

韓國在來式 고추장의 香氣成分同定^{b)}

安哲佑 · 金鍾奎* · 成洛癸**

釜山專門大學 食品加工科

* 嶺南大學校 應用微生物學科

** 慶尚大學校 食品工學科

(1987년 4월 30일 접수)

Identification of the Volatile Components in Korean Ordinary Kochujang

Cheol-Woo Ahn, Jong-Kyu Kim* and Nach-Kie Sung**

Dept. of Food Processing, Pusan Junior College

* Dept. of Applied Microbiology, Yeungnam University

** Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang Nat. Univ.

(Received. April, 30 1987)

Abstract

The present paper was attempted to obtain the basic date concerning a reasonable preparing method and optimum fermentation conditions of Kochujang (Red pepper paste). To establish the standard quality of Kochujang, the chemical compositions and the volatile components of Kochujang was discussed.

The native Kochujang collected from 80 households contained 40.51 % of moisture, 6.00 % of salts, 3.25 % of crude fat, 10.30 % of crude ash, pH 4.79, 9.28mℓ of titrable acidity, 19.60% of reducing sugar, 179.51 mg/100g of amino nitrogen and 4.43% of total nitrogen.

The volatiles of Kochujang were extracted by a steam-distillation under the reduced pressure and determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

Total volatile components identified in the native Kochjang were 46 components, i.e., 30 components in neutral fraction, 8 components in phenolic fraction and 8 components in acidic fraction, respectively. But no components were detected basic fraction.

緒論

食品의 香氣는 맛과 함께 食生活을 즐겁게 하는데 重要한役割을 담당하여 왔으며, 우리들의 生命을 維持하기 위한 食物의 摄取에 對하여 큰 影響을 줄 뿐만 아니라 食品의 品質을 評價하는 主要한 基準이 된다. 香氣成分에 關하여는 아직 밝혀지지 않은 것이 많으며, 그 分析方法에 있어

서도 계속 研究開發되고 있다.^{1~3)} 所⁴⁾는 文獻, 特許를 中心으로 香氣成分開發의 一部를 紹介하였고 次田^{5~10)} 등은 食品香氣成分의 分離, 濃縮, 同定, 分析方法, 官能評價 및 應用 등에 關하여 發表하였으며, 中谷¹¹⁾은 香氣研究의 特殊性, 香氣의 分析法 및 香氣의 分類 등에 關하여 報告하였다. 그 외에도 日常食品에 關한 主要香氣成分의 同定이나 貯藏中 또는 加熱에 의해서 生成하

^{b)} 고추장의 品質改善에 關한 研究(3). Studies on the Quality Improvement of Kochujang(3)

는揮發性成分을 試験 報告는 있으나^{12~17)} 고추장의 香氣成分에 關한 研究報告는 거의 알려져 있지 않다.

그려므로 本 研究에서는 우리나라 傳統 고추장의 品質改善 및 製品의 標準化를 위한 合理的이고 科學的인 製造方法에 對한 資料를 얻고자 釜山地方을 中心으로 한 一般家庭에서 在來式으로 담근 80試料의 고추장을 蒐集하여 一般成分을 分析하고 고추장을 5個月間 酸酵熟成시켜, 生成되는 挥發性香氣成分을 同定하고자 하였다.

材料 및 方法

1. 供試고추장

釜山地方의 一般家庭에서 在來式으로 담그어 6個月에서 2年間 酸酵熟成시킨 고추장 79試料를 4°C 以下의 冷藏庫에 保管하면서 供試하였다.

2. 一般成分 分析

前報²⁰⁾와 같은 方法으로 分析하였다.

3. 香氣의 官能検査

韓國工業規格(K.S. A 7001 및 7002)의 官能検査法^{18,19)}에 따라 安²⁰⁾과 같은 方法으로 하였다.

4. 供試고추장의 담금

安²⁰⁾의 方法으로 담그어 5個月間 酸酵熟成시킨 것을 試料로 使用하였다.

