에 대한 연구는 전무

Received 21 October 2016; Accepted 14 November 2016

Corresponding author: Yong-Jun Cha, Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon, Gyeongnam 51140, Korea

E-mail: yjcha@changwon.ac.kr, Phone: +82-55-213-3513

하며, 간장박을 이용하여 부가성이 높은 소재로 재활용되기 위해서는 무엇보다 향기성분의 규명이 필요하다. 이에 본 연구에서는 간장박 및 간장박 산가수분해물의 향기성분을 분석하여 활용성이 높은 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

간장박은 경남 창원군 소재 성심마스타푸드로부터 2016년 2월에 제공받았으며, 시료는 폴리에틸렌필름(두께 0.03 mm)으로 이중 포장하여 저온실(5~8°C)에 저장하여 두고, 필요시마다 분쇄하여 실험에 사용하였다. 또한, 간장박 산가수분해물은 간장박 40 g과 6 N HCl 100 mL를 2중 자켓으로 된 반응조(500 mL)에 넣고 60°C에서 magnetic stirrer로 48시간 교반하여 얻었다.

### 일반성분, 아미노질소, 염도 및 pH

일반성분은 AOAC법(12)에 따라 수분은 상압가열법, 조단백질은 Semi micro-Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 건식회화법으로 분석하였다. 아미노질소는 Formol법(13)으로 분석하였다. 그리고 pH 및 염도의 측정에는 시료 5 g을 증류수 30 mL에 넣어 10분간 잘 교반한 다음, 여과한 여액을 취하여 pH는 pH meter(Pinnacle 530, Corning Incorporated, Corning, NY, USA)로 염도는 일정량 회석하여 염도계(YM-30D, Takemura Electric Work, Tokyo, Japan)로 측정하였다.

### Solid phase microextraction(SPME)에 의한 휘발성 향기 성분 분석

간장박 및 간장박 산가수분해물의 휘발성 향기성분의 흡착은 SPME 장치(Supelco™ Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)를 사용하였으며, 흡착용 fiber는 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene(PDMS/DVB) fiber(65 µm coating thickness, Supelco, Inc.)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fiber는 220°C에서 30분 동안 GC injection port에서 활성화한 다음 사용하였다. 20 mL headspace glass vial(Supelco, Inc.)에 각 시료 5 g과 메탄올에 내부표준물질 hexyl acetate(Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)를 녹인 1 µL(91.11 ng)를 넣은 후에 aluminum crimp seal(20 mm, open center)과 polytetrafluoroethylene(PTFE)/silicone septum(60 mils)으로 밀봉하였다. 다음으로 40°C에서 25분 동안 fiber를 vial 내에서 노출해 휘발성 화합물을 흡착하

였다. 탈착은 220°C GC injection port에서 10분간 fiber를 노출했으며, SPME법에 의한 휘발성 성분의 추출은 시료당 3회 반복실험을 수행하였다.

### Gas chromatography/Mass selective detector(GC/MSD) 분석 및 휘발성 향기성분 동정

휘발성 향기성분의 분석 및 동정은 Perkin Elmer clarus 600 T GC/MSD(Perkin Elmer Co., Fremont, CA, USA)를 사용하였고, column은 DB-WAX™ capillary column(60 m length×0.25 mm I.D.×0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였다. 향기성분을 흡착한 SPME fiber를 직접 GC에 주입하여 injection port에서 10분간 탈착시켰으며, splitless mode로 분석하였다. 운반기체인 He의 선상 속도는 1.0 cm/s, 오븐 온도는 40°C에서 5분간 머문 후 200°C까지 3°C/min 속도로 승온한 다음 20분간 머물도록 조정하였다. MSD 분석 조건은 capillary direct interface 온도 220°C, ion source 온도 204°C, ionization energy 70 eV, mass range 33~350 amu, electron multiplier voltage 1,500 V로 하였다(14).

각 화합물의 잠정적 동정은 표준품과의 retention index (RI) 비교 및 NIST(The National Institute of Standards and Technology) standard MS library data(Perkin Elmer Co.)로 검색하였고, 동정된 휘발성 화합물의 정량은 내부표준물질(hexyl acetate)을 이용하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 계산하였다.

### 통계처리

분석 결과에 대한 통계처리는 SPSS(22.0 version, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 평균과 표준편차로 나타내었으며, 시료 및 화합물 그룹 간의 유의성( $P < 0.05$ )은 t-test로 검증하였다.

