

재래식 메주 및 된장의 향기성분

김경업[†] · 김미혜 · 최병대* · 김태수** · 이종호

경상대학교 식품영양학과
*통영수산전문대학 식품영양과
**동의공업전문대학 식품공업과

Flavor Compounds of Domestic Meju and Doenjang

Gyeong-Eup Kim[†], Mi-Hye Kim, Byeong-Dae Choi*,
Tae-Soo Kim** and Jong-Ho Lee

Dept. of Food and Nutrition, Kyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
*Dept. of Food and Nutrition, National Tong-Yeong Fisheries Technical College, Chungmu 650-160, Korea
**Dept. of Food Technology, Donggeui Technical Junior College, Pusan 614-050, Korea

Abstract

Volatile components of domestic Meju and Doenjang were extracted by simultaneous steam distillation extraction, and analyzed by GC-MS. Sixty-four kinds of compounds were identified from neutral fraction. The contents of pentanal, hexanal and 1-octen-3-ol were high in cooked soybean while those of 3-methylbutanal and 1-butanol were high in Meju. In the case of Doenjang, so many compounds including acetic acid, ethylester were identified which was not appeared in Meju. The main compounds in Meju were 3-methyl-1-butanol, 2-furancarboxyaldehyde, 1-octen-3-ol, benzeneacetaldehyde, methyl octadecadienoate and methyl octadecenoate. Of the eleven compounds identified from basic fraction, the contents of 2,6-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine and tetramethylpyrazine were high in Meju and Doenjang. Nine kinds of compounds were identified from phenolic fraction and appeared that 4-vinylphenol and *p*-ethylguaicol were major compounds in Meju and Doenjang. Fifteen kinds of volatile compounds were contained in acidic fraction. Only four acidic compounds were identified in cooked soybean and Meju, but in Doenjang ten compounds were identified which did not appeared in other samples. Among them pentadecanoic acid was major compound.

Key words : Meju, Doenjang, volatile components

서론

우리나라의 전통적 발효식품인 된장은 영양가가 높은 발효 식품일뿐만 아니라 특유한 향미가 있어 조미료로도 중요한 구실을 하고 있다. 된장의 품질을 결정하는 중요한 요인으로는 선택, 맛, 향기 등을 들 수 있

는데 된장의 향미성분은 대부분이 발효과정중의 화학적, 생물학적 변화에 의하여 생성되는 것이며 미생물의 작용이 중요한 구실을 하는 것으로 알려져 있다. 된장의 향미성분의 생성과 미생물의 관계에 대하여 望月¹⁾은 유산균과 효모의 작용이 크게 관여한다고 지적한 바 있고 송 등²⁾은 한국의 재래식 메주에서는 발효에 주된 역할을 하는 *Bacillus* sp., *Mucor* sp. 및 *Penicillium*

[†]To whom all correspondence should be addressed

sp. 등의 작용이 향기성분의 생성에 관계된다고 하였다. 화학적 측면에서 보면 메주 및 된장의 발효에는 대두의 구성 성분인 탄수화물, 단백질, 지질 등이 복합적으로 관여하게 되므로 이들 화합물의 분해 및 상호작용 등에 의하여 생성된 alcohol, carbonyl화합물, 합질소화합물 등이 flavor 형성에 주도적인 역할을 하는 것으로 생각된다. 장류식품의 향기성분에 관한 대표적인 연구로는 간장에 대한 Nunomura 등³⁾의 연구와 된장에 대한 本間伸夫⁴⁾의 연구가 있고 최 등⁵⁾의 청국장향기성분에 대한 연구가 있다. 그러나 本間の 연구는 일본의 개량식 된장에 관한 것이고 한국의 전통적인 재래식 방법에 의하여 제조된 메주와 된장의 향기성분에 대한 연구는 되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 재래식 메주 및 된장의 품질평가를 위한 기초 자료를 얻기 위하여 발효 및 숙성중에 생성되는 향기성분을 연속증류추출장치로 추출하여 분석·동정하고자 한다.

재료 및 방법

재료

시료로 사용한 대두는 1989년도 산청지방에서 생산된 광교(鑛橋)품종으로 수분 9.2, 조단백질 41.3, 조지방 17.6를 함유하고 있었다.

삶은콩과 메주 및 된장의 제조는 이 등⁶⁾의 방법에서와 같이 하였는데 메주는 대두 15kg을 수도수중에 담구어 실온에서 18시간 불리고 5시간 동안 증자한 것을 20 x 12 x 8cm의 크기로 만들고 짚으로 엮어서 처마에 매단채로 80일간 발효시켰다. 발효기간중의 기온 분포는 12월중에 최고 기온 10.4°C 최저기온 -3°C, 평균기온 2.7°C였고, 1월중에 최고기온 5.8°C 최저기온 -5.5°C, 평균기온 0.4였다. 된장은 발효된 메주를 3배량의 18°C 소금물에 60일간 침장한 후 건져내어 간장을 걸러내고 용기에 넣어 상온에서 보존하면서 된장시료로 하였다.

향기성분을 분석하기 위한 시료는 삶은콩, 80일 발효후의 메주, 숙성전 된장과 60일 숙성후의 된장으로 구분 채취하였다.