5. 香氣成分의 抽出 및 同定

Fig. 1과 같은 裝置⁶⁾에 每回 고추장 200g과 再蒸溜된 蒸溜水 400ml를 넣고 7時間 동안 減壓蒸溜하여 얻은 挥發性蒸溜物을 500ml 分液할 때기에 옮기고 濃鹽酸으로 5% 되게 調整한 後 ethyl ether 充分量을 넣고充分히 혼들여 抽出한 다음 물총과 ether총을 分離했다. 물총은 다시 ether 70ml를 添加, 3回反復하여 생긴 ether총을 全部 모았으며(이와 같은 操作으로 모두 4kg의 고추장을 處理하였음) 여기에 充分量의 無水 Na₂SO₄를 添加하여 4時間 동안 水分을 除去한 다음, 濾過하여 37±1°C의 水槽에서 5時間程度 濃縮시켜 whole volatile concentrate를 얻었다.

이것을 다시 安²⁰⁾의 方法과 같이 鹽基性剖分, 酸性剖分, phenol性剖分 및 中性剖分으로 分割하여 分析用試料로 하였으며 Table 1과 같은 Gas chromatography-Mass spectrometer(GC-MS)의 條件으로 分析하였고 GC-MS의 電子衝擊ion化法과 化學ion化法으로 分析된 mass spectrum을 Cornu 등²¹⁾, Stenhamer 등²²⁾ 및 Jennings 등²³⁾의 mass spectral data에 準하여 同定하였다.

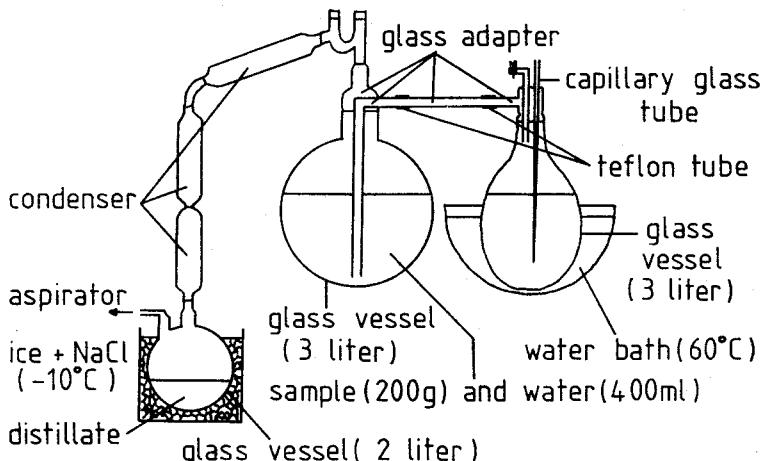


Fig. 1. Apparatus for steam-distillation under reduced pressure.

Table 1. Instrument and operating conditions for gas chromatography-mass spectrometry.

Instrument	JEOL JMS-DX300 Mass Spectrometer (EI, CI)
Column	Fused silica capillary column ($0.25\text{mm} \times 25\text{m}$) coated with OV-101
Carrier gas	He(60ml/min.)
Column temp.	60~150°C (6ml/min.)
Detector temp.	200°C
Ion source temp.	200°C
Ionization voltage	30eV
CI gas	Methane

Table 2. Composition of chemical components and total sensory score in home-made Kochujang.

Components	Mean	Maximum	Minimum	S.D
Moisture %	40.51	58.06	26.40	7.56
Salts %	6.00	19.83	2.54	4.83
Crude fat %	3.25	6.04	1.64	2.06
Crude ash %	10.30	20.92	4.65	2.70
pH	4.79	5.18	4.13	0.51
Titratable acidity ml	9.28	15.05	5.80	1.95
Reducing sugar %	19.60	39.80	5.74	7.22
Amino nitrogen mg/100%	179.51	433.28	79.68	157.91
Total nitrogen %	4.43	10.37	1.12	1.53
Total sensory score	125.01	174.00	93.00	15.42

S.D: Standard Deviation

結果 및 考察

1. 在來式고추장의 一般成分과 官能検査

各家庭에서 萬集한 79試料와 향기성분의 同定을 위하여 담근 試料에 對한 在來式고추장의 品質을 알기 위하여 主要 一般成分을 分析한 結果와 官能検查成績은 Table 2와 같다.

