

한국전통간장의 맛과 향에 관여하는 주요 향미인자의 분석(III) — 향기성분 분석 —

박현경 · 손경희 · 박옥진

연세대학교 식품영양학과

(1997년 4월 7일 접수)

Analysis of Significant Factors in the Flavor of Traditional Korean Soy Sauce (III) — Aroma Compound Analysis —

Hyun-Kyung Park, Kyung-Hee Sohn and Ok-Jin Park

Department of Food and Nutrition, Yonsei University

(Received April 7, 1997)

Abstract

This study was carried out in order to investigate effective aroma components of Korean traditional soy sauce. Volatile aroma compounds were extracted by solvent extraction, TMS esterification of methyl acetate extracts and SDE, and analyzed by GC/MSD. 140 volatile aroma compounds were detected by three different extraction methods. Most abundant volatile compounds were acids and phenols and identified aldehydes, hydrocarbons, ketones, furans, furanone, alcohols, esters, nitrogen compounds, sulfur compounds and thiazoles, too. In the analytical sensory evaluation of soy sauce aroma, there were significant differences between each soy sauce sample in all test item. To sum up, Sweet odor was high in Kyupjang. Nutty odor and traditional soy sauce odor were similarly high in Kyupjang and high concentration soy sauce. Kyupjang had high score in overall odor preference than Chungjangs. The result of multiple regression of soy sauce odor characteristics and gas chromatography pattern demonstrated that offensive and sour odor was affected by octadecanoic acid. Contributive compounds to sweet odor were 1,2-benzenedicarboxylic acid and 3,6-dioxa-2,7-disilacotane. Benzoic acid 4-methyl ethyl ester and nonacotane were identified as major compounds of nutty odor. Contributive variables of traditional soy sauce odor were benzoic acid 4-methyl ethyl ester and 9,12-octadecadienoic acid. The main factors of odor preference were 3-methyl pentanoic acid, acetic acid, 2,6-dimethyl heptadecane and 3,6-dioxa-2,7-disilacotane.

I. 서 론

간장의 향은 질소성분에 의한 정미성과 더불어 간장의 관능적 품질에 영향을 미치는 주요한 인자의 하나이다. 간장의 향기성분에 대한 연구는 일본에서 많이 이루어지고 있으며 현재까지 약 300여종의 향기성분들이 보고되고 있다. 일본간장의 주요 향기물질로는 hydrocarbon류 37종, alcohol류 30종, ester류 41종, aldehyde류 15종, acetal류 5종, keton류 17종, acid류 24종, phenol류 16종, furan류 16종, lactone류 4종, fura-

none류 4종, pyrone류 5종, pyrazine류 25종, pyridine류 7종, 기타 유기질소 화합물 6종, 황화합물 11종, thiazole류 3종, 기타 화합물 9종 등이 있다¹⁾. 한국전통간장의 향기성분 연구로는 headspace방법과 SDE방법으로 휘발성 향기물질을 추출한 후 GC/MS를 이용하여 한국 전통 간장과 일본식 시판간장의 휘발성 물질을 비교한 연구와²⁾ 염 농도와 침지 기간을 달리한 간장의 향기물질을 headspace 방법으로 추출하고 GC-MS로 알아본 연구 등이 있다³⁾. 향기에 대한 연구는 향기 자체에 대한 화학적인 면과 감각기관에 대한 생리적인

것, 그리고 심리적인 면 등 그 연구분야가 대단히 복잡하고 다양하다. 따라서 관능적인 평가가 중요한 분야로 포함되어 주관적인 기준을 객관화시키는 연구가 필수적이다^{4,5)}. 따라서 많은 연구들이 Gas Chromatography(GC) pattern과 관능평가 점수를 통계적으로 분석하여 주된 향기물질을 알아내고자 하는 방법을 이용하고 있다. 김⁶⁾ 등은 향기성분을 GC로 분석하고 chromatogram에 나타난 peak와 관능검사와의 관계를 분석하여 간장 향기에 기여하는 peak를 보고하였으나 그 peak의 향기성분이 무엇인지는 규명되지 못했다. 이렇듯 간장향에 대한 연구는 아직은 미비한 실정이며 한국 전통 간장의 관능적 특성을 객관화하고, 간장향의 품질 평가 기준을 설정하기 위한 많은 연구가 절실히 요구되는 실정이다. 본 연구에서는 고품질의 전통 간장인 겹장과 메주 농도를 달리하여 제조한 청장의 향기 성분 변화를 분석하고, 간장의 향에 영향을 미치는 주된 성분을 알아보고자 하였다.

II. 연구내용 및 방법

1. 간장 시료

전보⁷⁾와 동일한 재료를 사용하였다.

2. 향기성분의 분석

(1) 향기성분의 추출

① 용매추출

시료 30 mL 중의 휘발성 향기성분을 methyl acetate를 이용해 추출하고 1.5 mL로 농축하였다.

② Methyl Acetate 추출물의 TMS 유도체화

Methyl acetate 추출물을 bis-trimethylsilyl trifluoroacetamide-1% trichloromethylsilane(BSTFA)를 이용하여 TMS 유도체를 만들었다⁸⁾.

