

## 김치의揮發性有機酸과 이산화탄소에 關한 研究

千種姬·李惠秀

서울大學校 家政大學 食品營養學科

(1976년 3월 12일 수리)

## Studies on the Volatile Fatty Acids and Carbon Dioxide Produced in Different Kimchis

Jong-Hee Chyun and Hei-Soo Rhee

Depart. of Food & Nutrition, College of Home Economics, Seoul National University

(Received March 12, 1976)

### Abstracts

The amounts of volatile fatty acid and carbon dioxide of different salt Kimchis (1.02% NaCl, 3.16% NaCl) and Kimchis fermented at different temperature were determined.

After the extraction of the acids with 80% ethanol it was steam-distillated.

Identification and quantitative determination of individual acids were performed by gas chromatography and paper chromatography.

Carbon dioxide contents were measured by microdiffusion method.

Formic and acetic acid were found in four Kimchis.

The acetic acid content of 1.02% NaCl Kimchi and Kimch fermented at 4—5°C were very high and their carbon dioxide contents were also high.

Fifteen taste panels scored 1.02% NaCl Kimchi higher than 3.16% NaCl Kimchi and Kimchi fermented at 4—5°C higher than Kimchi fermented at 20—22°C.

It is assumed that large amounts of acetic acid and carbon dioxide make Kimchi flavorful.

### 序 論

韓國人の食生活에 있어서 김치는 年中 빠질 수 없는 우리 固有한 醱酵食品이다.

김치醱酵은 야채中의 主要 炭水化物的 醱酵이며 김치의 맛은 醱酵結果 生成되는 여러가지 低分子 物質들이 내는 酸味와 旨味, 芳香 등이 調和되어 나는 것이다.<sup>(1)</sup>

우리나라 漬菜류에 관해서는 많은 研究가 行해져 왔으나 김치 맛의 本質을 糾明하려고 한 試圖는 李<sup>(2)</sup>, 金<sup>(3)</sup> 등의 研究가 있을 뿐이다.

김치醱酵의 主生成物인 有機酸과 부수적으로 發生되는 이산화탄소는 김치의 獨特한 맛을 支配하는 代表的

인 物質이라 할 수 있겠다. 特히 揮發性 有機酸은 酸味를 낼 뿐만 아니라 香氣成分의 一部로도 알려져 있어 김치 맛에 많은 影響을 줄 것이다.<sup>(4,5)</sup> 또한 이산화탄소도 국물에 녹아 炭酸이 되어 상쾌한 炭酸味를 내므로 김치 맛에 상당한 影響을 주게 된다.

有機酸이나 이산화탄소의 生成量은 關與微生物의 性質과 生理作用에 따라 상당히 달라질 것이며 關與微生物의 種類는 여러 因子中에서도 特히 熟成溫度와 食鹽濃度의 影響을 많이 받는다고 한다.<sup>(6)</sup>

따라서 本論文에서는 食鹽濃度와 熟成溫度를 달리한 김치에 대해 揮發性 有機酸을 gas chromatography와 paper chromatography를 使用하여 比較 檢索하고 아울러

러 이산화탄소의 量을 比較하여 이들이 김치 맛에 주는 影響을 알아 보았다.

**實驗方法**

**1. 김치의 製造**

南大門 市場에서 購入한 싱싱한 배추를 使用하여 Table 1.과 같은 材料 및 分量으로 김치를 製造하였다.

**Table 1. Ingredients of Kimichi. (g)**

chinese cabbage	100	ginger	1
green onion	4	red pepper	2
garlic	2	sugar	1

**1) 食鹽濃度の 差異**

배추 100g을 흐르는 물에 3회 씻고 3cm 길이로 썰어서 소금물 100ml로 2時間 동안 절인 후 500ml의 물로 두번 헹구어 물기를 뺀 다음 양념을 넣고 버무려 250ml의 병에 눌러 넣고 소금물 10ml를 더 부은 후 20-22°C에서 熟成시켰다. 소금물의 濃도를 10%와 20%로 하여 鹽度가 다른 김치 2種을 製造하였다.

**2) 熟成溫度的 差異**

1)과 같은 方法으로 김치를 製造하였다. 단, 鹽度를 같게 하기 위하여 소금물의 濃도는 모두 15%로 하였으며 熟成溫度는 4-5°C와, 20-22°C로 각각 달리 2種의 김치를 製造하였다.