Table 2에서 보는 바와 같이 水分은 40% 前後였고 鹽分은 6% 程度였으며 粗脂質 3.25%, 粗炭分 10.30%, 還元糖 19.69%, 아미노窒素 179.51 mg/100g로서 李²⁴⁾, 李等²⁵⁾, 李等²⁶⁾, 李等⁷²⁾, 趙等²⁸⁾ 및 鄭等²⁹⁾의 研究結果와 類似하였다.

選抜된 30名의 檢查要員에 의해 官能検査를 實施한 結果, 고추장 香氣가 가장 좋은 官能検査点

數는 174点이었으며, 가장 나쁜 官能検査点數는 93点이었고, 151点 以上인 것은 7試料, 126~150点은 28試料, 100点 以下는 2試料 뿐이었다.

이들 平均值는 125.01点이었고 標準偏差는 15.42로서 本 實驗에 供試된 80試料의 고추장은 대체로 典型的인 在來式 고추장으로서 品質이 良好하다³⁰⁾고 할 수 있다.

2. 고추장 香氣成分의 同定

5個月間 酸酵熟成시킨 우리나라 在來式 고추장의 香氣成分을 實驗한 結果, 酸性割分은 Fig. 2와 같이 10個의 peak를 確認하고 이 중 Isopropyl-n-propionate, methyl octanoic acid, methyl nonanoic acid, methyl decanoic acid, methyl tridecanoic acid, methyl tetradecanoic acid,

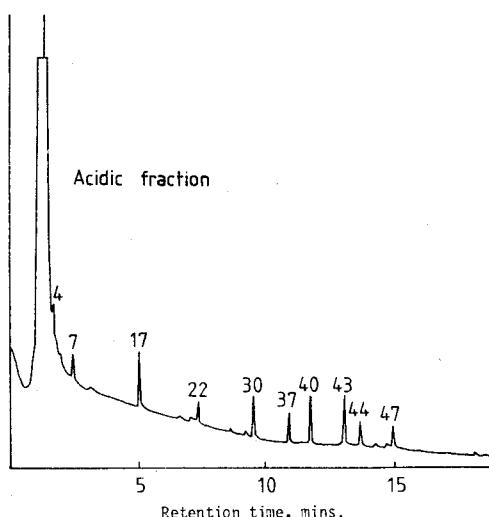


Fig. 2. Gas chromatogram of ether extracts obtained from Kochujang.

methyl dodecanoic acid 및 methyl hexadecanoic acid와 같은 8개의 成分을 同定하였다. 이들 각 peak의 全揮發性成分에 對한 比率은 Table 3과 같았으며 同定된 isopropyl-*n*-propionate(17.08%), methyl octanoic acid(18.47%) 및 methyl decanoic acid(16.17%)가 主 挥發性香氣成分에 關與한다고 생각된다.

특히 콩 또는 고추의 未熟으로 因한 香³¹⁾인 methyl tridecanoic acid(5.49%)와 乾草의 香³¹⁾이 있는 methyl octanoic acid는 고추장 材料에서 由來되는 挥發性成分으로 생각된다.