③ 연속적 수증기 증류-에테르 추출방법

간장의 휘발성 향기성분을 Likens-Nikerson의 연속적 수증기 증류-에테르 추출(simultaneous steam distillation extraction: SDE)장치를 이용하여 추출하고⁹⁾ Kuderna-Danish 농축장치를 이용하여 0.5 mL로 농축하였다.

(2) 향기성분의 분리 및 확인

추출한 향기성분은 GC-MSD를 이용하여 분리, 확인하였다. 분석시 GC-MSD의 조건은 Table 1과 같다.

3. 관능 검사

관능 검사는 전통 간장의 맛에 의숙한 50대 이상의 주부 10명을 대상으로 고린향, 단향, 신향, 구수한향, 고유의 향, 간장향의 선호도 등 6개의 항목에 대해 QDA

Table 1. Condition of GC-MSD for flavor analysis in traditional Korean Soy sauce

Operation condition of GC-MSD
Instrument: HP 5890 Series II Gas Chromatography (Hewlett-Packard, U.S.A.)
Model HP5971A Mass Selective Detector
Column: Fused Silica Capillary column (SPB-5, 30m × 0.25 mm × 0.25 μm, Supelco)
Column Temp.: 50~150°C, 5/min, 150~300°C, 20°C/min
Carrier Gas: Helium
Injection Temp.: 250°C
MSD(Detector) Temp: 280°C
Split Ratio: 15 : 1

(quantitative descriptive analysis) 중 그래프식 평가 척도로 묘사결과를 양적으로 표시하는 방법을 이용하였다.

4. Gas Chromatography pattern과 간장향의 관능 검사 결과의 통계분석

동정된 향기성분 중 어느 물질이 한국 전통 간장의 향에 기여하는지를 알아 보고자 동정된 물질의 함량과 관능검사 결과로 forward stepwise method를 이용한 multiple regression을 시행하였다.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \cdots \beta_n X_n + \varepsilon$$

여기서 Y는 관능검사 점수, β_0 는 정수, β_n 은 편회귀 계수, X_n 은 각 물질의 함량, ε 는 오차이다. 설정 조건은 step 1에서 전체 변수중 F치가 가장 큰 변수를 도입하고 그 다음에 나머지 변수 중 F치가 큰 순서로 도입하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 휘발성 향기성분의 분석

(1) 용매 추출 방법에 의해 분석된 향기 물질 Methyl acetate를 이용하여 전통 간장 시료의 휘발성 향기 성분을 추출한 후 GC-MSD로 분석하여 확인된 향기 물질을 Table 2에 제시하였다. Methyl acetate 추출에 의해 분리된 물질은 총 64종이었으며 확인되지 않거나 quality가 낮은 peak가 5개였다. 저농도 청장에서는 숙성기간에 따라 각각 26, 27, 20개의 향기 물질이 분석되었으며 고농도 청장에서는 26, 33, 26개, 겹장에서는 32, 34, 33개로 겹장에 함유된 향기 물질이 가장 많았다. Methyl acetate 추출에 의해 확인된 향기 물질은 acetic acid를 비롯한 acid류가 12종, hydrocar-

Table 2. Identified compounds by methyl acetate extraction in Korean traditional soy sauce

No	R.T.	Identified Compounds	Meju conc 1:4			Meju conc. 1.3:4			Kyupjang		
			90	150	210	90	150	210	90	150	210
1	1.72	Thiirane	○			○	○	○			
2	1.90	Acetic acid	○	○	○	○	○	○			
3	1.95	Benzene	○				○	○			
4	3.19	Unknown		○	○						
5	3.45	Butyl hydrazineoxalate	○								
6	3.50	Propanoic acid, 2-methyl				○		○			
7	3.73	Butanoic acid	○	○	○	○	○	○	○		
8	5.00	Pentanoic acid	○	○	○	○					
9	5.52	3-Methyl Butanoic acid				○					
10	5.93	Pentanoic acid				○					
11	5.99	2,3-butanediol						○	○	○	
12	6.04	2-Methyl Butanoic acid				○					
13	6.21	Acetic acid butyl ester						○	○	○	
14	6.35	2-Pentanone, 4-hydroxy, 4-Methyl						○	○	○	
15	6.70	1-Propene 2-fluoro							○		
16	7.16	1,2-Ethanediol monoacetate						○	○		
17	7.70	2-Pyrrolmethanol	○								
18	8.67	1,2-Ethanediol diacetate	○	○	○			○	○	○	
19	10.21	Unknown				○	○				
20	10.98	2,2,4,6,6-Pentamethyl, Heptane						○	○	○	
21	12.35	(+)-(S)-2-Hydroxy-3,3-dimethyl-, gamma butyrolactone						○	○	○	
22	12.44	4H pyranone 3-Hydroxy 2-Methoxy									
23	12.54	Methyl cinnamate					○	○		○	
24	13.56	1,1-Cyclobutane dicarboxylic acid					○	○			
25	13.96	Butylglycol acetate						○	○	○	
26	14.90	2H-Pyran-2-one tetrahydro-6-methyl						○	○		
27	15.04	Dodecane	○	○	○			○			
28	15.05	Benzoic acid					○	○	○	○	○
29	15.95	Dihydro thiophene					○	○	○	○	○
30	17.11	Benzeneacetic acid	○	○	○	○	○	○	○	○	○
31	17.74	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-hydroxy						○	○	○	
32	17.96	Tridecane	○	○	○	○					
33	19.43	Phenol, 2,6-dimethoxy						○	○		
34	19.57	Benzenepropanoic acid					○	○	○	○	○
35	20.74	Tetradecane	○	○	○	○					
36	21.15	3(2H)-Furanone, dihydoro 2-Methyl							○	○	
37	21.90	Dodecanol							○		
38	22.55	Benzaldehyde, 4-methyl,oxime							○	○	
39	23.34	Heptadecane	○	○	○	○					
40	24.44	Benzoic acid 4-methoxy ethyl ester					○	○	○	○	
41	24.85	Benzoic acid, 4-hydroxy 3-methoxy	○	○	○	○	○	○	○	○	
42	24.88	2-Propenoic acid, 3-(3-fluorophenyl)							○	○	○
43	24.92	Cyclododecane							○	○	○
44	24.99	Nonylphenol							○		
45	25.05	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy, methyl						○	○		
46	25.44	Acetamide, N-(4-methyl phenyl)						○			○
47	26.28	3-Nonyl-1-ol	○	○	○						