휘발성 성분의 추출 및 분획

시료 200g을 취하여 증류수 2L을 가하고 60°C, 감압하의 Nickerson형 연속추출 장치에서 diethylether로써

2시간 동안 연속추출하였다. 추출액은 40°C에서 농축하고 Chung 등⁷⁾의 방법에 따라 연속증류추출에서 얻은 전취발성분을 Fig. 1과 같은 방법으로 중성, 페놀성, 염기성 및 산성분획분으로 분획하여 분석용 시료로 하였다. 산성분획분은 diazomethane 용액으로 메틸에스테르화하여 분석하였다.

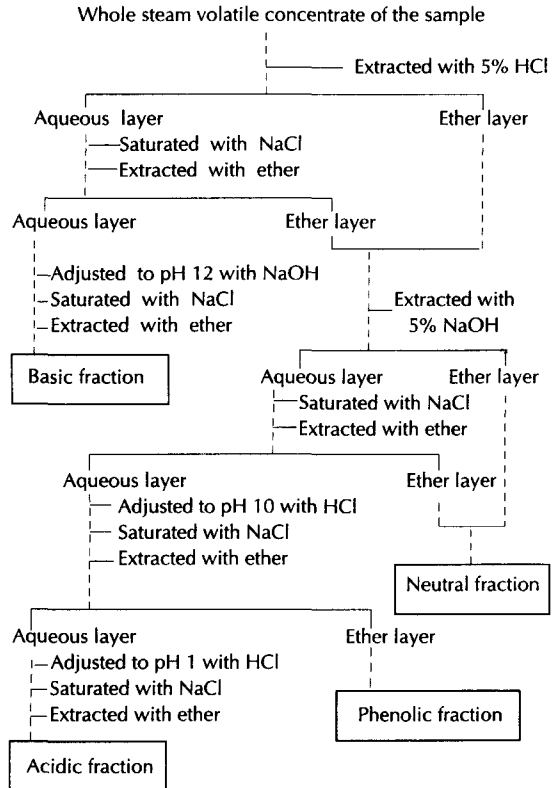


Fig. 1. Fractionation of whole steam volatile concentrate of cooked soybean, Meju and Doenjang.

각 분획분의 함량비 및 관능검사

각 분획분의 함량비는 회전농축기를 사용하여 40°C 이하에서 용매를 제거한 후 중량법에 의하여 구하였고 관능검사는 각 분획분의 에테르용액을 여과지에 소량씩 흡착시키고 용매를 공기중에서 증발 시킨 다음 30명의 panel member들로서 5단 평점법으로 사용하여 향기의 특징을 관능평가하였다

휘발성 성분의 분석 및 동정

각 분획분을 전자충격이온화법에 의한 GC-MS로써 분석하고 얻어진 mass spectrum을 Kratos DS-55 data

Table 1. Yield and odor of each fraction obtained from the whole steam volatile concentrate of cooked soybean, Meju and Doenjang

Fraction	Yield(g)*	Odor**	
Cooked soybean	NF(N-1)	0.5873	Oily, Pungent odor
	BF(B-1)	0.0435	Roasted soybean
	PF(P-1)	0.0108	Medicinal, Cresol-like
	AF(A-1)	0.0973	Rancid
	UR	0.0750	
Meju after 80days fermentation	NF(N-2)	0.5325	Savory odor
	BF(B-2)	0.2586	Roasted soybean, Pungent odor
	PF(P-2)	0.0455	Medicinal, Cresol-like
	AF(A-2)	0.0976	Rancid
	UR	0.1263	
Doenjang before aging	NF(N-3)	0.5410	Savory odor
	GF(B-3)	0.1876	Roasted soybean, Pungent odor
	PF(P-3)	0.0691	Medicinal, Cresol-like
	AF(A-3)	0.1793	Rancid
	UR	0.1024	
Doenjang after 60days aging	NF(N-4)	0.5279	Savory odor
	BF(B-4)	0.0416	Roasted soybean
	PE(P-4)	0.0438	Medicinal, Cresol-like
	AF(A-4)	0.0890	Rancid
	UR	0.0827	

NF, neutral fraction ; BF, basic fraction ; PF, phenolic fraction ; AF, acidic fraction ; UR, unrecovery

*Yield from 9.5kg of cooked soybean, from 4.8kg of Meju and from 7.0kg, 5.2kg of Doenjang

**The ether solution of each fraction was absorbed on a filter paper and the filter paper was air-dried to remove the solvent and then subjected to the sensory test by 30 members of our department

system 및 Cornu 등⁸⁾의 mass spectral data와 비교하여 동정하였다. GC-MS 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

휘발성 성분의 분획량 및 관능적 특성

Table 2는 삶은 콩 9.5kg (3.33kg dry base), 메주된장 7.0kg (2.45kg dry base) 및 60일 숙성후의 된장 5.2kg (1.8kg dry base)으로부터 휘발성 물질을 추출하고 증성, 염기성, 페놀성 및 산성구분으로 분획하여 함량비와 관능검사의 결과를 나타낸 것인데 휘발성 성분의 함량은 증성 분획분에서 가장 높았고 phenolic 분획분이 가장 낮게 나타났다. 각 시료간의 분획량을 비교

