

Dynamic Headspace법에 의한 분획별 된장의 향기 성분

신요란 · 주광지[†]

계명대학교 식품영양학과

Fractionated Volatile Flavor Components of Soybean Paste by Dynamic Headspace Method

Myo-Ran Shin and Kwang-Jee Joo[†]

Dept. of Food Science and Nutrition, Keimyung University, Daegu 705-701, Korea

Abstract

The volatile compounds of soybean pastes(home made *soondoenjjang*, commercial *doenjjang*) were classified into basic, acidic and neutral fractions by dynamic headspace method. The fractionated flavor isolates were analyzed and identified by gas chromatography-mass spectrometry. Each peak area of the flavor components was quantified at its ratio to the peak area of internal standard. Sixty one compounds from home made *soondoenjjang*, and forty three compounds from commercial *doenjjang* were identified. The different distribution of volatile compounds between the two soybean paste samples was observed. Ten pyrazines and benzothiazole were identified in the basic fraction of home made *soondoenjjang*. On the other hand, trimethylpyrazine was the only one of nitrogen containing compounds in the commercial *doenjjang*, which was made from soybean(28.3%), wheat(22.2%) and alcohols. The factors which influenced the levels of these identified compounds were considered to be the starting materials of soybean paste. Alcohols, esters and aldehydes in the neutral fraction of both samples were seemed to be characteristic soybean paste flavor and showed much higher quantities than those of the basic or acidic fractions. Furfural in the commercial *doenjjang* was the highest content (45.28ppm) among all of the compounds identified in the samples.

Key words: *doenjjang*, volatile components, dynamic headspace method, basic/acidic/neutral fractions

서 론

대두 발효식품 중 하나인 된장은 단백질과 아미노산 함량이 높아 영양적 가치가 우수하고, 저장성이 뛰어나며, 독특한 향미를 지니고 있어, 조미식품으로써 우리 조상들의 식생활에 널리 애용되어져 왔다(1).

우리나라 전통 장류는 간장, 된장, 고추장, 청국장 등이 있으며, 그 중 된장은 자연의 균을 이용하여 만든 재래식 된장과 주로 *Aspergillus oryzae* 등 국균을 이용하여 만든 개량식 된장으로 구분되며, 장을 담근 후 간장을 분리하지 않고 숙성시킨 것을 순된장이라 하고 간장을 분리한 후 고형분을 숙성시킨 것을 막된장이라 한다(2).

된장의 품질은 맛이나 향기 그리고 색깔 등에 의해 결정되어지는데, 특히 된장의 향기 성분은 발효 과정

중의 미생물의 작용이나 화학적 변화에 의하여 생성되며 숙성 및 저장기간 중의 변화도 중요한 구실을 한다는 것으로 알려져 있다. 이는 메주 발효 및 된장 숙성과 정 중 대두의 구성 성분인 탄수화물, 단백질, 지질 등이 각종 효소와 곰팡이류의 작용에 의해 분해 또는 상호 반응으로 alcohol류, carbonyl화합물, 합질소화합물 등이 생성되어 된장의 향기 성분에 주도적인 역할을 하는 것으로 보고되어져 있다(3,4).

된장에 관한 연구로는 대체 원료의 개발(5)이나 숙성 중의 미생물 분포와 이화학적 특성(6,7)과 효소활성의 변화(8) 그리고 장류 보존성 등(9)이 이루어져 왔고, 최근에는 된장의 분말화(10)와 저염 장류의 제조와 안전성(11) 및 기능성(12)에 관한 보고가 있다. Ji 등(13)은 재래식 메주로 담근 된장의 향기 성분이 개량식 메주로 담근 된장보다 향기 성분의 수가 더 많았다고 하였으

[†]To whom all correspondence should be addressed

며, 두 종류의 된장에서 공동으로 동정된 성분은 3-methyl-1-butanol, 4-methyl-3-heptanol, trimethyl-pyrazine, 1-octen-3-ol, 2-furancarboxaldehyde, tetra-methyl pyrazine, benzaldehyde, 2-ethyl-3-methyl-octane, 3-methylbutanoic acid 그리고 naphthalene 등이었다. Kim 등(3)은 재래식 메주와 된장의 향기 성분을 추출한 결과, 중성 분획분의 향기 성분이 가장 구수한 냄새를 가진다고 보고하였다. 한편 일본의 전통 Miso를 대두로만 만들었을 때 pyrazine이 특징적인 냄새성분에 중요하게 기여한다고 하였다(14).

