

보리등겨, 보리메주 및 시금장의 휘발성 향기성분 조성 비교

최응규* · 곽동주** · 손동화

*영남대학교 식품가공학과, **대구보건대학 치기공과, 대구산업정보대학 조리과

Comparison of the Flavor Components of Barley Bran, Barley *Meju* and *Sigumjang*

Ung-Kyu Choi*, Dong-Ju Kwak** and Dong-Hwa Son

*Department of Food Science and Technology, Yeungnam University

**Department of Dental Laboratory Technology, Taegu Health Junior College
Department of Food Preparation, Taegu Polytechnic College

Abstract

This study was conducted to investigate difference of the flavor components of barley bran, barley *meju* and *sigumjang*. The number of flavor components identified in barley bran, barley *meju* and *sigumjang* was 46, 67 and 61, respectively. Among the flavor components in *sigumjang*, tetramethylpyrazine was the most dominant and followed by 2-furancarboxaldehyde, ethyl palmitate, 4-ethylphenol. Among the 13 kinds of flavor components commonly identified in these samples, butanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid and 2-pentylfuran were the most abundant in barley bran and followed by barley *meju* and *sigumjang*. In the mean while the content of nonanoic acid, 2-furancarboxaldehyde, benzeneacetaldehyde and tetramethylpyrazine were the most dominant in *sigumjang* followed by barley *meju* and barley bran.

Key words : barley bran, barley *meju*, *sigumjang*, flavor

서 론

보리등겨를 원료로 한 시금장은 경상도 지역에서 겨울철 밀반찬으로 즐겨 먹는 우리나라 고유의 전통 장류로 된장, 고추장, 청국장 등과는 제조방법과 맛에 큰 차이를 갖고 있다. 시금장은 발효가 매우 빠른 식품으로, 색깔이 거무스름하며 소금을 많이 넣지 않아 된장에 비해 짜지 않고 담백한 식품이나 원료의 부족으로 인해 대량으로 보급되지는 못했다. 하지만, 보리등겨를 충분히 섭취하면 소화촉진효과, 담즙산 결합의 촉진,

콜레스테롤 저하효과를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다(1-3). 따라서 시금장에서도 자체내 기능성 물질을 폭넓게 탐색함과 동시에 기능성 물질을 강화시킴으로써 기능성 식품으로서의 역할을 부여하는 방법을 시도하는 것은 전통 식품의 발전을 위해 중요한 일이다.

현재까지 시금장에 관한 연구로 최(4)는 경상도지방 전통 시금장의 제법을 조사하고 시판 시금장 10종을 구입해 각종 이화학적 성분과 미생물 수 등을 조사하였으며, 정 등과 최 등(5,6)은 시판 보리메주 12종을 구입하여 크기별로 각종 성분을 분석하여 보고하였다. 최 등(7)은 시금장의 제조방법을 조사하고 시금장의 각종 맛성분과 관능검사 점수사이의 관계를 통계적으로 분석하여 시금장의 맛에 영향을 미치는 성분을 밝혔으며, 최 등(8)과 손 등(9)은 보리메주와 시금장의 발효기간에 따른 미생물 및 각종 성분의 변화를 조사하였으며, 발

Corresponding author : Dong-Hwa Son, Department of Food Preparation, Taegu Polytechnic College, San 395, Manchon 3-dong, Suseong-gu, Taegu 706-020, Korea
E-mail : dhson@mail.tpic.ac.kr

효 전 기간 동안 aflatoxin이 검출되지 않았음을 보고하였다. 최 등(10)은 시금장 향기에 영향을 미치는 성분을 단계적 증회귀 분석을 이용하여 규명하였다. 하지만, 시금장의 원료가 되는 보리등겨, 보리메주 및 시금장의 향기성분 조성의 차이를 조사한 보고는 전무하다.