## 결과 및 고찰

### 일반성분, 염도, pH 및 아미노질소 함량

간장박의 일반성분을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 조단백질은 23.09 g/100 g, 조지방은 7.68 g/100 g, 조회분은 8.85 g/100 g으로 간장박에 단백질 및 지방 함량이 많아 식품학적으로서의 활용 가치가 충분히 있다고 생각하였다. 간장박 산가수분해물에서는 조단백질 3.49 g/100 g, 조지방 0.28 g/100 g으로 산가수분해를 통하여 그 함량이 아미노질소 및 휘발성 성분의 전구물질로 전환된 것으로 추정된다. 특히 간장박 및 산가수분해물의 아미노질소 함량(Table 1)

**Table 1.** Proximate composition, amino-N, salinity, and pH of soy sauce residue (SSR) and acid hydrolysate of SSR (AHSSR)

Sample	Moisture (g/100 g)	Crude protein (g/100 g)	Crude lipid (g/100 g)	Crude ash (g/100 g)	Amino-N (mg%)	Salinity (%)	pH
SSR	32.91±0.35	23.09±0.19	7.68±0.08	8.85±0.04	788.00±18.17	10.00±0.00	4.51±0.01
AHSSR	80.17±0.01	3.49±0.55	0.28±0.02	15.08±0.07	393.75±11.48	16.75±0.21	4.42±0.01

을 비교하면 각각 788.00 mg% 및 393.75 mg%로 건물질 기준으로 환산해보면 산가수분해물(1,985.63 mg%)은 간장박(1.174.54 mg%)에 비해 1.7배 증가하였다. 반면에 산가수분해물은 중화반응을 통하여 염도는 16.75%로 증가하였고, 두 제품의 pH는 4.42~4.51 범위였다.

**간장박 및 산가수분해물의 휘발성 향기성분**

간장박 및 산가수분해물의 휘발성 성분을 분석한 결과 총 79종의 화합물이 동정되었다. 이 중에서 에스테르 및 알코올류가 각각 15종으로 가장 많이 동정되었으며, 다음으로 알데히드류 11종, 산류 9종, 방향족 화합물류 8종, 퓨란류 8종, 케톤류 7종 및 함황화합물을 포함한 기타 화합물류 6종이 동정되었다(Fig. 1, Table 2). 간장박에서는 66종의 화합물이 동정되었고, 산가수분해물에서는 60종이 동정되었다. 함량 면에서는 간장박에서 알코올 함량(433.37 ng/g)이 가장 많았으며, 다음으로 알데히드류(273.01 ng/g), 에스테르류(236.80 ng/g) 및 방향족 화합물류(180.66 ng/g) 순이었다(Fig. 2). 반면 산가수분해물에서는 퓨란류가 249.27 ng/g으로 가장 많았으며( $P < 0.05$ ), 알코올을 제외한 나머지 화합물류는 15 ng/g 미만으로 간장박에 비해 함량 면에서는 25% 미만의 적은 수준이었다( $P < 0.05$ ).

**에스테르류**

에스테르류는 간장박에서 총 13종이, 산가수분해물에서는 10종의 화합물이 동정되었다. 간장박에서는 3-methyl-butyl acetate(isoamyl acetate, 바나나, 배향)(15)가 가장 함량이 많았으며, 다음으로 ethyl 3-methyl butanoate(과일, 익은 과일향)(16), ethylbenzene acetate(와인향)(15), ethyl 3-methyl butanoate(사과향)(16) 순이었다. 대부분 ethyl ester 계열의 화합물이 많이 동정되었다. 반면에 산가수분해물에서는 간장박에 없는 ethyl levulinate 및 geranyl

acetate가 유일하게 동정되었다. Levulinic acid는 대두로부터 산가수분해반응을 통하여 생성되는 위생학적으로 안정한 물질이나, 대부분의 산분해간장에서 검출되므로 산가수분해 간장의 지표성분으로 알려져 있다(17).

특히 4종의 화합물(ethyl benzoate, ethyl lactate, ethyl octanoate 및 ethyl 3-methyl butanoate)은 기존의 간장에서 많은 양이 검출되었는데(3,7), 에스테르류는 발효과정에서 지방산과 알코올의 에스테르화 반응을 통하여 생성되며(18,19), 지방산과 아민의 쓰고 자극적인 향을 감소시켜 간장의 향기성분에 좋은 성분으로 기여한다고 보고되고 있다(20). 12종의 중국산 양조간장의 휘발성 성분에서도 에스테르류는 간장의 매우 중요한 성분으로 알려졌으며(7), ethyl ester류가 함량 면에서도 많았고 과일향에 관여한다고 보고하였다(7,20). 또한, Cha 등(16)은 propanoate에서 octanoate까지 저분자의 ethyl ester류가 달콤하고 과일 및 캔디향으로 멀치것의 향기성분에 크게 기여한다고 하였다.

간장박은 양조간장에서 압착을 통하여 얻은 부산물이므로 함량 면에서는 적으나, 양조간장에서와 마찬가지로 상당량의 에스테르류가 검출되어 간장박의 향기성분에 positive 하게 기여할 것으로 생각되었다.

