

쑥(*Artemisia asiatica Nakai*) 추출물이 청국장 Flavor에 미치는 영향

박원종 · 박희용 · 유재희* · 이문수**

공주대학교 산업과학대학
*건국대학교 농생명과학대학
**한국인삼연초연구원

Effect of *Artemisia asiatica Nakai* extract on the flavor of *Chung-kuk-jang*

Won-Jong Park, Hee-Yong Park, Jae-He Yoo* and Moon-Soo Rhee*

Industrial college, Kongju National University
*Dept. of Appl. Biol & Chem., Kunkuk University
**Kor. Ginseng & Tobacco Res. Institute

Abstract

The effect of the extract of mug-wort on the flavor of *Chung-kuk-jang* was investigated. It was tried to improve the flavor of *Chung-kuk-jang* and to remove the off-flavor, by adding the extract of mug-wort with water or alcohol to *Chung-kuk-jang*.

1. 13 peaks were separated and 10 of them were identified by extracting the *Chung-kuk-jang* with diethyl ether and separating the extract with SPB-5 capillary column. 4-methyl pyrimidine presented in the largest amount and 2-methyl pyrazine, dimethyl pyrazine, 2,3-dimethyl pyrazine, 2-propanone, 2,5-dimethyl pyrazine, ethanol, limonene, 1-hexanol and 2,3,5-trimethyl pyrazine were identified which amount decreased in that order.
2. The amount of 4-methyl pyrimidine and 2-methyl pyrazine decreased after the 10 day of aging, while that increased with the initiation of aging. The amount of 4-methyl pyrimidine and 2-methyl pyrazine was more abundant than other detected compounds in the *Chung-kuk-jang* which was added with the water extract of mug-wort.
3. Sensory evaluation showed that addition of the water extract of mug-wort decreased the off-flavor of *Chung-kuk-jang* at the concentration of the water extract of mug-wort, the higher the off-flavor.
4. When the headspace volatiles of *Chung-kuk-jang* were analyzed using Electronic Nose system and obtained data were interpreted using characteristic patterns of aging time and added mug-wort extract then showed that the water extract of mug-wort more affected the changes in the flavor component than the alcohol extract of mug-wort.

Key words: *Chung-kuk-jang*, mug-wort, Electronic Nose

서 론

대두는 단백질 40%, 지방질 20% 정도 함유하고 있을 뿐만 아니라(이인복 등, 1992), 식품에 부족되기 쉬운 필수 아미노산인 lysine의 공급을 위한 식물성 단

백질의 중요한 공급원이며 여러 생리작용물질이 함유되어 있다.(Lender 등, 1981)

대두는 여러가지 가공 방법으로 각 민족의 기호에 맞는 독특한 식품들로 제조되어 왔으며, 그 예로서 한국이나 중국의 간장, 된장, 고추장 및 청국장을 들 수 있고, 일본의 miso, shoyu 및 natto, 인도네시아의 tempeh 등을 들 수 있다.

청국장은 우리나라 전통 발효 식품으로 발효 숙성 과정 중에 *Bacillus subtilis* 등이 생산하는 효소의 작용

Corresponding author: Won-jong, Park Industrial college, Kongju National University 527 Yeasan, Chungnam, 340-800, Korea

으로 대두의 단백질이 분해되어 가용성 질소 화합물인 peptone, polypeptide, amide 등으로 전환되어 인체 내에서 소화되기 쉽고, 끈끈한 점질물이 생성되어서 그 특유의 구수한 맛과 고유의 방향을 갖는다(김경자 등, 1982). 또한 청국장장은 영양면에서도 된장이나 고추장보다 단백질과 지방 함량이 높은 고 영양 식품이며, 정장 작용과 함께 간장을 보호해 주는 작용이 있는 것으로 알려져 있다(Hayashi and Yoshioka, 1976).

청국장의 특유 냄새에 관한 연구로 최 등(1989)은 청국장 숙성 중의 향기 성분 변화를 조사한 결과 19종의 향기 성분을 확인하였는데 그중 발효 과정의 진행 정도에 따라서 증가 대두의 alkyl pyrazine 3종 및 청국장 숙성중 alkyl pyrazine 7종이 현저히 증가하였으며, tetramethyl pyrazine의 함량은 급격히 감소하는 현상을 관찰한 바 있다. 북(1993)은 청국장 발효과정중에 alkyl pyrazine 류의 숙성과정 중 변화를 조사한 바 있고, 청국장 발효과정중 알코올과 염류 첨가에 따른 청국장 향기성분의 변화를 조사한 연구(김재현 1996)도 있다. Kanno 등(1982)은 natto 제조 공정 중 탄수화물의 화학적 변환과 향기와의 상관성을 검토하였다.

그러나, 청국장의 품질을 개선할 목적으로 이루어진 여러 연구에도 불구하고, 도시화된 가옥 구조에서는 발효 및 조미시 발생하는 불쾌취 때문에 소비량이 감소하고 있다. 이러한 불쾌취에 대하여 이 등(1994)은 청국장의 저장 중에 진행되는 지방의 산패에 의한 생성물과 관능특성간에 높은 상관관계가 있음을 보고하였다.

쑥(*Artemisia asiatica* Nakai)은 한국에서 자생하는 대표적인 야생식물로 번식력이 강한 국화과(Compositae)의 다년생 식물로서 식용 또는 약용으로 많이 이용되고 있다. 북통, 토사, 자궁출혈, 천식증, 진통, 구토, 만성 기관지염의 치료에 약효가 있는 것으로 알려져 있어 다양하게 식품 첨가물로 사용되고 있으며(이기동 등, 1992, 김태환과 김병호, 1986) 주요 성분으로 isocoumarin, coumarin, diterpenelactone, flavonoid 등의 정유성분을 포함하고 있다(Vostrowsky 등, 1984).

따라서 본 연구에서는 점차 이용 범위가 다양해지고, 우리의 식생활에 널리 이용하던 쑥의 추출물을 첨가하여 청국장 본래의 향기성분을 유지하고 새로운 기능성 청국장의 수요를 확대할 목적으로 쑥추출물과 청국장과의 상호 작용에 따른 청국장 냄새성분의 변화를 개선하기 위한 연구로써 쑥추출물을 첨가한 청국장의 향기 성분 변화를 Gas chromatography와 Electronic Nose System(ENS)으로 조사하고 아울러 전문패널을 이용하여 화학적 분석치와 관능특성과의 관련성을 조사하였다.