본 연구자들은 시금장 품질의 과학화 연구의 일환으로 시중에서 판매되고 있는 보리 메주와 시금장을 구입한 후 향기성분의 조성 차이를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

보리등겨는 (주)북안농산(영천시 북안면 고지리)에서 제공받아 분석에 사용하였으며, 보리메주와 시금장은 경주시, 영천시, 경산시, 안동시 등의 시장 5개소에서 판매하고 있는 제품 12종과 42종을 각각 구입하여 본 연구의 분석시료로 이용하였다.

휘발성 향기성분의 분석 및 동정

휘발성 향기성분의 추출은 Schultz 등(11)의 방법에 따라 개량된 Nikerson형의 연속 수증기 증류 추출장치를 사용하였다. 분석 시료 200 g에 증류수 1 L를 혼합하여 시료용기에 넣고 상압하에서 2시간 동안 추출하였다. 추출용매는 n-pentane과 ethyl ether의 동량혼합액 100 mL를 사용하였으며, 무수황산나트륨을 가해 하루 동안 방치하여 수분을 제거한 다음 회전증발기로 상압하에서 농축하고, GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류하에서 100 μ L로 농축하여 GC/MS의 분석 시료로 하였다.

분석은 GC/MS(Hewlett Packard 5892 series 2 Gas Chromatograph/Hewlett Packard 5975A Mass Spectrophotometer, USA)를 이용하였다. 이때 사용한 칼럼은 HP-FFAP(50 m \times 0.33 μ m \times 0.2 mm)이고, 오븐의 온도는 50 $^{\circ}$ C(2분 유지)에서 220 $^{\circ}$ C까지 분당 5 $^{\circ}$ C씩 승온시켰으며, 주입기의 온도는 230 $^{\circ}$ C, MSD의 interface 온도는 250 $^{\circ}$ C를 사용하였다. 한편, GC/MS를 사용하여 얻은 mass spectrum은 Wiley 138 data base로 library search한 결과를 이용하여 동정하였다.

결과 및 고찰

보리등겨에서 분리 동정된 성분은 46종으로 이를 관능기별로 살펴보면 aldehyde류가 13종이 동정되어 가장

많았으며, acid류와 ketone류가 각각 8종, alcohol류가 6종, hydrocarbone류가 4종, furan류가 2종, ester류, phenol류, pyrazine류, 합질소화합물 및 기타가 각각 1종씩 동정되었다. 동정된 보리등겨의 향기성분 중에서 hexanal의 함량이 20.5 area%를 차지하여 가장 많은 함량을 나타내었으며, butanoic acid와 2-pentylpuran 및 hexanoic acid가 각각 18.9과 18.0 및 5.8 area%의 함량을 차지하여 다음으로 많았다.

경상북도의 각 지역에서 무작위로 구입한 12종의 보리메주에서 분리 동정된 성분은 총 67가지였다. 관능기별로는 phenol류가 10종이 동정되어 가장 많았으며, aldehyde 류와 acid 류가 각각 9종, hydrocarbon류가 8종, pyrazine류가 6종, alcohol류가 7종, ketone류가 6종, ester류가 5종, furan류가 2종, pyridine류와 합질소화합물이 각각 1종 그리고 기타가 5종 동정되었다. 동정된 보리메주의 향기성분 중에서 tetramethylpyrazine이 15.3 \pm 12.3 area%로 가장 많은 함량을 나타내었으며, 1-(3-methoxyphenyl)-ethanone(8.3 \pm 7.3 area%), 2-furancarboxaldehyde(7.8 \pm 10.3 area%) 및 benzaldehyde(2.6 \pm 2.7 area%)의 순으로 많은 함량을 나타낸 것으로 조사되었다.

