

## 한국 재래식 간장의 특징적 향기성분

지원대 · 이은주 · 김성영\* · 김종규

영남대학교 응용미생물학과, \*경상대학교 식품공학과

**초록**: 한국 재래식 간장의 많은 휘발성 향기성분 중에서 특징적인 향기성분을 규명하고자 하였다. 연속 수증기 증류 추출장치로 휘발성 향기성분을 추출하고 재래식 간장향을 나타내는 중성획분을 분획하여 농축하였다. 이를 GC-관능검사에 의해 각 peak성분의 방향성을 조사하고, 이 각 peak성분을 fraction collector APP-5가 부착된 preparative GC로 분획포집한 후, 이를 GC/MS로 분석 동정하였다. 그 결과 GC-관능검사에서 불쾌취를 나타내는 향기성분으로는 3-methyl-1-butanol을, 간장향을 나타내는 향기성분으로는 dimethyl trisulfide, benzeneacetaldehyde, benzeneethanol을 각각 동정하였다(1992년 4월 23일 접수, 1992년 8월 8일 수리).

우리나라의 전통발효식품 중 간장은 그 독특한 풍미로 인해 대두를 원료로 하여 옛날부터 제조되어 온 조미 식품이다. 향기는 맛과 함께 간장의 품질을 좌우하는 중요인자로 제조원료와 발효조건 및 생육 미생물에 따라 독특한 풍미를 나타낸다.

한국 재래식 간장의 풍미에 관한 연구로는 재래식 간장의 맛과 향기 생성에 *Bacillus* species가 크게 기여함이 권 등<sup>1)</sup>에 의해 보고되었고, *Torulopsis dattila*에 의해 재래식 간장의 달콤한 향이 생성되고 *Saccaromyces rouxii*에 의해 생성된 배양액의 향기는 알콜 향기가 특히 강하고 간장향과는 차이가 많음이 보고<sup>2)</sup>되었다.

간장의 향기에 관한 연구는, 일본 간장의 경우 향기 성분의 동정과 특향 성분 및 이들 향기 성분의 생성기작 등 많은 연구보고<sup>3-5)</sup>가 있으나 한국 간장의 경우는 김 등<sup>6-8)</sup>이 재래식 간장의 향기 성분중 gas chromatographic pattern상 어느 peak가 어느 정도 재래식 간장향에 기여하는지를 보고하였고 아울러 통계적 분석을 시행하여 44개의 성분 중 11종을 유효성분으로 보고하였으며 휘발성분 중의 중성획분의 향기 성분을 동정하여 보고하였다. 그러나 한국 재래식 간장의 향기성분에 관한 연구 보고는 아직 미비한 실정이다. 본 연구에서는 한국 재래식 간장의 특징적인 향기 성분을 규명코져 전체 휘발성 향기성분 중 간장향을 나타내는 중성획분에서 특징적인 방향을 나타내는 성분을 GC로 분획포집하여 이를 GC/MS로 동정하였기에 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시료

본 실험에 사용한 시료로는 대구직할시와 경산시의 일반 가정에서 재래식 방법으로 담아 1년 이상 숙성시킨 향이 좋은 간장(54 l)을 사용하였다.

### 휘발성 향기성분의 추출 및 분획

휘발성 향기성분의 추출에는 Nikerson과 Nikens형의 개량형인 연속 수증기증류추출(simultaneous steam distillation-extraction) 장치<sup>9)</sup>를 사용하였다. 재래식 간장(1.8 l)을 시료용기에 넣고, 용매인 diethyl ether(100 ml)를 용매 용기에 넣어 먼저 용매를 순환시킨 후 시료가 끓을 때까지 시료용기의 온도를 상승시켜 2시간동안 추출하였다. 이를 모두 30회 반복하여 diethyl ether에 추출하였다. 추출된 휘발성 향기성분은 Fujimaki 등<sup>10)</sup>의 방법에 따라 15회에 걸쳐 분획하여 중성획분을 얻었다.

### GC-관능검사 및 특징적인 향기성분의 포집

얻어진 중성획분에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하고 하루동안 방치하여 수분을 제거하고 상압에서 회전 증발기로 약 7 ml까지 농축하여 GC-관능 검사와 특징적인 향기성분의 포집 시료로 사용하였다.

