

액체국에 의한 숙성 고추장의 지방산 및 알콜조성

李澤守 · 朴性五 · 弓誠實

서울여자대학 식품과학과

Composition of Fatty Acids and Alcohols in Liquid Koji *Kochujang*

Taik Soo Lee, Sung Oh Park and Sung Sil Kung

Department of Food Science, Seoul Woman's University, Seoul

Abstract

The three kinds of *Kochujang* were prepared with liquid koji equivalent to 30, 50 and 70% of brewing water and the composition of fatty acid and alcohols in the *Kochujang* aged at 25 °C for 3 months were compared with solid koji *Kochujang*. Palmitic, oleic and linoleic acid were found in all *Kochujangs*; but myristic, stearic and linolenic acid were detected in only the 50 and 70% liquid koji group. The predominant fatty acid of all *Kochujang* was linoleic acid, followed by oleic and palmitic acid. The total percentage of linoleic acid in the *Kochujang* was 58.47-83.39%. Linolenic, myristic and stearic acid were less than 3%. Ethyl, iso-butyl and iso-amyl alcohol were detected from all kinds of *Kochujang*. Iso-propyl alcohol was found in the *Kochujang* prepared from solid koji and 30% liquid koji. The contents of iso-butyl and iso-amyl alcohol were high in solid koji *Kochujang* and 50% liquid koji *Kochujang*. There were no significant difference in the contents of ethyl alcohol among tested *Kochujangs*.

서 론

저자등⁽¹⁾은 액체국에 의한 고추장 숙성과정중의 화학성분 및 숙성 고추장의 유리아미노산과 유리당을 분석 보고 하였다. 고추장 숙성과정중 효소작용으로 생성되는 아미노산의 구수한 맛과 당분의 단맛이 주로 원료자체에서 유래되는 매운맛, 짠맛과 조화를 이루어 고추장의 중요한 맛성분을 구성하고 있으나 원료인 콩, 찹쌀, 고추가루등의 지질에서 유래되는 고소한맛과 열량도 고추장의 성분과 영양면에서 중요시 된다. 또한 숙성과정중 효모나 유기산 발효로 생성되는 각종 알콜과 ester등은 고추장의 원료취, 국취, 납두취등을 순화시켜 향기를 개선시켜 주므로 이들 성분은 향미면에서 중요하다. 그러나 현재까지 고추장의 지방산 조성이나 알콜류에 관한 보고는 거의 없다. 따라서 본보에서는 침

가국량을 달리하여 숙성시킨 액체국과 고체국을 사용한 숙성 고추장을 시료로 하여 지방산 조성과 알콜 함량을 분석 하였기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시료 고추장

전보⁽¹⁾의 방법으로 조제한 고추장을 분석용 시료로 사용 하였다. 즉 찹쌀 2,000g 과 콩 500g 을 상법으로 증숙하여 식염 600g 및 고추가루 600g 에 혼합하고 담금수량과 국⁽²⁾의 사용량에 따라 시험구A(이하 70% 대체구)는 담금수의 70%에 해당하는 양을 액체국으로 대체하여 담금수 480ml와 액체국 1,120ml를 가하였고 시험구 B(이하 50% 대체구)는 담금수 800ml와 액체국 800ml를, C(이하 30% 대체구)는 담금수 1,120ml와 액

Table 1. The chemical composition of *Kochujang*

<i>Kochujang</i>	Moisture (%)	Crude protein (%)	Crude fat (%)	NaCl (%)	Reducing sugar (%)	pH	Titration acidity (0.1N NaOH ml/10g)
Control	55.97	5.09	2.33	9.88	18.32	5.34	7.70
A	51.25	5.32	2.26	9.85	17.12	4.96	11.01
B	57.55	4.94	2.24	9.10	16.87	4.33	12.00
C	55.12	4.83	2.53	9.69	14.31	4.05	12.54

* Control : Solid koji ; A : 70% liquid koji in brewing water ; B : 50% liquid koji in

brewing water ; C : 30% liquid koji in brewing water

체국 480ml를, 대조구(고체국)는 증자참쌀(참쌀로서 1,500g) 및 참쌀 500g을 사용하여 만든 *Aspergillus oryzae*의 고체국에 담금수 1,600ml를 가하여 각각 잘 혼합후 25°C의 숙성실에서 3개월간 숙성시킨 고추장을 시료로 하였다. 이렇게 만든 시료 고추장의 성분은 Table 1과 같다.