해 보면 증성 분획분은 전시료에서 50% 이상의 높은 함량을 점유하였고 염기성 분획분과 산성 분획분은 메주와 숙성전의 된장에서 삶은 콩과 숙성후의 된장에서 보다 높은 함량을 나타내었다. 판넬시험의 결과에 의하면 메주 및 된장의 증류물전체의 냄새는 구수한 냄새가 낮으며 증성 분획분에서는 증류물전체와 유사한 냄새가 향기의 주체가 되었고 염기성 분획분에서는 자극취와 묽은 콩냄새, 페놀성 분획분에서는 의약품냄새 그리고 산성 분획분에서는 산패취가 나타났다. 따라서 된장냄새와 가장 유사한 휘발성 분획분은 증성 분획분인 것으로 생각되며 염기성 분획분도 된장냄새의 구성요소로서 중요한 역할을 하는 것으로 판정되었다.

증성 분획분의 향기성분

Fig. 2에 나타난 증성 분획분의 GC-MS chromatogram으로부터 mass spectrum과 retention time을 비교 분석하여 휘발성 화합물을 동정한 결과는 Table 3과 같다. 증성 분획분에서는 총 64종의 휘발성 화합물이 동정되었는데 지방족 탄화수소 6종, 방향족탄화수소 17종, alcohols 11종, aldehydes 13종, ketones 7종, furans 3종 등이 동정되었다. 삶은 콩의 휘발성 성분중에는 pentanal, hexanal, 1-octen-3-ol 등의 함량이 높게

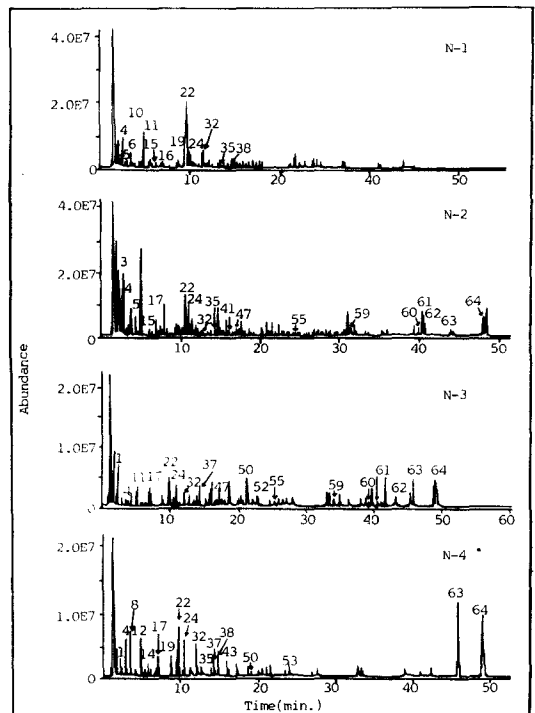


Fig. 2. GC-MS total ion chromatogram of the neutral fraction obtained from the whole steam volatile concentrate of cooked soybean, Meju and Doenjang.

Table 2. Volatile compounds identified from the neutral fraction of cooked soybean, Meju and Doenjang

Peak No.	Compounds	Peak area (%)			
		N-1	N-2	N-3	N-4
1	Aceticacid + ethylester	-	-	3.73	1.83
2	2-Methyl-1-propanol	-	-	0.51	0.83
3	3-Methylbutanal	-	8.03	0.52	0.50
4	1-Butanol	2.11	4.27	0.38	2.19
5	2-Buten-1-ol	2.26	1.19	0.20	-
6	Pentanal	7.30	0.08	0.31	0.51
7	Benzene	1.19	-	-	-
8	3-Methyl-1-butanol	-	-	1.20	3.31
9	Toluene	-	0.80	0.10	0.73
10	1-Pentene	1.74	0.09	0.33	-
11	Hexanal	12.50	0.77	1.26	1.00
12	2-Furancarboxyaldehyde	0.48	0.05	0.91	3.18
13	(E)-2-Hexanal	1.83	0.04	0.05	-
14	2-Furfurylalcohol	-	0.05	0.31	1.22
15	1-Hexanol	0.53	0.59	0.58	-
16	2-Heptanone	0.46	0.34	0.49	0.77
17	Heptanal	0.71	1.31	1.29	1.39
18	(Z)-2-Heptenal	0.36	0.11	0.82	0.95
19	Benzaldehyde	0.95	0.43	0.71	1.85
20	1, 2, 4-Trimethylbenzene	-	0.11	0.14	-
21	(E)-4-Octene	0.71	0.36	0.54	0.56
22	1-Octene-3-ol	26.89	2.72	2.09	3.94
23	5-Methyl-3-heptanone	-	0.70	0.59	1.49
24	2-Pentylfuran	2.31	2.14	1.87	2.09
25	5-Methyl-3-heptanol	0.27	0.14	0.10	0.57
26	Octanal	0.66	0.81	0.49	-
27	2-Octanal	-	-	0.28	0.71
28	3-Ethyl-1, 4-hexadiene	0.48	0.22	0.29	0.33
29	1, 2, 3-Trimethylbenzene	-	0.17	0.22	0.32
30	3-Ethyl-2-methyl-1, 3-hexadiene	-	0.34	0.29	-
31	(E)-3-Octen-2-one	0.29	0.21	0.11	-
32	Phenylacetaldehyde	0.93	0.15	0.98	2.59
33	1-Methyl-2-propylbenzene	-	0.13	0.12	-
34	2-Ethyl-1, 4-dimethylbenzene	-	0.33	0.30	-
35	2-Nonanone	0.32	0.43	0.36	0.33
36	Undecane	-	0.23	0.11	-
37	Nonanal	-	1.34	1.11	1.04
38	Phenylethylalcohol	0.34	0.03	0.48	1.42
39	1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzene	-	0.19	0.15	0.27
40	1-Phenyl-2-propane	-	0.21	0.13	-
41	3-Nonen-2-one	-	0.56	0.16	-
42	1,2-Dimethoxybenzene	-	0.15	0.11	-
43	1-Ethenyl-4-methoxybenzene	-	0.30	0.58	1.33
44	(E)-2-Nonenal	-	0.18	0.50	0.72
45	3-Ethylphenol	-	0.10	0.30	-
46	1-Decanol	-	0.08	0.25	-
47	Naphthalene	-	0.57	0.68	-
48	1-Buthyl-4-methoxybenzene	-	-	0.59	0.87
49	Dodecane	-	0.21	0.16	-
50	2, 3-Dihydrobenzofuran	-	-	2.39	0.39
51	2-Methylnaphthalene	-	0.72	0.46	0.63
52	(E,E)-2-, 4-Decadienal	-	0.68	0.92	-
53	4-Ethyl-1, 2-dimethoxybenzene	-	0.05	0.19	0.71
54	2-Ethyl-naphthalene	-	0.09	0.14	-
55	2, 6-Dimethylnaphthalene	-	0.13	0.23	-