**2. 酸度 및 鹽度測定**

250ml 容器 속의 김치 100g을 모두 Osterizer blender에 넣고 80% ethanol 100ml를 加하여 2分間 破碎한 후 celite 545를 filter aid로 하여 Büchner funnel上에서 吸入濾過한 다음 다시 80% ethanol 100ml를 더 加하여 250ml로 定溶하고 0°C에서 1日間 放置한 다음 5ml를 取하여 0.1% phenolphthalein을 indicator로 0.01N NaOH로 滴定하였다.

鹽度測定時에는 80% ethanol 代身 증류수를 使用하여 定溶한 후 5ml를 取하고 10% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 indicator로 0.1N AgNO<sub>3</sub>로 滴定하였다.

**3. 官能檢査**

김치가 알맞게 익어 酸도가 같게 되었을 때 15人的 評價者에 의해 palatability test를 實施하였다.

評價項目은 酸맛, 신맛, 炭酸味(carbonic taste), 旨味(palatable taste) off-flavor, 배추의 texture로 하였고 各 項을 3點 滿點으로 하였다.

**4. 이산화탄소의 定量**

A.O.A.C.方法<sup>(7)</sup>을 약간 改良하여 使用하였다.<sup>(8)</sup> 50ml 삼각 flask에 0.1N NaOH 5ml를 取하여 1500ml의 큰 유리容器에 넣은 다음 acid phosphate 용액 10ml를 김치

국물 10ml와 함께 유리容器 바닥에 넣고 screw cap으로 뚜껑을 하였다. 37°C에서 24時間 放置하여 김치국물 속의 이산화탄소를 放出시켜 NaOH 용액에 흡수시키고 NaOH flask를 꺼내어 0.1N BaCl<sub>2</sub> 5ml를 加하여 BaCO<sub>3</sub>의 흰 침전을 만들었다.

다음 여분의 NaOH를 0.05N HCl로 滴定하여 이산화탄소의 量을 계산하는 容量法과, BaCO<sub>3</sub> 침전을 定量用濾過紙(No.5B)로 濾過하여 稱량하는 重量法을 使用하여 이산화탄소의 量을 계산하였다.

김치熟成中の 이산화탄소 生成量을 알기 위하여 20-22°C의 김치에 대해 15時間마다 重量法으로 測定하였다.

**5. 揮發性 有機酸의 分析**

**1) 抽出 및 精製**

80% ethanol 抽出液 50ml를 取하여 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5ml를 加하고 40°C에서 감압증류하여 Na鹽으로 한 다음 Dowex-2 음이온교환수지에 通過시켜 酸을 吸着시킨 후 CO<sub>2</sub>-free water로 씻고 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 使用하여 吸着된 酸을 遊離상태로 만들며 溶出시켜 ice bath 속에서 收集하였다.

다음 MgSO<sub>4</sub>를 少量 加하여 수증기증류 하였다.<sup>10)</sup> 증류액은 ice bath 내에서 500ml를 收集하였고 3.5ml/min.의 速度로 2時間 30分間 行하였다.

**2) gas chromatography에 依한 分離 및 定量**

수증기 증류액 50ml를 Na鹽으로 하여 80°C의 rotary evaporator에서 乾固시킨 다음 n-butanol 2ml, conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2ml, 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2g을 넣고 30分間 butyl ester를 만들었다.<sup>(11)</sup> 이 ester를 n-hexane으로 抽出하고 0.3% n-dodecane 1ml를 内部標準용액으로 加한 후 少量의 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 물과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 除去한 후 0.3μl를 分析하였다.

Gas chromatography condition은 Table 2와 같다.

**Table 2. Gas chromatography condition.**

Apparatus	Varian Aerograph Model 204
Column	6'×1/8" S.S.
Column material	Silicon D.C. 550 on Chromosorb W (80/100)
Column temp.	Initial temp. 60°C, final temp. 225°C, temp. programming 6°C/min
Injection temp.	220°C
Detector	FID
Detector temp.	240°C
Carrier gas	N <sub>2</sub> , flow rate 30ml/min.

**3) paper chromatography에 依한 定性확인**

수증기 증류액 200ml를 Na鹽으로 만들어 80°C rotary evaporator에서 乾固시킨 후 1N (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 NH<sub>4</sub>鹽을

만든다음 28% NH<sub>4</sub>OH를 약간 加하여 試料을 만들고<sup>(12)</sup> methanol: acetone: ammonia水(70 : 30 : 1)을 展開溶媒로<sup>13)</sup> 1次 上昇法으로 4時間동안 展開하여 bromophenol blue 용액으로 發色시켰다. paper는 whatman No.1을 1% oxalic acid에 담구었다가 증류수로 세척하여 實溫에 乾燥시켜 使用하였다.<sup>(14)</sup>

**結果 및 考察**

**1. 酸度 및 鹽度**

酸度測定의 結果 100g의 김치中, 鹽도가 낮은 김치에는 5.18meq, 鹽도가 더 높은 김치에는 5.09meq의 酸이 있었고, 4~5°C에서 熟成시킨 김치에는 5.30 meq, 20~22°C에서 熟成시킨 김치는 5.21meq의 酸이 있었다.