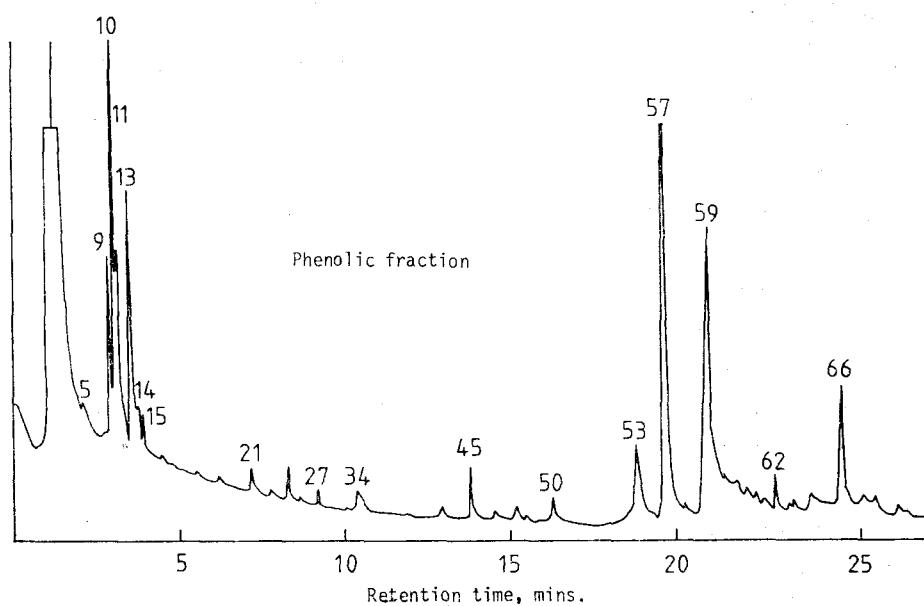
Fig. 3에서 보는 바와 같이 phenol 性劃分에서는 17個의 peak를 確認하였는데 이 중 ethyl acetate, furfural, cyclohexanone, furfuryl alcohol, 1,2-dimethylbenzene, thioanisole, thymol 및 3,4-dimethoxy acetophenone와 같은 8개의 成分를 同定하였는데 이들 각 peak의 全揮發性成分에 對한 比率은 Table 4와 같았으며, 同定된 cyclohexanone(3.65%)과 thymol(1.87%)은 고추가루에서 生成³¹⁾된 挥發性成分으로 생각되며, peak 57은 抗酸化剤인 BHT이다.¹²⁾

中性劃分은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 35個의 peak를 確認하여 *n*-hexane을 비롯하여 29個의 成分를 同定하였다. 이들 각 peak의 全揮發性成分에 對한 比率은 Table 5와 같은데 同定된 methoxy acetophenone(7.27%), *p*-hydroxy acetophenone(1.20%), dimethoxy acetophenone(2.57%)은 acetophenone의 誘導體로서 orange香³¹⁾成分으로 생각된다.

鹽基性劃分에서는 挥發性香氣成分이 確認되지 않았으며, BHT는 모든 劃分에서 同定되었는데 이것은 溶劑로 使用된 ether의 酸化防止剤¹²⁾임을 確認하였다.

Table 3. The flavor components in acidic fraction of Kochujang extracted with ether.

Peak No	Compounds	GC-MS	
		RT	Peak area, %
4	Unknown	1.75	2.88
7	Isopropyl <i>n</i> -propionate	2.54	17.07
17	Methyl octanoic acid	5.11	18.47
22	Methyl nonanoic acid	7.35	2.30
30	Methyl decanoic acid	9.54	16.17
37	Methyl tridecanoic acid	10.90	5.49
40	Methyl tetradecanoic acid	11.74	8.01
43	Methyl dodecanoic acid	13.03	11.97
44	Methyl hexadecanoic acid	13.65	6.68
47	Unknown	14.99	5.80

Fig. 3. Gas chromatogram of ether extracts obtained from *Kochujang*.Table 4. The flavor component in phenolic fraction of *Kochujang* extracted with ether.

Peak No	Compounds	GC-MS	
		RT	Peak area, %
5	Unknown	2.10	0.81
9	Ethyl acetate	2.95	10.04
10	Furfural	3.03	8.70
11	Cyclohexanone	3.13	3.65
13	Furfuryl alcohol	3.51	11.46
14	1, 2-dimethylbenzene	3.75	0.25
15	Unknown	3.92	0.52
21	Thioanisole	7.18	0.58
27	Unknown	9.16	0.27
34	Unknown	10.38	0.57
45	Thymol	13.78	1.87
50	Unknown	16.25	0.88
53	3, 4-dimethoxy acetophenone	18.75	2.08
59	Unknown	20.94	14.86
62	Unknown	22.95	0.88
66	Unknown	24.96	5.05

Table 5. The flavor components in neutral fraction of Kochujang extracted with ether.