Table 2. Continued

Peak No.	Compounds	Peak area (%)			
		N-1	N-2	N-3	N-4
56	1, 8-Dimethoxynaphthalene	-	0.14	0.18	-
57	1, 7-Dimethylnaphthalene	-	0.09	0.17	-
58	2-Methoxydibenzofuran	-	-	0.16	-
59	2-Tridecanone	-	0.22	0.18	-
60	Methyl pentadecanoate	-	0.46	0.61	-
61	Methyl hexadecanoate	-	1.53	0.21	-
62	Ethyl hexadecanoate	-	0.79	0.52	-
63	Methyl octadecadienoate	-	0.37	2.32	6.55
64	Methyl octadecenoate	-	1.99	2.39	4.05

나타났으며 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, 3-methyl butanal, 2-furfuryl alcohol 등 메주와 된장에서 나타난 많은 성분이 분석되지 않았다. 발효 80일후의 메주에서 동정된 화합물중에는 3-methyl butanal의 함량이 다른 시료에 비하여 특이하게 높았으며 1-butanol, heptanal, 1-octen-3-ol, nonanal 등의 alcohol류와 aldehyde류의 함량도 높게 나타났다. 숙성전의 된장에서 가장 많은 종류의 화합물이 동정되었는데 특히 삶은 콩과 메주발효에서 동정되지 않았던 acetic acid ethylester가 높은 함량을 나타내었으며, heptanal, hexanal, 3-methyl-1-butanol, 1-octen-3-ol, 2-pentylfuran, nonanal, 2,3-dihydrobenzofuran, methyloctadecadienoate, methyloctadecenoate 등이 대부분의 함량을 차지하고 있었다. 60일 숙성후의 된장에서는 메주와 숙성전의 된장에서와 같이 많은 peak가 동정되지는 않았지만 주된 화합물로는 1-butanol, 3-methyl-1-butanol, 2-furancarboxyaldehyde, 1-octen-3-ol, 2-pentylfuran, benzeneacetaldehyde, methyloctadecadienoate, methyloctadecenoate 등이었고, hexanal, 2-furfurylal-

cohol, benzaldehyde, nonanal, 5-methyl-3-heptanone, benzeneethanol, 1-ethenyl-4-methoxybenzene 등도 높은 함량을 나타내었다. 중성 분획본에서 동정된 휘발성 화합물중 3-methyl-1-butanol, 1-hexanol 등의 alkyalcohol류는 생대두뿐만 아니라, 탈지대두, 대두단백 등과 이들의 headspace gas 중에도 존재하는 특징적인 대두취를 형성하는 물질로써 가열에 의하여 감소되는 것으로 알려져 있는데⁹⁾ 본 실험 결과에 의하면 1-hexanol은 메주와 된장에서 미량으로 검출된 반면 3-methyl-1-butanol은 삶은 콩과 메주에서는 검출되지 않았으나 된장중에는 높은 함량을 나타내었으므로 침장과정과 된장숙성중에 많은 양이 생성되고 있음을 알 수 있었다. 특히 3-methyl-1-butanol은 탄소골격이 L-leucine과 유사하므로 대두중에 함유된 leucine을 전구체로 하여 대두의 가공 및 저장중에 어떤 효소의 작용에 의하여 생합성되는 것으로 추측되고 있다¹⁰⁻¹²⁾. 2-Pentylfuran은 대두유의 변향의 원인물질로써 역치가 낮은 화합물이며 1-octen-3-ol은 침지하는 동안 효소적 반응에 의해 생성되는 물질이나 본 실험 결과를 보면

