Korean J. Food Preserv.
Vol. 15, No. 2. pp. 243-252, April 2008

사단법인 한국식품저장유통학회
THE KOREAN SOCIETY OF FOOD PRESERVATION

약용식물 추출물을 첨가한 간장의 이화학적 특성

심성례 · 유근영 · 김 원 · 전삼녀 · 서혜영[1] · 한규재[1] · 김준형[2] · 송현파[3] · 조남철[4] · 김경수†
조선대학교 식품영양학과, [1]한국식품연구원, [2]한국기능식품연구원
[3]충남대학교 동물자원생명공학, [4]동강대학 호텔조리영양과

Physicochemical Characteristics of Medicinal Herbs *Ganjang*

Sung-Lye Shim, Keun-Young Ryu, Won Kim, Sam-Nyeo Jun, Hye-Young Seo[1],
Kyu-Jai Han[1], Jun-Hyeong Kim[2], Hyun-Pa Song[3],
Nam-Chul Cho[4] and Kyong-Su Kim†
Department of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
[1]Korea Food Research Institute, Sungnam 463-746, Korea
[2]Korea Health Supplement Institute, Korea
[3]Department of Animal Science and Biotechnology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
[4]Department of Food and Nutrition, Dongkang College, Gwangju 500-714, Korea

Abstract

We investigated the physicochemical properties of *Ganjang* added to a medicinal herb extract (functional *Ganjang*). The proximate compositions of conventional *Ganjang* (control) and functional *Ganjang* (supplemented with 3% or 5% of an herb extract) were not significantly different. Analysis of total and free amino acids indicated 17 different amino acids in both types of *Ganjang*. Glutamic acid was the most common, followed by valine, leucine, isoleucine, lysine, methionine, phenylalanine, and threonine. Sensory tests of conventional and functional *Ganjang* found no significant differences. An analysis of flavoring components indicated that flavor-active compounds (paeonol, senkyunolide A, and cnidilide) were present in both forms of *Ganjang*. Our results suggest that the extract could be used to manufacture fermented soybean products.

Key words : medicinal herbs, *Ganjang* (functional *Ganjang*), volatile compounds, sensory test, amino acid

서 론

최근 서구화된 생활양식과 식습관의 변화로 각종 성인병이 증가하고 있으며 특히, 고혈압으로 인한 여러 합병증이 사회문제로 대두되면서 발병 후 치료보다 발병 전 예방이 더욱 절실하게 요구되고 있다. 고혈압은 오래 지속되면 신장질환이 생길 수 있고, 심근경색, 뇌졸중, 울혈성 심부전, 말초혈관 질환 등의 심혈관 및 뇌혈관 질환의 강력한 위험인자이며, 질병 비용에 가장 많은 영향을 끼치는 요소에도 포함되어 있어 고혈압 예방은 평균수명의 연장과 삶의 질 향상 및 의료비 절감을 위해서 매우 중요한 일이다(1-3).

현대사회의 식습관 중 식염의 과잉 섭취는 고혈압 유발 및 악화에 직접적인 연관성을 지니고 있으며, 동시에 만성 심혈관 질환의 진행을 가속화시키는 것으로 보고되어 고염식의 위험성이 보다 강조되고 있다(4, 5-8). 특히 대두를 주원료로 사용하는 간장은 한국 음식의 맛을 내는데 대표적인 기본 조미식품으로써 우리의 식생활에 하루도 빠질 수 없는 식품이며, 영양학적, 관능적으로 우수한 제품일 뿐만 아니라 최근에는 대두의 주요 성분인 이소플라본이나 발효과정에서 생성되는 펩타이드류 등 여러 가지 분해산물들의 항암, 면역증강, 항혈전, 항산화, 항고혈압 등 여러 가지 기능성이 밝혀지면서(9-20) 단순 조미식품이 아닌 건강기능식품으로서 재조명되고 있으며 우리 음식 문화를 대표하

†Corresponding author. E-mail : kskim@mail.chosun.ac.kr,
Phone : 82-62-230-7724, Fax : 82-62-224-8880

는 세계적인 식품으로 발돋움하고 있다. 그러나 장류제품 제조 특성상 비교적 많은 양의 소금을 사용하고 있기 때문에(물을 제외한 원료 배합기준 12-20%) 우리 국민들의 영양소 섭취에 있어서 가장 큰 문제점의 하나로 지적되고 있는 나트륨의 주요 섭취원이 되고 있다. 따라서 대두발효식품이 갖는 여러 가지 기능성에도 불구하고 한편으로는 고혈압 등 성인병을 유발하는 위해식품군으로까지 지목되고 있어 우리 고유의 음식 문화에 나쁜 영향을 미치고 있는 실정이므로 우리 전통식품을 보호하는 차원에서 대책 마련이 시급한 실정이다.

본 연구에서는 국내산 천연물중 국내·외 약전과 전통적인 처방전 등을 근거로 항고혈압 기능이 있는 식물 소재를 선발하여 기능성 식품 소재화한 후 이 기능성 식품소재를 고염 식품인 간장에 적용함으로써 전통 간장 고유의 맛과 풍미를 유지하면서 고염식품으로서의 위해를 해소할 수 있는 방안을 모색하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

간장 제조를 위해 사용된 모든 재료는 전라남도 곡성군의 재래시장에서 구입하였다. 식물 추출물은 국내·외 약전과 전통적인 처방전 등을 근거로 문헌 조사를 통하여 어성초, 결명자, 산수유, 오미자, 복령, 백출, 저령, 백작약, 황기, 천궁, 황금, 희첨, 육계 등 13종의 식물을 최종 선발하여 사용하였다. 식물소재는 식품공전상에 분류된 식품원료로서 사용 가능하며, 항고혈압 활성을 가지는 소재로 선발하였다(21-28). 본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 미국 Sigma사와 Fisher Scientific (USA)사로부터 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 HPLC grade로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling (Normschliff Geratebau, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 물은 순수재증류장치(Millpore corporation, Bedford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na_2SO_4는 650℃ 회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후 사용하였다.

추출물 제조

선정된 기능성 식물소재는 시중에서 유통되는 건조된 형태의 국내산 제품을 구입한 후 고온 고압 약탕기에 넣어 열수 추출하고 미세여과포로 여과하여 제조하였다.