재료 및 방법

원료

대두(*Glycine max.L*)는 1999년 수확한 문경산 메주 제조용 황대두(黃大豆)를 농협에서 구입하였으며, 쑥은 1999년 수확한 강화산 쑥(*Artemisia asiatica* Nakai)의 건조품을 경동시장에서 구입하였다. 이때 사용된 시료의 일반화학적 성분은 Table 1과 같다.

사용균주

청국장 제조에 사용한 균주는 한국종균협회 부설 한국미생물 보존센터에서 분양받은 *Bacillus subtilis* KCCM 11315를 사용하였다.

종균의 제조

정선한 원료대두를 24시간 침지하고 물 빼기를 한 다음 121°C에서 45분간 가압 살균하고 50°C 정도로 냉각시킨 후 *Bacillus subtilis*를 시료당 0.2% 접종하여 40°C에서 48시간 배양한 것을 종균으로 사용하였다.

쑥 추출물 조제

세절한 건조쑥 100 g을 round flask에 넣고 증류수와 70% ethanol을 각각 10배(w/v)가하여 환류냉각관이 부착된 60°C 수욕상에서 5시간씩 3회 추출한 후 여과(200mesh)하여 그 여액을 감압농축기(Heidolph, Germany)로 Brix 20이 되도록 농축한 다음 물 추출물과 에탄올 추출물을 각각 얻어 진공동결건조기로 분말화하여 사용하였다.

청국장 메주의 제조

정선한 대두를 15시간 침지하고 물 빼기를 한 다음 121°C에서 45분 간 증자 살균하였다. 이것을 50°C 정도로 냉각하고 종균을 균일하게 분무 접종하여, 40°C에서 48시간 발효시켰다.

청국장의 제조

발효시킨 청국장 메주에 3%의 식염을 넣어 chopper로 마쇄하고, 쑥 추출물을 여러 가지 농도로 첨가하여

Table 1. Chemical compositions of mugwort and soybean

Component Material	Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude fiber	Ash
Mugwort	7.80	16.19	1.74	15.56	10.21
Soybean	11.56	33.76	7.15	7.63	4.60

(unit: %)

Table 2. Symbol for the Samples

Aging time (day)		0	10	20	30
Extract added (%)	Solvent				
0.00		T ₀ -0	T ₀ -10	T ₀ -20	T ₀ -30
0.01	Water	T _{0.01} -W-0	T _{0.01} -W-10	T _{0.01} -W-20	T _{0.01} -W-30
	Alcohol	T _{0.01} -A-0	T _{0.01} -A-10	T _{0.01} -A-20	T _{0.01} -A-30
0.05	Water	T _{0.05} -W-0	T _{0.05} -W-10	T _{0.05} -W-20	T _{0.05} -W-30
	Alcohol	T _{0.05} -A-0	T _{0.05} -A-10	T _{0.05} -A-20	T _{0.05} -A-30
0.10	Water	T _{0.10} -W-0	T _{0.10} -W-10	T _{0.10} -W-20	T _{0.10} -W-30
	Alcohol	T _{0.10} -A-0	T _{0.10} -A-10	T _{0.10} -A-20	T _{0.10} -A-30
0.20	Water	T _{0.20} -W-0	T _{0.20} -W-10	T _{0.20} -W-20	T _{0.20} -W-30
	Alcohol	T _{0.20} -A-0	T _{0.20} -A-10	T _{0.20} -A-20	T _{0.20} -A-30

균일하게 혼합하였다(Table 2).

향기성분의 추출 및 분석

시료 10 g을 250 ml 삼각 플라스크에 취하여 diethyl ether 50 ml을 가하고 내부표준물질(ISTD, n-hexadecane, Sigma Co. 99%) 1 mg을 정확히 가하고 30분간 진탕 교반하여 거른 후(Toyo No. 5A) 다시 diethyl ether 25 ml을 잔사에 가하여 반복추출하였다.

전체액을 합하고 1 g의 무수 MgSO₄을 가하고 교반하여 8시간 정치시킨 후 거름종이 (Toyo No. 5B)로 거른 후 질소기류 하에서 1 ml까지 농축하여 Gas Chromatography 분석용 시료로 하였다.

이때의 GC 분석조건은 FID가 장착된 HP5890 B를 사용하였고, 분석 칼럼은 SPB-5 wide bore 모세관 칼럼(50 m×0.53 mm I.D.)으로 온도 조건은 40°C에서 5분간 머문 후 230°C까지 10°C/min으로 프로그래밍 하였고 운반기체는 헬륨을 0.9 ml/min으로 흐르게 하고 이때 split ratio는 100:1 이었다. 각 성분의 양은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{Absolute amount of Y } (\mu\text{g/g}) \\ &= \frac{\text{Y peak Area}}{\text{ISTD peak Area}} \times \frac{\text{Y Response}}{\text{ISTD Response}} \\ & \times \text{ISTD amount} + \text{시료량 (g)} \end{aligned}$$

각 성분의 확인은 각 성분의 표준물질의 머무름 시간과 Library searching와 EPA/NIH Spectra data base 와 fragmentation pattern을 상호 비교하여 확인하였다.

관능검사 및 통계처리

관능 검사용 청국장은 물 300 ml에 청국장 80 g, 두부 20 g, 마늘 10 g, 파 20 g, 고추가루 1 g을 넣고

20분간 가열하여 만든 청국장 찌개로 평가하였다.

관능 검사원은 건국대학교 식품개발원 학생 10인으로 구성되었으며 각 지역 사람들로써 남녀 비율은 7:3 이었고 연령층은 20대로 본 실험에 임하기 전에 훈련 과정을 거쳐 실험의 취지를 충분히 인식시킨 후 실험에 임하였다.

청국장은 일회용 종이컵에 각각 담고 검사원에게 제공하였다. 각 용기에는 random digits에 의해 무작위로 추출된 3자리 숫자를 표시하고 매번 시료의 제공순서 및 번호를 달리하여 칸막이가 있는 개인 검사대에 제공하였다(Daniel, 1987). 검사원에게는 다음시료에 임하기 전에 입안의 맛을 제거할 수 있도록 입을 가실 수 있는 증류수와 식빵을 함께 제공하였다. 검사는 오후 4시경에 실시하였으며 청국장의 향미를 먼저 평가하도록 하였고 그 다음으로 볼케 취와 구수한 맛을 평가하도록 하였다. 특성 평가시에는 보통을 5점으로 하고 약한 것을 1점, 강한 것을 9점으로 나누어 점수를 주었다.