Fraction collector APP-5가 부착된 preparative GC를 사용하여 GC-관능검사와 특징적 향기성분의 포집을 실

시하였다. 즉, preparative GC로 gas chromatogram을 얻으면서 GC의 유출구로 유출되는 각 peak 성분의 방향을 관능검사<sup>11)</sup>하고 이 결과 재래식 간장의 특징적인 방향을 나타내는 peak 성분을 fraction collector APP-5로 40회에 걸쳐 포집하였다. 이때 사용한 preparative GC는 Shimadzu GC-8A이고 column은 stainless column[3 m × 4 mm i.d., containing 10% PEG 20 M on shimalite (AW-DMCS)]이며, 주입기와 검출기 온도는 230 °C, 오븐 온도는 60 °C에서 200 °C까지 분당 10 °C의 속도로 상승시켰다. Carrier gas는 N<sub>2</sub>(6 kg/cm<sup>2</sup>)이고 검출기는 FID이며, 1회 포집에 사용된 주입량은 80 μl였다.

### 특징적인 향기성분의 동정

Fraction collector APP-5가 부착된 preparative GC로 분획포집하여 포집병에 포집된 재래식 간장의 특징적인 방향을 나타내는 각 peak 성분을 약 50 ml의 ether로 헹구어 sample vial에 옮긴 후 N<sub>2</sub> gas를 통과시키며 약 50 μl까지 최종 농축하였다. 이를 GC/MS 분석하고, 얻어진 mass spectrum을 컴퓨터로 library search하여 이를 바탕으로 동정하였다. 이때 사용한 GC/MS는 Finnigan MAT 4510B이고 column은 SE 54(0.25 mm × 15 m)이며, 오븐 온도는 45 °C에서 2분간 지속시킨 후, 150 °C까지는 분당 5 °C의 속도로 상승시키고, 150 °C에서 250 °C까지는 분당 10 °C의 속도로 상승시키고, 최종온도 250 °C에서 20분간 지속시켰다. 주입기와 검출기 온도는 250 °C이고 carrier gas는 He(5 ml/min), electron voltage는 70 eV, split ratio는 30 : 1이었다.

### 결과 및 고찰

한국 재래식 간장에서 추출한 전체 휘발성분 중 재래식 간장향을 나타내는 중성획분의 GC-관능검사 결과는 Table 1과 같고 GC-관능검사의 개스크로마토그램은 Fig. 1과 같다.

GC-관능검사 결과 Fig. 1의 머무른 시간(retention time) 3.257 부위에서는 아세톤취를, 5.428부위에서는 상큼한 향을, 7.255부위(peak No. 1)에서는 느끼하고 콕콕한 불쾌취를, 10.442부위(peak No. 2)에서는 간장향을, 11.492 부위에서 12.415부위까지는 연하게 구수하고 간장향을, 13.96부위(peak No. 3)에서는 구수하고 간장향을, 17.507 부위(peak No. 4)에서는 연하게 구수하고 간장을 끓일 때의 향을 나타내었다. GC-관능검사에서 재래식 간장의 특징적인 향을 나타내는 각 peak 성분을 fraction collector APP-5가 부착된 preparative GC로 분획포집 하였는데, 포집된 peak No. 1 성분의 포집병에서는 연하게

콕콕한 냄새를, peak No. 2 성분의 포집병에서는 꼬리한 간장향을, peak No. 3 성분의 포집병에서는 달고 향긋한 간장 끓일 때의 향을, peak No. 4 성분의 포집병에서는 연하게 향긋하고 간장향을 나타내었다. GC-관능검사의

Table 1. Organoleptic characteristics of traditional Korean soy sauce by GC-sniff evaluation

R.T. <sup>a)</sup> (min)	Odor	Peak area (%)
1.058	Ether-like	85.5535
3.257	Acetone-like	12.1546
5.428	Refreshing	0.3199
7.255	Unpleasant	0.4523
10.442	Soy sauce-like	0.1123
12.415	Weakly savory & soy sauce-like	0.0386
13.960	Savory & soy sauce-like	0.5644
17.507	Weakly savory & boiled soy sauce-like	0.3890