추출물 첨가 간장 제조

약용 식물 추출물 첨가 간장(이하 기능성 간장)은 재래식 간장에 기능성 약용 식물 추출물을 3% 및 5% 농도별로 첨가하고 10분간 균질화하여 실험 재료로 사용하였다.

일반성분

일반 및 기능성 간장에 대한 일반성분은 현행 식품공전의 일반시험분석법(28)에 따라 분석하였다. 수분함량은 105℃ 상압가열건조법, 조단백질은 Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조회분은 직접회화법을 시행하여 정량하였고, 탄수화물은 100에서 수분함량, 조단백질, 조지방, 조회분 함량을 뺀 값을 사용하였다. 각 실험은 3회 반복하여 얻은 평균값을 사용하였다.

아미노산

일반 및 기능성 간장에 대한 총 아미노산과 유리 아미노산 분석은 현행 식품공전(28)에 의한 분석법을 사용하였고, 아미노산 자동 분석기(SYKAM S433H, Vertriebs GmbH, Germany)를 사용하여 분석하였다. 총 아미노산은 Esclipse AAA (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) mm 컬럼을 사용하였고, 유리아미노산은 Esclipse AAA (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) mm 컬럼을 사용하였다. Mobile phase는 40 mM NaH_2PO_4 (pH 7.8)와 ACN: MeOH: DW (45:45:10)를 사용하였고, column temperature는 40℃, flow rate는 1.5 mL/min, injection volume은 10 μL, 흡광도 측정은 338 nm에서 실시하였다.

향기성분

시료 100 g에 Milli Q water 1 L를 혼합하여 Waring blender로 1분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH 6.5로 조정하고 이를 휘발성 유기성분의 추출용 시료로 사용하였다. 휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(29)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(SDE)(30)에서 재증류한 n-pentane과 diethyl ether의 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하여 상압 하에서 2시간 동안 추출하였다. 정량분석을 위해 n-butylbenzene 1 μL를 추출용 시료에 첨가하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230℃, 온도 프로그램은 40℃에서 3분간 유지한 다음 2℃/min 의 속도로 150℃까지 4℃/min의 속도로 200℃까지 상승시킨 후 10분간 유지하도록 설계하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40~350으로 설정하였고, column은 DB-wax (J&W, 60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness)를 사용하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250, 300℃, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하고 시료는 1 μL를 주입하였으며, split ratio는 1:20으로 하였다. Total ionization chromatogram (TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(NIST 12, NIST 62, WILEY 139)와 mass spectral data book의 spectrum(31,32)과의 일치, lab retention index database와 문헌상의 retention index(33,34)와의 일치 및 표

준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다. 정량을 위하여 향기성분 추출 시 내부표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 향기성분의 peak area 값을 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였다.

관능평가

관능검사는 조선대학교 식품영양학과 대학원 및 연구원 15명을 대상으로, 시료의 검사방법, 평가할 특성과 항목 등에 대하여 충분히 인지하도록 훈련시킨 후 검사에 참여하도록 하였다. 간장, 향, 맛 및 종합적 기호도의 4가지 특성에 대하여 9점 척도법으로 조사하였다. 기호도는 "가장 좋다(like extremely)"를 9점으로, "가장 싫다(dislike extremely)"를 1점으로 평가하였다(35). 관능검사 요원에게는 약용 식물 추출물을 첨가하여 제조한 간장을 각각 10 g(색, 향에 대한 평가 시료, 흰색 접시에 제공), 그리고 간장 5 g 씩에 물 100 mL를 넣고 충분히 용해시켜 흰색의 종이컵에 일정량씩 나눠 담은 시료(맛에 대한 평가 시료)와 평가 사이사이에 입을 가실 수 있도록 정수한 물을 제공하였다.

결과분석

SPSS 통계 프로그램의 analysis of variance (ANOVA)와 Duncan's multiple range test (DMRT)를 이용하여 $p<0.05$ 수준에서 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

일반성분

간장의 일반성분 함량 분석결과는 Table 1에 나타내었으며, 수분 71.3 ± 0.7%, 회분 15.0 ± 0.4%, 조단백질 8.6 ± 0.4%, 조지방 0.3 ± 0.04%, 탄수화물은 4.8 ± 0.2%로 확인되었다. 이는 식품성분표(36) 중의 전통 간장의 일반성분 규격인 수분 70.4%, 회분 16.7%, 조단백질 7.7%, 조지방 0.3%, 탄수화물 4.9%와 거의 비슷한 수준을 보였다. 약용 식물 추출물을 3% 농도로 첨가한 기능성 간장에서는 수분 71.9 ± 0.4%, 회분 14.6 ± 0.5%, 조단백질 8.4 ± 0.3%, 조지방 0.3 ± 0.03%, 탄수화물은 4.8 ± 0.1%로 확인되었다. 5% 첨가한 기능성 간장에서는 수분 72.7 ± 0.1%, 회분 14.1 ± 0.4%, 조단백질 8.0 ± 0.4%, 조지방 0.3 ± 0.01%, 탄수화물은 4.9 ± 0.3%이었다. 간장의 일반성분 분석결과, 추출물 첨가에 따른 일반성분에는 유의적인 변화가 관찰되지 않았다($P<0.05$).

Table 1. Proximate composition of *Ganjang*

(Unit: %)

Material	Moisture	Crude protein	Crude fat	Carbohydrate	Crude ash
Ganjang	71.3±0.7[3)a]	8.6±0.4[a]	0.3±0.04[a]	4.8±0.2[a]	15.0±0.4[a]
HE3[1)]	71.9±0.4[a]	8.4±0.3[a]	0.3±0.03[a]	4.8±0.1[a]	14.6±0.5[a]
HE5[2)]	72.7±0.7[a]	8.0±0.4[a]	0.3±0.01[a]	4.9±0.3[a]	14.1±0.4[a]

[1)]*Ganjang* added with 3% herb extracts.
[2)]*Ganjang* added with 5% herb extracts.
[3)]Mean±S.D. (n=3).
[4)]Means followed by the same letter in column are not significantly different ($p<0.05$).