관능검사 결과는 각 그룹간의 통계적 유의성을 검증하기 위하여 컴퓨터 SPSS 프로그램을 이용한 Duncan's multiple range test로 처리하였다.

냄새성분 판별

청국장의 냄새특성을 기기적으로 판별하고자 Sensors 12개가 장치된 Electronic Nose System (e-Nose™4000 Aroma Analysis System, Neotronics Scientific, U.K.)을 사용하였다. 이때의 Purge system은 상온에서 head 부분은 3분 평형시간은 0이었다. 그리고 시료의 vessel에서는 상온에서 purge time을 5분 평형시간을 10분간 유지시켜 전체분석시간을 50분으로 설정하였다.

Sample 냄새 감응도의 재현성을 감안하여 동일 시료를 3회 반복 측정해서 통계처리에 의하여 Multiple

Discriminant Analysis와 Principal Components Analysis Diagram을 얻어서 고찰하였다.

사용한 통계처리는 ENS에 내장된 컴퓨터 PCA, MDA program을 사용하였다.

결과 및 고찰

청국장 향기성분의 분리 및 동정

청국장의 향기성분을 분석하기 위한 SPB-5 모세관 칼럼에서 썩의 물추출물과 알코올추출물을 첨가한 청국장의 기체 크로마토그램은 Fig. 1 및 2와 같다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 diethyl ether로 추출하였고 13개의 peak를 분리 할 수 있었다. 또한 Fig. 2는 동일분석시료를 BSTFA[N-O-bis (trimethyl silyl) trifluoroacetamide, Fluka Co.]로 처리하면 휘발성 증가로 앞의 크로마토그램보다 약 13개의 Peak을 분리할 수 있었다.

Fig. 1과 2에 분리된 각 성분들을 표준물질의 머무름시간(Rt)과 EPA/NIH Spectra data base와 fragmentation pattern을 비교하여 동정한 결과는 Table 3과 같이

총 10종의 화합물을 확인할 수 있었다. 확인된 성분들은 주로 pyrazine류와 알코올류로써 2-methyl pyrazine, 4-methyl pyrimidine, 2,6-dimethyl pyrazine, 2,3-dimethyl pyrazine 등이 대부분을 차지하였다.

이러한 결과는 김(1996)의 연구에서 SE-54 fused silica capillary column으로 확인한 청국장 냄새성분의

Table 3. Identified flavor compounds in chung-kuk-jang

Retention time (min)	Compound	Response factor
1.24	2-Propanone	0.207
2.73	Ethanol	0.109
4.83	2-Methyl pyrazine	0.410
5.24	4-Methyl pyrimidine	0.306
6.29	1-Hexanol	0.104
7.49	2,6-Dimethyl pyrazine	0.611
7.81	2,3-Dimethyl pyrazine	0.362
10.96	2,5-Dimethyl pyrazine	0.399
13.18	2,3,5-Trimethyl pyrazine	0.463
23.92	Limonene	0.117

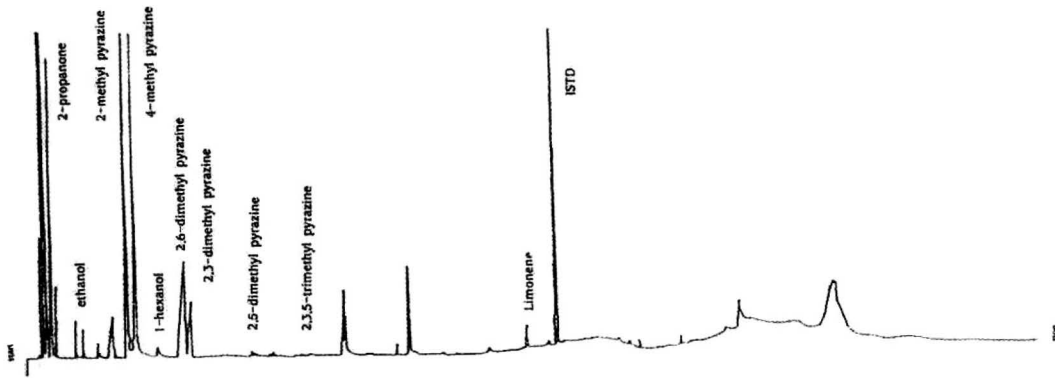


Fig. 1. Gas Chromatogram of flavor components in Chung kuk-jang added water extracts of mugwort

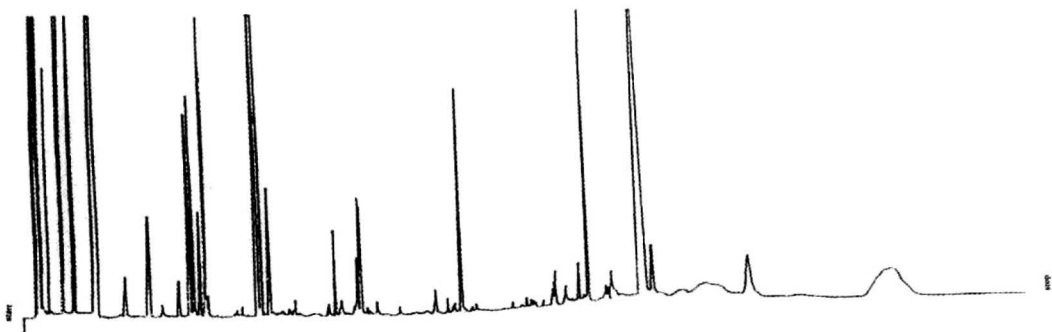


Fig. 2. Gas Chromatogram of flavor components in Chung kuk-jang added water extracts of mugwort(silylation by BSTFA)

확인 연구 결과와 비슷한 것으로 볼 수 있으며, 복(1993)의 alkyl pyrazine류가 청국장의 주요 냄새성분이라 보고한 연구 결과와도 일치하는 결과이다. 그러나 박 등(1994)의 head space를 이용한 된장의 향기성분 연구에서 보고한 내용과는 차이가 있었는데, 이러한 결과는 분석방법과 분석시료에서 오는 결과로 보여진다.

