

재료의 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미 성분의 변화

柳在妍 · 李惠成 · 李惠秀

서울대학교 家政大學 食品營養學科

Changes of Organic Acids and Volatile Flavor Compounds in *Kimchis* Fermented with Different Ingredients

Jai-Yeon Ryu, Hye-Seong Lee and Hei-Soo Rhee

Department of Food and Nutrition, Seoul National University, Seoul

Abstract

The changes of the content of organic acids, carbon dioxide, alcohols and carbonyl compounds of the various *Kimchis* which were made of cabbage with green onion, garlic, ginger or red pepper and fermented at 12°C-16°C were investigated. Nonvolatile organic acids identified were lactic, succinic, fumaric and malic acid. Volatile organic acids identified were acetic, formic, propionic, butyric, valeric, n-caproic and n-heptanoic acid. Carbonyl compounds identified were acetaldehyde and acetone. The content of lactic acid was increased with fermentation, and higher in *Kimchis* containing red pepper, garlic and green onion. The content of acetic acid was increased with fermentation, especially in *Kimchi* containing garlic. The content of carbon dioxide was higher in *Kimchi* containing garlic. Alcohols identified in all *Kimchis* was only ethanol. Carbonyl compounds had no direct effect on off-flavor of *Kimchi*.

서 론

현재까지의 김치의 맛 성분에 대한 연구는 숙성 온도, 숙성 시간, 염도, 염의 종류 등을 달리해서 비휘발성 유기산, 휘발성 유기산, 이산화탄소 및 휘발성 향미 성분이 어떻게 변화하는가를 살펴 보고 있다¹⁻⁴⁾.

본 연구는 숙성 조건 중에서 첨가된 재료의 종류에 주안점을 두고, 김치의 주재료인 배추와 이외에 기본적으로 첨가되는 파, 마늘, 생강, 고춧가루 등 네가지의 부재료들을 각각 하나씩 첨가하여 유기산과 기타 휘발성 향미 성분의 생성에 어떤 변화가 있는지를 알아 보고, 이들 성분과 김치의 맛과의 관련성을 알아 보려는 데에 그 목적이 있다.

본 연구는 1983년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 이루어진 것임.

재료 및 방법

실험 재료

배추는 원예시험장에서 분양받은 삼진 품종을 사용하였고, 파, 마늘, 생강, 고춧가루는 시장에서 구입하였으며 소금은 재제염을 사용하였다.

김치의 제조

배추는 깨끗이 씻어 고른 크기로 썰었고 마늘과 생강은 다지고, 파는 잘게 어슷썰기하여 각각 무게를 재었다. 각 시료의 양념 성분과 그 분량비는 Table 1과 같다.

배추 100g 당 10% 소금물 100ml를 넣고 2시간 절인 후 물로 행군 다음, 채어놓은 양념과 10%소금물 10ml를 넣고 버무려 유리병에 눌러 담았다. 이 때 최종염도는 3%가량 되었다. 유리병은 비닐로 밀봉하여 12~16 °C의

Table 1. Ingredients ratio of samples

Sample No.	Ingredients and ratio
1	Cabbage 100
2	Cabbage 100+green onion 4
3	Cabbage 100+garlic 4
4	Cabbage 100+ginger 4
5	Cabbage 100+red pepper 4

실내온도에서 저장, 숙성시켰으며, 시간의 경과에 따른 변화를 보기 위하여 모든 시료의 분석은 김치 제조일로부터 1일 후, 4일 후, 7일 후에 실시하였다.

산도 측정

김치 100 g을 Osterizer blender에 넣고 80% ethanol 100ml를 가해서 3분간 마쇄한 후, Buchner funnel 상에서 흡인 여과하고 여기에 80% ethanol을 더 가해서 250ml로 정용하였다. 이 용액을 냉장 온도에서 1일간 방치한 후 이 중 5 ml를 취하여 0.1% phenolphthalein을 지시약으로 하고, 0.01N NaOH로 적정하였다. 적정값을 lactic acid로 환산하고 함량%농도를 표시하였다.