된장의 향기 성분은 사용 원료와 숙성 정도 그리고 발효에 관여하는 미생물에 따라서 그 생성이 달라질 수 있으나, 추출방법에 따라서 동정된 향기 성분의 현저한 차이가 있는 것으로 알려져 있다. 된장의 향기 성분은 어떤 성분이 어떤 조성으로 관여하여 된장의 특징적인 방향을 나타내는지 아직 명확히 밝혀지지 않고 있다(1).

본 연구에서는 dynamic headspace방법으로 간장을 분리하지 않은 순된장과 시중에 판매되고 있는 된장의 향기 성분을 염기성, 산성, 중성으로 분획하여 향기 성분을 추출하고 그 분획별 성분의 특성을 알아보고자 한다.

재료 및 방법

재료

콩알 하나씩 발효시킨 알메주 3.5kg을 슈퍼마켓에서 구입하였다. 구입한 알메주의 먼지를 털고 메주표면은 물로 살짝 씻어서 건조한 후, 눈금을 굵게 한 로울러(일반 방앗간)를 사용하여 알메주를 분쇄하고 소금물(1:4/W:V)을 가하여 잘 혼합한 후 항아리에 꼭꼭 눌러 담았다. 1997년 3월 30일에 제조하여 60일간 숙성시켰다. 시판 된장은 대규모로 제조하여 판매되고 있는 P회사 된장(1998년 7월)을 구입하였으며 대두 28.3%와 소맥 22.2% 그리고 주정 등의 원료로 만든 것이었다.

추출 및 분획

2L 둥근 flask에 시료인 된장 100g, NaCl 300g, 물 1000ml을 넣고, internal standard로 2-ethoxy-3-ethylpyrazine을 사용하였으며, 첨가 농도는 시료에 대하여 10ppm이 되도록 가하였다. 된장의 향기성분을 염기성, 산성, 중성 등 3개의 분획으로 분리, 포집하기 위하여 5% HCl용액 70ml, 5% Na₂CO₃용액 70ml, diethyl-ether용액 150ml 담은 3개의 trap을 시료 flask에 연결

시켰다. Flask에 든 된장을 magnetic stirrer로 잘 혼합하면서, 외부로부터 질소(N₂) gas를 분당 400ml로 흘러 보내어 향기 성분이 각 분획별 trap에 잘 포집되도록 4시간 동안 반응시켰다. 이 때 시료 flask의 water bath의 온도는 85±3°C, 염기성 trap은 60±3°C, 산성 trap은 45±3°C, 중성 trap은 온도조절장치를 이용하여 0°C 이하로 유지시켜 주었다.

염기성의 향기 성분을 분획한 5% HCl용액을 1.5 N-NaOH용액으로 pH를 12로 상승시킨 후 분액여두에 옮겨 동량의 diethylether를 첨가하여 잘 혼합해서 향기 성분만을 추출하였다. 이 조작을 3회 반복 시행한 후, 추출한 ether용액을 합하여 무수 황산나트륨으로 수분을 제거시키고, 45±3°C로 유지시킨 water bath가 부착된 Kuderna Danish 장치로 향기 성분을 2ml까지 농축시켰다. 농축된 용액을 작은 vial에 옮긴 후 diethyl-ether용액을 사용하여 기구 주변에 잔존하는 향기 성분을 씻어 낸 후 질소(N₂) gas로 0.25ml가 되도록 하였다. 산성분획인 5% Na₂CO₃용액 trap은 2N-HCl용액으로 pH를 2로 조절한 다음 염기성 분획과 같은 방법으로 향기 성분을 추출하고 농축하였다. 중성 분획은 무수 황산나트륨을 가하여 수분을 제거한 후 앞의 방법과 동일하게 시행하였다.

향기 성분의 분석

된장시료에서 분리한 염기성, 산성, 중성 분획의 향기 성분을 GC(Hewlett-Packard 5890A, Hewlett-Packard Co., USA)로 분석하였다. GC의 검출기는 FID(flame ionization detector)를 사용하였으며 column은 capillary column으로 DB-1(60m×0.32mm×1μm film thickness, J&W Scientific, USA)이었다. Carrier gas는 질소(N₂) gas로 분당 1ml씩 흘러 보냈으며 split ratio는 80:1로 하고, 시료액은 1μl를 주입하였다. Detector온도는 250°C이었으며 오븐 온도 설정은 40°C에서 3분간 유지하다가 분당 3°C씩 상승시켜 200°C에 도달한 후 10분간 유지시켰다.