각종 식음료에서의 향기성분 연구는 분석방법의 선택이 매우 중요한 변수가 되는데 일반적으로 용매 추출법보다는 head space 방법이 휘발성이 강한 냄새물질의 분석에 장점을 가지고 있지만 이들의 재현성에 대한 단점이 상존하고 있는 실정을 감안할 때 diethyl ether에 의한 직접 추출법이 냄새성분의 상호비교에서 재현성이 확보될 수 있는 방법으로 생각된다.

청국장의 냄새를 이루는 성분들은 숙성과정중 효소 작용에 의해 아미노산의 변화와 내염성 효모나 젖산균의 발효로 인하여 생성될 수 있으며, 특히 대두를 증자할 때 콩의 원천적인 냄새 성분과 이들의 화학적 전환에 의하여 복합적으로 일어나는 현상으로 여겨진다.

본 연구에서 확인된 pyrazine류는 주로 식품이나 가공식품원료의 가열조작에 의해 생성되는 갈변 향기 물질의 대표적 물질인데 가열식품의 향기에 중요한 역할을 하는 물질로서 주로 단백질, 아미노산의 열분해, 당과 단백질 혹은 아미노산과의 반응 즉 amino-sugar 반응에 의해서 생성되는 것으로 보고된 바 있다(橫琮保 등, 1980).

특히, 복(1993)은 청국장의 숙성기간에 따른 alkyl pyrazine류의 변화에 대한 조사에서 2,5-dimethyl pyrazine과 2,3,5-trimethyl pyrazine이 청국장 제품의 기호성에 미치는 영향이 크다고 보고한 바 있는데 이는 청국장 냄새성분의 지표성분으로서의 가능성이 있는 것으로 볼 때 본 연구에서 얻은 결과는 재현성이 있는 분석방법이라고 생각된다.

그러나, 본 연구에서는 최 등(1988)과 김 등(1994)의 연구에서 밝혀진 쑥의 주요 냄새성분으로 보고된 cineol, camphor, *b*-thujone, benzaldehyde 등은 분리되지 않았는데 이 결과는 쑥의 냄새성분을 분석하기 위하여 수증기 증류에 의한 용매 추출법, 그리고 Tenax trap에 의한 head space 방법을 이용하였기 때문에 본 연구에서 처리된 물추출물과 알코올추출물이 성분조성면에서 크게 다르기 때문인 것으로 생각된다.

청국장의 숙성기간에 따른 냄새성분의 변화

쑥의 물추출물과 알코올 추출물을 첨가한 청국장의 숙성기간에 따른 냄새성분 변화는 Table 4 및 5와 같다.

Table 4. Change in flavor components of *Chung-kuk-jang* during the aging with water extract of mug-wort (unit : $\mu\text{g/g}$)

Compound Sample	2-Methyl pyrazine	4-Methyl pyrimidine
T ₀ -0	23.30	22.30
T ₀ -10	55.40	55.20
T ₀ -20	54.60	34.00
T ₀ -30	27.40	20.70
T _{0.01} -W-0	26.60	23.90
T _{0.01} -W-10	57.40	53.70
T _{0.01} -W-20	51.40	41.60
T _{0.01} -W-30	47.10	36.00
T _{0.05} -W-0	24.50	21.90
T _{0.05} -W-10	45.80	53.40
T _{0.05} -W-20	39.60	32.00
T _{0.05} -W-30	50.10	41.10
T _{0.10} -W-0	16.20	16.30
T _{0.10} -W-10	56.20	55.60
T _{0.10} -W-20	69.70	54.50
T _{0.10} -W-30	19.10	16.40
T _{0.20} -W-0	24.40	21.90
T _{0.20} -W-10	48.20	47.40
T _{0.20} -W-20	47.80	38.20
T _{0.20} -W-30	41.15	41.00

주요 냄새성분으로는 4-methyl pyrimidine이 가장 많았고, 2-methyl pyrazine>2,6-dimethyl pyrazine>2,3-dimethyl pyrazine>2-propanone>2,5-dimethyl pyrazine>ethanol>limonene>1-hexanol>2,3,5-trimethyl pyrazine의 순이었고 물추출물과 알코올추출물 첨가구 모두에서 그 함량 비율은 비슷하였다.

이들의 함량은 4-methyl pyrimidine과 2-methyl pyrazine은 10~60 $\mu\text{g/g}$ 정도의 값으로 나타났고 dimethyl pyrazine 유도체들은 10~100 $\mu\text{g/g}$ 범위이었다.

Table 4, 5에서 보는 바와 같이 4-methyl pyrimidine과 2-methyl pyrazine의 숙성기간에 따른 함량변화는 대체적으로 숙성기간 10일까지는 증가하나 이후에는 감소하는 경향을 보였다.

그러나 쑥의 물 추출물이 첨가된 시험구에서는 4-methyl pyrimidine과 2-methyl pyrazine의 함량이 대조구에 비하여 증가하였다.

복(1993)이 보고한 dimethyl pyrazine 화합물이 숙성시간이 48시간까지 함량증가를 보이고 그 후 감소한다는 보고와는 차이가 있었다. 즉 숙성기간 중의 함량증가도 인정할 수 있지만 숙성기간 10일까지도 이들 성분의 증가 현상이 지속됨을 알 수 있다. 따라서 이

들 성분이 냄새 특성 즉, nutty odor를 갖고 있어 구수한 냄새를 발현하는 주요성분으로 볼 때 저장기간 20일 이후의 급격한 감소 현상은 청국장장의 품질저하 요

Table 5. Change in favor components of *Chung-kuk-jang* during the aging with alcohol extract of mug-ort

Sample	Compound	
	2-Methyl pyrazine	4-Methyl pyrimidine
T _{0.01} -A-0	23.20	21.50
T _{0.01} -A-10	46.90	41.00
T _{0.01} -A-20	46.60	31.80
T _{0.01} -A-30	11.00	8.90
T _{0.05} -A-0	23.00	21.40
T _{0.05} -A-10	61.70	75.20
T _{0.05} -A-20	42.30	31.60
T _{0.05} -A-30	14.30	12.00
T _{0.10} -A-0	25.20	23.00
T _{0.10} -A-10	73.10	75.40
T _{0.10} -A-20	59.50	42.70
T _{0.10} -A-30	71.90	56.20
T _{0.20} -A-0	25.40	22.00
T _{0.20} -A-10	39.40	50.00
T _{0.20} -A-20	68.50	57.30
T _{0.20} -A-30	29.40	35.00

(unit : µg/g)

인으로 생각 할 수 있으며 썩의 물추출물 0.01% 첨가 군에서는 감소 현상이 둔화되는 것을 발견할 수 있다. 또한 2,6-dimethyl pyrazine과 2,3-dimethyl pyrazine의 함량변화는 숙성기간이 길어질수록 함량이 높아지는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 일본의 Sugawara(1991)의 *B. natto* 처리에 의한 청국장장의 향기성분의 연구에서도 밝혀진 내용과 비슷하였다. 또한 2,3-dimethyl pyrazine도 그 절대적 함량은 차이가 있었으나 숙성기간에 따라서 약간 증가하는 것을 볼수 있었다.