총 아미노산

대조군인 일반 간장을 포함하여 기능성 간장에서 모두 17 종의 아미노산이 검출되었으며, 총 아미노산 함량은 6,618-6,902 mg%로 확인되었다. 모든 실험군에서 정미성분인 glutamic acid가 가장 많은 함량을 나타내었다. 일반 간장에서 비교적 많이 검출된 구성 아미노산은 총 아미노산 함량에 대하여 glutamic acid (23.5%), lysine (10.0%), aspartic acid (8.4%), alanine (7.7%), glycine (7.5%) 순이었으며, 소량 검출된 아미노산은 methionine (1.3%), cysteine (0.2%) 등이었다(Table 2). 3% 약용 식물 추출물을 첨가한 간장에서는 총 아미노산 중 glutamic acid (22.9%), lysine (10.3%), aspartic acid (8.1%), glycine (7.6%), alanine (7.5%)

Table 2. Contents of total amino acids in *Ganjang*

Amino acids	*Ganjang*		HE3[1)]		HE5[2)]	
	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%
Aspartic acid	5.80±0.14[3)]	8.4	5.43±0.17	8.1	5.49±0.11	8.3
Threonine	4.89±0.16	7.1	4.76±0.18	7.1	4.83±0.16	7.3
Serine	3.50±0.06	5.1	3.49±0.11	5.2	3.44±0.06	5.2
Glutamic acid	16.26±0.78	23.5	15.35±0.51	22.9	15.36±0.49	23.2
Proline	2.36±0.09	3.4	2.41±0.03	3.6	2.32±0.07	3.5
Glycine	5.15±0.16	7.5	5.10±0.14	7.6	4.96±0.11	7.5
Alanine	5.32±0.23	7.7	5.03±0.14	7.5	5.16±0.17	7.8
Cysteine	0.16±0.03	0.2	0.13±0.01	0.2	0.13±0.01	0.2
Valine	3.27±0.16	4.7	3.22±0.13	4.8	3.11±0.14	4.7
Methionine	0.88±0.08	1.3	1.01±0.05	1.5	0.86±0.04	1.3
Isoleucine	2.76±0.05	4.0	2.61±0.04	3.9	2.58±0.04	3.9
Leucine	4.00±0.22	5.8	3.96±0.12	5.9	3.77±0.15	5.7
Tyrosine	1.64±0.04	2.4	1.74±0.08	2.6	1.65±0.03	2.5
Phenylalanine	2.81±0.04	4.1	2.82±0.09	4.2	2.78±0.07	4.2
Histidine	2.15±0.12	3.1	2.01±0.04	3.0	1.99±0.04	3.0
Lysine	6.92±0.42	10.0	6.91±0.22	10.3	6.62±0.27	10.0
Arginine	1.15±0.07	1.7	1.07±0.04	1.6	1.13±0.06	1.7
Total	67.87	98.3	65.98	98.4	65.05	98.3

[1)]*Ganjang* added with 3% herb extracts.
[2)]*Ganjang* added with 5% herb extracts.
[3)]Mean±S.D. (n=3).

Table 3. Contents of free amino acids in *Ganjang*

Amino acids	*Ganjang*		HE3[1)]		HE5[2)]	
	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%
Aspartic acid	2.81±0.05[3)]	7.1	2.69±0.07	7.2	2.67±0.05	7.2
Threonine	2.00±0.02	5.2	2.02±0.03	5.4	1.96±0.02	5.3
Serine	2.32±0.07	6.0	2.28±0.04	6.1	2.22±0.03	6.0
Glutamic acid	8.51±0.21	21.8	8.08±0.15	21.6	8.22±0.19	22.2
Proline	0.98±0.04	2.5	0.75±0.03	2.0	0.89±0.05	2.4
Glycine	1.90±0.03	4.9	1.83±0.02	4.9	1.81±0.02	4.9
Alanine	3.57±0.13	9.2	3.44±0.08	9.2	3.37±0.16	9.1
Cysteine	0.06±0.00	0.2	0.04±0.00	0.1	0.07±0.00	0.2
Valine	1.60±0.06	4.1	1.57±0.03	4.2	1.59±0.07	4.3
Methionine	0.81±0.05	2.1	0.94±0.07	2.5	0.67±0.03	1.8
Isoleucine	2.01±0.02	5.2	1.95±0.04	5.2	2.00±0.02	5.4
Leucine	3.13±0.14	8.1	3.03±0.11	8.1	2.89±0.09	7.8
Tyrosine	1.48±0.01	3.8	1.42±0.03	3.8	1.33±0.02	3.6
Phenylalanine	1.81±0.04	4.7	1.76±0.02	4.7	1.67±0.02	4.5
Histidine	1.04±0.02	2.7	0.97±0.02	2.6	0.96±0.01	2.6
Lysine	2.82±0.13	7.1	2.77±0.13	7.4	2.78±0.11	7.5
Arginine	2.05±0.04	5.3	1.87±0.02	5.0	1.93±0.03	5.2
Total	36.85	94.7	35.54	95	35.1	94.8

[1)]*Ganjang* added with 3% herb extracts.
[2)]*Ganjang* added with 5% herb extracts.
[3)]Mean±S.D. (n=3).

순으로 검출되었고, 5% 약용 식물 추출물을 첨가한 간장에서는 glutamic acid (23.2%), lysine (10.0%), aspartic acid (8.3%), alanine (7.8%), glycine (7.5%) 순으로 확인되었다 (Table 2).

결과적으로 총 아미노산에 대한 약용 식물 추출물의 영향은 확인되지 않았으며, valine, leucine, isoleucine, lysine, methionine, phenylalanine, threonine 등의 필수 아미노산이 함유되어 있었다.