GC에서 분석한 된장의 향기성분을 GC-MS를 이용하여 다시 분석하였다. 분석에 사용된 GC는 Fisons GC 8000 Series이었고, 이에 연결된 MS는 Micromass Quattro II였다. MS분석 조건으로 Ion source temperature는 230°C, Ionization voltage(EI)는 70eV이었고, carrier gas(He)는 분당 0.8ml로 흘러 보냈으며 column은 DB-1(60m×0.25mm×0.25μm film thickness, J&W Scientific, USA)를 사용하였으며, 오븐 온도 설정은 GC와 같은 조건으로 하였다.

향기 성분의 동정 및 정량

GC profile에 나타난 각 향기성분의 peak에 해당하는 정확한 retention time을 얻기 위하여 먼저 n-paraffin C₅-C₁₅(hydrocarbon)을 사용하여 시료의 향기 성분을 분석할 때와 동일한 조건으로 GC에 주입하여 C₅-C₁₅의 표준 머무름 시간을 구하였다. 시료의 GC profile에 나타난 각 향기 성분의 머무름 시간과 표준 hydrocarbon의 머무름 시간을 비교하여 향기성분의 retention index(R.I.)를 구하였다(15).

된장 시료에서 분리한 각 향기성분의 동정은 향기성분의 개별 GC-MS의 분석 결과를 computer library file-WILEY 275. L에 의한 표준 mass spectrum에 의하여 잠정적으로 확인하였다. 동시에 hydrocarbon C₅에서 C₁₅까지의 retention time을 토대로 구한 각 성분의 retention index를 비교하였다. 몇몇의 개별 성분들은 이미 보고된 mass spectra에 의하여 확인 동정(16-18)하였다. 향기성분 함량은 GC 적분기상에 나타난 각 성분의 peak의 면적과 내부 표준물질의 peak 면적비와 비교하여 상대적인 함량으로 계산하였다(19).

결과 및 고찰

향기 성분의 분석

간장을 분리하지 않고 메주와 염수를 혼합하여 그대로 숙성시킨 순된장과 시중에 판매되고 있는 시판된장을 dynamic headspace법을 이용하여 염기성, 산성, 중성으로 분획한 향기성분을 GC로 분석하였다. 순된장과 시판된장의 각 3개의 분획별 GC profile은 Fig. 1에 나타내었다. Chromatogram에 나타난 분획별 peak의 수를 보면 순된장에서는 염기성 분획에서, 시판된장에서는 중성 분획에서 가장 많이 나타났다. Internal standard로 사용한 2-ethoxy-3-ethylpyrazine의 머무름 시간은 각각의 GC chromatogram상에서 46.0분과 46.1분 사이에 존재하였는데, 이는 시료 flask에 연결된 염기성, 산성, 중성의 분획별 각 trap에 된장의 향기성분이 정확히 분리, 포집되었다는 것을 알 수 있다. Werkhoff 등(17)은 열대성의 향기로운 꽃시계초 열매(Passion fruit)를 사용하여 vacuum headspace법, dynamic headspace법 그리고 감압과 평압 상태의 수증기 증류 방법등 4가지의 향기 성분 추출법을 비교 분석한 결과, vacuum headspace법이 가장 우수하였으며, dynamic headspace법은 vacuum head space법보다 약간 열등하였다고 보고하였다. 본 실험에서는 향기 성분 분석용 분획별 trap을 연결하였을 때 모든 결합부분을 밀봉하

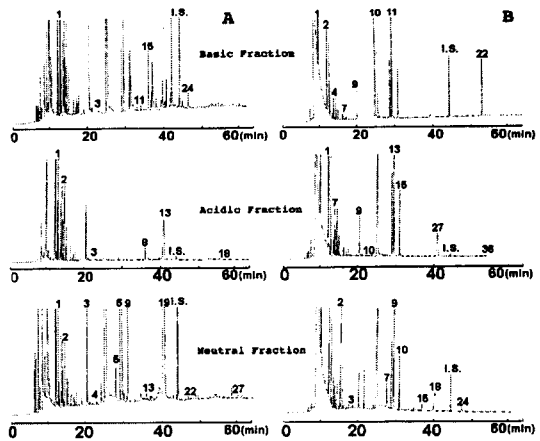


Fig. 1. GC profiles of the fractionated volatile compounds isolated from home made soondoenjjang(A) and commercial doenjjang(B)

고 질소 gas를 강하게 시료 flask로 통과시켰으므로 향기 성분의 분리, 포집의 결과는 양호하리라고 생각된다.