관능검사

숙성기간별로 실시한 청국장장의 관능검사 결과는 Table 6 및 7과 같다.

청국장장의 향기는 담금 직후와 숙성 10, 20, 30일 모두 대조구와 썩추출물 첨가군들 사이에 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

구수한 맛(nutty odor)은 썩의 물추출물과 알코올추출물의 첨가량이 많을수록 구수한 맛을 덜 느꼈으며, 저장 30일에는 썩의 물추출물 0.2%군이 대조구와 비교하였을때 구수한 맛을 느끼지 못하는 것으로 평가되었고 썩의 알코올추출물도 0.2%군이 대조구보다 낮게 평가되었다.

이 결과는 썩의 추출물 함량이 높을 수록 미각에서

Table 6. Duncan's multiple range test for sensory scores of *Chung-kuk-jang*

Measurement	Sample	Aging time (day)			
		0	10	20	30
Flavor	T ₀	5.00 ± 0.00 ^a	5.00 ± 0.00 ^a	5.00 ± 0.00 ^a	5.00 ± 0.00 ^a
	T _{0.01} -W	5.20 ± 1.03 ^a	4.10 ± 1.85 ^a	4.90 ± 1.20 ^a	4.90 ± 0.74 ^a
	T _{0.05} -W	4.30 ± 1.95 ^a	4.00 ± 1.63 ^a	4.80 ± 1.75 ^a	4.90 ± 1.37 ^a
	T _{0.10} -W	4.60 ± 1.96 ^a	4.60 ± 1.43 ^a	4.40 ± 1.58 ^a	5.10 ± 1.29 ^a
	T _{0.20} -W	4.30 ± 1.95 ^a	4.40 ± 1.78 ^a	5.30 ± 2.11 ^a	5.40 ± 0.84 ^a
	T _{0.01} -A	4.50 ± 1.58 ^a	5.00 ± 0.00 ^a	4.90 ± 2.85 ^a	5.30 ± 1.34 ^a
	T _{0.05} -A	4.60 ± 1.65 ^a	4.60 ± 1.58 ^a	4.60 ± 2.32 ^a	4.80 ± 1.93 ^a
	T _{0.10} -A	5.30 ± 1.83 ^a	4.10 ± 1.73 ^a	4.80 ± 2.35 ^a	5.70 ± 1.70 ^a
	T _{0.20} -A	5.30 ± 1.89 ^a	4.80 ± 1.93 ^a	4.10 ± 2.56 ^a	5.30 ± 2.00 ^a
	T ₀	5.00 ± 0.00 ^a	5.00 ± 0.00 ^{ab}	5.00 ± 0.00 ^{ab}	5.00 ± 0.00 ^{ab}
	T _{0.01} -W	5.00 ± 1.70 ^{ab}	5.30 ± 1.83 ^a	5.80 ± 1.40 ^a	6.10 ± 1.3 ^{7a}
	T _{0.05} -W	3.50 ± 1.78 ^{ab}	4.60 ± 1.58 ^{ab}	4.50 ± 1.18 ^{ab}	5.50 ± 1.27 ^a
	T _{0.10} -W	4.00 ± 1.25 ^{ab}	4.70 ± 1.89 ^{ab}	4.20 ± 1.69 ^{bc}	5.10 ± 1.20 ^{ab}
	Nutty odor	T _{0.20} -W	3.30 ± 1.89 ^{ab}	4.30 ± 2.11 ^{ab}	3.60 ± 2.17 ^{bc}
T _{0.01} -A		4.50 ± 2.07 ^{ab}	4.90 ± 1.45 ^{ab}	4.30 ± 1.89 ^{abc}	5.20 ± 1.93 ^a
T _{0.05} -A		4.10 ± 1.85 ^{ab}	4.60 ± 1.84 ^{ab}	4.60 ± 1.58 ^{ab}	5.10 ± 1.73 ^{ab}
T _{0.10} -A		4.50 ± 2.12 ^{ab}	4.50 ± 2.22 ^{ab}	4.20 ± 2.47 ^{bc}	3.80 ± 1.62 ^{bc}
T _{0.20} -A		3.70 ± 2.71 ^{ab}	3.40 ± 2.37 ^b	2.80 ± 2.30 ^c	2.90 ± 1.85 ^c