Table 2. Continued

No	R.T.	Identified Compounds	Meju conc 1:4			Meju conc. 1.3:4			Kyupjang		
			90	150	210	90	150	210	90	150	210
48	26.39	β -D3-1-Phenylethanol-1						○			
49	27.17	1,2,4-Cyclopantanetrione						○			
50	27.36	Phenol 3,5-dimethoxy	○	○	○	○	○				
51	26.50	Hexadecanoic acid							○	○	
52	26.80	Hexadecanoic acid, ethyl ester							○	○	
53	26.95	Unknown							○	○	
54	27.41	1,2-Cyclopentanenedione 1,3,5,5-tetramethyl						○	○	○	○
55	27.47	Unknown						○	○	○	
56	28.12	Benzoic acid, 3,4-dihydroxy	○	○	○	○	○	○	○	○	○
57	28.28	1,2-Benzenedcarboxylic acid, bis(2-ethyl,hexyl) ester	○	○	○	○	○	○	○	○	○
58	29.29	9,12-Octadecadienoic acid	○	○	○	○	○	○			
59	29.32	9-Octadecenoic acid (z)							○	○	
60	29.46	Octadecanoic acid		○				○	○	○	○
61	30.00	Unknown						○			
62	30.67	Phenylalanine-proline, diceptopipera	○	○	○	○	○	○	○	○	○
63	30.88	Isoquinolinol	○	○	○						
64	31.74	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	○	○	○	○					

bon류가 7종, alcohol류가 6종이었으며, ester류가 6종, phenol류가 12종, ketone류가 3종, pyron류가 3종, aldehyde류는 1종, nitrogen compound가 2종 그리고 기타 물질이 1종으로 acid류와 phenol류가 많았다.

숙성 기간에 따른 향기 물질의 수에는 큰 차이가 없었으나 청장과 겹장에 함유된 향기 물질의 종류에 있어서 차이를 보였다. 청장에 주로 함유되어 있는 성분은 acid류인 반면, 겹장에는 acid류의 유도체라 할 수 있는 ester류가 많은 것으로 나타났다. 저농도 청장과 고농도 청장에 공통으로 함유된 향기 물질은 12종류이고 고농도 청장과 겹장이 공통으로 함유하는 향기 물질은 10종류인 반면 저농도 청장과 겹장에 공통으로 함유된 물질은 1종류로 저농도 청장과 겹장의 향기 특성이 다름을 예측할수 있었으며 고농도 청장은, 저농도 청장과 겹장의 중간적인 향기 특성을 나타낼 것으로 사료되었다. 겹장에만 특징적으로 들어있는 몇 가지 물질의 향기 특성을 살펴 보면 acetic acid butyl ester는 희석시에 sweet-fruity taste와 pear odor를 주는 성분이며 dodecanol은 oily fatty odor를, 4-methyl benzaldehyde는 floral, sweet spicy odor와 fruity cherry and bitter almond 같은 맛을, hexadecanoic acid의 ethyl ester는 부드러운 단맛을 낸다. 반면, 청장에 주로 함유된 물질인 benzene은 gassy hydrocarbon odor를 가지며, pentanoic acid는 좋지 않은 acrida-stringent taste를, 2-methyl propanoic acid는 diffusive