鹽度測定의 結果 NaCl 量으로, 鹽도가 낮은 김치는 1.02%, 鹽도가 더 높은 김치는 3.16%이었고, 熟成溫度를 달리하는 김치는 모두 2.54%이었다.

**2. 官能檢査**

1.02% NaCl의 김치는 42時間, 3.16% NaCl의 김치는 52時間, 4~5°C 김치는 21日, 20~22°C 김치는 40時間이 지나 熟成滴期에 도달하였으며 이때 行한 官能檢査 結果는 Table 3. 과 같다.

Table 3. Palatability test.

Kimchis items	different salt (NaCl)		different temperature	
	1.02%	3.16%	4-5°C	20~22°C
Carbonic taste	1.93	1.40	2.25	1.62
Palatable taste	1.87	1.73	2.01	1.96
off-flavor	2.60	2.27	2.20	1.92
texture	2.73	2.53	2.25	2.30

炭酸味는 1.02% NaCl 김치와 4~5°C 김치가 3.16% NaCl 김치와 20~22°C 김치보다 特히 많았으며 이 差異는 95%水準에서 有意하였다.

대체로 1.02% NaCl 김치가 3.16% NaCl 김치보다, 4~5°C 김치가 20~22°C 김치보다 맛이 더 좋았다.

**3. 이산화탄소의 定量**

김치中의 이산화탄소 含有量은 Table 4 와 같다.

Table 4. CO<sub>2</sub> contents of kimchis.  
(mg/100ml brine)

kimchis methods	different salt (NaCl)		different temperature	
	1.02%	3.16%	4-5°C	20-22°C
volumetric	47.0	23.5	—	—
gravimetric	44.6	22.1	53.1	25.8

容量法으로 測定한 경우 重量法에서보다 약간 높은

값을 보이는데 이것은 김치속의 揮發性 有機酸이 이산화탄소와 함께 放出되어 NaOH 에 흡수되었기 때문이라고 생각되며 따라서 熟成溫度를 달리한 김치에서는 重量法으로만 測定하였다.

1.02% NaCl 김치가 3.16% NaCl 김치보다, 4~5°C 김치가 20~22°C 김치보다 이산화탄소의 量이 훨씬 많은 것은 官能檢査 結果와도 잘 符合되고 있다.

이산화탄소는 醱酵初期에 번식하는 *Leuconostoc mesenteroides*나 *Lactobacillus brevis*에 의해 많이 生成되는데 이들은 低溫, 低鹽濃度에서 잘 자란다고한다.<sup>15)</sup>

特히 低溫에서는 生成된 이산화탄소가 국물에 많이 녹아있을 수 있으므로 상쾌한 맛이 있다.

한편 20~22°C 김치의 熟成도중 이산화탄소의 變化量을 보면 Fig. 1.과 같다.

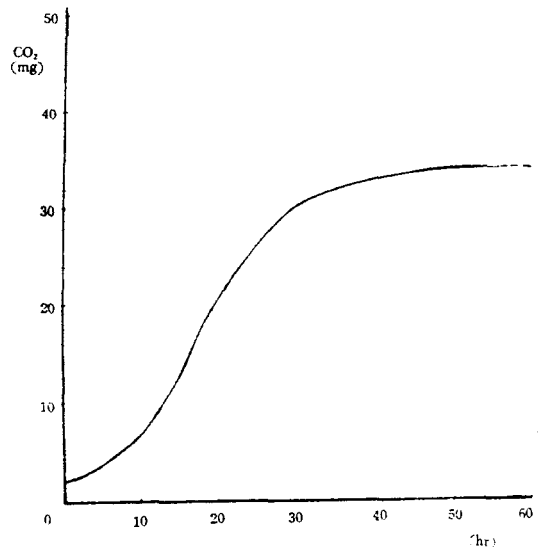


Fig. 1. Changes of CO<sub>2</sub> content during fermentation.

이산화탄소는 醱酵가 始作된 후 서서히 增加되다가 15-30時間 사이에 갑자기 많은 量이 生成되며 그후 다시 生成率이 減少하여 60時間 以後에는 거의 增加가 없었다.