최 등(8)은 보리메주를 제조한 후 발효기간에 따른 향기성분의 변화를 조사한 결과 acetic acid, ethyl ester, hexadecanoic acid, tetramethylpyrazine 등의 순으로 많은 함량을 나타내었다고 보고하여 본 실험 결과와는 차이를 보였는데 이는 발효관여 미생물, 발효조건, 원료 등 여러 가지 종합적 차이에 기인하는 것으로 사료되며, 특히 보리메주 제조시 특이한 공정인 혼련 조건의 차이에 따른 변화가 클 것으로 추측되어 혼련공정에 대한 보다 우선적인 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

42종의 시금장에서 분리, 동정된 성분은 총 61종으로 이들을 관능기로 살펴보면 ester류와 alcohol류가 각각 10종이 동정되어 가장 많았으며, acid류와 aldehyde류가 각각 8종, phenol 류가 7종, pyrazine류가 4종, ketone류와 hydrocarbone류가 각각 3종, 합황화합물이 2종, furan류가 1종, 그리고 기타가 5종이 동정되었다. 이를 함량별로 보면 tetramethylpyrazine이 9.4 \pm 11.2%로 가장 많았으며, 2-furancarboxaldehyde(6.2 \pm 6.4%), ethyl palmitate(6.1 \pm 11.0%), 4-ethylphenol(5.4 \pm 9.8%)의 순으로 많았다.

손 등(9)은 시금장의 발효기간에 따른 향기성분의 변화를 조사한 결과 시금장의 발효 전기간 동안 분리 동정된 성분은 총 81가지였으며, 관능기별로는 ester류가 17종이 동정되어 다수를 차지하였고, 그 외에 acid류가 12종, aldehyde류가 11종, alcohol 류와 phenol류가 각각 8종, ketone류가 5종, pyrazine류, furan류, hydrocarbone류가 각각 3종, sulfur-containing compound가 2종, 질소함유화합물과 pyridine류가 각각 1종, 그리고 기타 7종이 동정

되었으며, 이 중 tetramethylpyrazine, hexadecanoic acid 및 2-furancarboxaldehyde가 발효 전기간동안 가장 많이 검출되어 본 실험결과와 유사한 결과를 보고하였다.

보리등겨, 보리메주 및 시금장에서 공통적으로 검출된 성분은 13종으로 acid 류가 butanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid 및 nonanoic acid로 5종, aldehyde류가 2-furancarboxaldehyde, benzeneacetaldehyde 및 2-nonenal로 3종, pyrazine류(tetramethylpyrazine), alcohol류 (1-hexanol), hydrocarbone류(naphthalene), ketone류 (dihydro- 5-pentyl-2(3H)-furanone), furan류(2-pentylfuran) 가 각각 1종이었다. 이 중 butanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid 및 2-pentylfuran은 보리등겨에서 그 함량이 월등히 많았으며 보리메주와 시금장으로 진행될 수록 그 함량이 점차 감소하였다. Nonanoic acid, 2-furancarboxaldehyde, benzeneacetaldehyde 및 tetramethylpyrazine은 보리등겨에서 보리메주와 시금장으로 진행될수록 그 함량이 증가하였다.

최 등(10)은 시금장 향기에 영향을 미치는 성분을 중회귀분석을 이용하여 조사한 결과, 중회귀분석에 사용된 31개의 성분들 가운데 13개의 성분만으로 시금장 향기의 90% 이상을 설명할 수 있었으며, 이 중 2-furancarboxaldehyde와 nonanoic acid의 순으로 시금장 향기의 좋고 나쁨에 높은 기여를 하는 것으로 조사되었다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다. 지 등(12)은 2-furancarboxaldehyde가 furan 유도체로 고소하고 톡톡한 간장향을 나타내는 성분이라고 보고하였으며, 박 등(13)은 삶은 콩이나 60일 숙성된 일본 된장에서 이 성분이 대량 존재하였다고 보고한 바 있다. 최와 지(14)는 alkylpyrazine류가 청국장 향기에 크게 기여하며 특히 tetramethylpyrazine류가 숙성 중에 현저히 증가하여 대두냄새를 masking 하며 청국장의 향기에 크게 기여하는 주요성분이라고 보고한 바 있다.