**알코올류**

알코올류는 총 15종이 간장박에서 동정되었으며, 산가수분해물에서는 12종이 동정되었다. 함량 면에서는 간장박의 경우 433.37 ng/g으로 전체 휘발성 물질의 30% 이상을 차지하였으나, 산가수분해물에서는 단지 32.98 ng/g이었다(Fig. 2, Table 2). 간장박에서는 과일 및 위스키향을 가지는 3-methyl-1-butanol(isoamyl alcohol, 305.97 ng/g)(15)이 가장 많이 검출되었으며, 다음으로 2-phenylethanol(꽃, 달콤한 향)(20), 1-octen-3-ol(버섯향)(20) 등의 순이었다. 이들 화합물은 양조간장에서 대표적인 휘발성 성분으로

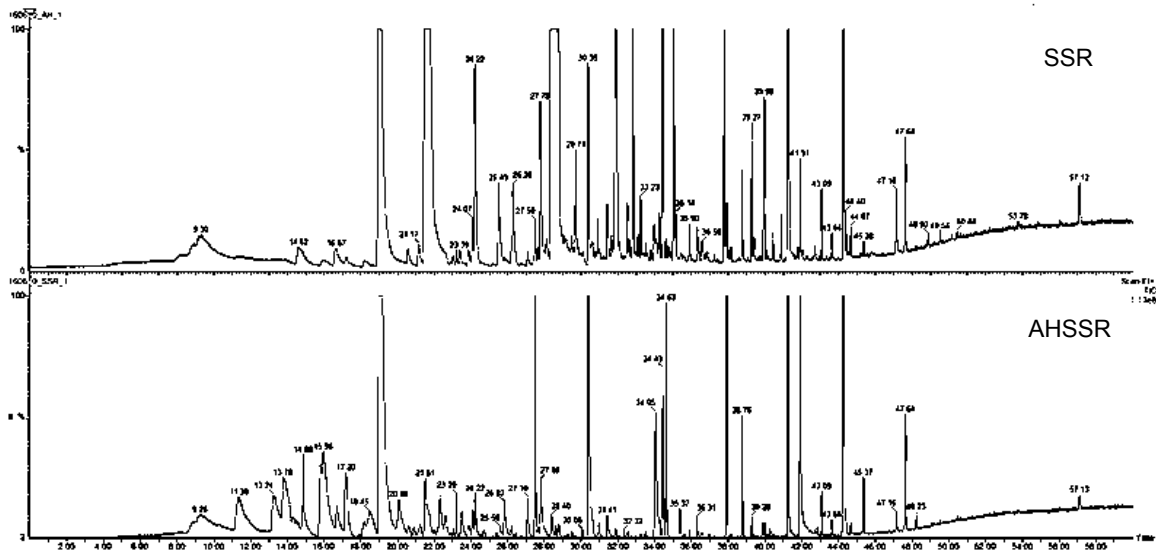


Fig. 1. Total ion chromatograms of volatile flavor compounds in soy sauce residue (SSR) and acid hydrolysate of SSR (AHSSR).

**Table 2.** Volatile flavor compounds of soy sauce residue (SSR) and acid hydrolysate of SSR (AHSSR)<sup>1)</sup> (unit: ng/g)