유리 아미노산

일반 간장의 유리 아미노산 총 함량은 3,890 mg%로 glutamic acid (21.8%), alanine (9.2%), leucine (8.1%), aspartic acid (7.1%) 및 lysine (7.1%) 순이었으며, 3% 약용 식물 추출물이 첨가된 간장(3,741 mg%)에서는 glutamic acid (21.6%), alanine (9.2%), leucine (8.1%), lysine (7.4%), aspartic acid (7.2%) 순으로 확인되었다(Table 3). 5% 약용 식물 추출물을 첨가한 간장(3,703 mg%)에서는 glutamic acid (22.2%), alanine (9.1%), leucine (7.8%), lysine (7.5%), aspartic acid (7.2%) 순으로 확인되었다(Table 3). 간장의 유리 아미노산 중 glutamic acid 함량이 높다는 결과는 여러 연구결과에서도 확인된 바 있다(37-40). 김 (38)등이 보고한 대두를 이용하여 제조한 재래식 조선간장의 유리 아미노산 조성 비율과 약간 차이가 나는데 이는 대두의 품종과 재래식 메주 중의 각종 미생물들에 의한 아미노산 조성비가 달라지기 때문인 것으로 생각된다. L-아미노산의 맛에 대하여는 일반적으로 glycine, alanine, lysine, threonine 등은

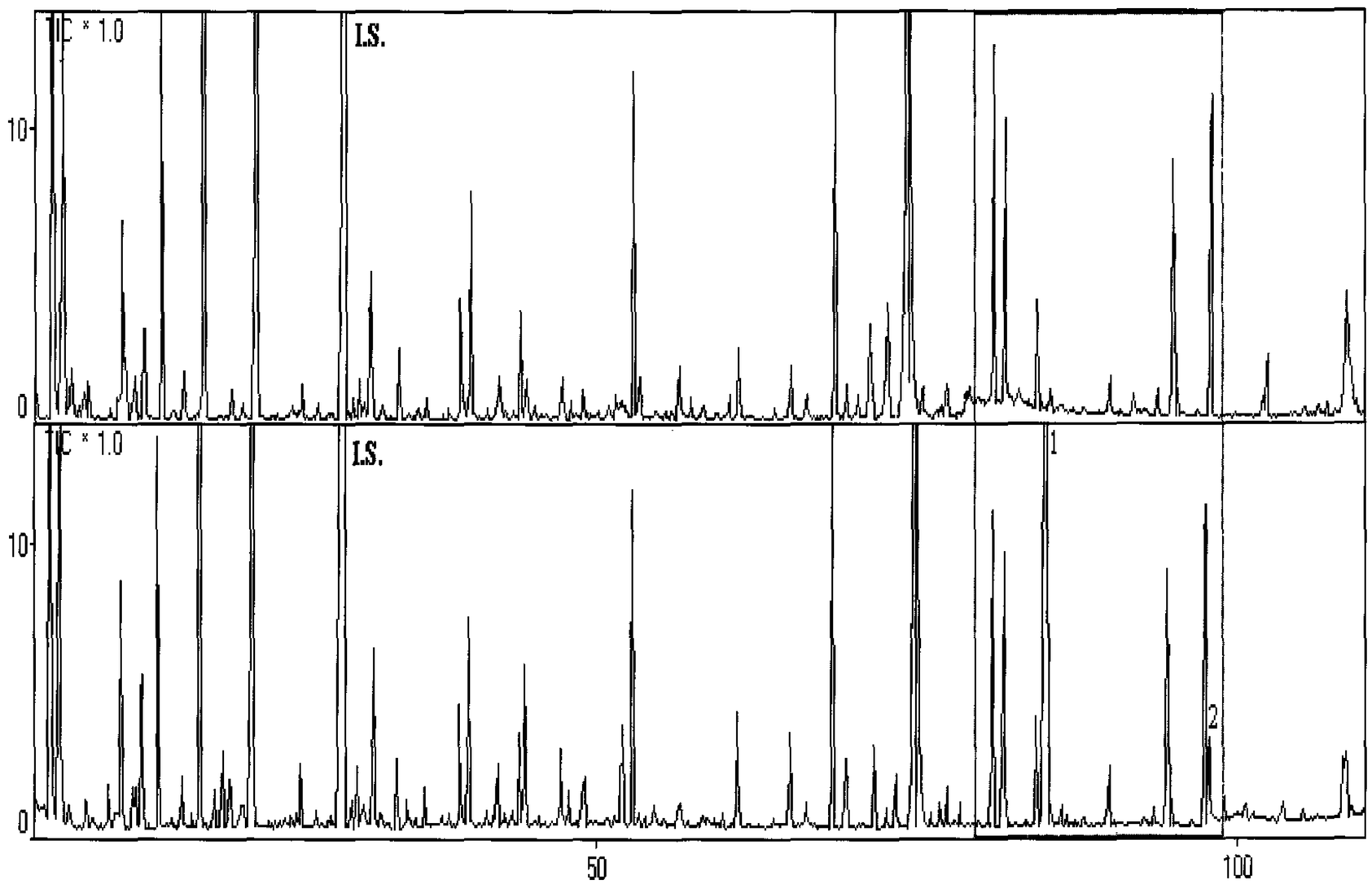

Fig. 1. GC/MS chromatograms of volatile compounds in *Ganjang* (A) and *Ganjang* added with herb extracts (B) (1; paeonol, 2; senkyunolide A).