Table 3. Volatile compounds identified from the basic fraction of cooked soybean, Meju and Doenjang

Peak No.	Compounds	Peak area(%)			
		B-1	B-2	B-3	B-4
1	Pyridine	3.06	1.23	1.88	1.15
2	Pyrazine	1.01	0.69	0.70	0.62
3	2-Methylpyrazine	0.79	0.48	0.26	-
4	3-Methylpyridine	0.45	3.66	1.21	-
5	N-Methylpyrrolidone	1.73	-	-	-
6	2, 6-Dimethylpyrazine	2.01	6.49	1.16	1.02
7	2, 3-Dimethylpyrazine	-	0.59	0.46	-
8	2-Ethyl-4-methylthiazole	1.53	1.10	1.38	-
9	Trimethylpyrazine	0.62	1.07	3.62	0.52
10	Tetramethylpyrazine	-	3.59	12.89	-
11	3, 5-Diethyl-2-methylpyrazine	-	-	0.56	0.42

전 시료의 중성 분획분에서 검출되어 가열에 의해서도 파괴되지 않는 것으로 보인다. 된장에서 다량으로 검출된 methyloctadecadienoate, methyloctadecenoate 등과 같은 ester 화합물들은 일반적으로 방향을 가지고 있으므로 된장의 향기성분으로서 중요한 역할을 할 것으로 생각된다. 그외 여러 종류의 benzene 유도체들이 동정되었는데 이들 화합물들의 대부분은 pyrolysis에 의하여 형성되는 것으로 알려져 있고¹³⁾ 1,2-dimethoxybenzene 및 4-ethyl-1,2-dimethoxybenzene은 각각 볶은 냄새, 나무냄새 및 바닐라향 등의 원인물질로 알려져 있다¹⁴⁾.

염기성 분획분의 향기성분

Fig. 3은 염기성 분획분의 GC-MS chromatogram이며 각 peak로부터 동정된 화합물을 Table 4에 나타내었다. Pyridine 2종, pyrazine 7종, pyrrolidone 1종 및 thiazole 1종 등 총11종의 화합물이 동정되었다. 2,6-Dimethylpyrazine, trimethylpyrazine 등 메주와 된장에서 높은 함량을 보인 pyrazine류들은 당과 아미노산의 분해 축합 등에 의하여 생성되는 것으로¹⁵⁾ 일본의 전통식품인 Natto¹⁶⁾와 중국에서 많이 이용되고 있는 두부유의 휘발성 성분¹⁷⁾중에서도 다량으로 분리되었다. Mori 등¹⁸⁾에 의하면 miso중에 생성된 pyrazine 화합물의 종류와 함량은 가공조건에 따라 큰 차이가 있었으나 pyridine류는 miso의 형태나 가공 조건에 따라 뚜렷한 변화가 없었다고 보고하였는데 본 실험 결과에서도 발효 및 숙성중의 pyridine 화합물의 변화는 거의 없었다. 특히 Natto의 특징적인 향기성분으로 알려진 tetramethylpyrazine은 숙성전의 된장에서 매우 높게 나타났으나 60일 숙성후의 된장에서는 나타나지 않았다. 이 화합물은 자극성의 냄새를 부여하는 물질로¹⁹⁾ 알려

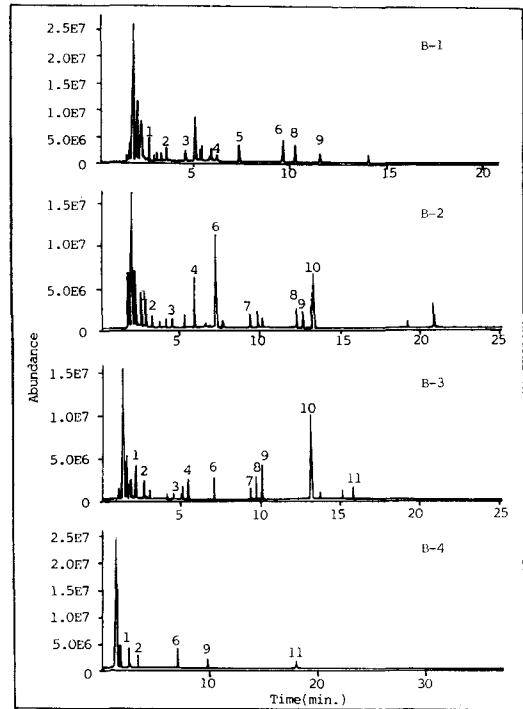


Fig. 3. GC-MS total ion chromatogram of the basic fraction obtained from the whole steam volatile concentrate of cooked soybean, Meju and Doenjang.