비휘발성 유기산의 분석

Flores등⁽⁵⁾의 방법을 따랐다. 80% ethanol 추출액 5ml를 취하여 원침관에 넣고 여기에 1% glutaric acid 1ml, lead acetate 포화용액 0.5ml, 85% ethanol 15ml를 순서대로 넣어 잘 흔든 후에 실온에서 45분간 방치하였다. 이것을 1500rpm으로 7분간 원심 분리하여 상층액을 따라내고, 다시 85% ethanol 15ml를 넣고 원심 분리하였다. 이를 반복한 후, 마지막으로 ethyl ether 5ml를 가해 다시 원심 분리하였다. Ether층을 따라낸 후에 100°C oven에서 건조시키고, 완전히 건조된 이 시료에 Silyating reagent (anhydrous pyridine:hexanethyl disilazane:trimethyl chlorosilane = 9:3:1) 1.5ml를 가하고, vortex mixer로 40초간 잘 섞은 후에 45°C의 항온 수조에서 반응시켜 trimethylsilyl 유도체를 만들었다. 이 상층액 중 2µl를 취하여 gas chromatograph로 분석하였다. 충전 물질로는 5% OV-1 (methyl silicone)의 80~100mesh를 사용했으며, 80°C~240°C의 온도 범위내에서 flame ionization detector로 분리하였다.

표준 유기산으로는 lactic, succinic, oxalic, fuma-

ric, malonic, malic, citric acid를 각 10mg씩 사용했으며 internal standard로는 glutaric acid를 사용하였다.

김치 중의 비휘발성 유기산 함량은 다음과 같은 공식에 의해 계산하였다.

유기산의 mg/100g 김치

$$= (Aa/Ag) \times 10 \times 250/5 \times (MWa/MWg)$$

Aa, Ag=각 유기산과 glutaric acid의 peak면적

MWa, MWg=각 유기산과 glutaric acid의 분자량

휘발성 유기산의 분석

가. pH 측정

각 시료 200 g 썩을 40°C 이하에서 2시간 동안 감압 증류하고 이 증류액을 ice bath속에서 수집하여 이것의 pH를 pH meter (TOA, HM-20B)로 측정하였다.

나. Gas chromatography에 의한 정량

시료 300 g을 같은 방법으로 증류하여 이를 Na염으로 안정화시킨 다음 이것을 rotary evaporator로 감압 농축한 후 여기에 n-butanol 3ml, 진한 황산 0.3ml, 우수 황산나트륨 2 g을 넣어 비등시켜 butyl ester로 만들었다. 이것을 n-hexane 10ml로 추출한 다음 1µl를 취하여 Silicon GE SF-96으로 충전된 column을 사용하여 분석하였다. 표준 유기산으로는 formic, acetic, propionic, n-butyric, n-valeric, iso-valeric, n-caproic, n-heptanoic acid를 사용하였다.

이산화탄소의 정량

AOAC 용량법⁽⁶⁾을 약간 수정하여 중량법으로 사용하였다. 이산화탄소가 흡수된 NaOH용액에 BaCl₂용액 50 ml를 첨가하여 BaCO₃ 침전을 만들고, 이것을 여과·건조시켜 그 무게를 측정하고 다음 식에 의하여 계산하였다.

Table 2. Titratable acidity of samples

(lactic acid %/100g)

Sample No.	Fermentation period (day)		
	1	4	7
1	0.23	0.28	0.31
2	0.19	0.50	0.54
3	0.25	0.44	0.54
4	0.22	0.36	0.37
5	0.38	0.51	0.55

Table 3. Organic acids content in various *Kimchis*

(meq./100g)

Sample No.	1			2			3			4			5		
	1	4	7	1	4	7	1	4	7	1	4	7	1	4	7
Non- volatile organic acids															
lactic acid	0.07	0.14	0.33	t	0.66	0.94	0.08	0.62	0.99	t	0.51	0.76	0.19	0.83	1.64
succinic acid	0.70	0.35	0.29	0.58	1.74	0.60	0.30	0.87	0.82	0.50	0.43	0.43	0.08	0.83	0.69
fumaric acid	0.48	t	t	0.59	t	t	t	t	t	0.04	t	t	0.04	t	t
malic acid	3.25	1.24	t	4.92	0.27	t	3.65	0.27	0.61	3.69	0.14	t	1.04	0.09	t
formic acid	n.d.	t	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.13	n.d.	n.d.	t	n.d.
acetic acid	0.27	0.64	1.84	0.27	2.81	2.89	t	2.53	7.09	0.29	1.24	4.69	0.27	0.81	4.82
Volatile organic acids															
propionic acid	0.16	0.23	0.54	0.87	0.33	0.11	1.62	1.43	0.23	2.07	0.37	0.42	1.51	1.50	1.62
butyric acid	0.51	0.76	0.82	0.22	0.43	0.40	0.38	0.54	0.41	0.12	0.42	0.70	0.44	0.76	0.68
valeric acid	0.03	0.11	0.11	0.03	0.04	0.03	0.04	0.06	0.05	0.01	0.06	0.08	0.07	0.07	0.08
caproic acid	0.03	0.11	0.11	0.03	0.04	0.03	0.04	0.06	0.05	0.01	0.06	0.08	0.07	0.07	0.08
heptanoic acid	0.04	0.11	0.11	0.01	0.04	0.03	0.03	0.04	0.05	0.02	0.06	0.15	0.05	0.26	0.08