지방산 분석

숙성 3개월의 고추장 500g을 60°C oven에서 2일간 건조시켜 유발을 사용하여 분말상태로 만들어 석유 ether와 ethyl ether의 2:1 혼합용매로 Soxhlet 장치에서 18시간 추출한후 ether를 제거하고 Metcalf등⁽²⁾, Luddy등⁽³⁾의 방법에 따라 12.5% BF₃-methanol을 사용하여 methyl ester화 시킨 다음 n-헥산에 용해시켜 이중 3μl를 Tracor 550(U. S. A)의 gas liquid chromatography에 주입하여 분석하였다. 이때 사용한 컬럼은 glass column(4mm×2m)이었고 충전물질은 DEGS를 chromosorb W. H. P 60~80mesh에 5% 도포하여 사용하였으며 정량은 상법에 준하였다.

알코올의 분석

숙성 3개월의 고추장 50g을 취하여 증류수 150ml를 가해 균일한 액상이 되도록 충분히 교반한 다음 직화상에서 증류하여 증류액 100ml를 받고 이를 재증류시켜 증류액 25ml를 받아 이중 3μl를 Tracor 550(U. S. A)의 gas liquid chromatography에 주입하여 분석하였다. 컬럼은 stainless steel column(3mm×4m), 충전물질은 Hallcomid M-18을 chromosorb W. A W 60~80mesh에 15%도포하여 사용하였고 정량은 상법에 의하였다.

결과 및 고찰

숙성 고추장의 지방산 조성

3개월 숙성 고추장의 지방산을 gas chromatography에 의하여 분석한 결과는 Table 2와 같다. 70%와 50% 액체국 대체구에서는 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산등 6종이, 30% 대체구에서는 팔미트산, 올레산, 리놀레산 등 3종이, 대조구에서는 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산등 4종이 각각 검출되었다. 조성비율 별로 보면 리놀레산이 58.47~83.89%로 어느 고추장이나 가장 높았고 대조구를 제외한 타고추장에서는 올레산이 8.52~20.34%의 비율로 그다음 순이었다. 그러나 스테아르산, 리놀렌산, 미리스트산은 3% 미만으로 시험 고추장 모두 함량이 낮았다. 시험구에 따라 지방산 조성이나 함량이 상이한 원인은 숙성과정중의 변화를 측정하지 않아 알수없으나 주로 첨가국의 종류, 첨가량 및 유지분해 세균군이 시험구에 따라 달라 효소 특히 lipase 활성이 상이하여 지방산의 가수분해도나 자

Table 2. Fatty acid composition of three month aged *Kochujang* with liquid koji

Fatty acid	Control	A	B	C
Myristic acid	nd	0.29	0.29	nd
Palmitic acid	24.81	5.16	7.91	14.39
Stearic acid	nd	1.03	1.12	nd
Oleic acid	13.94	8.52	8.99	20.34
Linoleic acid	58.47	83.39	80.00	65.27
Linolenic acid	2.78	1.61	1.78	nd

* Control, A, B, C : Same as Table 1.

가산화기구 및 지질대사기작에 어떤 변화를 부여하였기 때문이라고 생각된다. 콩에는 리놀레산이 51.2, 올레산 23.5, 팔미트산 10.6, 리놀렌산 8.5, 스테아르산이 2.4%로서 리놀레산이 가장 많고 스테아르산이 가장 적은 것으로 보고되었으며⁴⁾, 森高⁵⁾는 정백미의 지방산 조성은 리놀레산, 올레산, 팔미트산, 리놀렌산, 미리스탄산과 스테아르산의 순으로 함량이 높은 것으로 보고하였고 成田⁶⁾는 한국산 재래종 고추의 종자에는 리놀렌산, 팔미트산, 스테아르산이 주성분 이라고 보고하였다. 李⁷⁾는 추숙중의 고추과육에는 pre-climacteric 단계에서 리놀레산이 가장 많고 이외에 팔미트산, 리놀렌산, 스테아르산이 주요지방산을 이루고 고추 과피에는 리놀레산이 단연 많고 이외에 리놀렌산, 팔미트산이 주요 지방산을 구성한다고 보고하였다. 또 추숙중 과육이나 과피중의 리놀레산은 감소하나 과피에서는 리놀렌산의 경우는 증가되는 것으로 보고되어 있다⁷⁾.