져 있으므로 메주와 숙성전 된장에서의 자극취는 이 물질에 기인되는 것으로 생각된다. 한편 thiazole은 시료내에 존재하는 함황화합물인 cysteine, cystine, glutathione 및 thiamine 등과 탄화수소나 carbonyl 화합물과의 가열반응에 의하여 생성되는 것이므로²⁰⁾ 메주와 된장에서 동정된 2-ethyl-4-methylthiazole도 가열중의 함황화합물에 의한 것으로 추정되나 60일 숙성후의 된장에서는 검출되지 않았으므로 숙성중에 분해된 것으로 생각된다.

Table 4. Volatile compounds identified from the phenolic fraction of cooked soybean, Meju and Doenjang

Peak No	Compounds	Peak area (%)			
		B-1	B-2	B-3	B-4
1	Phenol	5.04	0.15	1.07	0.80
2	4-Methylphenol	0.28	0.22	0.71	0.30
3	2-Methoxyphenol	0.17	0.09	0.99	0.29
4	4-Vinylphenol	0.41	3.56	1.52	6.96
5	4-Vinylguaiacol	-	-	1.40	0.15
6	o-Hydroxyacetophenone	-	-	-	0.16
7	p-Ethylguaiacol	4.69	2.98	1.62	8.82
8	2-Methoxy-4-(2-propenyl) phenol	-	-	-	0.12
9	2-Methoxy-4-propenylphenol	-	-	-	1.16

Phenol성 분획분의 향기성분

Phenol성 분획분의 GC-MS chromatogram을 Fig. 4에 나타내었고 각 peak의 동정된 화합물을 Table 5에 나타내었다. 동정된 화합물은 phenol, *p*-cresol, guaiacol, 4-vinylphenol, 4-vinylguaiacol, *o*-hydroxyacetoph-

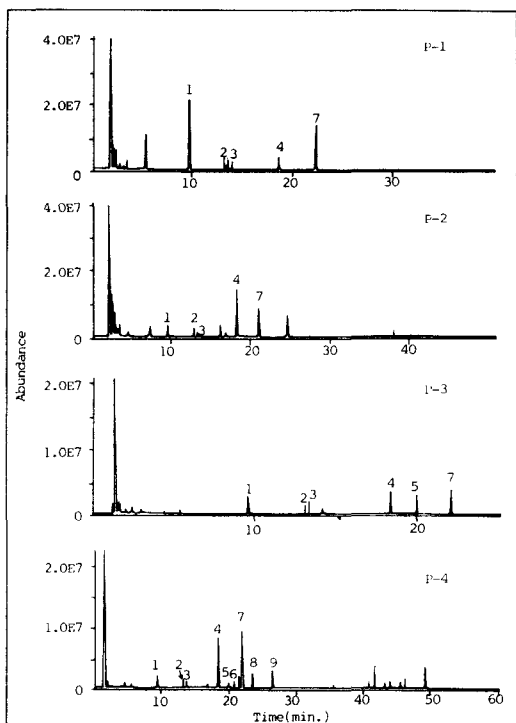


Fig. 4. GC-MS total ion chromatogram of the phenolic fraction obtained from the whole steam volatile concentrate of cooked soybean, Meju and Doenjang.

enone, *p*-ethylguaiacol, eugenol, isoeugenol 등 총 9종이었다. 특히 4-vinylguaiacol, *p*-ethylguaiacol, eugenol 및 isoeugenol 등은 메주 및 된장에서는 처음으로 분리 동정된 성분이다. 숙성후의 된장에서는 그외에도 여러 개의 peak가 검출되었지만 이들은 분리하는 과정에서 중성 및 산성획분으로부터 유입된 것으로 추측된다. 동정된 화합물중 삶은콩에서는 phenol 및 *p*-ethylguaiacol의 함량이 높았으며 메주에서는 4-vinylphenol 및 *p*-ethylguaiacol, 60일 숙성후의 된장에서는 4-vinylphenol 및 *p*-ethylguaiacol의 함량이 높게 나타났으므로 이들 화합물이 메주 및 된장중의 phenol성 분획분의 주된 향기성분인 것으로 생각되었다. 특히 4-vinylphenol은 토마토의 phenol성 향기성분의 주체로서²¹⁾ 가열 처리하는 과정중 *p*-coumaric acid의 탈탄산에 의해 생성되는 물질로 밝혀져 있으며²²⁾ 이 화합물의 향기는 시료에 따라 각각 다르게 나타나고 있지만 그 함량으로 보아 메주와 된장의 phenol성 향기를 재현하는데는 없어서는 안될 중요한 화합물로 생각된다.

산성 분획분의 향기성분

산성 분획분을 diazomethane으로 메칠에스테르화하여 얻어진 화합물의 GC-MS chromatogram을 Fig. 5에 나타내었고. 각 peak를 동정한 15종의 화합물을 Table 6에 나타내었다. 동정한 결과에 따르면 삶은 콩과 메주에서는 저급지방산이 산성 분획분의주체가 되었는데 그중 ethanoic acid와 hexanoic acid는 된장에서도 동정되었으나 propanoic acid와 pentanoic acid

Table 5. Volatile compounds identified from the acidic fraction of cooked soybean, Meju and Doenjang