Table 7. Duncan's multiple range test for sensory scores of *Chung-kuk-jang*

Measurement	Aging time (day)	0	10	20	30
	Sample				
Off-flavor	T ₀	5.00 ± 0.00 ^{cde}	5.00 ± 0.00 ^{bc}	5.00 ± 0.00 ^{ab}	5.00 ± 0.00 ^{bcd}
	T _{0.01} -W	4.00 ± 1.89 ^e	4.50 ± 1.18 ^{bc}	3.90 ± 2.38 ^b	3.70 ± 0.82 ^d
	T _{0.05} -W	4.30 ± 1.95 ^{de}	4.70 ± 1.34 ^{bc}	4.60 ± 2.17 ^{ab}	4.00 ± 0.67 ^{cd}
	T _{0.10} -W	6.00 ± 1.56 ^{bc}	4.80 ± 1.62 ^{bc}	5.80 ± 1.40 ^{ab}	5.10 ± 1.10 ^{bc}
	T _{0.20} -W	7.00 ± 1.63 ^{ab}	5.70 ± 1.49 ^{ab}	6.10 ± 1.85 ^a	6.60 ± 1.07 ^a
	T _{0.01} -A	4.50 ± 1.72 ^{de}	4.20 ± 2.04 ^c	5.70 ± 2.21 ^{ab}	3.90 ± 1.73 ^{cd}
	T _{0.05} -A	5.70 ± 1.49 ^{bcd}	3.60 ± 1.65 ^c	5.30 ± 2.26 ^{ab}	3.70 ± 1.70 ^d
	T _{0.10} -A	6.70 ± 2.00 ^{ab}	5.70 ± 1.89 ^{ab}	5.10 ± 2.60 ^{ab}	5.00 ± 2.11 ^{bcd}
	T _{0.20} -A	7.50 ± 1.51 ^a	6.60 ± 2.17 ^a	6.10 ± 3.03 ^a	6.30 ± 2.75 ^{ab}
	T ₀	5.00 ± 0.00 ^a	5.00 ± 0.00 ^{abc}	5.00 ± 0.00 ^b	5.00 ± 0.00 ^a
Overall eating quality	T _{0.01} -W	5.00 ± 1.35 ^a	5.20 ± 1.32 ^{ab}	6.80 ± 1.62 ^a	5.70 ± 1.25 ^a
	T _{0.05} -W	4.10 ± 1.91 ^{abc}	5.00 ± 1.15 ^{abc}	5.30 ± 1.83 ^{ab}	5.50 ± 0.97 ^a
	T _{0.10} -W	4.00 ± 1.56 ^{abc}	3.80 ± 1.55 ^{bcd}	3.90 ± 1.79 ^{bcd}	5.10 ± 1.60 ^a
	T _{0.20} -W	3.00 ± 1.56 ^c	3.40 ± 1.78 ^d	2.80 ± 1.87 ^{cd}	3.40 ± 1.78 ^{bc}
	T _{0.01} -A	4.90 ± 2.18 ^{a^b}	5.40 ± 0.97 ^a	3.30 ± 1.64 ^{cd}	5.70 ± 1.83 ^a
	T _{0.05} -A	4.00 ± 1.56 ^{abc}	5.10 ± 1.66 ^a	4.00 ± 2.00 ^{bc}	5.70 ± 1.83 ^a
	T _{0.10} -A	3.40 ± 1.65 ^{bc}	3.90 ± 1.97 ^{abcd}	3.90 ± 2.73 ^{bcd}	4.50 ± 1.27 ^{ab}
	T _{0.20} -A	2.60 ± 2.17 ^c	3.60 ± 2.50 ^{cd}	2.30 ± 1.83 ^d	2.90 ± 2.02 ^c

느껴지는 청국장의 구수한 맛을 약화시키는 것으로 생각된다.

불쾌취(off-flavor)는 쑥의 추출물을 소량 첨가하였을 때는 대조구보다 불쾌취를 덜 느끼지만 0.1%이상에서는 쑥의 향이 강하여 쑥의 향이 오히려 불쾌취로 작용하는 것으로 생각된다.

Electronic Nose System에 의한 청국장 냄새성분의 profile

쑥추출 첨가에 따른 비교

청국장의 냄새성분을 Electronic Nose System을 이용하여 얻은 대조구의 청국장냄새에 대한 Polar plot diagram을 Fig. 3에 도시하였다.

냄새성분에 따른 response를 갖는 12개의 sensor중 청국장의 냄새성분에 대하여 강한 response를 보이는 sensor No.는 297과 264, 283이었고, 반대로 낮은 response를 갖고있는 sensor No.는 279와 263이었다. 이러한 Electronic Nose System은 sensor의 재료인 polymer물질이 일종의 스펀지와 같은 역할을 하여 각 스펀지들은 청국장의 vapor 성분 등을 흡수하여 전기적 저항치를 갖게 된다. 따라서 vapor, 즉 냄새성분의 변화는 몇개 혹은 전체 sensor의 저항값에 변화를 주게되며 이때 각 물질들은 서로 다른 group등과 반응하여 독특한 finger print 즉 Fig. 3과 같은 pola plot

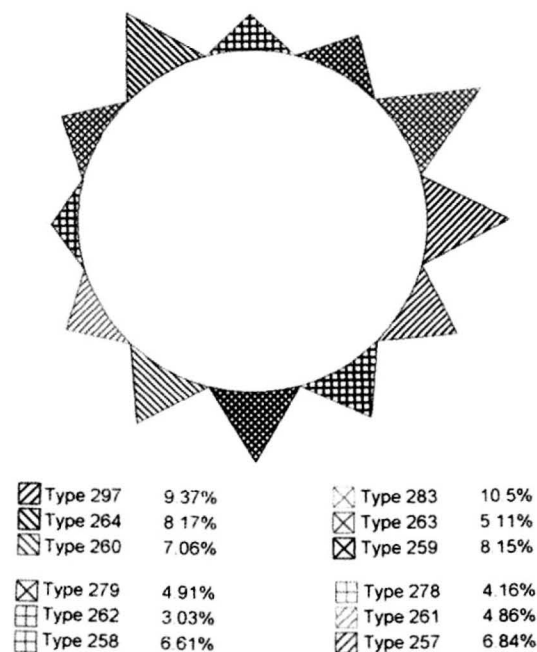


Fig. 3. Polar view by ENS on the odor of *Chung-kuk-jang* as control

diagram이 얻어질 수 있는 것이다. 이러한 Electronic Nose System의 장점은 사람의 관능적 패널에서 문체

시되고 있는 재현성의 확보인데 이와 같은 system에서 는 객관적인 data화가 가능하면서 냄새에 대한 표현을 그림으로 표현할 수 있다는 점이다.

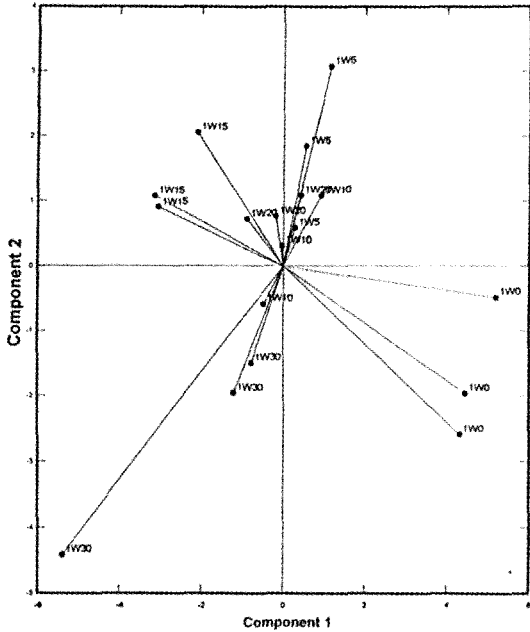


Fig. 4. Principal Component Analysis on the odor of Chung-kuk-jang by ENS (Water extract of mug-wort was added at the concentration of 0.01%).