이상의 보고와 비교하여 볼때 콩, 쌀, 고추가루 등을 사용하여 제조하는 고추장은 이들 원료중의 주요 지방산이었던 리놀레산이 가장 많이 검출되었고 또 원료에서 상당량의 비율을 보인 올레산, 팔미트산도 고추장에서 타지방산에 비하여 높은 비율로 나타나 고추장중의 지방산은 이들 원료중의 유지조성과 유사함을 알 수 있다. 그러나 고추장에서는 리놀레산의 구성비율이 원료중의 조성비율 보다도 높은 것이 다소의 차이점이라 볼 수 있다. 실험에 사용한 고추장의 조지방은 2.24~2.53%로서 이중 리놀레산이나 리놀렌산등의 필수지방산이 전 지방산의 61.25~85%를 점유하여 고추장중의 지방산은 질적인 면에서 양질의 것으로 생각된다. 각 시료 고추장의 질적인 면을 비교하기 어려우나 필수지방산의 조성비율로는 70%와 50%의 액체국 고추장이 고체국 사용의 고추장에 비하여 높은 반면에 올레산의 함량이 약간 낮은 것이 결점이고 고체국 사용의 고추장은 올레산의 함량이 약간 높아 영양적인 면에서 가치가 다소 높다고 볼 수 있으나 50%와 70% 액체국 고추장에 비해 필수지방산 특히 리놀렌산의 함량이 낮고 이중 결합을 3개가진 리놀렌산 함량이 높아 숙성과정중 고추장의 산화현상이 클 가능성이 있어 각각 고추장으로서의 특색이 다른 것으로 본다. 따라서 본 실험의 결과로 볼때 시험고추장이 생성지방산의 종류나 조성면에서 다소의 차이가 있으나 고추장중의 지방함량이 비교적 낮아 액체국과 고체국 고추장사이의 지방산 조성면에서 품질 차이는 거의 없는 것으로 생각된다.

Table 3. Alcohol contents in three month aged *Kochujang* with liquid koji

Alcohols	Control	A	B	C
Ethyl alcohol (%)	1.47	1.41	1.44	1.39
Iso-propyl alcohol (ppm)	24	nd	nd	18
Iso-butyl alcohol (ppm)	60	39	22	56
Iso-amyl alcohol (ppm)	4	4	9	3.4

* Control, A, B, C : Same as Table 1.

숙성 고추장의 알콜 함량

3개월 숙성 고추장의 알콜을 gas chromatography에 의하여 분석한 결과는 Table 3과 같다. 에틸알콜, 이소부틸알콜, 이소아밀알콜은 모든 시험 고추장에서 검출되었고 이소프로필알콜은 대조구와 30% 액체국 고추장에서만 검출되었다. 李⁸⁾는 7개월의 숙성 고추장에서 에틸알콜, 이소프로필알콜, n-프로필알콜, n-부틸알콜, n-아밀알콜이 검출 되었다고 보고 하였는데 본 실험 고추장에서는 n-부틸알콜, n-아밀알콜이 생성되지 않아 알콜 조성면에서 많은 차이를 보였다. 이와같은 사실은 white miso에서 에틸알콜, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜, Sendai miso에서는 위의 알콜외에 n-프로필알콜, n-부틸알콜, n-아밀알콜이 콩된 장에서는 n-부틸알콜, n-아밀알콜이 검출되었다는伊藤⁹⁻¹²⁾의 보고와 같이 고추장에서도 콩, 쌀등의 배합 비율, 숙성기간, microflora의 양상등이 달라 李⁸⁾가 보고한 고추장중의 알콜 조성과 상이한 것으로 고려된다. 고추장에서 검출된 알콜의 생성유래를 보면 메틸알콜¹³⁾, 헥실알콜¹³⁾, n-부틸알콜¹³⁾, 펜틸알콜¹³⁾ 등이 원료중에서 존재하는 것으로 보고되어 있으나 콩을 사용하는 고추장에서는 검출되지 않았다. 이와같은 현상은 n-부틸알콜을 제외하고는 이들 알콜류가 시판간장에서 검출되지 않은 사실¹³⁾과 부합된다. 효모의 발효에 의해 당류로부터 Embden-Myerhoff식에 따라 생성하는 일급 알콜의 주성분인 에틸알콜은 고추장 특유의 성분이라기 보다 모든 발효생산물에 공통의 성분이며 이소부틸알콜과 이소아밀알콜의 생성은 고추장 원료인 콩, 쌀, 고추가루등에 함유되어 있는 단백질이 효소작용으로 분해되어 생성된 발린, 로이신등의 아미노산으로부터 탈탄산에 의하여 Ehrlich¹⁴⁾ 경로나 아미노산의 생합성의 일환으로 합성되어 고추장에 검출된 것으로 생각된다. 따라서 고추장중의 알콜은 원료성분 자체에서 유래되기 보다는 발효에 의하여 생성된 것임을 알수있다.