Compounds	RI <sup>2)</sup>	SSR		AHSSR		t-value	Earlier identified in soy sauce <sup>5)</sup>
		Mean <sup>3)</sup>	SD <sup>4)</sup>	Mean	SD		
Aldehydes (11)		273.01		10.67		7.99*	
3-Methylbutanal	902	65.42	13.65	5.58	2.62	7.46*	45.45 <sup>6)</sup> (3) <sup>7)</sup>
Hexanal	1,084	12.91	7.20	— <sup>8)</sup>	—	3.11*	109.53 (2)
(E)-2-Heptenal	1,326	5.00	1.96	—	—	4.42*	—
2-Isopropyl-5-methyl-2-hexenal <sup>#</sup>	1,357	1.70	0.86	—	—	3.41*	—
Nonanal	1,387	5.52	2.71	0.12	0.07	3.45*	257.87 (3)
3-(Methylthio)-1-propanal	1,463	—	—	0.25	0.14	-1.00	780.46 (4)
Decanal	1,496	0.60	0.24	—	—	4.28*	143.29 (3)
Benzaldehyde	1,533	76.12	25.69	3.26	2.43	4.89*	16.05 (3)
2-Phenylacetaldehyde	1,655	24.05	11.09	0.49	0.42	3.67*	0.70 (1)
(E)-2-Phenyl-2-butenal <sup>#</sup>	1,947	76.37	31.37	0.92	0.53	4.17*	—
5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal <sup>#</sup>	2,132	5.32	1.77	0.14	0.08	5.05*	0.34 (1)
Aromatic hydrocarbons (8)		180.66		12.20		3.80*	
Benzyl chloride <sup>#</sup>	1,522	0.88	0.34	—	—	4.56*	—
Naphthalene	1,758	0.47	0.16	—	—	4.97*	—
2-Methoxyphenol <sup>#</sup>	1,873	1.00	0.46	1.43	0.73	-0.85	2.33 (1)
3-Methyl-4-(methylthio)-phenol <sup>#</sup>	1,884	0.85	0.27	0.02	0.02	5.42*	—
Phenol	2,017	1.34	0.52	0.16	0.06	3.95*	48.95 (1)
4-Ethyl-2-methoxyphenol <sup>#</sup>	2,043	165.41	69.82	9.70	5.81	3.85*	128.00 (1)
4-Ethylphenol	2,185	9.36	4.35	0.85	0.44	3.37*	77.57 (1)
2-Vinyl-4-methoxyphenol <sup>#</sup>	2,210	1.35	0.56	0.04	0.02	4.04*	317.29 (4)
Acids (9)		38.91		5.74		4.25*	
Acetic acid	1,454	11.85	3.04	1.23	0.16	6.05*	111,922.42 (4)
2-Methylpropanoic acid	1,568	4.54	1.37	0.31	0.10	5.34*	589.00 (2)
3-Methylbutanoic acid	1,667	18.18	6.42	2.28	0.73	4.26*	3,450.35 (3)
4-Methylpentanoic acid	1,804	0.39	0.21	0.10	0.04	2.42	26.00 (1)
Hexanoic acid	1,846	1.59	0.92	0.87	0.38	1.24	2,649.00 (2)
Heptanoic acid	1,952	—	—	0.09	0.05	-2.93*	—
Octanoic acid	2,059	0.89	0.51	0.19	0.10	2.36	0.67 (1)
Nonanoic acid	2,164	1.17	1.07	0.59	0.34	0.90	0.67 (1)
Decanoic acid	2,269	0.30	0.21	0.08	0.02	1.80	11,180.00 (1)
Esters (15)		236.80		5.12		6.82*	
Ethyl 2-methyl butanoate	1,055	27.28	2.06	—	—	23.00*	—
Ethyl 3-methyl butanoate	1,069	39.76	4.45	—	—	15.48*	25.70 (1)
3-Methylbutyl acetate	1,123	63.71	11.83	0.22	0.07	6.26*	—
Ethyl hexanoate	1,236	11.91	3.12	—	—	6.61*	—
Pentyl pentanoate <sup>#</sup>	1,294	11.07	3.21	—	—	5.99*	—
Ethyl lactate <sup>#</sup>	1,341	2.85	0.53	0.26	0.03	8.50*	100.79 (1)
Ethyl octanoate	1,433	5.87	1.97	0.18	0.08	5.01*	83.07 (1)
Ethyl (E)-2-octenoate <sup>#</sup>	1,553	2.38	0.73	0.21	0.05	5.14*	—
Ethyl levulinate <sup>#</sup>	1,615	—	—	1.90	0.63	-5.24*	—
Ethyl benzoate	1,674	22.20	7.68	0.39	0.50	4.91*	129.83 (2)
Geranyl acetate <sup>#</sup>	1,755	—	—	0.17	0.14	-2.20*	—
Ethylbenzene acetate <sup>#</sup>	1,796	38.86	15.23	0.74	0.49	4.33*	—
2-Phenylethyl acetate <sup>#</sup>	1,827	10.29	4.08	0.85	0.49	3.98*	—
Isoamyl levulinate <sup>#</sup>	1,851	0.19	0.15	0.20	0.12	-0.30*	—
Ethyl hexadecanoate <sup>#</sup>	2,249	0.43	0.04	—	—	17.09*	—
Furans (8)		6.75		249.27		-5.00*	
Furfural	1,471	2.41	1.00	228.60	76.09	-5.15*	35.02 (2)
2-Acetylfuran	1,510	—	—	0.86	0.31	-4.88*	—
5-Methylfurfural	1,584	1.11	0.43	18.41	7.46	-4.01*	—
2-Acetyl-5-methylfuran	1,624	—	—	0.19	0.10	-3.45*	—
Ethyl 2-furancarboxylate <sup>#</sup>	1,628	—	—	0.46	0.22	-3.64*	—
2-Furanmetanol <sup>#</sup>	1,661	—	—	0.42	0.25	-2.95*	207.84 (1)
3-Phenylfuran <sup>#</sup>	1,869	1.05	0.42	—	—	4.33*	—
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone <sup>#</sup>	2,048	2.18	1.12	0.33	0.18	2.85	390.38 (1)