Table 4. Comparison of volatile compounds identified in *Ganjang*, GHE and HE

No.	R.I.[1)]	Compound name	MF[2)]	MW[3)]	mg/kg		
					Ganjang	GHE[4)]	HE
1	904	Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88	1.099	1.123	0.665
2	924	2-Methylbutanal	$C_5H_{10}O$	86	0.238	0.361	0.071
3	928	3-Methylbutanal	$C_5H_{10}O$	86	0.863	1.003	0.123
4	941	2-Propanol	C_3H_8O	60	0.018	-	-
5	945	Ethanol	C_2H_6O	46	0.082	0.061	-
6	976	2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	86	0.091	0.105	0.312
7	1027	2-Butanol	$C_4H_{10}O$	74	0.040	0.030	-
8	1034	Ethyl butyrate	$C_6H_{12}O_2$	116	0.325	0.320	-
9	1040	Propanol	C_3H_8O	60	0.115	0.172	-
10	1051	Ethyl 2-methyl butanoate	$C_7H_{14}O_2$	130	0.029	0.030	-
11	1055	2,3-Pentanedione	$C_5H_8O_2$	100	0.059	0.081	0.066
12	1068	Dimethyl disulfide	$C_2H_6S_2$	94	0.183	0.173	-
13	1092	2-Methyl propanol	$C_4H_{10}O$	74	0.740	0.707	-
14	1123	(E)-3-Penten-2-one	$C_5H_8O_2$	84	0.081	0.107	-
15	1150	Butanol	$C_4H_{10}O$	74	2.237	2.074	-
16	1183	Pyridine	C_5H_5N	79	0.039	0.100	0.216
17	1211	3-Methyl butanol	$C_5H_{12}O$	88	2.639	2.388	-
18	1233	Acetyl acetate	$C_4H_6O_3$	102	-	-	0.071
19	1261	Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone	$C_5H_8O_2$	100	-	-	0.311
20	1265	Methyl pyrazine	$C_5H_6N_2$	94	0.053	0.052	-
21	1282	3-Hydroxy-2-butanone	$C_4H_8O_2$	88	0.027	-	-
I.S.5)	1312	Butylbenzene	$C_{10}H_{14}$	134	-	-	-
22	1317	4-Methyl pentanol	$C_6H_{14}O$	102	0.004	-	-
23	1323	2,5-Dimethyl pyrazine	$C_6H_8N_2$	108	0.019	0.033	-
24	1329	2,6-Dimethyl pyrazine	$C_6H_8N_2$	108	0.055	0.126	-
25	1343	Ethyl lactate	$C_5H_{10}O_3$	118	0.195	0.180	-
26	1357	Hexanol	$C_6H_{14}O$	102	-	0.059	-
27	1374	Dimethyl trisulfide	C_2H_6S3	126	0.108	0.269	-
28	1405	Trimethyl pyrazine	$C_7H_{10}N_2$	122	0.029	0.061	-
29	1448	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	60	0.217	0.155	0.345
30	1460	Furfural	$C_5H_4O_2$	96	0.378	0.494	6.099
31	1494	2-Ethyl hexanol	$C_8H_{18}O$	130	0.056	0.104	0.116
32	1502	2-Acetyl furan	$C_6H_6O_2$	110	-	-	0.228
33	1520	Benzaldehyde	C_7H_6O	106	0.186	0.204	0.419
34	1536	2,3,4,5-Tetramethyl-tricyclo [3.2.1.0(2,7)]oct-3-ene	$C_{12}H_{18}$	162	-	-	0.542
35	1570	5-Methyl furfural	$C_6H_6O_2$	110	0.068	0.102	1.939
36	1595	*(E)*-β-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.578
37	1598	Undecanone	$C_{11}H_{22}O$	170	-	0.107	-
38	1637	α-Humulene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	1.458
39	1644	2-Acetyl thiazole	C_5H_5NOS	127	-	0.114	-
40	1648	Acetophenone	C_8H_8O	120	-	0.270	1.679

[1)]Retention index, [2)]Molecular formula, [3)]Molecular weight, [4)]GHE: *Ganjang* added with herb extracts, HE: herb extracts.

Table 4. Continued

No.	R.I.[1)]	Compound name	MF[2)]	MW[3)]	mg/kg		
					Ganjang	SHE[4)]	HE
41	1659	Furfuryl alcohol	$C_5H_6O_2$	98	0.605	0.646	0.431
42	1668	3-Methyl butanoic acid	$C_5H_{10}O_2$	102	0.077	-	-
43	1699	α-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	0.194
44	1717	Junipene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.751
45	1777	Calarene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	2.502
46	1781	4-Ethyl phenyl acetate	$C_{10}H_{12}O_2$	164	0.024	0.015	-
47	1792	Butyrophenone	$C_{10}H_{12}O$	148	0.112	0.305	0.204
48	1857	Guaiacol	$C_7H_8O_2$	124	0.112	0.264	-
49	1876	Benzyl alcohol	C_7H_8O	108	0.035	-	-
50	1911	Phenethyl alcohol	$C_8H_{10}O$	122	1.018	0.993	-
51	1929	2-Phenyl-2-butenal	$C_{10}H_{10}O$	146	0.060	0.152	-
52	1970	1-Phenyl-1-propanol	$C_9H_{12}O$	136	0.181	0.264	-
53	2001	Phenol	C_6H_6O	94	0.223	0.146	0.118
54	2027	4-Ethyl guaiacol	$C_9H_{12}O_2$	152	2.337	2.305	-
55	2036	Octanoic acid	$C_8H_{16}O_2$	144	1.830	1.753	-
56	2037	Cinammic aldehyde	C_9H_8O	132	-	-	1.796
57	2081	3-Methyl phenol	C_7H_8O	108	-	0.090	2.060
58	2121	Furanodiene	$C_{15}H_{20}O$	216	-	-	0.768
59	2171	4-Ethyl phenol	$C_8H_{10}O$	122	0.586	0.846	-
60	2195	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	$C_9H_{10}O_2$	150	-	-	1.244
61	2256	Ethyl hexadecanoate	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.141	0.128	-
62	2275	Paeonol	$C_9H_{10}O_3$	166	-	5.735	130.767
63	2318	Solativone	$C_{15}H_{22}O$	218	-	-	2.691
64	2380	o-Coumaric acid	C_8H_8O	120	0.092	0.088	-
65	2448	Coumarine	$C_9H_6O_2$	146	-	-	1.262
66	2473	(Z)-Ethyl oleate	$C_{20}H_{38}O_2$	310	0.545	0.540	-
67	2523	Ethyl linoleate	$C_{20}H_{36}O_2$	308	0.774	0.709	-
68	2524	Senkyunolide A	$C_{12}H_{14}O_2$	190	-	0.400	12.192
69	2543	Cnidilide	$C_{12}H_{18}O_2$	194	-	0.093	2.734
70	2576	Ligustilide	$C_{12}H_{14}O_2$	190	-	-	3.985
Total					19.025	26.637	178.937

[1)]Retention index, [2)]Molecular formula, [3)]Molecular weight, [4)]GHE: *Ganjang* added with herb extracts, HE: herb extracts.

단맛을, methionine, valine, isoleucine, phenylalanine, leucine 등은 쓴맛을, glutamic acid, aspartic acid 는 맛난 맛을 낸다(41)고 알려져 있는데 이렇게 맛을 나타내는 아미노산은 숙성이 진행됨에 따라 일반적으로 그 함량이 증가하는 경향이 있다고 보고 된 바 있다(38).

본 연구에서는 약용 식물 추출물 첨가 시 간장의 유리 아미노산 함량 조성은 일반 간장에 비해 소량 감소되었지만, 추출물농도에 따른 차이는 관찰되지 않았고, 약용 식물 추출물의 첨가 여부에 따른 유리 아미노산 조성은 변화가 없었다.

향기성분 변화

SDE방법으로 추출한 약용 식물 추출물과 일반간장 및 기능성 간장의 휘발성 유기성분을 GC/MS로 분석하였으며 chromatogram은 Fig. 1에 도식하였다. GC/MS 분석에 의하여 동정된 휘발성 유기성분의 조성과 함량은 Table 4에 나타내었다.