sour odor, 2-methyl butanoic acid는 pungent, acrid odor를 내는 성분들이다¹⁰⁾. 또한 겹장에는 일본 간장의 주된 향기 물질로 알려진 HMF(3(2H)furanone, dihydro-2-methyl)도 포함되어 있는데 HMF는 간장 향과 더불어 카라멜 향을 지니며 향의 역치가 매우 강한 것으로 알려져 있다. 전반적으로 겹장의 향기 물질들이 sweet and fruity odor 또는 taste를 가진 물질들인 반면 청장의 향기 물질들은 acrid, sour taste나 odor로 분류되는 물질들이 많았다. 염농도와 담금기간에 따른 향기 성분의 변화를 head space 방법으로 연구한 정³⁾의 보고에 의하면 염농도 12, 16%에서는 숙성 기간에 따른 향기 물질의 지속성이 없었고 20% 염농도에서만 향기 물질의 지속성을 관찰할 수 있었으며 염농도 20%의 간장에서 주된 향기 성분은 decane류라고 하였다. 한국 전통 간장의 향기를 SDE 방법과 head space 방법으로 분석했을 때 뚜렷이 구별되는 향기 성분은 ethanone 성분의 검출이며 전국에서 수집한 여러 종류의 한국 전통간장의 향기 성분은 매우 다양하고, 공통된 것이 드물어 원료와 원료의 배합, 담금 기간과 숙성 정도, 달임 여부나 저장 방식 등에 따라 크게 영향을 받는다는 연구결과도 보고되었다²⁾. 이미 간장향에 대해 많은 연구가 이루어져 주된 향기 물질들의 동정은 물론 정량까지 마친 일본에 비교하면 우리나라의 간장향 연구는 아직 초보수준으로 주된 향기 물질에 대한 규명과 정량등의 연구가 부족한 실정이다. 따라서 다양한 방법에

의한 간장 향기의 분석과 주된 향기 물질에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

(2) Methyl acetate 추출물의 TMS化에 의해 분석된
향기물질

간장의 휘발성 향기 성분을 methyl acetate로 용매 추출 시킨 후 BSTFA로 trimethylsilylation시켜 GC-MSD로 분석하여 확인된 물질을 Table 3에 제시하였다. 총 66종류의 향기 물질이 분리, 확인되었으며 성분을 확인할 수 없는 peak가 15개였다. 저농도 청장은 숙성 기간에 따라 각각 34, 33, 32개의 향기 물질이 분리되었으며 고농도 청장은 41, 43, 38개, 겹장은 29, 26, 30개의 향기 물질이 분리되었다. 이는 methyl acetate 추출에 의해서만 분석하였을 경우 겹장에서 가장 많은 수의 향기 물질이 분리된 것과는 차이가 있는 결과였다. Trimethylsilylation은 methyl acetate에 의해 추출된 물질들을 trimethylsilyl ester화시켜 단순한 용매 추출에서 GC에 검출되지 않는 성분들을 분리해 낼 수 있는 방법으로 일부 물질들은 methyl acetate 추출법과 중복되어 분리되기도 하였다. TMS에 의해 분리된 향기 물질들은 acid류가 20종, hydrocarbon이 2종, alcohol류가 4종, ester류가 2종, phenol류가 9종, sulfur compound는 2종, thiazole류가 2종, furan이 1종, ketone이 1종으로 methyl acetate 추출방법에 비해 acid류가 많아 분리되었다.

TMS 유도체화에 의해서는 청장과 청장간의 향기 물질의 구분이 크지 않았으나 고농도 청장과 저농도 청장에서만 검출되는 향기 물질이 2-methyl-propanoic acid를 비롯하여 약 9가지 정도였으며 이 중 methyl acetate 분석에도 검출되지 않은 물질은 pentanoic acid, 2-methyl butanoic acid, hexanoic acid, 3A-azayulen-8-one, pentanedioic acid, 6-cis octadecenoic acid 등이다.

이들 향기물질의 특징을 살펴보면, pentanoic acid는 sour-caramelllic taste를 주는 물질이며 2-methyl butanoic acid는 톡 쏘는 듯한 acrid-acid odor로 cheese 같은 향의 물질이다. Hexanoic acid는 acrid-acid, fatty-rancid odor를 갖는 물질이며 청장에서만 검출된 향기 물질은 신향과 butter, cheese의 발효취와 유사한 향기 특성을 갖는 성분들이었으며 이는 methyl acetate 추출 방법에서도 동일했다.

(3) 연속적 수증기 종류-에테르 추출방법(SDE)에 의해 분석된 향기물질

SDE 방법에 의해 전통 간장의 향기 성분을 추출하여 GC-MSD로 분석한 결과를 Table 4에 제시하였다. SDE는 향기성분의 추출에 가장 효과적으로 사용되고 있는 향기 추출 방법의 하나이다. SDE 방법에 의해 간장 향을 추출하여 분석한 결과 총 38개의 향기 물질을 검출하였으며 이 중 5개의 물질은 성분이 확인되지 않거나 quality가 낮았다. 숙성기간에 따라 검출된

Table 3. Identified compounds by trimethylsilylation in Korean traditional soy sauce