Table 2. Continued

Compounds	RI <sup>2)</sup>	SSR		AHSSR		t-value	Earlier identified in soy sauce <sup>5)</sup>
		Mean <sup>3)</sup>	SD <sup>4)</sup>	Mean	SD		
Ketones (7)		5.70		8.00		-0.94 <sup>*</sup>	
2,3-Octanedione	1,325	–	–	0.18	0.06	-5.08 <sup>*</sup>	–
6-Methyl-5-hepten-2-one	1,336	2.37	0.53	0.15	0.01	7.30 <sup>*</sup>	–
3-Methyl-2-cyclohexen-1-one <sup>#</sup>	1,410	–	–	1.10	0.37	-5.14 <sup>*</sup>	–
2-Undecanone	1,599	0.78	0.30	–	–	4.60 <sup>*</sup>	–
3,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-one <sup>#</sup>	1,606	0.72	0.20	0.57	0.28	0.77	–
4-Methylphenyl acetone <sup>#</sup>	1,687	–	–	5.56	2.95	-3.27 <sup>*</sup>	–
1-Phenyl-1,2-propanedione <sup>#</sup>	1,734	1.83	0.68	0.44	0.25	3.34 <sup>*</sup>	–
Alcohols (15)		433.37		32.98		4.93 <sup>*</sup>	
2-Methyl-1-propanol	1,098	9.23	8.28	0.77	0.17	1.79	30.50 (2)
3-Methyl-1-butanol	1,208	305.97	87.18	14.95	1.97	5.78 <sup>*</sup>	103.35 (3)
Pentanol	1,250	1.58	1.05	0.22	0.04	2.26 <sup>*</sup>	–
4-Methyl-1-pentanol <sup>#</sup>	1,309	0.34	0.13	–	–	4.61 <sup>*</sup>	–
2-Heptanol	1,314	0.86	0.33	0.09	0.00	4.06 <sup>*</sup>	–
3,4-Dimethyl-1-pentanol <sup>#</sup>	1,344	4.46	1.81	1.85	0.41	2.43	–
3-Octanol	1,380	1.77	0.47	–	–	6.57 <sup>*</sup>	3.76 (1)
2-Octanol	1,414	0.67	0.06	0.08	0.05	14.47 <sup>*</sup>	–
1-Octen-3-ol	1,445	26.39	9.57	0.39	0.10	4.70 <sup>*</sup>	405.69 (3)
2-Ethyl-1-hexanol	1,482	1.76	0.56	3.36	1.58	-1.66	68.82 (2)
2-Nonanol	1,519	0.09	0.07	–	–	2.15 <sup>*</sup>	–
3-(Methylthio)-1-propanol	1,718	0.90	0.30	0.23	0.01	3.85 <sup>*</sup>	3.13 (1)
Benzenemethanol	1,888	0.37	0.14	0.25	0.14	1.03	129.44 (3)
2-Phenylethanol	1,921	75.60	34.52	10.23	3.79	3.26 <sup>*</sup>	5,160.00 (1)
2-Phenylbutanol <sup>#</sup>	1,994	3.38	1.50	0.56	0.30	3.21 <sup>*</sup>	–
Miscellaneous (6)		8.16		2.87		3.13 <sup>*</sup>	
(E)-3-Methyl-5-undecene <sup>#</sup>	1,302	4.72	1.87	–	–	4.34 <sup>*</sup>	–
(E)-4-Tetradecene <sup>#</sup>	1,375	0.95	0.22	–	–	7.48 <sup>*</sup>	–
1-(Methylthio)propane <sup>#</sup>	1,387	–	–	1.09	0.17	-11.22 <sup>*</sup>	–
2,4-Dimethylsulfolane <sup>#</sup>	1,407	1.41	0.43	–	–	5.63 <sup>*</sup>	–
Methoxyphenyl oxime <sup>#</sup>	1,744	1.08	0.36	0.18	0.02	4.30 <sup>*</sup>	–
5-Methyl-2-furan methanethiol <sup>#</sup>	1,790	–	–	1.60	0.75	-3.69 <sup>*</sup>	–

<sup>1)</sup> Concentration (ng/g) of each compound was calculated as a relative content to hexyl acetate (91.11 ng/g) put in sample (factor=1).

<sup>2)</sup> Retention index on DB-WAX<sup>TM</sup> capillary column.

<sup>3)</sup> Mean concentration (ng/g) of 3 SPME extractions.

<sup>4)</sup> Standard deviation (n=3).

<sup>5)</sup> Represent corresponding compounds were in 5 references: Lee et al. (3), Sun et al. (7), Xu et al. (8), Gao et al. (9), Feng et al. (10).

<sup>6)</sup> Mean value of concentration of identified compounds in reference papers (3,7-10).

<sup>7)</sup> Digit in parenthesis was the number of papers identified in references (3,7-10).

<sup>8)</sup> Not detected.

<sup>#</sup> These compounds were tentatively identified by NIST database.

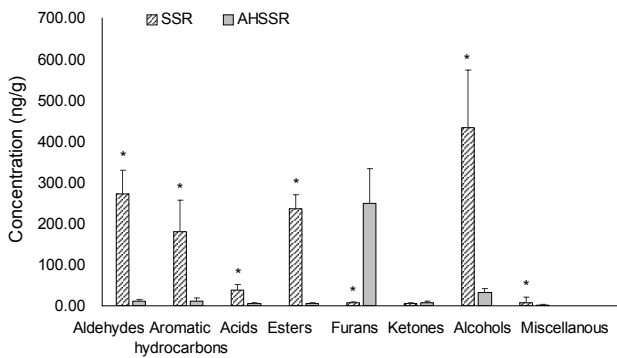
<sup>\*</sup> P<0.05 by t-test.