약용 식물 추출물에서 동정된 성분은 총 35종으로, 주요 성분은 paeonol (4-hydroxy-2- methoxy acetophenone)로 백작약에 함유된 paeonol은 통풍, 류마티즘 관절염의 진통,

피부발진에 대한 항염증 효과 등이 있는 것으로 알려져 있다(42). 또한, 약용 식물 추출물에서 확인된 주요 휘발성 향기성분으로 천궁에서 유래되는 senkyunolide A, cnidilide, ligustilide가 확인되었다. Terpenoid류 중 Calarene과 (β)-caryophyllene은 오미자로부터 유래된 것으로 생각되며, Hyun 등(43)이 흑오미자의 주요 정유 성분으로 보고한 바 있다. 약용 식물 추출물의 제조는 열수추출법에 의한 방법으로 당류의 가열에 의해서 형성되는 가열 분해산물들(thermal degradation products) (44)인 furfural, 5-methyl furfural, furfuryl alcohol 등이 상당량(8.53 mg/kg) 확인되었다. 이들은 각각 달콤한 향, 카라멜 향, 꽃 또는 과실향으로 묘사(44,45)되며 약용 식물 추출물의 관능적 기호도를 높이는 역할을 할 것으로 기대된다.

간장으로부터 19.025 mg/kg의 휘발성 향기성분을 확인하였고, 총 47종으로 주요 향기성분은 3-methyl butanol (13.87%), 4-ethyl guaiacol (12.28%), butanol (11.76%), octanoic acid (9.62%), ethyl acetate (5.77%), phenethyl alcohol (5.35%) 등이었으며, 3-methyl butanal, ethyl linoleate, 2-methyl propanol, furfuryl alcohol 등도 상당량 확인되었다. Ethyl linoleate, ethyl oleate도 상당량 확인되었는데, 이는 메주 제조에 사용된 재료가 환대두로써 대두의 지방산에서 유래된 것으로 생각된다. 그 외에, 주로 식품이나 원료의 가열조작에 의해 생성되는 갈변 flavor의 대표적 물질인 2,5-methyl pyrazine 및 2,6-dimethyl pyrazine, trimethyl pyrazine 등의 pyrazine류가 확인되었다. 이러한 pyrazine류는 단백질, 아미노산의 열분해, 당과 단백질 혹은 아미노산과의 반응에서 생성되는 것으로 알려져 있으며, 가열식품의 향기에 중요한 역할을 하는 물질이다(46).

재래식 간장에서 확인된 3-methyl butanol과 3-methyl butanal은 대두 중에 함유된 leucine을 전구체로 하여 생성되며, 3-methyl butanol은 특히 대두 풋냄새(green and beany odor)에 관련된 중요물질로 증자 대두에 중요 향기물질로 존재하고 있다(47,48). 4-Ethyl guaiacol (4-EG, 4-ethyl-2-methoxy phenol)과 4-ethyl phenol (4-EP)은 간장의 특징적인 향으로 알려져 있으며, 훈연향, 약품취를 가져 고농도일 경우 관능적 기호도가 감소하는 경향을 나타내기도 한다(47). Ethyl acetate는 alcohol을 ester로 전환하는 endogenous esterifying enzyme system에 의해 많은 양의 ethanol에서 유래된 화합물로(49,50), 배(51,52), 사과(53), 바나나(54) 등의 과일향으로 대표되며, 간장의 상큼한 향에 기여할 것으로 생각된다. Phenethyl alcohol은 4-EG나 4-EP와 마찬가지로 간장의 중요한 향기성분으로 보고되고 있으며, 장미, 복숭아꽃과 유사한 향을 나타내어(47) 간장에 순한 향을 부여할 것으로 사료된다. 재래식 간장에서 주요 향기성분으로 확인된 3-methyl butanol, 3-methyl butanoic acid, 4-ethyl guaiacol, 4-ethyl phenol, phenethyl alcohol 등은 *Aspergillus oryzae*가 많은 국(麴)을 사용하여 제조한 간장의 특징적인 향기성분으로(47), 본 연구에서 제조된 간장이 재래식으로 제조된 것을 의미하며, 일본 간장의 특징적인 향인 HEMF [4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)methyl-3(2H)-furanone]은 확인되지 않아(55), 제조방법에 따른 휘발성 향기성분의 특징을 확인하였다.

기능성 간장에서 확인된 휘발성 향기성분은 총 50종으로 26.597 mg/kg을 회수하였다. 주요 향기성분은 약용 식물 추출물에서 유래된 paeonol (5.74 mg/kg)로, 전체 휘발성 향기성분의 21.56%로 대부분을 차지하였고, 3-methyl butanol과 4-ethyl guaiacol이 각각 8.98% 및 8.67%로 주요 휘발성 향기성분으로 확인되었으며, butanol, octanoic acid, ethyl acetate, 3-methyl butanal, phenyl ethyl alcohol 등도 상당량 확인되었다. Furfural, furfuryl alcohol 등의 당류 가열 분해산물들이 상당량 확인되었으며, 이는 간장의 달임 과정에서 생성된 화합물과 열수 추출 시 약용 식물 추출물에서 생성된 화합물이 더해진 결과로 사료된다. 이외에도 달콤한 약초향을 내고 셀러리 같은 독특한 향을 지니는 senkyunolide A와 cnidilide가 확인되었으며(56,57), 각각 0.4, 0.1 mg/kg으로 극미량이나 기능성 간장에서 긍정적인 향을 부여하고, 간장의 기능성을 높이는데 기여할 것으로 생각된다.

결과적으로, 약용 식물 추출물이 첨가된 간장의 주요 향기성분 조성은 첨가 전과 유사하였으며, 기능성 추출물에서 유래된 paeonol과 senkyunolide A 및 cnidilide는 기능성 간장의 기능성을 강화하고, 간장에 달콤한 향을 부여함으로써 관능적인 면에서도 기호도를 높일 것으로 사료된다.