향기 성분의 동정 및 함량

GC로 분석한 된장의 향기 성분을 GC-MS를 이용하여 각 peak의 mass spectrum을 얻고 이를 computer library file-WILEY 275. L의 표준 mass spectrum과 retention index(I_k value), 그리고 이미 보고된 문헌을 참고(16-18)하여 동정하였다. 순된장의 염기성, 산성, 중성 분획별 향기 성분의 분포는 Table 1에 나타내었다. 순된장에서 동정된 총 향기 성분은 61종이었으며, 염기성 분획은 alcohol, aldehyde, hydrocarbon, ketone, phenol, pyrazine, pyridine, pyrrole, thiazole 등 중성 분획분보다 더 많은 종류의 향기 성분이 동정되었으나, 향기 성분의 함량을 정량적으로 비교해 보면 염기성 분획이 중성 분획의 향기 성분보다 그 함량이 훨씬 낮았다. 산성 분획의 향기 성분은 염기성이나 중성 분획에 비하여 동정된 향기 성분의 수가 적었으며 또한 그 함량비도 낮았다.

시중에 판매되는 된장 시료의 GC chromatogram상에 나타난 분획별 동정된 향기 성분을 Table 2에 나타내었으며, 확인된 총 향기 성분은 43종으로 순된장의 분획별 향기 성분의 분포와 함량과는 상이하였다. 순된장에서 동정된 향기 성분에 비해 질소를 함유한 화합물여거의 검출되지 않았고, 확인된 개별 성분의 수는 적었으나, 총 향기 성분의 함량은 더 많았다. 이것은 몇 개의 성분 즉, furfural, benzene류, hydrocarbon류에 그 함량이 집중되어 있었기 때문이다. 중성 분획분에서 확인된 향기 성분은 alcohol, aldehyde, ester, ketone, hy-

Table 1. Volatile flavor compounds identified in basic/acidic/neutral fractions of home made *soondoenjjang*

Compounds	I _k ¹⁾ (DB-1)	Quantification (ppm)			Compounds	I _k ¹⁾ (DB-1)	Quantification (ppm)		
		BF ²⁾	AF ²⁾	NF ²⁾			BF ²⁾	AF ²⁾	NF ²⁾
Acid					Phenols				
Hexanoic acid	719	-	3.28	-	6-Tert-butyl-2,4-diisopropylphenol	1443	-	-	0.02
Total acid		-	3.28	-	5-Methyl-2,4-diisopropylphenol	- ³⁾	0.13	-	0.06
Alcohols					Total phenols		0.13	-	0.08
Phenylethylalcohol	1082	0.04	-	-	Benzenes				
1-Pentanol	1595	-	-	2.08	Benzene	719	1.53	-	-
1-Octen-3-ol	1019	-	-	0.21	Methylbenzene	850	-	-	0.10
3-Octanol	1031	-	-	0.05	Ethylbenzene	943	1.45	0.17	6.00
α-Terpineol	1216	-	-	0.02	1,3-Dimethylbenzene	949	3.52	0.08	16.11
Eugenol	1297	0.13	-	-	1,4-Dimethylbenzene	967	1.33	-	5.71
1-Tetramethyldecanol	1470	-	-	0.11	Isopropylbenzene	1027	0.12	-	-
Total alcohols		0.17	-	2.47	Propylbenzene	1039	-	-	0.12
Aldehydes					1-(1,1-Dimethyl)-2-methoxy-4-methylbenzene	1395	0.05	-	-
Methylbutanal	1130	-	-	1.05	Total benzenes		8.00	0.25	28.04
Benzaldehyde	971	0.05	0.16	0.57	Pyrazines				
α-Methylbenzeneacetaldehyde	1070	-	-	0.08	2,3-Dimethylpyrazine	971	0.12	-	-
Phenylacetaldehyde	1049	0.53	0.10	0.12	Isopropylpyrazine	977	0.05	-	-
2-Methylbenzaldehyde	1069	-	-	0.03	2-Ethyl-5-methylpyrazine	990	0.45	-	-
Octenal	1103	-	-	0.01	2-Methyl-3-isopropylpyrazine	1052	0.73	-	-
Total aldehydes		0.58	0.16	1.86	2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazine	1060	0.71	-	-
Esters					Tetramethylpyrazine	1071	4.11	-	-
Ethyl isovalerate	929	-	-	0.76	2,3,5-Trimethyl-6-ethylpyrazine	1163	0.54	-	-
Isoamyl acetate	935	-	-	0.01	3,5-Dimethyl-2-isopentylpyrazine	1225	0.05	-	-
Methyl laurate	967	-	0.10	-	2,3-Dimethyl-5-isopentylpyrazine	1324	0.13	-	-
Ethyl benzoate	1167	-	-	0.10	2,3,5-Trimethyl-6-isopentylpyrazine	1403	0.02	-	-
Ethyl benzeneacetate	- ³⁾	-	-	0.07	Total pyrazines		6.91	-	-
Total esters		-	0.10	0.94	Pyridines				
Furans					2,6-Dimethylpyridine	939	0.01	-	-
2-Pentylfuran	1063	-	-	0.11	4-Phenylpyridine	1401	0.03	-	-
Total furans		-	-	0.11	Total pyridines		0.04	-	-
Hydrocarbons					Pyrroles				
3-Methylpentane	680	6.70	13.62	4.66	4H-Furo(3,2-b)pyrrole	961	0.34	-	-
Decane	1066	1.17	0.77	-	Total pyrroles		0.34	-	-
2-Methyldecane	- ³⁾	0.30	0.16	-	Thiazoles				
4-Phenylbutan-4-olide	1228	0.08	-	-	Benothiazole	1069	0.04	-	-
Pentadecane	- ³⁾	0.02	-	-	Total Thiazoles		0.04	-	-
3-Methyltetradecane	- ³⁾	0.08	-	-	Others				
Nonadecane	- ³⁾	-	0.32	-	1,3-Benzenediamine	957	2.84	-	-
Total hydrocarbons		8.35	14.87	4.66	Benzonitrile	980	-	-	0.06
Ketones					Benzeneacetonitrile	1085	0.06	-	-
1-Pentylethanone	1040	-	-	0.04	Naphthalene	- ³⁾	0.08	0.08	-
2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-	1473	0.07	-	-	1H-Indole	1122	0.10	-	-
2,5-cyclohexadiene-1,4-dione		-	-	-	1,4-Dimethyltetrasulfide	1155	-	0.05	-
Total ketones		0.07	-	0.04	Butyl Hydroxy Toluene	- ³⁾	0.08	-	-
					Total others		3.18	0.13	0.06