알려져 있으며(7,20), 특히 1-octen-3-ol은 알코올류에서 threshold가 1 ng/g으로 매우 낮아(21) 양조간장의 aroma-active 성분으로 보고되었으며(3,7,20), 함량이 많을수록 일 본산 양조간장의 품질이 우수하다고 하였다(5). 또한, 1-octen-3-ol은 수산발효식품에서도 검출되는 aroma-active 성분으로 알려져 있다(21). 산가수분해물에서도 이들 성분이 매우 많이 검출되었다. 이들 3성분 이외에 benzene-methanol, 2-ethyl-1-hexanol, 2-methyl-1-propanol, 3-(methylthio)-1-propanol 등 5 화합물도 기존의 간장에서 검출되었다(3,7,8). 알코올류는 지방산의 이차적 분해산물로 알려져 있고, threshold가 높아 많은 양이 존재하지 않는

이상 식품의 향기에 크게 영향을 미치지 않는다고 하였다(22).

#### 알데히드, 케톤 및 산류

알데히드류는 간장박에서 10종, 산가수분해물에서는 7종이 검출되었다. 초코렛향을 가진 (E)-2-phenyl-2-butenal(76.37 ng/g)(15)과 알몬드향을 가진 benzaldehyde(76.12 ng/g)(15)의 함량이 가장 많았으며, 다음으로 옛기름향을 가진 3-methylbutanal(isovaleraldehyde)(10), 2-phenylacetaldehyde(꽃향)(10), hexanal 순이었다. 산가수분해물에서도 함량은 비록 적었지만 대부분이 검출되었다. 이들 중 (E)-2-phenyl-2-butenal을 제외한 화합물들은



**Fig. 2.** Mean amounts of group compounds detected in soy sauce residue (SSR) and acid hydrolysate of SSR (AHSSR). Means within the same group with marker (\*) are significantly different ( $P < 0.05$ ).

기존 양조간장에서 많은 양이 검출되었으며, 간장의 특징적 향기성분에 positive 하게 기여한다고 하였다(3,7-10). 그러나 간장박 대신 산가수분해물에서만 검출된 3-(methylthio)-1-propanal(methional)은 GC-olfactometry 분석을 통하여 구운 감자향을 가진 물질로 간장박에서 0.2 ng/g의 매우 낮은 threshold를 가지고 있어(21) 대부분의 양조간장에서 상당량 되어 주된 aroma-active 성분이라고 알려져 있다(3,4,9,10). 본 실험에서의 동정된 alkanal, alkenal류는 양조간장의 발효과정에서 지방 산화에 의해 생성된 것으로 사료된다(23).

케톤류는 간장박에서 4종이 검출되었고, 산가수분해물에서는 6종이 검출되었다. 이들 케톤류는 기존의 일반 양조간장에서는 검출되지 않았으며, 함량에서도 다른 그룹에 비해 매우 적었다. 2개의 cyclic ketone류, 3-methyl-2-cyclohexen-1-one 및 3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one은 담배 향기성분의 일종으로 보고되었다(24). 케톤류도 알데히드와 같이 지방산화 분해물의 일종으로 갑각류에서 꽃 및 과일향에 기여한다고 보고하였다(25).

산류는 acetic acid에서부터 탄소수 10개인 long-chain의 carboxylic acid까지 간장박 및 산가수분해물에서 각각 8종 및 9종이 동정되었다. 간장박에서는 3-methylbutanoic acid(isovaleric acid, 강한 치즈/땀냄새)(7,15)가 함량이 가장 많았으며, 다음으로 acetic acid, 2-methylpropanoic acid(isobutyric acid, 상한 버터향)(7,15)의 순이었다. 일본, 중국, 태국지역 양조간장에서는 동정된 산류에서 acetic acid가 함량이 가장 많았으며, 다음으로 decanoic acid, 3-methylbutanoic acid, hexanoic acid 순이었다(3,7-10). 그러나 산류 자체의 높은 threshold로 인하여 산류는 양조간장의 aroma-active 성분으로는 기여하지 못하며(3,4,10), 간장의 향기성분에 negative 하게 기여한다고 하였다(5).