관능적 품질

일반 간장과 약용 식물 추출물을 첨가하여 제조한 간장의 관능검사 결과는 Table 5와 같다. 일반 간장과 기능성 간장에서는 색, 향, 맛, 종합적 기호도 등 모든 항목에서 유의적인 차이가 관찰되지 않았다($P<0.05$). 다만, 각 평가 항목의 평균 점수만을 단순 비교할 경우 색에서는 5% 첨가군이, 향에서는 대조군이, 맛에서는 3% 첨가군이, 종합적 기호도는 대조군이 가장 높은 점수를 받았다. 그러나 3%

Table 5. The sensory score[1] of *Ganjang* added with herb extracts

Ganjang	Color	Flavor	Taste	Overall acceptability
Control[2]	6.93±0.96[a5]	6.87±1.25[a]	6.67±1.29[a]	6.80±1.21[a]
I [3]	6.87±1.01[a]	6.77±0.96[a]	6.91±1.12[a]	6.78±0.74[a]
II [4]	7.00±1.25[a]	6.73±1.03[a]	6.87±1.25[a]	6.67±1.05[a]

[1]Each value represents mean ± S.D. (n=3).
[2]Control; Traditional *Ganjang*.
[3]*Ganjang* added with 3% herb extracts.
[4]*Ganjang* added with 5% herb extracts.
[5]Means followed by the same letter in column are not significantly differ ent ($p<0.05$).

첨가군과 5% 첨가군만을 비교하였을 경우 5% 첨가군은 색에서만 높은 점수를 받은 반면, 향, 맛, 종합적 기호도에서는 3% 첨가군의 점수가 다소 높았다. 따라서, 간장의 경우에 있어서도 기능성 간장 제조를 위해서는 관능적 특성에 별다른 영향을 주지 않으면서도 대부분의 평가 항목 점수가 상대적으로 높았던 3% 첨가군이 5% 첨가군에 비해 유리한 것으로 판단되었다.

요 약

본 연구에서는 천연물을 이용한 고부가가치 간장을 개발하고자 기능성 간장을 제조하여 일반 간장과 특성 변화를 비교하였다. 일반 간장과 3% 및 5%의 약용식물 추출물을 첨가한 기능성 간장에 대한 일반성분 분석결과, 성분 조성 변화는 관찰되지 않았으며, 향기성분 분석 결과, 일반 간장과 기능성 간장 간의 차이가 없었으나, 추출물에서 유래된 paeonol과 senkyunolide A 및 cnidilide들이 기능성 제품에서도 관찰됨으로써 약용식물 추출물을 이용한 기능성 간장의 개발 가능성을 시사하였다. 관능검사에서는 각 그룹 간에 통계학적으로 유의적인 차이가 확인되지 않아 약용 식물 추출물이 관능에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 전체적으로 약용식물 추출물 3% 첨가와 5% 첨가 사이에 차이가 나타나지 않아 기능성 간장 제조 시 3% 첨가가 가능할 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 농림부 농림기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Available at; http://www.ksn.or.kr/ Accessed Feb. 12, 2008
2. Korean hypertension. (2004) Guide line of hypertension in korea
3. Available at; http://www.hypertension.or.kr/ Accessed Feb. 12, 2008
4. Kim, I.S., Ju, E.J., Lee, K.J. and Park. E.S. (2006) Nutrition and Diet Therapy, Hyoil, p. 285-335
5. Chun, K.Y., Lim, I.S., Choi, K.G., Kim, J.J., Kim, J.S., Lee, S.E. and Kim, J.H. (2004) The noxiousness of the salt-dependent hypertension and the effect of the physical stimulation on the change of the hypertension-related sympathetic neurotransmitter - A study on the utilization of physical therapy facilities in senior welfare C. J. Korean Gerontol. Soc., 24, 1-11
6. Stephanie, W., Watts, R., Clinton, W., Watts, W. and Webb, R.C. (1996) Vascular gap junctional communication is increased in mineralocorticoid-salt hypertension. Hypertension, 28, 888-893
7. Kim, B., Kim, J., Bae, Y.M., Cho, S.I., Kwon, S.C., Jung, J.Y., Park, J.C. and Ahn, H.Y. (2004) Mitogen-activated protein kinase contributes to the diminished aortic contraction by endothelin-1 in DOCA-salthypertensive rats. Hypertension, 43, 1-6
8. Available at; http://www.Koreanhypertension.org Accessed Feb. 12, 2008
9. Joo, J.H., Yi, S.D., Lee, G.H., Lee, K.T. and Oh, M.J. (2004) Antimicrobial activity of soy protein hydrolysate with Asp. saitoi protease. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 33, 229-235
10. Jeong, K.H., Seo, J.H. and Jeong, Y.J. (2005) Characteristics of soybean hydrolysates prepared with various protease. Korean J. Food Preserv., 12, 460-464
11. Suh, H.J., Kim, Y.S., Chung, S.H., Kim, Y.S. and Lee, S.D. (1996) Functionality and inhibitory effect of soybean hydrolysate on angiotensin converting enzyme. Korean J. Food Nutr., 9, 167-175
12. Jackman, A., Woodman, L., Chrissobolis, S. and Sobey, G. (2007) Vasorelaxant and antioxidant activity of the isoflavone metabolite equol in carotid and cerebral arteries. Brain Res., 1141, 99-107S
13. Shin, M.Y., Lee, J., Choi, J.H., Choi, S.Y., Nam, S.H., Seo, K.I., Lee, S.W., Sung, N.J. and Park, S.K. (2007) Antioxidant and free radical scavenging activity of methanol extract of chungkukjang. J. Food Composition Anal., 20, 113-118
14. Chen, Y.M., Ho, S.C., Lam, S.S., Ho, S.S. and Woo, J.L. (2003) Soy isoflavones have a favorable effect on bone loss in Chinese postmenopausal women with lower bone mass. J. Clin. Endocrinol. Metab., 88, 4740-4747
15. Atkinson, C., Compston, J. E., Day, N. E., Dowsett, M. and Bingham, S.A. (2004) The effects of phytoestrogen isoflavones on bone density in women: a double-blind, randomized, placebo-controlled trial. Am. J. Clin. Nutr., 79, 326-333
16. Chen, Y.M., Ho, S.C., Lam, S.S., Ho, S.S. and Woo, J.L. (2004) Beneficial effect of soy isoflavones on bone mineral content was modified by years since menopause, body weight, and calcium intake: a double-blind,