Table 3. Continued

No	R.T.	Identified Compounds	Meju conc 1:4			Meju conc. 1.3:4			Kyupjang		
			90	150	210	90	150	210	90	150	210
20	14.36	Ethyl 3-(methylthio) propanoate				○	○	○			
21	14.48	7-T-Butyl-1-Tetralol						○			
22	15.63	3-Hydroxy isovaleric acid			○						
23	16.46	Silanol, trimethyl-, Benzoate			○	○	○	○		○	
24	16.48	Hexanoic acid	○	○				○			
25	16.56	Pentanoic acid, 4-methyl	○	○	○		○		○	○	○
26	16.65	Pentanoic acid, 3-methyl	○	○			○		○	○	○
27	17.64	Unknown	○	○	○	○	○	○			
28	17.76	Glycerin	○	○	○	○	○	○	○	○	○
29	17.97	Benzeneacetic acid		○	○	○	○	○	○	○	○
30	18.01	Unknown						○			
31	18.09	3A-Azayulen-8-one	○	○			○				
32	18.35	Unknown					○	○			
33	18.62	Butanedioic acid	○	○	○	○	○	○	○	○	○
34	18.90	2Methylene-1,3,5,6,7,8,8-heptamethyl					○				
35	19.25	Unknown						○			
36	20.58	Unknown						○			
37	21.08	Pantanedioic acid	○	○	○		○				
38	21.20	Benzenepropanoic acid	○	○	○	○	○	○			
39	22.31	Diphenylphopinol					○	○			
40	22.59	Unknown				○					
41	24.74	Benzeneacetic acid, α -hydroxy				○		○			
42	24.80	Thiazole, 5-methoxy					○				
43	24.99	Benzenepropanoic acid α -hydroxy	○	○	○	○	○	○	○	○	○
44	25.11	Unknown	○	○		○	○	○	○	○	
45	25.47	Benzoic acid, 4-oxo	○	○	○		○	○	○	○	○
46	25.63	Benzeneacetic acid, 4-	○	○			○	○	○	○	○
47	25.87	2-propylbenzothizole				○					
48	26.83	Hydrocinnamic acid					○				
49	26.87	Benzoic acid, 3-methoxy	○	○	○	○	○		○	○	○
50	27.11	Azelaic acid	○	○	○	○	○		○	○	
51	27.28	Unknown				○	○				
52	27.37	Benzoic acid, 3,4-bis				○	○				
53	27.90	2,3-napht (Methyl 6,8-dihydroxy-3)	○	○	○	○	○		○	○	
54	27.97	Unknown					○				
55	28.01	Phenol 3,4-dimethoxy					○	○	○		
56	28.75	Hexadecanoid acid	○	○	○						
57	28.77	1-Phenylfluorphenyl 2-methyl-2						○			
58	29.12	Unknown	○	○		○	○				
59	29.32	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)						○	○		
60	29.67	6-cis octadecenoic acid	○	○	○			○			
61	29.81	Octadecanoic acid		○				○			
62	30.56	Hexanedioic acid, dioctyl ester				○	○				
63	30.66	Phenylalanine-prolinediketopipera						○	○		
64	31.59	Octanoic acid, 1,2,3-propanetri		○	○						
65	31.74	Eicosane	○		○						
66	32.16	1,2-Benzenedicarboxylic acid				○	○				

Table 4. Identified compounds by simultaneous steam distillation extraction (SDE) in Korean traditional soy sauce

No	R.T.	Identified Compounds	Meju conc 1:4			Meju conc. 1.3:4			Kyupjang		
			90D	150D	210D	90D	150D	210D	90D	150D	210D
1	1.86	Butanal, 3-methyl	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2	1.90	Butanal, 2-methyl		○	○	○	○	○	○	○	○
3	1.92	Cyclohexane	○								
4	2.13	Unknown	○	○							○
5	2.78	Propanoic acid, 2-methyl		○				○			
6	2.88	2,3-Butanediol							○	○	○
7	3.26	Butanoic acid						○			
8	3.78	2-Furanecarboxyaldehyde					○	○	○		
9	3.83	Un Known				○					○
10	4.00	2,5-furandione, dihydro-3-methyl					○	○			
11	4.38	2-furanmethanol					○	○	○	○	
12	4.39	1-propene			○						"
13	4.41	Unknown				○					
14	4.48	Hydrazine, 1,1-dimethyl		○				○			
15	5.41	Butanoic acid, 2-methyl			○						
16	5.78	Propanal, 3-methylthio			○	○			○	○	
17	6.93	Benzenealdehyde			○	○			○	○	
18	7.06	Trisulfide, dimethyl			○	○					
19	7.08	2-Furanecarboxyaldehyde, 5-methyl							○		
20	7.19	Unknown						○	○		
21	8.29	Benzeneacetaldehyde	○	○	○	○	○	○	○	○	○
22	8.62	Phenol		○	○					○	
23	8.63	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)					○	○	○		
24	12.60	Phenol, 2,6-bis, (1,1-dimethylethyl, 4-Methyl, methyl carbonate)	○	○	○	○		○	○		
25	13.87	Cyclohexane, 1,1-[bis(1,1-dimethyl)]	○	○	○	○	○	○	○	○	○
14	4.48	Hydrazine, 1,1-dimethyl		○				○			
15	5.41	Butanoic acid, 2-methyl					○				
16	5.78	Propanal, 3-methylthio				○	○		○	○	
17	6.93	Benzenealdehyde				○	○		○	○	
18	7.06	Trisulfide, dimethyl			○	○					
19	7.08	2-Furanecarboxyaldehyde, 5-methyl							○		
20	7.19	Unknown						○	○		
21	8.29	Benzeneacetaldehyde	○	○	○	○	○	○	○	○	○
22	8.62	Phenol		○	○					○	
23	8.63	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)					○	○	○		
24	12.60	Phenol, 2,6-bis, (1,1-dimethylethyl, 4-Methyl, methyl carbonate)	○	○	○	○		○	○		
25	13.87	Cyclohexane, 1,1-2[bis(1,1-dimethyl)]	○	○	○	○	○	○	○	○	○
26	13.98	Cyclohexapropanoic acid	○				○	○			
27	14.57	Isopropyl myristate	○								
28	15.23	Hexadecanoic acid	○					○	○		
29	15.74	Un Known		○	○				○		
30	16.89	Tetradecane			○	○	○		○	○	
31	17.39	Heptadecane	○	○	○				○	○	
32	17.92	Pentacosane	○	○	○	○	○	○	○	○	
33	18.54	Triacotane	○	○	○			○	○	○	
34	19.20	Heptacosane	○	○	○	○	○	○	○	○	
35	20.01	Hexatriacotane	○	○	○	○	○	○	○	○	
36	20.97	Dotriacotane		○	○	○	○	○	○	○	
37	22.12	Nonacotane		○	○			○	○	○	