Peak No	Compounds	Peak area(%)			
		B-1	B-2	B-3	B-4
1	Ethanoic acid	0.86	0.88	2.82	0.13
2	Propanoic acid	0.15	0.81	-	-
3	Pentanoic acid	1.56	0.30	-	-
4	Hexanoic acid	0.78	0.67	6.19	1.07
5	Benzoic acid	-	-	-	1.11
6	Heptanoic acid	-	-	1.48	1.36
7	Octanoic acid	-	-	-	1.33
8	Nonanoic acid	-	-	-	1.25
9	Decanoic acid	-	-	-	1.13
10	Tetradecanoic acid	-	-	-	1.56
11	Pentadecanoic acid	-	-	-	16.57
12	Hexadecanoic acid	-	-	-	0.8
13	9, 12-Octadecadienoic acid	-	-	-	1.08
14	10-Octadecenoic acid	-	-	-	0.68
15	Octadecanoic acid	-	-	-	0.54

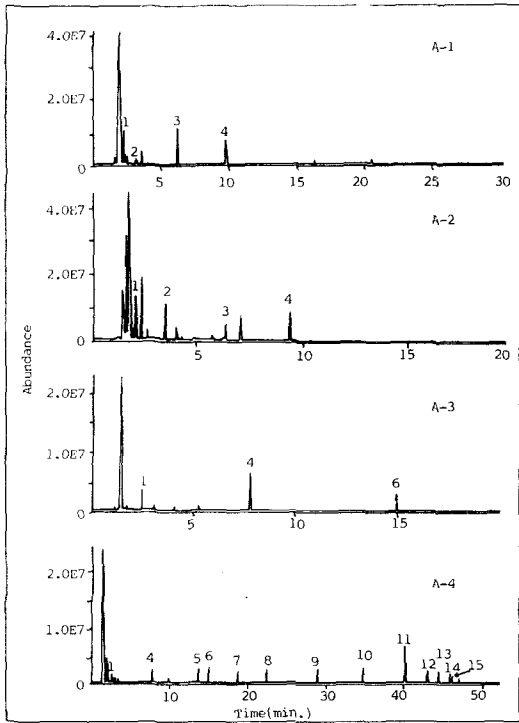


Fig. 5. GC-MS total ion chromatogram of the acidic fraction obtained from the whole steam volatile concentrate of cooked soybean, Meju and Doenjang.

는 동정되지 않았다. 삶은 콩과 메주에서 동정된 pentanoic acid는 자극취의 원인이 되나 butanoic acid와 같은 불쾌취는 나타내지 않는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 60 일 숙성후의 된장중에는 삶은 콩, 메주 및 숙성전의 된장에서 나타나지 않았던 10종의 화합물이 동정되었다. 그중 pentadecanoic acid의 함량이 특히 높게 나타났다. 된장에서만 나타난 peak 5는 독특한 개열상태를 나타내어 m/z(%) 136(32, M⁺), 106(8, M⁺-CH₃OH), 105(100, M⁺-CH₃O), 78(5, C₆H₅+H), 77(65, C₆H₅ 혹은 M⁺-CH₃OH), 76(4, C₆H₄ 혹은 M⁺-CH₃COOH), 74(4, M⁺-CH₃OH-HCHO), 51(36, M⁺-CH₃COO-C₂H₂) 및 39(4, C₃H₃)의 MS spectrum을 보여 benzoic acid의 methyl ester로 동정되었다⁷⁾. 유 등¹⁷⁾이 두부유의 휘발성 성분중 산성 분획분을 동정한 결과에 의하면 benzoic acid는 홍두유에서 전휘발성 농축물의 9.4%에 해당하는 높은 함량을 보인 반면 백두유에서는 낮은 함량을 나타내었으므로 Monascus균의 대사산물일 것으로 추측되고 있다. 그러나 본 실험 결과에서는 benzoic acid가 숙성후의 된장에서만 검출되었으므로 미생물의 작용과는 관계없고 된장의 숙성중에 다른 화합물

로부터 산화 분해 반응 등을 거쳐 생성된 것으로 생각된다.

요 약

재래식 메주 및 된장의 발효숙성중 생성되는 향기성분을 분석하기 위하여 Nickerson 형의 연속증류추출장치를 이용하여 휘발성 성분을 추출하고 이를 중성, 염기성, 페놀성 및 산성 분획분으로 분획하여 판별 시험의 결과 중성 분획분에서는 구수한 냄새가 염기성 분획분에서는 자극취와 붉은콩냄새, phenol성 분획분에서는 의약품냄새 그리고 산성 분획분에서는 산패취가 나타났다. 각 분획분의 성분을 GC-MS로 분석 동정된 향기화합물은 peak 면적 %로 나타내었다. 중성 분획분에서 64종의 화합물이 동정되었는데 삶은 콩에서는 pentanal, hexanal 및 1-octene-3-ol 등이 높은 함량을 나타내었고 메주에서는 3-methylbutanol과 1-butanol의 함량이 높게 나타났다. 숙성전 된장에서는 메주에서 검출되지 않았던 Acetic acid ethylester를 비롯한 많은 종류의 화합물이 동정되었으며 숙성후 된장의 주된 휘발성 화합물은 3-methyl-1-butanol, 2-furancarboxyaldehyde, 1-octen-3-ol, benzeneacetaldehyde, methyl-octadecadienoate 및 methyl-octadecenoate 등이었다. 염기성 분획분에서 동정된 11종의 화합물중에서 2,6-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine 및 tetramethylpyrazine 등이 메주와 된장에서 높은 함량을 나타내었다. Phenol성 분획분에서 9종의 화합물이 동정되었는데 phenol과 p-ethylguaiacol의 함량은 삶은 콩에서 나타났고 메주와 된장에서는 4-vinylphenol과 p-ethylguaiacol의 높은 함량을 나타내었다. 산성 분획분에서 동정된 15종의 화합물중에서 ethanoic acid와 hexanoic acid는 모든 시료에서 propanoic acid와 pentanoic acid는 삶은 콩과 메주에서만 동정되었으며 숙성후의 된장에서는 다른 시료에서 동정되지 않았던 10개의 화합물이 동정되었는데 특히 pentadecanoic acid의 함량이 높게 나타났다.