¹⁾ Calculated Kovats retention indices with n-paraffins(C₅-C₁₅) as reference on a DB-1 column.

²⁾ BF: Basic fraction, AF: Acidic fraction, NF: Neutral fraction

³⁾ Can not be calculated because of more than C₁₅ for Kovats numbers

drocarbon류 등이었으며, 그 함량은 염기성이나 산성 분획의 것보다 현저히 높았다.

순된장과 시판 된장의 분획별 향기성분의 함량분포

를 Table 3에 나타내었다. 두 된장 시료의 6개의 분획 중에 시판된장의 중성 분획에서 확인된 향기 성분의 함량이 가장 높았다. 그러나 특이하게도 benzene류의 함

Table 2. Volatile flavor compounds identified in basic/acidic/neutral fractions of commercial *doenjang*

Compounds	I _k ¹⁾ (DB-1)	Quantification(ppm)			Compounds	I _k ¹⁾ (DB-1)	Quantification(ppm)		
		BF ²⁾	AF ²⁾	NF ²⁾			BF ²⁾	AF ²⁾	NF ²⁾
Alcohols				Ketones					
1-Pentanol	1598	-	-	8.63	4-Methyl-2-pentanone	824	4.32	4.34	-
2-Methylpentanol	663	-	8.15	-	1-Phenylethanone	1076	-	-	0.18
α -Terpineol	1230	-	-	0.47	Total ketones		4.32	4.34	0.18
Total alcohols		-	8.15	9.10	Hydrocarbons				
Aldehydes				3-Methylpentane					
Pentanal	1213	-	-	23.82	2,3-Dimethylbutene	705	2.31	-	-
Furfural	824	45.28	-	-	3-Methyl-2-pentene	698	1.35	1.31	-
Benzaldehyde	974	-	-	1.12	2,3-Dimethyl-2-butene	732	1.52	2.06	-
2-Methylbenzaldehyde	1085	-	-	0.15	2-Methylhexane	719	-	1.92	-
α -Ethylidenebenzene- acetaldehyde	1291	-	-	0.14	3-Methylhexane	730	-	0.14	-
Total aldehydes		45.28	-	25.23	Ethylcyclohexane	910	-	3.87	-
Esters				1-Dodecene					
Ethyl propionate	1483	-	-	1.28	Tetradecane	- ³⁾	-	-	0.67
Ethyl butanoate	780	-	-	0.77	Total hydrocarbons		13.05	25.71	16.32
Amyl acetate	- ³⁾	-	14.10	-	Benzenes				
Ethyl isovalerate	908	-	-	5.84	Benzene	705	0.79	-	-
Ethyl caproate	1055	-	-	20.48	Methylbenzene	850	-	-	0.53
Ethyl caprylate	1243	-	-	0.15	Ethylbenzene	943	8.55	0.12	16.73
1-Methylethyl acetate	- ³⁾	-	0.07	-	1,3-Dimethylbenzene	949	22.18	8.94	43.59
Phenylpanedioate	1142	-	0.35	-	1,4-Dimethylbenzene	967	7.37	-	14.29
Ethylnonanoate	1395	-	-	0.16	Propylbenzene	- ³⁾	-	-	2.85
Ethyllinoleate	- ³⁾	0.08	-	-	1-Methyl-2-ethylbenzene	998	-	2.14	0.21
Ethylhexadecanoate	- ³⁾	0.01	-	-	1-Methyl-3-ethylbenzene	1015	0.08	-	-
Total esters		0.09	14.52	28.68	Total benzenes		38.99	11.20	78.20
Furans				Pyrazines					
Tetrahydro-2-methylfuran	666	8.42	-	-	Trimethylpyrazine	949	1.54	-	-
2,3-Dihydro-3-methylfuran	1134	2.50	-	-	Total pyrazines		1.54	-	-
Total furans		10.92	-	-	Others				
					Butyl hydroxy toluene	- ³⁾	16.13	-	-
					Total others		16.13	-	-