물질을 보면 저농도 청장은 숙성 90일에 9종류, 150일에 15종류, 210일에 18종류의 향기 물질이 분리되었으며, 고농도 청장은 각각 22, 20, 20종류, 겹장은 19, 21, 21종류의 향기 물질이 검출되었다. SDE 방법에 의해 분리된 향기 물질을 종류별로 분류하면 5개의 acid류, 1개의 ester, 3개의 phenol류, hydrocarbon이 9개, 3개의 furan류, 2개의 furanone, 1개의 ketone류, 1개의 alcohol, 5개의 aldehyde, 1개의 sulfur compound, 기타 물질이 2종류가 분리되어 hydrocarbon이 주류를 이루었으며 용매 추출 방법이나 용매 추출물을 TMS유도체시켜 분석했을 때 검출되지 않은 aldehyde, furan류, furanone류 등이 분리되었고 용매 추출에 의해 분리된 물질들과의 중복율이 낮았다. SDE 방법에 의한 향기 물질 분석에서는 청장과 겹장 사이에 구분을 주는 특별한 향기 물질은 없었으며 methyl acetate 추출시에 분리되었던 2,3 butanedioil이 유일하게 겹장에만 존재하는 향기 물질이었다.

SDE 추출에 의해 분리된 향기 물질들의 특징은 가열에 의해 생성되는 향기 물질인 carbonyl 화합물과 그 관련 물질들이란 것이다. 여기엔 furan, furanone, ketone, aldehyde 등이 포함된다. 간장의 살균 과정 도중 가열에 의한 maillard 반응에 의해 갈변 물질이 생성되는 과정에서 dicarbonyl화합물들이 생성되고 이들은 다시 strecker 분해에 의해 amino acid를 탄소수가 하나 적은 aldehyde나 ketone 분해하여 이들이나 이들의 유도체가 주요 향기 성분이 되는 것이다. SDE 추출 방법으로 분리된 향의 특성을 보면 3-methyl butanal은 유쾌한 fruity-fermented odor로 볶은 커피나 코코아 향과 유사한 향을 지니며, 3-methyl butanal은 peach

like flavor로 caramel, 커피 등의 향을 합성할 때 이용되는 향기 물질이다. Benzaldehyde는 단향과 crush bitter almond 향과 탄듯한 단맛을 지니며 dimethyl trisulfide는 강한 양파향을 지니는 물질이다¹⁰⁾. 13종의 전통 간장과 시판 간장의 향기 성분을 SDE 방법으로 분석한 서²⁾는 총 77종류의 향기 물질을 분리하였는데, 이중 전통 간장에서만 확인된 물질로 10 (2'-fluoro, 1,1-biphenyl-4-yl) ethanone, 2,2-diethoxyethanamine 등 10종류, 시판 간장에만 함유된 것으로 4-methyl-phenylacetic acid ester를 비롯한 15종류의 향기 물질을 보고하였다.

2. 간장 향의 관능검사

전통 간장의 6가지 향기 특성에 대한 관능검사 결과를 Table 5에 제시하였다. Offensive odor는 시료간의 유의적인 차이를 보이지는 않았으나 고농도 청장이 높은 것으로 나타났으며 저장기간이 증가 할 수록 다소 감소되는 경향을 보였다. 단향은 겹장, 90일 숙성이 높은 값을 나타냈으며 저농도 청장, 고농도 청장의 순이었다. 신향은 저농도 청장, 숙성 150일이 낮은 점수를, 고농도 청장, 숙성 150일이 높은 점수를 받았으나 시료군 간에 일정한 경향을 나타내지는 않았다. Nutty odor는 구수한 향으로 겹장과 고농도 청장이 높은 점수를 받았으며 저농도 청장은 구수한 정도가 약한 것으로 나타났다. 간장 고유의 향은 고농도 청장 숙성 210일이 가장 높았으며 전반적으로는 겹장이 높은 점수를 받았다. 향의 선호도는 겹장 90일에 가장 높았고 저농도 청장 90일이 가장 낮은 점수를 보였다. 대체적으로 신향이 강한 간장의 선호도가 떨어지고 간장