<sup>a)</sup>R.T.: Retention time

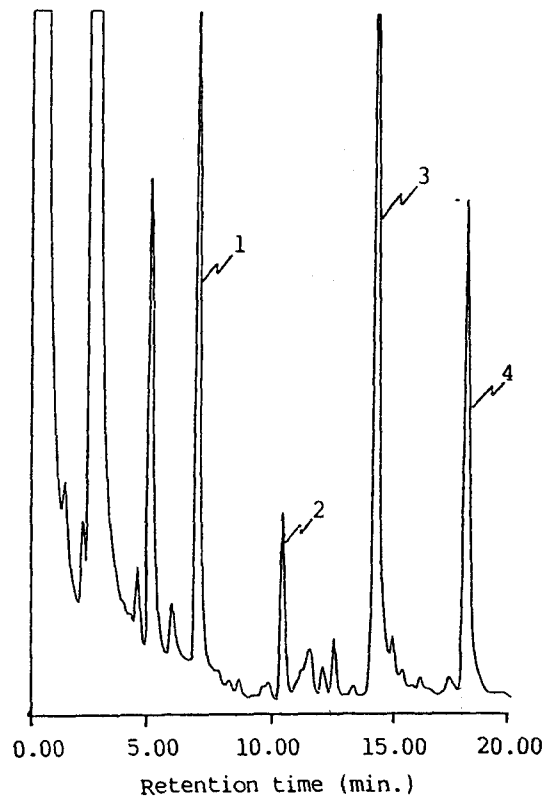


Fig. 1. Gas chromatogram of neutral fraction fractionated from whole volatile components in Korean traditional soy sauce.

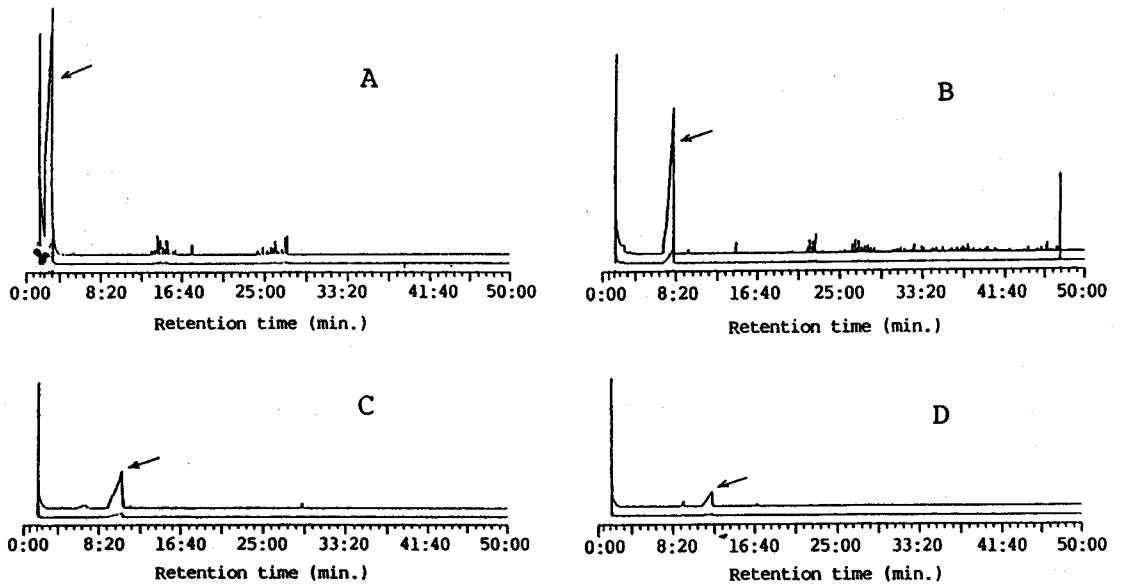


Fig. 2. Gas chromatograms of each volatile components collected by GC-fractionating collection. A: Peak No. 1, B: Peak No. 2, C: Peak No. 3, D: Peak No. 4