**4. 揮發性 有機酸의 分析**

1) gas chromatography

總 揮發性 有機酸의 量은 김치 100g 에 1.02% NaCl 김치는 1.25meq, 3.16% NaCl 김치는 1.04 meq이었고 4~5°C 김치는 1.12meq, 22~22°C 김치는 0.9meq 이었다.

揮發性 有機酸의 butyl ester를 前記한 條件下에서 分析한 結果는 Table 5와 같으며 Standard acids 및 試料의 chromatogram은 Fig. 2.3.4. 와 같다.

Table 5. Amounts of volatile acids by G.C.  
(mg/100g kimchi)

acids	retention time (min)	different salt (NaCl)		different temperature	
		1.02%	3.16%	4-5°C	20-22°C
formic	3.50	trace	trace	trace	trace
acetic	5.50	67.04	58.78	59.78	47.76
propionic	9.60	—	—	—	—
n-butyric	12.50	—	—	—	—
iso-butyric	15.40	—	—	—	—
n-valeric	18.20	—	—	—	—
n-dodecane	23.60	—	—	—	—

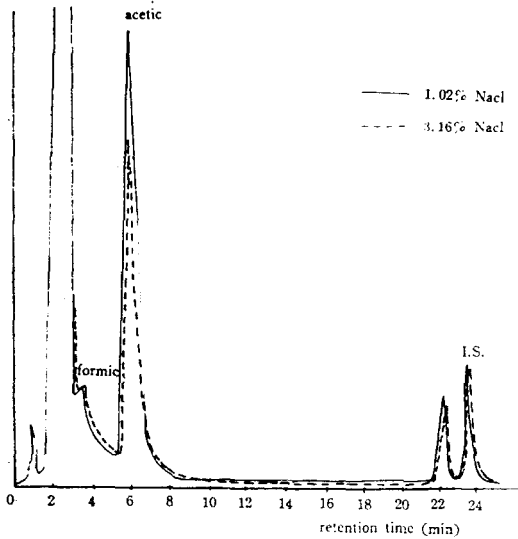


Fig. 2. Gas chromatogram of standard acids.

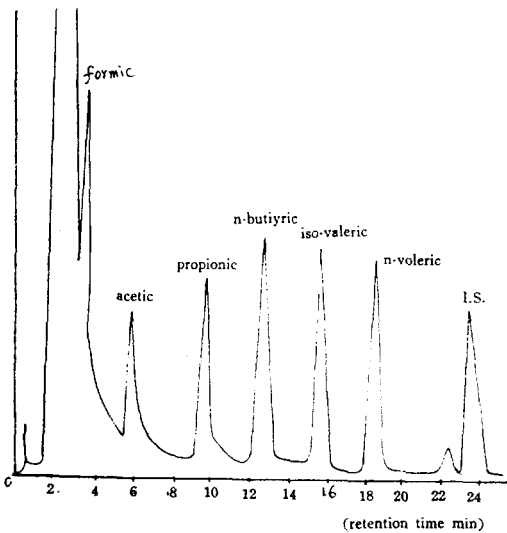


Fig. 3. Gas chromatogram of different salt kimchis.

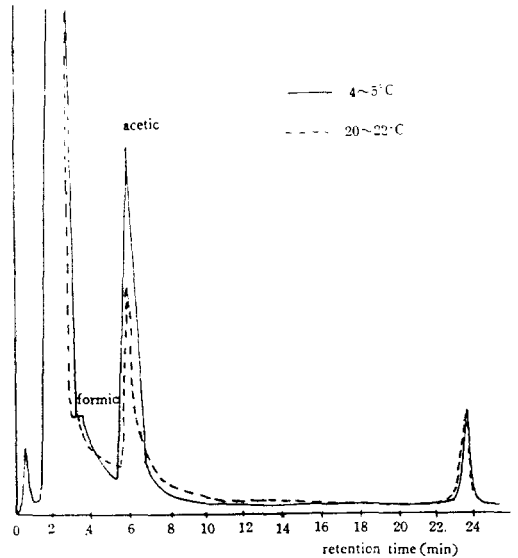


Fig. 4. Gas chromatogram of kimchis fermented at different temperature.

formic, acetic, propionic, n-butyric, iso-valeric, n-valeric acid 등의 酸을 기대하고 分析한 結果 檢出된 酸은 formic, acetic acid 뿐이었으며 acetic acid의 量은 매우 많았으나 formic acid는 극히 적었다.

특히 acetic acid는 20-22°C 김치보다 4-5°C 김치에 3.16% NaCl 김치보다 1.02% NaCl 김치에 많았으며 formic acid는 比較할 程度가 못 되었다.