함량면에서 보면 시험구 거의가 에틸알콜, 이소부틸알콜, 이소프로필알콜, 이소아밀알콜의 순으로 높았고 이중 에틸알콜은 1.39~1.47%로 시험구간에 차이가 없는 편이며 이소부틸알콜은 22~60ppm으로 대조구가, 이소아밀알콜은 3~9ppm으로 50% 액체국 고추장에서 다소 높게 나타났다. 시험구에 따라 알콜함량이 상이한 것은 당분, 아미노산농도, 산도등이 달라 microflora와 발효조건이 상이하기 때문이다. 李¹¹⁾는 7개월 숙성고추장의 알콜함량은 에틸알콜 1.61%, 이소프로필알콜 10ppm, η -프로필알콜 54ppm, η -부틸알콜 11ppm으로 보고하였는데 에틸알콜과 이소프로필알콜 함량은 대체로 李¹¹⁾의 보고와 유사하였다. 한편 콩을 이용한 발효식품인 된장의 에틸알콜은 0.14~0.49%¹²⁾, 간장은 1.7~1.9%¹³⁾이고 쌀을 주원료로한 청주는 15~17%¹³⁾로 보고되어 있어 고추장중의 에틸알콜함량은 된장 보다는 높으나 청주나 간장보다는 적는데 특히 청주에 비하여는 월등히 적다. 또 이소부틸알콜¹³⁾, 이소아밀알콜¹³⁾등의 고급알콜도 간장과는 비슷하나 청주에 비하여는 월등히 적은 편이다. 탄수소 3개 이상의 알콜류는 대응하는 아미노산으로 부터 Ehrlich식을 기초로 하여 생성하는데^{13, 17)} 담금원료로 콩을 사용하게 되는 고추장은 주류에 비해 아미노산 함량이 높음에도 불구하고 알콜함량이 적은 것은 주발효 효모군의 종류나 활성이 상이하고 10%정도의 고농도 식염하에서 효모의 번식과 활동이 저해 되었기 때문이다. 고추장의 원료취나 국취, 납두취등의 이취 성분은 주로 숙성과정 중 효모류가 생성하는 에틸알콜이나 고급알콜의 함량에 따라 소실 순화되어 고추장의 향미가 개선됨으로 알콜함량은 다소 높아야 하는데 본 실험의 결과로 볼때 액체국이나 고체국 고추장간의 알콜조성이나 그 함량은 거의 차이가 없는것으로 고려된다.

요 약

담금수의 70, 50, 30%를 액체국으로 대체하여 25°C에서 3개월간 숙성시킨 고추장의 지방산 조성과 알콜함량은 다음과 같다. 팔미트산, 올레산, 리놀레산은 모든 고추장에서 검출되었고 미리스트산, 스테아르산, 리놀렌산은 70%와 50% 액체국 고추장에서만 검출되었다. 조성별로는 리놀레산이 58.47~83.39%로 어느 시

험구나 월등히 높았고 다음이 올레산, 팔미트산 이었으나 리놀렌산, 미리스트산, 스테아르산은 각각 3%미만 이었다. 고추장의 알콜로서는 에틸알콜, 이소부틸알콜, 이소아밀알콜이 모든 시험구에서 검출되었고 이소프로필알콜은 대조구와 30% 액체국 고추장에서만 검출되었다. 함량별로는 이소부틸알콜은 대조구에서, 이소아밀알콜은 50%대체구에서 높게 나타났으나 에틸알콜은 시험구간에 차이가 없는 편이었다.

문 헌

1. 李澤守, 朴性五, 弓誠實: 韓國食品科學會誌, 16, 1 (1984)
2. Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A and Pelka, J. R.: *Anal. Chem.*, 38, 514 (1966)
3. Luddy, F. E., Barford, Herb, S. E. and Magidman P.: *JAOCs*, 45, 549 (1968)
4. 金載勳: 農産食品加工, 文運堂, 서울 p. 409 (1981)
5. 森高真太郎: 日本釀造協會雜誌, 73, 690 (1978)
6. 成田不二雄: 京城醫事紀要, 3, 333 (1933)
7. 李盛雨: 韓國農化學會誌, 14, 35 (1971)
8. 李澤守: 韓國農化學會誌, 22, 65 (1979)
9. 伊藤寬, 海老根英雄: 味噌の科學と技術, 191, 25 (1970)
10. 伊藤寬, 海老根英雄: 味噌の科學と技術, 191, 22 (1970)
11. 伊藤寬, 海老根英雄: 味噌の科學と技術, 194, 14 (1970)
12. 伊藤寬, 海老根英雄: 味噌の科學と技術, 198, 19 (1970)
13. 日本釀造協會編: 增訂版 釀造成分一覽(清酒, 味噌, しょうじゆめ), 新日本印刷(株), 東京 p. 94 (1970)
14. Ehrlich, F.: *Ber.*, 40, 1027 (1907)
15. 望月務, 大内一郎, 松本和子, 安平仁美: 信州味噌研究報告, 8, 73 (1967)
16. 山田勝男, 熊井啓治, 内海信雄: 日本調味科學, 22, 13 (1975)
17. 永瀬一郎, 大前直行, 猪瀬和治: 日本調味科學, 18, 6 (1971)

(1984년 3월 10일 접수)