randomized, controlled trial. Menopause, 11, 246-254
17. Cauley, J.A., Robbins, J., Chen, Z., Cummings, S.R., Jackson, R.D., Lacroix, A.Z., LeBoff, M., Lewis, C.E., McGowan, J., Neuner, J., Pettinger, M., Stefanick, M.L., Wactawski- Wende, J. and Watts. N.B. (2003) Effects of estrogen-progestin on risk of fracture and bone mineral density. JAMA, 290, 1729-1738
18. Arjmandi, B.H., Khalil, D.A., Smith, B.J., Lucas, E.A., Juma, S., Payton, M.E. and Wild, R.A. (2003) Soy Protein has a greater effect on bone in postmenopausal women not on hormone replacement therapy, as evidenced by reducing bone resorption and urinary calcium excretion. J. Clin. Endocrinol. Metab, 88, 1048-1054
19. Nikander, E., Metsa-Heikkila, M., Ylikorkala, O. and Tiitinen, A. (2004) Effects of phytoestrogens on bone turnover in postmenopausal women with a history of breast cancer. J. Clin. Endocrinol. Metab, 89, 1207-1212
20. Available at; http://www.isoflavones.info/ Accessed Feb. 12, 2008
21. Joo, S.P. (2002) Herbal Principle. Academy publishing Co., 23-56, Korea
22. You, H.T., Noh, J.S. and Lim, Y.D. (1977) Hyangyak jipsungbang. Haenglim Publishing Co., Korea
23. Choi, K.J. (1994) Pharmacognosy. Dongmyung publishing Co., Seoul, 170-171, Korea
24. Heo, J. (1998) Donguibogam. Namsandang publishing Co., seoul, pp 23-800, Korea
25. The committee of Haany University (2005) Herbal Principle, Younglym publishing Co., Seoul, 579-581, Korea
26. Available at; http://www.alric.org/ Accessed Feb. 12, 2008
27. Jang, S.M. (1996) Korean economic botany. Hakmun publishing Co., 195-550. Korea
28. Available at; http://www.kfda.go.kr/ Accessed Feb. 12, 2008
29. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B., and Teranishi, R. (1977) Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem., 25, 446-449
30. Nikerson, G.B. and Likens, S.T. (1966) Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatogr., 21, 1-5
31. Robert, P.A. (1995) Identification of essential oil components by gas chromatography /mass spectroscopy, Allured Publishing Co., Illinois, USA.
32. Stehagen, E., Abbrahansom, S. and McLafferty, F.W. (1974) The Wiley/NBS registry of mass spectral data, John Wiley and Sons: New York, USA.
33. Davies, N.W. (1990) Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. J. Chromatogr., 503, 1-24
34. Sadtler Research Laboratories. (1986) The sadtler standard gas chromatography retention index library, Sadtler: Philadelphia.
35. Association of Korean Standardization: General Method of Organoleptic Test, KS A7001(1992)
36. Rural development administration. (2001) Ingredients chart of food.
37. Lee, C.H. (1973) Studies on the amino acid composition of Korean fermented soybean meju products and the evaluation of the protein quality. Korean J. Food Sci. Technol., 5, 210-214
38. Kim, J.K. and Kim, C.S. (1980) The taste components of ordinary Korean soy sauce. J. Kor. Agric. Chem. Soc., 23, 89-105
39. Kaneko, K., K. Tsuji, Kim, C. H., C. Otoguro., T. Sumino., K. Aida., K. Sahara and T. Kaneda (1994). Contents and composition of free sugars, organic acids, free amino acids and oligopeptides in soy sauce and soy paste produced in Korea and Japan, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 41, 148-156
40. Park, H.K. and Sohn, K.H. (1997) Analysis of significant factors in the flavor of traditional Korean soy sauce(Ⅱ). Korean J. Dietary Culture, 12, 63-69
41. Lee, M.O., Youn, J.B., Park, S.A., Lee, Y.S., Bin, J.H. and Lee, S.H. (2002) Investigation on the quality characteristics of sansung takju compared with commercial takju. Rep. Busan Inst. Health Environ., 12, 48-62
42. Wang, B., Pang, Z. and Zhang, Q. (1994) Chemiluminescence in the study of paeonol. Chinese Pharm. J., 29, 35-38
43. Hyun, K.H., Kim, H.J. and Shin, S.C. (2000) Chemical composition of Schizandra nigra Maxim. Korean J. Plant Res., 13, 35-40
44. Kim, D.Y. (2005) Food chemistry, Tamgu publishing Co., Seoul, 416-419, Korea
45. Available at; http://www.flavornet.org/flavornet.html Accessed Feb. 12, 2008
46. 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., 35, 248-253
47. Kim, N.D. (2006) Trend of research papers on the soy

sauce flavor in Japan. Food Ind. Nutr., 11, 66-84
48. Reineccius, G. (1994) Source book of flavors. Chapman & Hall, New York, USA, p. 67
49. Suwanagul, A. and Richardson, D.G. (1998) Identification of headspace volatile compounds from different pear (Pyrus communis L.) varieties, Acta Hort., 475, 605-623
50. Olias J.M., Perez A.G., Rois J.J. and Sanz L.C. (1993) Aroma of virgin olive oil: Biogenesis of the "green" odor notes. J. Sci. Food Agric., 70, 506-508
51. Creveling, R.K. and Jennings, W.G. (1970) Volatile components of bartlett pear : Higher Boiling Esters. J. Agric. Food Chem., 18, 19-24
52. Takeoka, G.R. Buttery, R.G. and Flath, R.A. (1992) Volatile constituents of asian pear (Pyrus Serotina). J. Agric. Food Chem., 40, 1925-1929
53. George, A.B. (1995) Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 3rd e.d., CRC Press Inc., NY, USA
54. Steffen, A. (1969) Perfume and Flavor Chemicals, Vol. Ⅲ, Denmark : Det Hoffensbergske Etablissement
55. Kato, H., Doi, Y., Tsugita, T., Kosai, K., Kamiya, T. and Kurata, T. (1981) Changes in volatile flavor components of soybeans during roasting. Food Chem., 7, 87-94
56. Choi, K.J. (1994) Pharmacy. Dongmyongsa, Seoul, Korea, p. 170-171
57. Lee, J.G., Kwon, Y.J., Chang, H.J., Kim, O.C. and Park, J.Y. (1994) Studies on the volatile compounds of Cnidium officinale. J. Korean Soc. Tabacco Sci., 16, 20-25

(접수 2007년 10월 29일, 채택 2008년 2월 15일)