^{1,2,3)}The symbols are the same as Table 1.

량이 시판된장 중성 분획 중 전체함량의 1/2을 초과하였다.

분획별 향기 성분의 특성

순된장과 시판된장에서 공동으로 동정된 향기 성분은 1-pentanol, α -terpineol, benzaldehyde, ethyl isovalerate, 2-methylbenzaldehyde, 3-methylpentane, 1-phenylethanone, benzene, methylbenzene, ethylbenzene, 1,3-dimethylbenzene, 1,4-dimethylbenzene, isopropylbenzene 등이었다. 순된장의 염기성 분획에서 검출된 pyrazine류는 잘 알려진 데로 amino-carbonyl반응의 대표적인 향기 성분으로 아미노산과 당류의 가열분해로 생성되어진다. 콩이나 육류의 냄새를 나타내는 2,3-dimethylpyrazine을 포함한 10개의 pyrazine(Table 2)중에 이미 된장의 향기 성분으로 보고된 tetramethylpyrazine(13)의 함량이 가장 높았다. 특히 2,3-

dimethyl-5-isopentylpyrazine과 2,3,5-trimethyl-6-isopentylpyrazine은 2,5-dimethylpyrazine과 함께 glucose와 leucine의 반응에서 생성되어지며 2,5-dimethylpyrazine은 역치가 38ppb로서 강력한 콩냄새를 가진다고 보고(20)되었으나 앞의 두 종의 isopentylpyrazine류도 2,5-dimethylpyrazine과 같은 역할을 하는지는 알려지지 않았다. Alkylpyrazine류는 염기성 성분으로 볶은 땅콩에서 고소한 냄새를 나타내는 중요한 물질로 보고(21)되어 있으며, 일본의 Natto와 콩간장에서 중요한 향기 성분의 역할을 하고 있으며, 된장의 숙성과정에서도 형성된다고 보고(22)하였다. 그 외 함질소화합물인 pyridine, nitrile compound, pyrrole 그리고 함황화합물인 thiazole도 순된장에서 검출되었는데, 이들은 pyrazine류와 유사하게 아미노산류와 당류의 가열분해 반응이나 hydrocarbon과 carbonyl화합물들이 이 향기 성분의 전구체로 알려져 있고, 역시 땅

Table 3. Quantification of the identified flavor compounds in home made *soondoenjjang* and commercial *doenjjang* by dynamic headspace method

	Home made <i>soondoenjjang</i> (ppm)			Commercial <i>doenjjang</i> (ppm)		
	BF ¹⁾	AF ¹⁾	NF ¹⁾	BF ¹⁾	AF ¹⁾	NF ¹⁾
Acid	-	3.28	-	-	-	-
Alcohols	0.17	-	2.47	-	8.15	9.10
Aldehydes	0.58	0.16	1.86	45.28	-	25.23
Benzenes	8.00	0.25	28.04	38.99	11.20	78.20
Esters	-	0.10	0.94	0.09	14.52	28.68
Furans	-	-	0.11	10.92	-	-
Hydrocarbons	8.35	14.87	4.66	13.05	25.71	16.32
Ketones	0.07	-	0.04	4.32	4.34	0.18
Phenols	0.13	-	0.08	-	-	-
Pyrazines	6.91	-	-	1.54	-	-
Nitrogen containing comp.	3.36	-	0.06	-	-	-
Sulfur containing comp.	0.04	0.05	-	-	-	-
Others	0.18	0.08	-	16.13	-	-
Totals	27.79	18.79	38.26	130.32	63.90	157.53