문 헌

1. 望月務 : みその熟成過程における各成分の消長と微生物の役割について. 醸酵工學, 56(5), 630(1978)
2. 송재영, 안철우, 김종규 : 한국재래식된장 발효중 관여 미생물이 생성하는 향기 성분. 산업미생물학회지,

- 12, 147(1984)
3. Nunomura, N., Sasaki, M., Asao, Y. and Yokotsuka, T. : Shoyu flavor components : Acidic fractions and the characteristic flavor components. *Agric. Biol. Chem.*, **44**(2), 339(1980)
 4. 本間伸夫 : みその 香氣と 香氣成分について(そのみ・醸協, **82**(8), 547(1987)
 5. 최성희, 지영애 : 청국장 숙성중의 향기성분 변화. 한국식품과학회지, **21**(2), 229(1989)
 6. 이중호, 김미혜, 임상선 : 재래식 메주 및 된장중의 향산화성 물질에 관한 연구 : 1. 메주발효 및 된장숙성중의 지질산화와 갈변. 한국영양식량학회지, **20**(2), 148(1991)
 7. Chung, T. Y., Kim, J. L., Hayase, F. and Kato, H. : Flavor components in the bellflower roots (*Platycodon glaucum Nakai*). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **16**(2), 136 (1987)
 8. Cornu, A. and Massot, R. : *Complication of mass spectra data*. 2nd, ed., Heyden and Son Limited. (1982)
 9. Doi, Y., Tsugita, T., Kunata, T. and Kato, H. : Change of headspace volatile components of soybeans during roasting. *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 1043(1980)
 10. Dalal, K. B., Olson, L. E., Yu, M. H. and Salunkhe, D. K. : Gas chromatography of the field, glass-green house-grown, and artificially ripened tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *Phytochemistry*, **6**, 155 (1967)
 11. Yu, M. H., Salunkhe, D. K. and Oolson, L. E. : Production of 3-methylbutanol from L-leucine by tomato extract. *Plant Cell Physiol.*, **9**, 633(1968)
 12. Yu, M. H., Olson, L. E. and Salunkhe, D. K. : Precursors of volatile components in tomato fruit II. Enzymatic production of carbonyl compounds. *Phytochemistry*, **7**, 555(1968)
 13. Kim, K., Yamanishi, T., Nakatani, Y. and Matsui, T. : Studies on the aroma of dried bonito, Katsuobushi. 2. On basic, henolic, neutral and non carbonyl fractions. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **45**(7), 328(1977)
 14. Kim, K., Kurata, T. and Fujimaki, M. : Identification of flavor constituents in carbonyl, non-carbonyl, neutral and basic fraction of aqueous smoke condensates. *Agric. Biol. Chem.*, **38**(1), 53(1974)
 15. Kato, H., Doi, Y., Tsugita, T., Kosai, K., Kamiya, T. and Kurata, T. : Changes in volatile flavor components of soybeans during roasting. *Food Chemistry*, **7**, 87 (1981)
 16. Sugawara, E., Ito, T., Odagiri, S., Kubota, K. and Koboyashi, A. : Comparision of compositions of odor components of natto and soybeans. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 311(1985)
 17. 劉佳玲 : 久保田紀久枝, 小林彰夫 : 豆腐乳の香氣成分, 日本農藝化學會誌, **62**, 1201(1988)
 18. Mori, Y., Kiuchi, K. and Tahei, H. : Flavor components of miso ; Basic fraction. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1487(1983)
 19. Mastukura, T. : Heterocyclic flavoring and aroma coma compounds, a pyrazines in foods. An update(II), 香料, **142**, 83(1984)
 20. Shahidi, F. : Flavor of cooked meats. In "Flavor chemistry trends and developments", Teranishi, R., Buttery, R. G. and Shahidi, F. (eds.), ACS, Washington, D. C. (1989)
 21. Chung, T. Y., Hayase, F. and Kato, H. : Volatile components of ripe tomatoes and their juices, purees and pastes. *Agric. Biol. Chem.*, **47**(2), 343(1983)
 22. Steinke, R. D. and Paulson, M. C. : The production of steam-volatile phenols during the cooking and alcoholic fermentation of grain. *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 972(1971)

(1992년 6월 3일 접수)