醱酵의 結果 低分子量의 揮發性 有機酸이 어떠한 機作으로 生成되는가는 確實히 糾明할 수 없으나 대개 formic, acetic acid는 heterofermentative lactic acid bacteria에 依해 生成되는데 이 菌들은 低溫, 低鹽濃度에서 잘 자란다.<sup>(16)</sup> 기타의 低級脂肪酸들은 材料中の lipid가 分解되어 생기거나<sup>(17)</sup> 또는 異常醱酵가 일어나서 생기는 것이라 생각된다.<sup>(18)</sup> 本 實驗에서는 熟成適期의 신선한 김치를 分析하였고 또한 lipid 含量이 많은 것 같도 使用하지 않았기 때문에 나쁜냄새를 가진 低級脂肪酸들이 生成되지 않은것 같다.

2) paper chromatography

Chromatography 結果 노란바탕에 파란색의 spots를 확인하였고 gas chromatography에서와 마찬가지로 formic, acetic acid 뿐이었다.

standard acids의 Rf치는 Table 6.에 表示하였으며 試料의 paper chromatogram은 Fig. 5.에 表示하였다.

Table. 6. Rf value of standard acids

acids	Rf value
formic	0.36
acetic	0.40
propionic	0.45
iso-butyric	0.56
n-butyric	0.58
iso-valeric	0.59
n-valeric	0.61

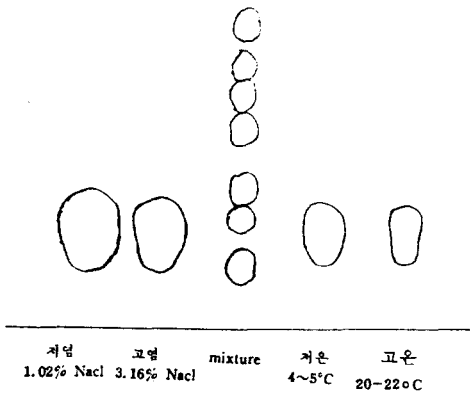


Fig. 5. Paper chromatogram of different kimchis.

IV. 要 約

鹽度와 熟成溫度가 다른 김치中の 揮發性 有機酸의 조성과 이산화탄소의 量을 比較하였다.

1. 熟成適期의 김치에 存在하는 揮發性 有機酸은 formic, acetic acid이다.
2. 이산화탄소는 主로 醱酵初期에 生成되며 後期에는 增加가 없다.
3. 1.02% NaCl 김치가 3.16% NaCl 김치보다, 4-5°C 김치가 20-22°C 김치보다 acetic acid와 이산화탄소 含量이 많다.

4. 鹽度가 낮고 熟成溫度가 낮은 김치에는 acetic acid와 이산화탄소의 含量이 많아 김치 맛이 더 좋은 것 같다.

參 考 文 獻

1. 李泰寧 · 金点植 · 鄭東孝 · 金浩植 : 과연회보, 5(1), 43(1960).
2. 李惠秀 : 대한가정학회지, 10(1), 35(1972).
3. 金賢玉 · 李惠秀 : 한국식품과학회지, 7(2), 74(1975).
4. Schultz H.W., E.A. Day and L.M. Libbey : *The chemistry and physiology of flavors*, AVI Pub. Co., Westport, Connecticut, (1967).
5. Irwin Hornstein : *The flavor chemistry*, Washington D.C.(1966)
6. 한국식품과학회 : 한국식품연구문헌총람(1971)
7. A.O.A.C : *Method of analysis of the A.O.A.C.*, 12th ed. (1975)
8. Fleming H.P., R.L. Thomson, J.L. Etchells., R.E. Kelling and T.A. Bell : *J. Food Sci.*, 38, 499(1973).
9. 朴榮浩 : 한국식품과학회지, 5(4), 231(1973).
10. Hughes R.B. : *J. Sci. Food Agri.*, 11, 47(1960).
11. 山下 市仁, 田村 太郎, 吉川 誠川, 鈴木 重治 : *Japan Analyst*, 22, 1334(1973).
12. Brown F. and L.P. Hall : *Nature*, 166, 66 (1950)
13. Himansu M. : *Anal. Chem.*, 31, 1284(1959).
14. Kennedy E.P. and H.A. Barker : *Anal. Chem.*, 23 (7), 1033(1957).
15. Pederson C.S. : *Advanced in Food Research*, 10, 233(1960).
16. 조덕현 : 한국식품과학회지, 2(1), 총설(1970).
17. Rhee K.S. and D.M. Watts : *J. Food Sci.*, 31, 664 (1966).
18. Fraizier W.C. : *Food microbiology*, McGraw-Hill, New York (1967).