¹⁾BF: Basic fraction, AF: Acidic fraction, NF: Neutral fraction

콩(23)이나 커피(24) 등에 존재하고 있는 성분이다. 시판된장의 염기성 향기 성분에서는 질소를 함유한 향기 성분이 거의 검출되지 않았고 다만 trimethylpyrazine 만이 존재하였다. 이 결과는 대두 100% 사용한 순된장과 다만 28.3%의 대두와 기타 소맥 그리고 주정을 원료로 하여 만든 시판된장의 원료 조성의 차이가 중요한 원인이라 생각되어진다.

환원 ester류와 aldehyde류 그리고 alcohol류 등은 순된장과 시판된장의 중성 분획의 주요 향기 성분으로 나타났다. 향기 성분의 함량이나 그 종류로 보아 시판된장의 중성 분획의 주된 향기 성분으로 간주된다. Benzaldehyde류는 일반적으로 과일과 꽃의 방향을 가지고 있으나, 일본의 Miso의 향기 성분(14)에 기여하는 화합물로 알려져 있으므로 역시 된장의 향기 성분에 영향을 미치리라 생각된다. 또한 가열에 안정하며 콩냄새의 중요한 성분인 2-pentylfuran과 1-octen-3-ol은 대두를 원료로 제조한 순된장에서만 확인되어졌다. 시판된장에서 확인된 furfural은 개별성분으로써 본 실험에서 동정된 모든 향기 성분 중에서 가장 높은 함량인 45.28ppm을 나타내었다. 당류의 유도체인 furfural이 된장의 독특한 향기 성분을 가장 잘 나타낸다고 생각되어지는 염기성 분획의 단일성분으로, 분획에서 생성된 총 향기 성분의 1/3을 초과한다는 것은 상당히 흥미있는 일이다. 시판된장에서 확인된 총 향기 성분의 함량은 순된장에 비하여 4배 이상이 되나, 식품에서 불쾌취(25)를 나타내는 benzene류와 달콤한 냄새를 내는 furfural의 함량을 제외하면 순된장 향기 성분과의 차이는 거의 없다. 개별 향기 성분의 함량이 높다고 하여 그

식품의 독특한 향기 성분에 크게 기여한다고 인정할 수 없지만 시판된장에서 압도적인 함량을 나타내는 benzene류와 furfural이 시판된장의 전체적인 풍미에 어떤 영향을 미치는가는 앞으로 연구해 볼 문제라고 할 수 있다. Benzaldehyde가 중성 분획이 아닌 염기성, 산성 분획에서도 검출되어졌고, hydrocarbon류나 benzene류가 3개의 각 분획에서 검출된 결과는 본 실험에서 사용한 분획별 향기 성분 추출용 trap에 사용된 용액에 따른 한계점이라 생각된다. 또한 합성 향산화제로 알려진 butyl hydroxy toluene(BHT)이 시판된장에서 16.13 ppm, 순된장에서는 다만 0.08ppm만 확인되어졌다.

요 약

콩알로 된 메주에서 간장을 분리하지 않고 숙성시킨 순된장과 시중에서 판매되고 있는 시판된장의 향기 성분을 동정하기 위해 dynamic headspace법으로 염기성, 산성, 중성 분획으로 구분하여 향기 성분을 분리 추출하였다. GC와 GC-MS를 이용하여 동정, 확인하였다. 동정된 향기 성분중 순된장은 61종, 시판된장은 43종이었고, 동정된 각 성분의 분포는 두 시료간에 차이를 나타내었다. 순된장의 염기성 분획에서는 된장의 향기 성분에 기여하는 2,3-dimethylpyrazine을 포함한 10개의 alkylpyrazine이 검출되었으며 pyridine 등 합질소 화합물과 함황화합물들이 함유되어 있었다. 반면에 28.3%의 대두와 소맥 22.2%, 주정을 원료로 한 시판된장에서는 trimethylpyrazine만이 유일하게 합질소화합물로 동정되었다. 두 시료의 중성 분획에서 확인된 주요 향