#### 방향족 화합물, 퓨란류 및 기타 화합물류

방향족 화합물은 간장박에서 8종, 산가수분해물에서는 6

종이 동정되었다. 다른 화합물그룹에 비해 적게 검출되었으나, 함량에서는 알코올, 알데히드류, 에스테르 다음으로 많았다. 특히 연기향 또는 간장향을 가지는 4-ethyl-2-methoxyphenol(4-ethylguaiacol)이 가장 함량이 많았고, 다음으로 4-ethylphenol(약품향), 4-vinyl-2-methoxyphenol(4-vinylguaiacol, 나무향), phenol(나무향) 및 2-methoxyphenol(guaiacol, 탄/나무향) 순이었다(7). 기존의 양조간장에서 이들 페놀화합물은 상당량 존재하고 있었고(Table 2), 간장의 향기성분에 주요성분으로 밝혀졌다(7,8). 그러나 일본 양조간장에서는 페놀성분이 지나치게 많을 경우 관능적으로 좋지 않다고 하였고(5), Wei 등(11)은 양조간장 숙성 중 4-vinylguaiacol은 점차 감소하고, 2-phenylethanol은 서서히 증가하므로 숙성지표로 활용할 수 있다고 하였다. 이들 4-ethyl-, 4-vinylguaiacol은 전구체인 felleic acid ( $C_{23}H_{40}O_4$ )로부터 간장 숙성효모(*Candida* sp.)에 의해 생성된다고 알려져 있다(5).

퓨란류는 간장박에서 4종, 산가수분해물에서 7종이 검출되었다. Fufural(알몬드향)의 함량이 가장 많았으며, 다음으로 카라멜향의 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone(4-HDMF), 5-methylfurfural(알몬드향), 3-phenylfuran 순으로 간장박에서 검출되었다. 반면에 산가수분해물에서는 동정된 퓨란류 대부분이 furfural(228.60 ng/g)이었으며, 다음으로 5-methylfurfural(18.41 ng/g)이었다. 한국 및 일본산 양조간장 향기의 aroma-active 성분으로 작용하는 퓨란류는 4-hydroxy-2-ethyl-5-methyl-3(2H)-furanone(4-HEMF), 4-HDMF이며, 이들 카라멜향의 threshold가 각각 0.04 및 0.04 ppb로 매우 낮아 간장의 향기성분에 매우 positive 하게 기여한다고 하였다(3,5,7). 한편 중국산은 여기에 2-furanmethanol(탄 설탕향), furfural(알몬드향), 5-methylfurfural(탄 향)도 포함된다고 하였다(3,5,7).

기타 화합물류에서 2개의 alkene류는 간장박에서, 3개의 함황화합물류는 산가수분해물에서 동정되었고, 질소화합물인 methoxyphenyl oxime은 모두 동정되었다. 기존의 간장에서 간장의 풍미에 크게 기여하는 것으로 알려진 aroma-active 성분인 alkyl pyrazine 계열의 화합물은 간장박에서 전혀 검출되지 않았다. 그러나 본 연구의 간장박에서도 간장의 풍미에 직접 기여하는 알코올류, 에스테르류, 알데히드류, 방향족 화합물류 및 퓨란류가 상당량 남아 있는 것으로 보아 향기성분을 기초자료로 활용한다면 간장박이 식품학적으로 부가성이 높다고 사료되었다.

## 요 약

간장박 및 그 산가수분해물의 휘발성 향기성분을 SPME/GC/MSD 분석법으로 분석한 결과 총 79종의 화합물이 간장박(66종)과 산가수분해물(60종)에서 동정되었다. 에스테르 및 알코올류가 각각 15종으로 가장 많았고, 알데히드류 11종, 산류 9종, 방향족 화합물류 8종, 퓨란류 8종, 케톤류 7종

및 기타 화합물류 6종이었다. 함량 면에서는 간장박에서 알코올 함량(433.37 ng/g)이 가장 많았으며, 다음으로 알데히드류(273.01 ng/g), 에스테르류(236.80 ng/g) 및 방향족 화합물류(180.66 ng/g) 순이었다. 산가수분해물에서는 퓨란류가 249.27 ng/g으로 가장 많았으며( $P < 0.05$ ), 알코올을 제외한 나머지 화합물류는 15 ng/g 미만이었다. 간장박에서는 4종의 에스테르류, 3-methylbutyl acetate(바나나/배향), ethyl 3-methyl butanoate(익은 과일향), ethylbenzene acetate(와인향), ethyl 3-methyl butanoate(사과향), 3종의 알코올류, 3-methyl-1-butanol(과일/위스키향), 2-phenylethanol(꽃/달콤한향), 1-octen-3-ol(버섯향), 4종의 알데히드류, (E)-2-phenyl-2-butenal(초코렛향), benzaldehyde(알몬드향), 3-methylbutanal(옛기름향), 2-phenylacetaldehyde(꽃향), 4종의 방향족 화합물류, 4-ethyl-2-methoxyphenol(연기향/간장향), 4-ethylphenol(약품향), 4-vinyl-2-methoxyphenol(나무향), phenol(나무향) 및 2종의 퓨란류, fufural(알몬드향), 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone(카라멜향)이 지배적이었다. 반면에 산가수분해물에서는 furfural, 5-methylfurfural(알몬드향), 3-methyl-1-butanol, 2-phenylethanol, 4-ethyl-2-methoxyphenol, 3-methylbutanal, benzaldehyde 등의 화합물이 지배적이었다.