Pentanoic acid, hexadecanoic acid, 2-furanmethanol, phenylethylalcohol, mequinol, 2-octanone, 1-(2-furanyl)-ethanone, ethyl oleate, methyl oleate, ethyl linoleate, guaiacol, 2-methoxy-4-methylphenol, phenol, 2-methylphenol, 3-methylbutanal, benzaldehyde, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde, methylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine 및 1,2-demethoxybenzene은 보리등겨에서는 검출되지 않았으나, 보리메주와 시금장에서 공통적으로 검출되었으며, 1-(2-furanyl)-ethanol, 3,7-dimethyl-6-octen-1-ol, 3,7-dimethyl-2,6-octadienol, benzyl alcohol, benzenemethanol, 1,3-dimethyl benzene, 1,2,3,5,6,8-a-tetramethyl naphthalene, methyl salicylate, 2-ethylhexyl phthalate, ethyl tetradecanoate, methyl tetradecanoate, ethyl palmitate, 4-ethylphenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol, 2,4-decadienal, β

-phellendrenal, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, β -myrcene, limonene, 1,3-cyclohexadiene 및 tetradecyl-oxirane은 보리등겨와 보리메주에서는 검출되지 않았으나 시금장에서는 검출되었다.

Table 1. Composition of volatile odor compounds in barley bran, barley *meju* and *sigumjang*

Identified compounds	barley bran	barley <i>meju</i>	<i>sigumjang</i>
Acids			
butanoic acid	18.9	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.8
pentanoic acid		0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.9
4-methylpentanoic acid		0.1 ± 0.1	
hexanoic acid	5.8	1.5 ± 3.4	0.4 ± 0.8
heptanoic acid	0.5	0.3 ± 0.5	0.1 ± 0.2
octanoic acid	1.8	0.8 ± 2.1	0.2 ± 0.4
nonanoic acid	0.5	1.0 ± 2.3	1.5 ± 2.3
decanoic acid	0.3		0.1 ± 0.1
tetradecanoic acid	0.5	0.1 ± 0.2	
hexadecanoic acid		1.7 ± 3.6	3.2 ± 6.5
2-thiopheneacetic acid	1.3		
Alcohols			
3-methylbutanol		0.2 ± 0.3	
3-methyl-2-buten-1-ol		0.4 ± 0.7	
1-hexanol	0.6	1.2 ± 1.1	0.1 ± 0.2
1-octen-3-ol	2.4	1.0 ± 1.2	
2-furanmethanol		1.8 ± 1.7	1.0 ± 1.1
phenylethylalcohol		0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.3
3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	0.2		0.1 ± 0.2
1-(2-furanyl)-ethanol			0.1 ± 0.2
3,7-dimethyl-6-octen-1-ol			0.1 ± 0.3
3,7-dimethyl-2,6-octadienol			0.1 ± 0.2
mequinol		2.4 ± 6.0	0.1 ± 0.1
benzyl alcohol			0.2 ± 0.2
benzenemethanol			0.1 ± 0.1
pentanol	3.7		
7-octen-3-ol	0.4		
(5-ethylcyclopent-1-enyl)methanol	0.2		
Hydrocarbons			
4-methyl-2-pentene		0.1 ± 0.1	
8-methyl-2-decene		1.0 ± 1.9	
tetradecane	0.1	0.1 ± 0.1	
3-methyl-4-decene		0.1 ± 0.2	
hexadecane		0.1 ± 0.1	
naphthalene	0.1	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1
cyclododecane		0.1 ± 0.1	
2,3,6-trimethylnaphthalene		1.1 ± 3.4	
1,3-dimethyl benzene			0.1 ± 0.2
1,2,3,5,6,8-a-tetramethyl naphthalene			0.2 ± 0.4
1,2-dimethylbenzene	0.9		
1,6-dimethylnaphthalene	0.5		
Ketones			
2-heptanone		0.8 ± 0.5	
2-octanone		0.2 ± 0.3	0.1 ± 0.1
1-(2-furanyl)-ethanone		0.6 ± 0.5	0.2 ± 0.3
1-(3-methoxyphenyl)-ethanone		8.3 ± 7.3	
dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone		0.5 ± 0.8	0.1 ± 0.2
4-hydroxy-3-methylactophenone		0.4 ± 1.5	
4-octen-3-one			
2-methyl-3-octanone			
3-octen-2-one			
cyclohexanone			
tetradecanone			