Peak No.	Compounds	GC-MS	
		RT	Peak area, %
2	<i>n</i> -hexane	0.91	0.17
6	3-methyl- <i>cis</i> -2-pentene	2.18	2.92
8	Cyclohexanol	2.76	0.83
16	2-methyl-5-ethylfuran	4.66	0.98
18	Dimethyl cyclohexane	5.35	0.12
19	Dibenzoyl disulfide	5.78	1.75
20	2-ethyl hexanal	6.60	1.21
23	<i>n</i> -propylbenzene	7.62	4.46
24	Pinane	7.78	1.10
25	1-methyl- <i>cis</i> -2-isopropyl-3- <i>iso</i> -propyl idencyclopropane	8.32	2.03
26	Unknown	8.77	2.05
28	<i>o</i> -methoxy phenol	9.21	0.63
29	Allyl-2-ethyl butyrate	9.37	3.67
31	1,4-DI-(1-thiaethyl)naphthalene	9.66	0.11
32	Cedramene	10.03	0.35
33	Myrtanal	10.25	0.77
35	<i>n</i> -Decanal	10.43	0.25
36	<i>m</i> -Ethyl phenol	10.68	0.90
38	<i>o</i> -Acetyl methyl salicylate	11.11	1.26
39	<i>p</i> -Hydroxy acetophenone	11.25	1.20
41	Vinyl phenyl ether	11.80	0.40
42	Unknown	12.88	1.02
46	Methoxy acetophenone	14.44	7.27
48	<i>n</i> -ethyl- <i>n</i> -acetylcylopenty-lamine	15.02	0.83
49	Unknown	15.70	1.27
51	5- <i>n</i> -Butyl-4-nonene	17.10	0.25
52	Unknown	18.20	0.34
54	2,2'-Anhydouridine	18.79	1.43
55	1-(<i>o</i> -hydroxybenzoyl)-2-(diethyl-amino)-ethylene	19.15	0.85
56	Dimethoxy acetophenone	19.45	2.57
60	<i>n</i> -Propyl-10-undecanoate	21.35	2.33
61	1,1,3-trimethyl-2-(3-methylpentyl)-cyclohexane	22.34	0.87
63	3,5-DI-T-butyl- <i>o</i> -benzoquinone	23.03	0.84
64	Selenomethionine	23.56	1.07

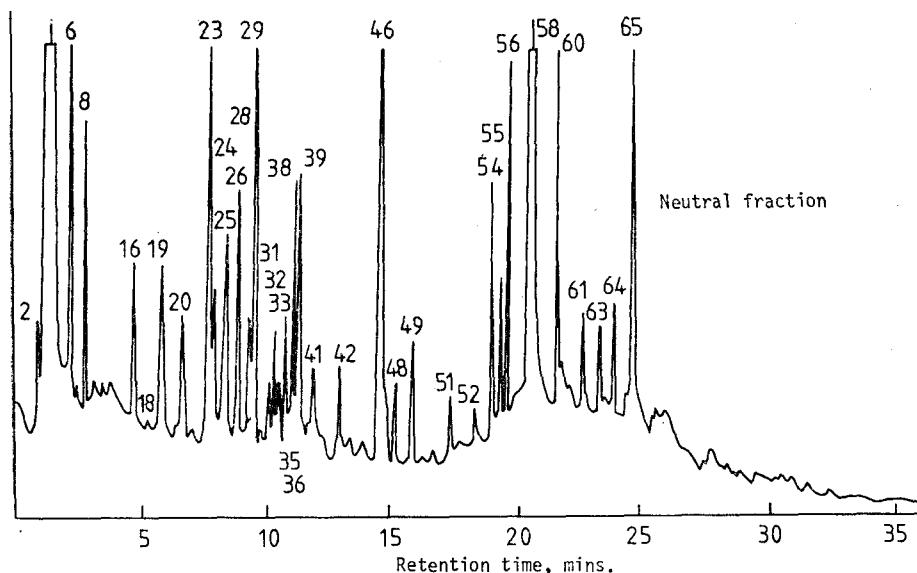


Fig. 4. Gas chromatogram of ether extracts obtained from Kochujang.

以上과 같은結果로 보아, 고추장의揮發性成分은 中性割分을 主體로 하여 phenol性割分 및 酸性割分의 物質에서構成되고 있다고 생각된다.