기 성분은 alcohol류, ester류, aldehyde류, furan류였으며, 그 함량은 염기성이나 산성 분획의 것보다 높았다. 특히 ester류는 주로 ethyl ester의 형태로 시판 된장의 주된 향기 성분으로 간주된다. 시판 된장 중에서 furfural의 함량이 45.28ppmb였으며 동정된 개별 향기 성분으로 가장 많은 함량을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 계명대학교 대학원 학술연구비 지원으로 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

문헌

- Choi, M. K., Sohn, K. H. and Jeon, H. J. : Changes in odor characteristics of *doenjang* with different preparing methods and ripening periods. *Korean J. Diertary Culture*, **12**, 265-274(1997)
- Kim, J. K. : Korean Journal of Food Science Technology Symposium. pp.157-165(1995)
- Kim, G. E., Kim, M. H., Choi, B. D., Kim, T. S. and Lee, J. H. : Flavor compounds of domestic *meju* and *doenjang*. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **21**, 557-565(1992)
- Kim, M. J. and Rhee, H. S. : Studies on the changes of taste compounds during soy paste fermentation. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **6**, 1-8(1994)
- Lee, T. S., Shin, B. G., Joo, Y. H. and Yoo, J. H. : Study of the material changes of soybean paste and *kochujang*. *Korean J. Appl. Microbiol. Bioeng.*, **1**, 79-83(1973)
- Bae, M. J., Yoon, S. H. and Choi, C. : Studies on change of lipid in improvement *meju* during the fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **15**, 370-378(1983)
- Lee, S. H. and Choi, H. S. : Studies on the lipids in Korean soybean fermented foods. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **14**, 67-71(1985)
- Lee, K. S. and Chung, D. H. : Effects of *Bacillus natto* on the soybean paste. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **5**, 163-168(1973)
- Cha, W. S. : Studies on the preservation of soybean paste. *Korean J. Appl. Microbiol. Bioeng.*, **6**, 81-84(1977)
- 황응수 : 동결건조분말 된장의 흡습거동에 대한 속도론적 연구. 연세대산업대학원 석사학위논문(1986)
- Lee, S. W. : Effects of the ethanol contents on the preperation of low salt *doenjang*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 336-339(1985)
- Lee, J. H., Kim, M. H. and Im, S. S. : Antioxidative materials in domestic *meju* and *doenjang*. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **20**, 148-155(1992)
- Ji, W. D., Lee, E. J. and Kim, J. G. : Volatile flavor components soybean pastes manufactured with traditional *meju* and improved *meju*. *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **35**, 248-235(1992)
- Sugawara, E. : Change in aroma components of Miso with aging. *Nippon Shokuhin Gakkashi*, **38**, 1093-1097(1991)
- Majlat, P., Erdos, Z. and Takacs, J. : Calculation and application of retention indices in programmed temperature gas chromatography. *J. Chrom.*, **91**, 89-95(1974)
- Hwang, T. C., Bruechert, L. J. and Ho, C. T. : Kinetics of pyrazine formation in amino acid-glucose systems. *J. Food Sci.*, **54**, 1611(1989)
- Werkhoff, M., Guntert, M., Kraumer, G., Sommer, H. and Kaulen, J. : Vacuum headspace method in aroma research: Flavor chemistry of yellow passion fruits. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1076-1082(1998)
- Sugawara, E., Saiga, S. and Kobayashi, A. : Relationship between aroma components and sensory evaluation of Miso. *Nippon Shokuhin Gakkashi*, **39**, 1098-1104(1992)
- Doi, Y. T. and Kurata, T. : Changes of headspace volatile components of soybeans during roasting. *Agr. Biol. Chem.*, **16**, 1043-1047(1980)
- Maga, J. A. : Pyrazine update. *Food Rev. Inter.*, **8**, 497-520(1992)
- Johnson, B. R., Waller, G. R. and Burlingame, A. L. : Volatile components of roasted peanuts: Basic fraction. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 1020-1027(1971)
- Mori, Y., Kiuchi, K. and Tabei, H. : Flavor components of Miso. *Agr. Biol. Chem.*, **19**, 1087-1092(1983)
- Johnson, B. R., Waller, G. R. and Burlingame, A. L. : Volatile components roasted peanuts: Neutral fraction. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 1025-1027(1971)
- Vitzthum, O. G. and Werkhoff, P. : Oxazoles and thiazoles in coffee aroma. *J. Food Sci.*, **39**, 1210-1215(1974)
- Morton, I. D. and Macleod, A. J. : *Food flavours*. Elsevier, Amsterdam, p.441(1982)

(1999년 1월 11일 접수)