Identified compounds	barley bran	barley meju	sigumjang
Esters			
ethyl dibutylphthalate		0.9 ± 2.3	
methyl salicylate			0.1 ± 0.1
2-ethylhexyl phthalate			0.1 ± 0.1
ethyl tetradecanoate			0.1 ± 0.3
methyl tetradecanoate			0.1 ± 0.1
ethyl palmitate			6.1 ± 11.0
methyl palmitate		0.3 ± 0.4	
dimethyl 1,2-benzendicarboxylate			0.1 ± 0.3
ethyl oleate	0.4 ± 1.0		0.7 ± 1.9
methyl oleate	0.2 ± 0.3		0.2 ± 0.3
ethyl linoleate	0.8 ± 1.0		4.7 ± 10.1
methyl linoleate			0.7 ± 1.8
2-propenyl hexanoate			
Phenols			
guaiacol		0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.3
2-methoxy-4-methylphenol		0.3 ± 0.4	0.1 ± 0.1
2-methoxyphenol		0.3 ± 0.3	0.3 ± 0.3
phenol		0.4 ± 0.7	0.1 ± 0.1
eugenol		0.3 ± 0.4	
4-ethyl-guaiacol		0.7 ± 1.0	
2,4-dimethylphenol		0.2 ± 0.4	
3-methylphenol		0.2 ± 0.5	
2-methylphenol		0.2 ± 0.3	0.1 ± 0.1
2-ethylphenol		1.1 ± 2.7	
4-ethylphenol			5.4 ± 9.8
2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol			0.1 ± 0.4
Furans			
2-n-butylfuran	0.6		
2-pentylfuran	18.0	1.3	0.6 ± 1.1
Nitrogen Containing Compound			
benzeneacetonitrile		0.4	
N-(1-methylethylidene)2-propanamine	0.3		
Aldehydes			
3-methylbutanal		2.0 ± 1.4	1.0 ± 2.1
pentanal	0.6		
hexanal	20.5	2.0 ± 2.1	
octanal	0.7		
nonanal	1.5	0.2 ± 0.2	
decanal	0.4		
2-furancarboxaldehyde	1.0	7.8 ± 10.3	6.2 ± 6.4
benzaldehyde		2.6 ± 2.7	0.3 ± 1.3
5-methyl-2-furancarboxaldehyde		1.1 ± 0.9	3.5 ± 3.4
benzenacetaldehyde	0.7	0.8 ± 0.5	2.4 ± 2.1
2,4-decadienal	0.5	0.3 ± 0.3	
β -phellendrenal			0.1 ± 0.1
hexadecanal			0.1 ± 0.5
2-heptenal	0.5		
2-octenal	1.9		
2-nonenal	0.1	0.4 ± 0.3	0.1 ± 0.1
2-decenal	1.4		
2-undecenal	0.8		
Sulfur containing compounds			
dimethyl disulfide			0.7 ± 0.7
dimethyl trisulfide			0.7 ± 0.9
Pyrazines			
methylpyrazine		0.6 ± 0.6	0.1 ± 0.2
2,6-dimethylpyrazine		0.2 ± 0.4	
2,3-dimethylpyrazine		0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.4
2-ethyl-5-methylpyrazine		0.2 ± 0.3	
trimethylpyrazine		0.8 ± 0.6	0.4 ± 0.9
tetramethylpyrazine	0.3	15.3 ± 12.3	9.4 ± 11.2

Identified compounds	barley bran	barley meju	sigumjang
Pyridine			
3-methylpyridine		0.1 ± 0.1	
Others			
1,2-dimethoxybenzene		0.7 ± 1.0	0.1 ± 0.1
2,3-dimethoxytoluene		0.1 ± 0.1	
1,2,3-trimethoxybenzene		0.1 ± 0.2	
apiol		0.1 ± 0.1	
β -myrcene			0.3 ± 0.5
limonene			0.6 ± 1.0
1,3-cyclohexadiene			0.1 ± 0.2
tetradecyl-oxirane			0.1 ± 0.2
1,4-dioxane	0.7		