要 約

우리나라 傳統醣酵食品인 고추장을 品質을 改善하기 위한 資料를 얻고자 一般家庭에서 在來式으로 담근 80試料의 고추장을 菲集하여 一般成分을 分析하고 5個月間 醣酵熟成시킨 고추장의 香氣成分을 同定한 結果를 要約하면 다음과 같다.
一般家庭에서 菲集된 고추장의 一般成分은 水分 40.51%, 鹽分 6.0%, 粗脂質 3.25%, 粗炭分 10.30%, 還元糖 19.60%, アミノ窒素 179.5mg/100g 및 總窒素 4.43%였고, pH는 4.79, 滴定酸度(0.1N NaOH)는 9.28mEq으며 官能検査点數는 平均值가 125.01점이었고 標準偏差는 15.42였다. 또한 담금고추장의 挥發性成分은 中性割分에서 methoxy acetophenone 外 29成分, phenol性割分에서 thymol 外 7成分 및 酸性割分에서 methyl octanoic acid 外 7成分으로 모두 46成分이 同定되었으며 鹽基性割分에서는 檢出되지 않았다.

參考文獻

- 蟹澤恒好: *New Food Industry*, 19(2), 2~6(1977).
- 杉澤博, 小林彰夫: 南江堂, 東京, 34(1974).
- 山西貞: *化學と生物*, 20(1), 13~22(1982).
- 所一彦: *New Food Industry*, 24(2), 32~35(1982).
- 次田隆志, 加藤博通: *食品工業*, 26(2), 57~62(1983).
- 次田隆志, 加藤博通: *食品工業*, 26(4), 57~64(1983).
- 次田隆志, 加藤博通: *食品工業*, 26(6), 57~64(1983).
- 次田隆志, 加藤博通: *食品工業*, 26(8), 50~56(1983).
- 次田隆志, 加藤博通: *食品工業*, 26(10), 49~56(1983).
- 次田隆志, 加藤博通: *食品工業*, 26(12), 49~56(1983).
- 中谷陽一: *化學の領域*, 30(8), 716~730(1982).
- 青木雅子, 小泉典夫, 小川玄吾, 吉崎朋三: *日本食品工業學會誌*, 28(9), 12~17(1981).
- Charalambous G.: *The Analysis and Control of Less Desirable Flavors in Foods and*

- Beverages Academic Press., New York, 220~254(1983).
14. 伊奈和夫, 佐野昭仁, 信國美香子, 木島勲: 日本食品工業學會誌, 28(7), 365~370(1981).
15. 小林重雄: *New Food Industry*, 24(2), 13~16(1982).
16. 中道清彦: *New Food Industry*, 25(1), 54~59(1983).
17. 中嶋毅: *New Food Industry*, 24(2), 19~23(1982).
18. 工業進興廳: 韓國工業規格 KS A 7001(1976)
19. 工業進興廳: 韓國工業規格 KS A 7002(1977)
20. 安哲佑: 慶尙大學校 理學博士學位 請求論文集(1986)
21. Cornu A. and R. Massot.: Compilation of Mass Spectral Data, 2nd Ed. Heyden & Son Limited (1982)
22. Stenhagen E., S. Abrahamsson and E.W. McLafferty: Registry of Mass Spectral Data, Vol.(1), (2), John Wiley and Sons, New York (1974)
23. Jennings W., T. Shibamoto: Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas chromatography, Academic Press, New York, 115~465(1980)
24. 李澤守: 韓國農化學會誌, 22(2), 65~90(1979)
25. 李啓瑚·李妙淑·朴性五: 韓國農化學會誌, 19(2), 82~92(1976).
26. 李澤守·梁吉子·朴允中·柳洲鉉: 韓國食品科學會誌, 12(4), 313~323(1980).
27. 李賢裕·朴光燦·閔丙容·金俊平·鄭東孝: 韓國食品科學會誌, 10(3), 331~336(1978).
28. 趙漢玉·朴繼愛·金鍾君: 韓國食品科學會誌, 13(4), 319~327(1981).
29. 鄭址忻·趙伯顯·李春寧: 韓國農化學會誌, 第4號, 43~46(1963)
30. 李泰寧: 韓國食品文獻總覽(1), 韓國食品科學會誌, 472(1971).
31. Windholz M., S. Budavari, L.Y. Stroumantsos and M.N. Fertig: The Merck Index, 9th, Merck and Co. Inc. Rahway, N.J., U.S.A. (1976)