*t : trace, n.d. : nondetectable

이산화탄소 mg/시료100g = BaCO₃ mg × 44.01/197.35

결과 및 고찰

Alcohol의 정량

시료 200 g을 감압 증류하여 이 증류액 중 5 μl를 취하여 Porapak Q로 충전된 column을 사용하여 gas chromatograph로 분석하였다.

표준 alcohol로는 methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol을 사용하였다.

카보닐 화합물의 분석

Hing과 Weckel¹⁷⁾의 방법을 따라, 시료 300 g을 마쇄한 후, 감압 증류하면서 수집 병에 2,4-dinitrophenylhydrazine용액 30 ml를 가하여, 증류되어 나오는 카보닐 화합물의 2,4-dinitrophenylhydrazone 유도체를 얻었다. 이 유도체를 여과하여 건조시킨 후 5 ml의 ethyl acetate에 녹여 이 용액 10 μl를 gas chromatograph로 분석하였다. 이때 column은 Silicon GE SF-96으로 충전하였고, 표준 물질로는 acetaldehyde, acetone, butanone을 사용하였다.

관능 검사

평가원은 서울대학교 식품영양학과 대학원생 10인으로 구성하였고, 평가 항목은 숙성도, 감칠맛, 탄산미, off-flavor, overall eating quality 등의 5가지 내용이었으며, 평가 방법은 3점 만점의 scoring test로 실시하였다.

산도

적정산도는 Table 2와 같다. 숙성 1일째에는 고춧가루만 첨가한 시료 5의 산도가 0.38%로 가장 높았고, 시료 2 (파)의 산도가 0.19%로 가장 낮았다. 숙성 4일째와 7일째에는 시료 2 (파), 시료 3 (마늘), 시료 5 (고춧가루)의 산도가 비슷하게 높았으며 특히 시료 2 (파)의 경우 숙성 4일째에 급격한 증가를 보였다. 시료 4 (생강)는 숙성 7일째에도 0.37%로 숙성 속도가 완만하였고, 시료 1 (control)의 경우 가장 숙성 속도가 느렸다.

이런 결과는, 각 재료의 첨가 비율을 달리해서 실험하였을 때, 마늘과 고추는 김치의 숙성을 촉진한 반면, 파와 생강은 숙성 촉진 효과가 없었다는 보고와 거의 일치하는 것이었다. 다만 파를 첨가한 경우, 숙성 초기에는

Table 4. pH of distillates

Sample No.	Fermentation period (day)		
	1	4	7
1	6.66	6.15	3.62
2	7.21	3.50	3.49
3	6.41	3.70	3.45
4	7.18	3.85	3.48
5	6.34	4.68	3.59

Table 5. Content of carbon dioxide (mg/100g) in samples

Sample No.	Fermentation period(day)		
	1	4	7
1	54.2	40.8	39.5
2	49.5	67.8	62.5
3	63.6	97.6	85.7
4	47.3	67.7	71.4
5	41.0	62.7	66.1

산도가 낮았으나 숙성 4일째에 산도가 급격히 증가한 것으로 보아 숙성 촉진 효과가 없다고 단정하기는 어려울 것 같다.

비휘발성 유기산의 분석

각 시료 중의 비휘발성 유기산 함량을 숙성 기간별로 구한 값은 Table 3과 같다. lactic acid와 다른 유기산들 간에는 차이점이 나타나는데, 즉 lactic acid는 충분한 발효과정이 진행되면서 생성되는 반면, 다른 유기산들은 충분히 발효가 일어나기 이전에 이미 상당량 존재하고 있는 것으로 생각된다.

金과 李⁽²⁾의 연구 보고를 보면 김치가 발효되기 이전에는 유기산이 free acid의 형태보다는 salt form으로 많이 존재하며, 충분한 발효에 의해 free acid의 함량이 증가한다고 하였으므로 lactic acid는 거의 free acid로 존재한다고 볼 수 있다.