요약

본 연구에서는 보리등겨, 보리메주 및 시금장의 향기성분 조성차이를 규명하였다. 보리등겨, 보리메주 및 시금장에서 동정된 향기성분은 각각 46, 67 및 61종이었다. 시금장의 향기성분은 tetramethylpyrazine > 2-furancarboxaldehyde > ethyl palmitate > 4-ethylphenol의 순으로 많았다. 보리등겨, 보리메주 및 시금장에서 공통적으로 검출된 성분은 13종이며, 이 중 butanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid 및 2-pentylfuran은 보리등겨에서 그 함량이 월등히 많았으며 보리메주와 시금장으로 진행될수록 그 함량이 점차 감소하였다. 반면, nonanoic acid, 2-furancarboxaldehyde, benzenacetaldehyde 및 tetramethylpyrazine은 보리등겨에서 보리메주와 시금장으로 진행될수록 그 함량이 증가하였다.

참고문헌

- Lupton, J.R. and Robinson, M.C. (1993) Barley bran flour accelerates gastrointestinal transit time. *J. Am. Diet. Assoc.*, **93**, 881-885
- Lupton, J.R., Robinson, M.C. and Morin J.L. (1994) Cholesterol lowering effect of barley bran flower and oil. *J. Am. Diet. Assoc.*, **94**, 65-70
- Newman, R.K., Klopfenstein, C.F., Newman C.W., Guritno N. and Hofer P.J. (1992) Comparison of the cholesterol-lowering properties of whole barley, oat bran and wheat red dog in chicks and rats. *Cereal Chem.*, **69**, 240-244
- Choi, C. (1991) Brewing method and composition of traditional *dungge-jang* in Kyungsangdo area. *Korean*

- J. Dietary Culture*, 6, 61-67
5. Chung, Y.G., Son, D.H., Ji, W.D., Choi, U.K. and Kim, Y.J. (1999) Characteristics of commercial *Sigumjang meju*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 31, 231-237
 6. Choi, U.K., Kim, Y.J., Ji, W.D., Son, D.H., Choi, D.H., Jeong, M.S. and Chung, Y.G. (1999) The flavor components of traditional *sigumjang meju*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 31, 887-893
 7. Choi, U.K., Son, D.H., Ji, W.D., Choi, D.H., Kim, Y.J., Lee, S.W. and Chung, Y.G. (1999) Producing method and statistical evaluation of taste of *sigumjang*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 31, 778-787
 8. Choi, U.K., Kwon, O.J., Lee, E.J., Son, D.H., Im, M.H., Cho, Y.J. and Chung, Y.G. (2000) Changes in various components during *sigumjang* fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, in press
 9. Choi, U.K., Kwon, O.J., Lee, E.J., Son, D.H., Im, M.H., Cho Y.J. and Chung Y.G. (2000) Changes in various components during barley *meju* fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, in press
 10. Choi, U.K., Kwon, O.J., Lee, E.J., Son, D.H., Im, M.H., Cho Y.J., and Chung, Y.G. (2000) Evaluation of *sigumjang* aroma by stepwise multiple regression analysis of gas chromatographic profiles. *J. Microbiol. Biotechnol.* 10, 476-491
 11. Shultz, T.H., Flath, R.A., Mou, T.R., Eggliug, S.H. and Teranishi R. (1977) Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food. Chem.*, 25, 446-449
 12. Ji, W.D., Lee, E.J. and Kim J.K. (1992) Volatile flavor components of soybean pastes manufactured with traditional *meju* and improved *meju*. *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, 35, 248-253
 13. Park, J.S., Lee, M.Y., Kim, K.S. and Lee, T.S. (1994) Volatile flavor components of soybean paste(Doenjang) prepared from different types of strain. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 26, 255-260
 14. Choi, S.H. and Ji, Y.A. (1989) Changes in flavor of chungkookjang during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 21, 229-234

(접수 2000년 5월 16일)