Table 5. Mean value of sensory evaluation for Korean traditional soy sauce odor

	Offensive Odor	Sweet Odor	Sour Odor	Nutty Odor*	Traditional Soysauce Odor**	Odor Preference
Meju 1:4						
90days	14.35	28.65 ^b	10.08 ^{ab}	23.65 ^b	28.65 ^b	32.89 ^b
150days	5.00	31.58 ^{ab}	4.23 ^b	28.51 ^b	37.85 ^b	46.53 ^a
210days	14.96	29.19 ^b	10.89 ^{ab}	24.46 ^b	30.96 ^b	37.89 ^{ab}
Meju1.3:4						
90days	15.92	28.42 ^b	9.42 ^{ab}	24.23 ^b	32.54 ^b	39.73 ^{ab}
150days	15.00	28.65 ^b	14.96 ^a	27.50 ^b	34.08 ^b	39.69 ^{ab}
210days	13.54	38.08 ^{ab}	6.00 ^b	40.08 ^a	47.81 ^a	46.23 ^a
Kyupjang						
90days	14.15	41.65 ^a	5.46 ^b	39.50 ^a	37.39 ^b	49.89 ^a
150days	11.31	30.58 ^{ab}	8.89 ^{ab}	25.96 ^b	34.77 ^b	39.62 ^{ab}
210days	7.31	35.84 ^{ab}	9.65 ^{ab}	30.89 ^{ab}	34.46 ^b	43.27 ^{ab}

There are significant difference among the values within the same column (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$)

고유의 향과 단향, 구수한 향이 강한 간장의 선호도가 높았으며 고린내는 일관된 경향을 나타내지 않았다.

3. 중화귀 분석을 이용한 주요 간장 향기 물질 분석

간장의 향기 물질 중 간장 향에 대한 기여도가 큰 물질을 알아보기 위한 중화귀 분석을 실시하였다. 고린내의 설명 변수는 octadecanoic acid, methyl cinnamate, 2-methyl butanal, 1,3-butanediol, 1,2-benzenedicarboxylic acid 등이었다. Methyl acetate 추출 방법과 TMS 유도체화, 연속적 수증기 증류 에테르 추출 방법들에서 분리된 향기 물질이 서로 다르기 때문에 회발성 향기 물질의 추출 방법에 따라, 고린 맛의 설명 변수가 서로 다르게 분석되었다. 그 중 octadecanoic acid의 설명력이 89%로 가장 커졌으며 음의 상수값을 가져 octadecanoic acid의 함량이 적어지면 고린 향이 강해질 것으로 예측할 수 있다. 단향에 대한 설명 변수로는 1,2-benzenedicarboxylic acid, 3,6-dioxa-2,7-disilacotane, 1,3-butanediol, hexadecanoic acid, 3-methylthio propanal 등이었다. 이들 중 1,2-benzenedicarboxylic acid, 1,3-butanediol, 3,6-dioxa-2,7-disilacotane 등이 설명력이 크고 단 향과 양의 상관 관계를 갖는 물질들이며 3-methylthio propanal은 음의 상관관계를 갖는 물질이다. 신향에 기여도가 높은 물질은 octadecanoic acid, hexanoic acid, 3-methylthio propanal, butanediol 등이었으며 octadecanoic acid와 hexanoic acid는 음의 희귀 계수를 가졌으며 3-methylthio propanal은 양의 희귀 계수를 가졌다. Benzoic acid 4-methyl ethyl ester, 1,2-benzenedicarboxylic acid, hexanoic acid, 3-methyl pentanoic acid, nonacotane, hexadecanoic acid 등이 간장의 구수한 향에 기여하는 주요 설명 변수들로 나타났다.

간장 고유의 향에 대한 설명력이 높은 물질은 benzoic acid 4-methyl ethyl ester, 9,12-octadecanoic acid, hexanoic acid, benzeneacetaldehyde, 3-methyl pentanoic acid 등으로 분석되었다. 간장 향의 선호도를 설명하는 변수로는 octadecanoic acid, hexanoic acid, 3-methylpentanoic acid, acetic acid, benzenepropanoic acid 같은 acid류와 2,6-dimethyl heptadecan, 3,6-dioxa-2,7-disilacotane, nonacotane, triacotane 등의 hydrocarbon류가 많았다.

본 연구에서 설명 변수로 분석된 물질이 이미 박¹¹⁾에 의해 선행된 연구의 설명 변수와 일치하는 것은 아니었다. 그러나 전통간장의 주요 향기 물질에 대한 분석과 연구가 더 이루어 진다면 간장의 주된 향기물질의 규명을 통해 우수한 향의 전통간장 생산이 가능할 것으로 사료된다.