### 감사의 글

본 연구는 2015~2016년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- Kim H, Lee JS, Cha YJ. 2002. Processing of functional enzyme-hydrolyzed sauce from anchovy sauce and soy sauce processing by-products. 1. Optimization of hydrolysis conditions by response surface methodology. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 653-657.
- Mistry of Agriculture, Food and Rural Affairs. 2013. Processing food part report. <http://library.mafra.go.kr/skyblue/image/14327.pdf>. p 73-79.
- Lee SM, Seo BC, Kim YS. 2006. Volatile compounds in fermented and acid-hydrolyzed soy sauces. *J Food Sci* 71: C146-C156.
- Baek HH, Kim HJ. 2004. Solid phase microextraction-gas chromatography-olfactometry of soy sauce based on sample dilution analysis. *Food Sci Biotechnol* 13: 90-95.
- Kim ND. 2006. Trend of research papers on the soy sauce flavor in Japan. *Food Industry and Nutrition* 11(2): 66-84.
- Wanakhachornkrai P, Lertsiri S. 2003. Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce. *Food Chem* 83: 619-629.
- Sun SY, Jiang WG, Zhao YP. 2010. Profile of volatile compounds in 12 Chinese soy sauces produced by a high-salt-diluted state fermentation. *J Inst Brew* 116: 316-328.
- Xu N, Liu Y, Hu Y, Zhou M, Wang C, Li D. 2016. Autolysis of *Aspergillus oryzae* mycelium and effect on volatile flavor compounds of soy sauce. *J Food Sci* 81: C1883-C1890.
- Gao XL, Cui C, Zhao HF, Zhao MM, Yang L, Ren JY. 2010. Changes in volatile aroma compounds of traditional Chinese-type soy sauce during moromi fermentation and heat treatment. *Food Sci Biotechnol* 19: 889-898.
- Feng Y, Cui C, Zhao H, Gao X, Zhao M, Sun W. 2013. Effect of koji fermentation on generation of volatile compounds in soy sauce production. *Int J Food Sci Technol* 48: 609-619.
- Wei Q, Wang H, Lv Z, Hu G, Li Y, Liu Y, Wang Y, Lu F. 2013. Search for potential molecular indices for the fermentation progress of soy sauce through dynamic changes of volatile compounds. *Food Res Int* 53: 189-194.
- AOAC International. 1995. *Official methods of analysis of AOAC International*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. p 69-74.
- The Korean Society of Food Science and Nutrition. 2000. Food Science Part. In *Handbook of Experiments in Food Science and Nutrition*. Hyoil Press, Seoul, Korea. p 198-200.
- Cha YJ, Kim H, Park SY, Kim SJ, Yoo YJ. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 1042-1049.
- SAFC supply solutions<sup>TM</sup>. 2008. *Flavor and fragrances*. Sigma-Aldrich Inc., Milwaukee, WI, USA. p 56.
- Cha YJ, Lee GH, Cadwallader KR. 1997. Aroma-active compounds in salt-fermented anchovy. In *Flavor and Lipid Chemistry of Seafoods*. Shahidi F, Cadwallader KR, eds. American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 131-147.
- Sano A, Satoh T, Oguma T, Nakatoh A, Satoh JI, Ohgawara T. 2007. Determination of levulinic acid in soy sauce by liquid chromatography with mass spectrometric detection. *Food Chem* 105: 1242-1247.
- van der Sluis C, Tramper J, Wijffels RH. 2001. Enhancing and accelerating flavour formation by salt-tolerant yeasts in Japanese soy-sauce processes. *Trends Food Sci Technol* 12: 322-327.
- Cha YJ, Cadwallader KR. 1995. Volatile components in salt-fermented fish and shrimp pastes. *J Food Sci* 60: 19-24.
- Gao XL, Zhao HF, Zhao MM, Cui C, Ren JY. 2009. Comparative study on volatile flavor compounds of traditional Chinese-type soy sauces prepared with soybean and defatted soy meal. *Food Sci Biotechnol* 18: 1447-1458.
- Cha YJ, Kim H, Jang SM, Yoo YJ. 1998. Identification of aroma-active components in salt-fermented big-eyed herring on the market. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27: 1053-1058.
- Cha YJ. 1994. Volatile flavor compounds in salt-fermented fishes on the market. *Food Sci Biotechnol* 3: 189-197.
- Karahadian C, Lindsay RC. 1989. Role of oxidative processes in the formation and stability of fish flavors. In *Flavor Chemistry: Trends and Developments*. Teranishi R, Buttery RG, Shahidi F, eds. American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 60-75.
- Lee JM, Lee JM, Jang GC, Kim HK, Hwang KJ. 2009. The analysis of neutral volatile flavor compounds in tobacco. *J Korean Soc Tobacco Sci* 31: 85-94.
- Cha YJ, Baek HH, Hsieh TCY. 1992. Volatile components in flavour concentrates from crayfish processing waste. *J Sci Food Agric* 58: 239-248.