재료의 종류에 따른 유기산의 함량 변화를 보면, lactic acid의 경우, 시료 5(고춧가루)에 가장 많았고, 다음으로 시료 3(마늘)과 시료 2(파)에 많았는데, 이런 결과는 산도 측정 결과와 일치하며, 또한 산도 변화의 경향이 lactic acid의 함량 변화와 유사한 점으로 보아 김치의 산도는 주로 lactic acid의 생성과 상관이 있을 것으로 생각된다.

Table 6. 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in various Kimichis for fermentation period

Sample No.	1		2		3		4		5	
	1	4	1	4	4	1	4	4	1	4
2,4-DNP of Acetaldehyde	6.5	0.2	4.6	n. d.	33.0	2.0	1.1	n. d.	12.4	9.9
2,4-DNP of Acetone	0.2	n. d.	0.1	n. d.	2.7	0.2	t	n. d.	t	t

*n. d. : nondetectable, t : trace

휘발성 유기산의 분석

증류액의 pH를 측정한 결과는 Table 4와 같다. 시간이 경과함에 따라 모든 시료에서 pH의 감소를 나타내었다. 시료 1(control)은 숙성 4일째까지 완만히 감소하다가 그후 급격히 감소하였고, 시료 2(파), 시료 3(마늘), 시료 4(생강)는 초기에 급격히 감소하였다.

pH의 감소는 휘발성 유기산 중 acetic acid의 함량과 대체적으로 비례하는데, 이로써 발효가 진행됨에 따라 그 생성량이 증가하는 acetic acid가 증류액의 pH 결정에 중요한 요인임을 알 수 있다.

Standard curve를 이용하여 각 시료의 휘발성 유기산 함량을 구한 값은 Table 3과 같다. Formic acid는 대부분에 존재하지 않았고, acetic acid는 숙성 1개월째에는 모든 시료에 거의 존재하지 않았다가 점차 증가하였는데 특히 시료 3(마늘)에서 현저하였다. Propionic, butyric, valeric, caproic 및 heptanoic acid는 대부분 미량으로 존재하였다.

그리고 李⁽⁴⁾, 盧와 李⁽⁹⁾, Vorbeck등⁽¹⁰⁾의 연구에서도 acetic, formic, butyric, n-valeric, iso-valeric, caproic, heptanoic acid 등이 검출되었는 바, 이들의 생성 기전을 정확히 규명할 수는 없으나, 대개 acetic acid와 formic acid는 heterofermentative lactic acid bacteria인 *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis* 등에 의해 생성된다⁽¹¹⁾.

이산화탄소의 정량

증류법에 의해 측정된 각 시료의 이산화탄소 함량은 Table 5와 같다.

시료별로 이산화탄소 함량의 변화 추세가 다른 원인은 이산화탄소 생성 균주의 확인, 이산화탄소의 미생물 생육 촉진·억제 등 여러가지 기능을 종합한 보다 체계적인 연구에 의해 규명되리라 본다.

Alcohol의 정량

Table 7. Palatability test score

Sample No.	Degree of ripeness	Sapidity	Carbonated flavor	Off-flavor	Overall eating quality	Total score
1	1*	1.5	1.6	1.0	2.3	7.7
	4*	2.2	1.5	1.7	2.2	9.4
2	1	2.0	1.7	1.2	2.5	9.1
	4	2.5	2.4	1.9	2.5	11.4
3	1	2.1	2.3	2.3	2.7	11.9
	4	2.6	2.3	2.2	2.8	12.4
4	1	1.4	1.5	1.6	1.8	7.5
	4	2.2	1.4	1.5	1.6	8.1
5	1	1.9	1.5	1.6	2.5	9.4
	4	1.9	1.7	2.2	2.2	10.1

*Fermentation period(day)

중류액의 gas chromatography분석으로 분리·확인된 것은 ethanol로서, 무수 ethanol의 standard curve 를 사용하여 구한 ethanol의 함량 변화는 Fig. 1과 같다.