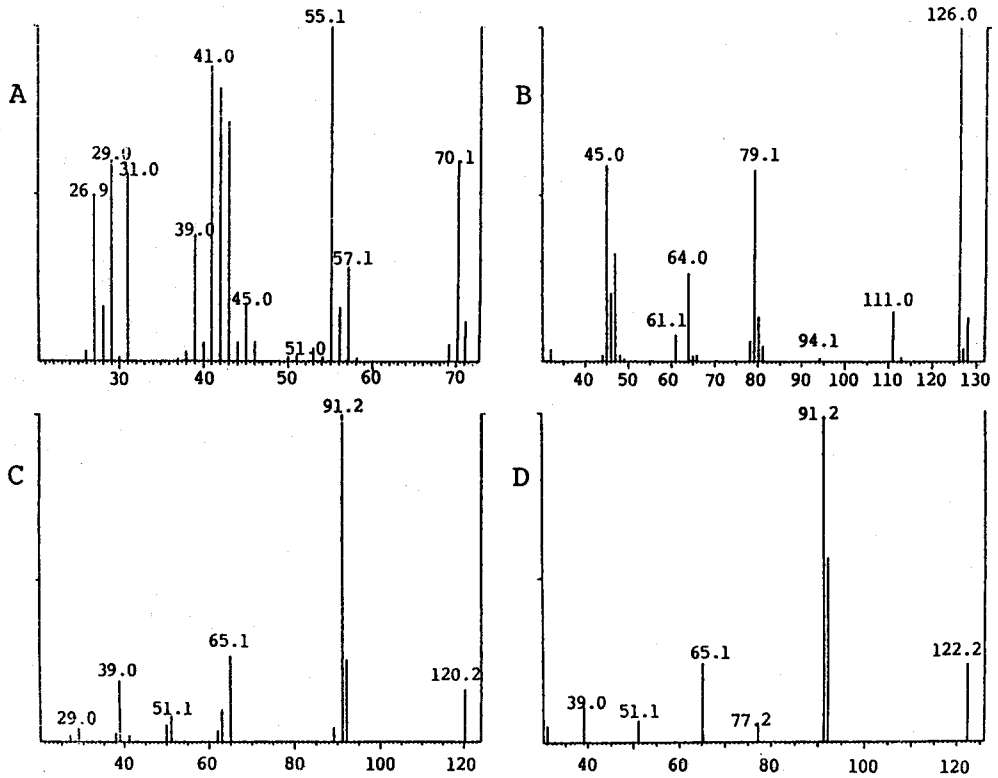


Fig. 3. Mass spectra of 3-methyl-1-butanol(A), dimethyl trisulfide(B), benzeneacetaldehyde(C) and benzeneethanol(D).

각 peak성분별 방향성과 preparative GC로 분획포집한 후의 각 peak 성분별 방향성이 큰 차이가 없어 재래식 간장의 특징적 방향을 내는 각 peak성분은 잘 분획포집된 것으로 생각된다. 한편, preparative GC로 분획포집된 각 peak성분의 개스크로마토그램은 Fig. 2와 같고 이들의 mass spectrum은 Fig. 3과 같다.

동정 결과 GC-관능검사에서 불쾌취를 나타낸 peak No. 1의 향기성분은 3-methyl-butanol(=isoamyl alcohol)로 동정되었다. 3-methyl-1-butanol은 대두를 3시간 이상 삶았을 때 그 함량이 점차 감소하는 대두 풋냄새(green & beany odor)에 관계하는 중요물질<sup>12)</sup>로 알려져 있으나, 안 등<sup>13)</sup>에 의해 토양에서 분리 동정한 *Hansenular saturnus* var. *saturnus*이 생성함이 보고되어 있고, 효모의 발효대사에 의해 valine과 leucine 등의 아미노산에서 생성됨이 밝혀져 있어 간장의 제조에 사용된 원료 이외에 간장 중에 주로 서식하는 *Saccaromyces rouxii*, *torulopsis versatilis*, *torulopsis dattila* 등에 의해 생성되었으리라 추측된다. 또한 GC-관능검사에서 간장향을 나타낸 peak No. 2, 3, 4의 향기성분은 dimethyl trisulfide, benzeneacetaldehyde(=phenylacetaldehyde), benzeneethanol(=phenethyl alcohol)로 각각 동정되었다.