숙성기간에 따른 냄새특성의 변화

취식특성이 우수했던 숙의 물추출물 0.01%첨가군의 숙성기간에 따른 냄새성분의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4는 시료의 0일, 5일, 10일, 15일, 20일, 30일의 숙성과정에서 냄새성분을 조사한 결과를 PCA diagram으로서 component 1과 component 2에 대하여 plot한 것이다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 발효가 진행될수록 분명한 차이를 나타내고 있다. 즉, 숙성기간의 경과에 따라 시계반대 방향으로 plot 되고 있음을 알 수 있으며 숙성기간이 진행됨에 따라서 plot 되는 간격과 폭이 감소됨을 알 수 있다.

이러한 결과는 청국장의 숙성기간에 따른 냄새특성 차이를 보여주고 있다. 따라서 청국장 특유의 냄새 특성차이를 전자코에 의해서 관별할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

숙성기간과 추출물첨가에 따른 복합적인 영향

숙성기간에 따른 청국장 냄새 성분의 변화에 대한 MDA diagram을 Fig. 5에는 담금일(0일)과 숙성기간 10일, Fig. 6에는 숙성기간 20일 그리고 30일의 경우에 나타난 diagram을 각각 표시하였다. 이 MDA diagram을 종합적으로 살펴보면 숙성기간 10일에서 20일까지는 그들의 냄새성분 특성이 광범위하게 나타나다가 저장기간 30일 경우에는 그 특성이 상대적으로 감소하여 중앙에 집중되는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 숙

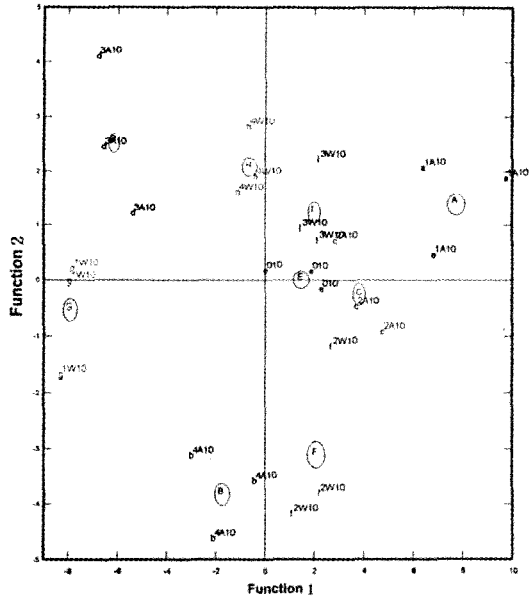
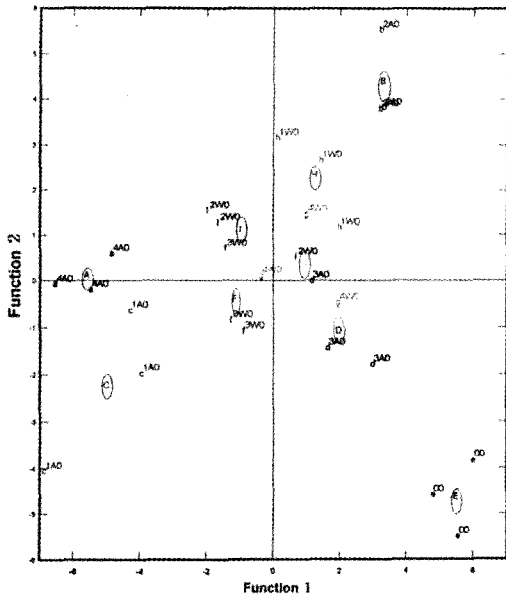


Fig. 5. Multiple Discriminant Analysis on the odor of Chung-kuk-jang at the initiation time (A) and the 10 days (B) of aging by ENS.

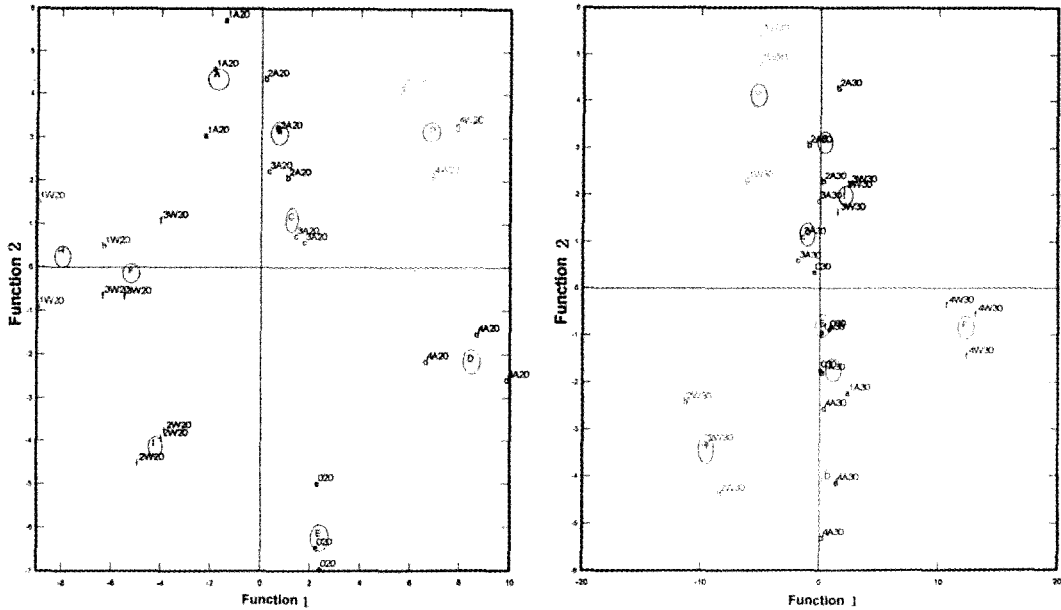


Fig. 6. Multiple Discriminant Analysis on the odor of *Chung-kuk-jang* after the 20 day (A) and 30 day (B) of aging by ENS.