IV. 결론 및 제언

용매 추출법, 용매 추출물의 TMS 유도체화, SDE 방법 등으로 전통간장의 회발성 향기물질을 추출하여 GC/MSD로 분석한 결과 총 140여 종의 향기물질이 분리되었다. 이 중 acid류와 phenol류의 수가 가장 많았으며, aldehyde, hydrocarbon, ketone, furan, furanone, alcohol, ester, nitrogen compounds, sulfur compounds, thiazole류와 기타 물질도 있었으며 성분을 확인할 수 없는 peak가 25개였다. 간장의 종류에 따라 향기성분을 보면 겹장에서만 검출된 향기 성분으로는 acetic acid butyl ester, dodecanol, 4-methyl benzaldehyde, hexadecanoic acid, hexadecanoic acid ethyl ester, 1,3-butanediol 등이 있었다. 이들은 부드러운 캐라멜향과 커피 또는 알몬드와 같은 향기 특징을 갖는 물질들 이었으며, 반면에 청장에서 주로 발견되는 물질은 acid류로 특짓는 듯한 신맛과 쓴맛을 가지는 물질들이 많았다.

간장향에 대한 관능 검사 결과, 고린내는 고농도 청장이 강했으며, 단향은 겹장 90일이 가장 높은 값을 가졌다. 신향은 고농도 청장, 구수한 향은 겹장과 고농도 청장이 높은 접수를 받았다. 간장 고유의 향은 고농도 청장과 겹장이 비슷하게 높았으며, 전체적인 향의 선호도는 겹장 90일이 높고, 저농도 청장 90일이 낮은 접수를 보였다.

중화귀 분석에 의한 간장 향기의 주요 인자 분석 결과에 의하면 고린 향의 설명변수로는 octadecanoic acid, methyl cinnamate, 2-methyl butanal 등이 있었으며 단 향은 1,2-benzenedicarboxylic acid, 3,6-dioxa-2,7-disilacotane, 3-butanediol 등의 기여율이 높았다. 신향에 대한 기여율이 높은 물질로는 octadecanoic acid, hexanoic acid, 3-methylthio propanal 등이 있으며, 구수한 맛에 기여하는 물질은 benzoic acid 4-methyl ethyl ester, 1,2-benzenedicarboxylic acid, nonacotane 등이 있다. 간장고유의 향의 설명변수는 benzoic acid 4-methyl ethyl ester, 9,12-octadecanoic acid, 3-methyl pentanoic acid 등이었다. 간장향의 선호도는 octadecanoic acid, hexanoic acid, 3-methyl pentanoic acid, acetic acid 등이 주요 인자인 것으로 분석되었다.

간장의 향은 수백종 이상의 향기 물질의 조화에 의해 이루어지는 독특함을 지니며 간장의 품질과 선호도에 큰 영향을 미치게 된다. 어느 한 두가지 성분에 의해 간장 향이 결정되는 것은 아니나 간장에서 분리되는 향기 물질 속에는 이취로 표현되는 물질도 많으며 특별히 간장향에 기여하는 것으로 알려진 성분도 있다. 제조자, 제조 시기, 저장 기간, 담금 기간, 숙성 기간

등에 따라 간장의 맛과 향은 달라질 수 있지만 이취로 판명되는 성분의 생성기전을 규명하여 억제할 수 있는 방안을 모색하고 간장 향에 기여하는 물질의 생성 과정을 알아내어 적정 수준을 유지할 수 있도록 조절해 준다면 우수한 품질의 간장을 생산할 수 있으리라고 사료된다. 이를 위해선 주된 향기 물질의 분석과 특성 규명에 대한 연구들이 반드시 선행되어야 할것이다.

참고문헌

1. 심상국, 정동효, 1994, 대두발효식품, 지성의 셨, 서울.
2. 서성희, 1995, 재래식 조선간장의 향기성분 및 관능 특성에 관한 연구, 석사학위논문, 서울대학교.
3. 정혜정, 1993, 숙성기간에 따른 간장의 맛 성분에 관한 연구, 박사학위논문, 연세대학교.
4. 박승국, 1991, 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가? 제1부 식품향연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가? 식품과학과 산업, 24(4): 88-94.
5. 박승국, 1992, 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가? 제2부 정밀분석적인 향의 연구방법 식품과학과 산업, 25(1): 48-64.
6. 김종규, 장중화, 이부권, 1984, 한국 재래식 간장 향기의 개스크로마토그래피 패턴과 관능검사의 통계적 분석, 한국식품과학회지, 16(2): 242-250/
7. 박현경, 손경희, 박옥진, 1997, 한국전통간장의 맛과 향에 관여하는 주요 향미인자의 분석 I -일반특성 및 당류와 유기산 분석-, 한국식생활문화학회지 12 (1).
8. K.W. Ro, J.B. Choi, M.H. Lee and J.W. Kim, 1994, Determination of Salicylate and benzophenone-type sunscreen agents in cosmetic products by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatography*, 688: 375-382.
9. 정진웅, 이영철, 정승원, 이경미, 1994, 착즙방법에 따른 유자과즙의 향기성분에 관한 연구, 한국식품과학회지, 26(6): 709-712.
10. Arctander, S., 1982, *Perfume and Flavor Chemicals* (I), (II), Montclair, N.J.
11. 박옥진, 1995, 담금용기에 다른 한국 전통 간장의 질소화합물 및 향기성분 연구, 석사학위논문, 연세대학교.