Dimethyl trisulfide는 삶은 채소류(Brussels sprouts, broccoli, cabbage, cauliflower)의 중요 방향성분<sup>14)</sup>이며, 또한 royal red prawn(*Hymenopenaens sibogae*)의 중요 off-flavor 성분으로 보고<sup>15)</sup>되어 있다. Chen 등<sup>16)</sup>은 dimethyl trisulfide 등 표고버섯에 존재하는 함유화합물들은 peptide인 lentinic acid가  $\gamma$ -glutamyltranspeptidase와 cysteinesulfoxide lyase에 의해 lenthionine으로 변한 다음 분자 내의 -CH<sub>2</sub>-S- 결합의 분해에 의해서 생성된다고 보고하였다. 또한 이 향기성분은 *Pseudomonas putrifaciens*와 *P. perolens* 등의 미생물에 의해 살균어육(*Sebastes melanops*)에서 생성됨이 보고<sup>17)</sup>되어 있다. Benzeneacetaldehyde는 코코아의 중요 향기성분으로 glucose와 phenylalanine 혼합액의 가열에 의한 maillard 반응에 의해 생성되는 것<sup>18)</sup>으로 알려져 있다. Benzeneethanol은 안 등<sup>13)</sup>에 의해 토양에서 분리 동정한 *Hansenula saturnus* var. *saturnus*이 생성함이 보고되어 있다.

Dimethyl trisulfide, benzeneacetaldehyde, benzeneethanol은 일본 간장(shoyu)에 존재<sup>34)</sup>하는 향기 성분으로

김 등<sup>3)</sup>에 의해 한국 재래식 간장에 존재함도 보고되어 있다.

## 참 고 문 헌

1. 권오진, 김종규, 정영건: 한국농화학회지, 29 : 422 (1986)
2. 김종규, 정승용, 송재영, 장진규: 영남대 자원문제연구논문집, 5 : 83(1986)
3. 横塚 保, 佐佐木正興, 布村伸武, 浅尾保夫: 日本醸造會雜誌, 75 : 516(1980)
4. 横塚 保, 佐佐木正興, 布村伸武, 浅尾保夫: 日本醸造會雜誌, 75 : 717(1980)
5. 佐佐木正興, 布村伸武: 日本化學會誌, 5 : 736(1981)
6. 김종규, 장중규, 이부권: 한국식품과학회지, 16 : 242 (1984)
7. 김종규, 김수택: 경상대 논문집(이공계편), 23 : 81 (1984)
8. 김종규, 김성영, 기우경, 정승용: 경상대농어촌개발 연구소보, 8 : 41(1990)
9. Schults, J. H., Flath, R. A., Mon, J. R., Eggland, S. B. and Teranish, R.: J. Agric. Food Chem., 25 : 446(1977)
10. Fujimaki, M., Tsugita, T. and Kurata, T.: Agric. Biol. Chem., 41 : 1721(1977)
11. Yasuhara, A. and Fuwa, K.: Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50 : 3029(1977)
12. Sugawara, E., Ito, T., Odajiro, S., Kubota, K. and Kobayashi, A.: J. Agric. Biol. Chem., 49 : 311(1985)
13. Ahn, B. H., Kang, H. S. and Shin, H. K.: Korean J. Food Sci. Technol., 20 : 718(1988)
14. Maruyama, F. T.: J. Food Science, 35 : 540(1970)
15. Whitefield, F. B., Freeman, D. J. and Bannister, P. A.: Chemistry and Industry, 3 October : 692 (1981)
16. Chen, C. C. and Ho, C. T.: J. Agric. Food Chem., 30 : 89(1982)
17. Miller III, A., Scanlan, R. A., Lee, T. S. and Libbey, L. M.: Applied Microbiology, 26 : 18(1973)
18. Hodge, J. E.: Chemistry and Physiology of Flavors, 465(1967)

**Characteristic volatile components of traditional Korean soy sauce**

Won-Dae Ji, Eun-Ju Lee, Soung-Young Kim\* and Jong-Kyu Kim (Department of Applied Microbiology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea, \*Department of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea)

**Abstract :** To investigate characteristic volatile components in Korean traditional soy sauce, this experiments were carried out. Whole volatile components were extracted by simultaneous steam distillation-extraction apparatus. The components of neutral fraction, emitting soy sauce-like odor, were fractionated from whole volatile components, and concentrated at atmosphere pressure, and then carried out GC-sniff evaluation and GC-fractionating collection by preparative gas chromatograph attached fraction collector APP-5. The GC-collected components were identified by GC/MS. The results were as follows; The component, emitting disagreeable odor, was identified as 3-methyl-1-butanol. The components, emitting soy sauce-like odor, were identified as dimethyl trisulfide, benzeneacetaldehyde, benzeneethanol.