성기간이 연장됨에 따라 쑥추출물에 의한 물리화학적 특성이 감소됨을 알 수 있으며 냄새성분의 생성도 숙성기간 연장에 따라 감소되는 것으로 추정할 수 있다. 또한 쑥의 추출물 즉 알코올 추출물과 물 추출물의 냄새 특성을 ENS로 분명하게 구분할 수 있었다. 그러나 앞에서 GC에 의한 추출물의 주요 성분들을 확인할 수 없었는데 이에 대한 연구는 추후 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

본 연구에서 시도된 청국장 냄새 특성에 대한 숙성기간별, 쑥추출물 및 첨가 농도에 따른 변화 등을 특정성분의 함량변화 측정, 관능에 의한 선호도, 그리고 냄새 특성을 기계적으로 표현할 수 있는 전자코를 이용하여 검토한 결과, 특정성분들의 분포특성이 숙성기간에 따른 차이를 발견할 수 있었다. 그러나 쑥 추출물의 차이와 선호도에 미치는 영향은 뚜렷한 차이를 발견할 수 없었다.

또한 전자코에 의한 청국장 냄새 특성의 차이는 각 처리구 마다 그 차이를 발견할 수 있었으나 관능특성과의 상관성은 높지 않은 것으로 나타났다. 이러한 특성은 청국장 냄새의 특성과 맛과의 상관성이 종합적으로 검토되어야 할 것으로 생각된다.

요 약

쑥추출물이 청국장의 냄새에 미치는 영향에 대하여

검토하기 위하여 쑥의 물추출물과 알코올추출물을 여러 가지 농도(0.01, 0.05, 0.10, 0.20%)로 청국장에 첨가하여 숙성중의 flavor와의 관계를 검토하므로써 청국장의 불쾌취를 제거하고자 하였다.

1. 청국장의 냄새성분을 diethyl ether로 직접 추출하여 SPB-5모세관 칼럼을 이용하여 13개 peak를 분리하였으며 그중 10개의 성분을 확인하였다.

4-methyl pyrimidine의 함량이 가장 높았으며 2-methyl pyrimidine>2,6-dimethyl pyrazine>2,3-dimethyl pyrazine> 2-propanone>2,5-dimethyl pyrazine>ethanol>limonene> 1-hexanol> 2,3,5-trimethyl pyrazine의 순이었다.

2. 4-methyl pyrimidine과 2-methyl pyrazine의 함량은 점차 증가하다가 숙성 10일 이후부터는 감소하는 경향이었으며, 특히 쑥의 물추출물이 첨가된 청국장에서는 이들의 함량이 높았다.

3. 2,6-dimethyl pyrazine과 2,3-dimethyl pyrazine의 숙성기간에 따른 함량 변화는 숙성초기보다 숙성 10일에 상대적으로 높은 함량 변화를 보이다가 그 후에는 감소하는 경향이였다.

4. Electronic Nose System에 의해서 청국장 냄새 특성을 기계적으로 표현하는 것이 가능하였으며, 냄새분석의 결과 물추출물의 첨가가 알코올 추출물의 첨가보다 청국장의 냄새 특성 변화에 크게 영향을 주었다.

문 헌

- 김경자, 유명기, 김상순. 1982. 볏짚을 이용한 청국장 제조에 관한 연구, 한국식품과학회지, **14**: 301
- 김영숙, 이종호, 김무남, 이원구, 김정옥. 1994. 생쭈과 뒤음 쭈차의 향기 성분, 한국영양식량학회지 **23**(20): 261~267
- 김재현. 1996. 청국장의 발효조건에 따른 주요향기 성분의 변화, 건국대 농축대학원 석사학위논문
- 김태환, 김병호. 1986. 쭈의 증식과 이용에 관한 연구 II, 증식 방법에 따른 쭈의 발근력과 생산력의 차이, 축산진흥연구소 **13**: 45
- 박정숙, 이명렬, 김경수, 이택수. 1994. 균주를 달리한 된장의 향기성분, 한국식품과학회지, **26**(3): 255~260
- 복진영. 1993. 청국장 메주 발효과정 중의 화학성분 및 숙성 중 Alkylpyrazine류의 변화, 중앙대 박사학위논문
- 이기동, 김정숙, 배재오, 윤형식. 1992. 쭈(산쭈)의 물 추출물과 에테르추출물의 항산화효과, 한국영양식량학회지 **21**(1): 17
- 이옥숙, 홍대광, 구민성, 신동민, 정건섭. 1994. 즉석 청국장 찌개의 저장 중 품질 특성 변화, 한국식품과학회지, **26**(3): 250
- 이인복, 최강주, 유광근, 장기운. 1992. 한국산 두류 종실 중 토크페롤 함량 및 지방산 조성, 한국농화학회지, **35**(1)
- 최경숙, 최봉영, 박형국, 김정한, 박종세, 윤창노. 1988. 참쭈의 방향성분, 한국식품과학회지, **20**(6): 774
- 최성희, 지영애. 1989. 청국장 숙성 중의 향기 성분 변화, 한국식품과학회지, **21**(2): 229
- 橫琮保, 住住木正興, 布村件武, 盛尾保夫. 1980. 日本眼造會雜誌, **75**: 516
- 橫琮保, 住住木正興, 布村件武, 盛尾保夫. 1980. 日本醒造會雜誌, **75**: 717
- Danial, W.W. 1987. Biostatistics, 4th ed, John Wily & Sons, Singapore, **689**: 273-295
- Hayashi, U., K. Nagao and Y. Yoshioka. 1976. Bull Teikoko-Gaguen KOYO, **2**: 9
- Kanno, A., H. Takamatsu, N. Takamo and T. Akinoto. 1982. changes of saccharides in soybean during manufacturing of Natto, Nippon shokuhin Kogyo Gakkaishi, **29**: 105
- Lander, R.E. and D.M. Rathman. 1981. Vegetable oils, effect of processing, storage and use on nutritional values, J. Am. Oil Chem., **58**: 255
- Sugawara, E. 1991. Chage in aroma components of moso with aging, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. **38**(12): 1093-1097
- Vostrowsky, O., K. Michaelis, H. Ihm and K. Knobloch. 1984. Essential oil of Artemisia abrotanum. Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung and Forschung, **179**(2): 125