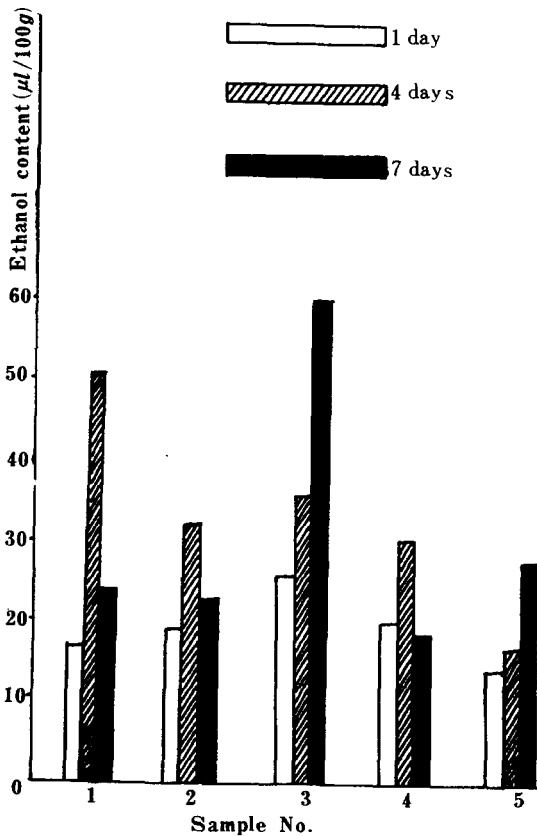


Fig. 1. Changes of ethanol content in samples

시료3 (마늘), 시료5 (고춧가루)는 숙성이 진행됨에 따라 함량이 증가되었으나, 시료1 (control), 시료2 (파) 시료4 (생강)는 숙성 7일째에 오히려 감소하였다.

Ethanol은 효모에 의해서 당이 분해되어 acetaldehyde를 거쳐 생성되기도 하고, 젖산균에 의해 acetylphosphate를 통해 생성되기도 하는데, 숙성 초기에 acetaldehyde의 함량이 높았던 시료3 (마늘)에서는 후기에 ethanol의 함량이 높았다.

카보닐 화합물의 분석

Standard curve를 이용하여 각 시료 중에 있는 카보닐 화합물의 상대적 함량을 구한 값은 Table 6과 같다. Acetaldehyde와 acetone이 분리되었는데, 두가지 모두 숙성 시간의 경과에 따라 감소해서 숙성 7일째에는 전혀 없는 것으로 나타났다.

Acetaldehyde와 acetone은 heterofermentative lactic acid bacteria에 의해 생성되는데, 숙성이 진행되면서 acetaldehyde가 감소하는 이유는 발효 반응에 의해 ethanol로 변하기 때문인 것으로 생각된다.

관능 검사

관능 검사의 결과는 Table 7과 같다. 숙성 7일째에는 시료3 (마늘)을 제외한 모든 시료에 연부 현상이 일어나 관능 검사가 불가능하였다. 관능 검사로 평가된 숙성도와 산도 및 유기산의 생성 정도는 상관 관계가 거의 없었고, 감칠맛은 마늘에 의해, 탄산미도 마늘에 의해가

장 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.

또, off-flavor와 카보닐 화합물의 분석 결과를 비교하여 보았는데, acetaldehyde나 acetone이 off-flavor의 직접적인 원인이 된다고 볼 수 없었다. 특히 시료 3(마늘)에 대한 평가 결과가 우수한 것은 마늘이 김치의 맛을 좌우할 수 있는 중요한 재료임을 시사해 주는 결과라고 하겠다.

요 약

김치의 주재료인 배추와 부재료를 한가지씩 첨가한 각 시료들을 12~16°C에서 숙성시키면서, 유기산, 이산화탄소, alcohol 및 카보닐 화합물의 함량 변화를 측정하였고, 관능 검사를 실시하였다. 비휘발성 유기산은 lactic succinic, fumaric, malic acid가 분리되었고, 휘발성 유기산은 acetic, formic, propionic, butyric, valeric n-heptanoic acid 등이 분리되었으며, 카보닐 화합물은 acetaldehyde와 acetone이 분리되었다. Lactic acid는 숙성 시간에 따라 점차 증가했고, 고춧가루, 마늘, 파가 첨가된 김치에 많았다. Acetic acid도 발효가 진행됨에 따라 함량이 증가하였으며, 특히 마늘이 첨가된 김치에서 두드러졌다. 이산화탄소의 함량은 마늘이 첨가된 김치에 많았으며, alcohol류는 전 시료에서 ethanol 만이 확인되었다. Acetaldehyde와 acetone은 김치의 off-flavor와 직접적인 관계가 없는 것으로 나타났다.

문 헌

1. 이혜수 : 대한가정학회지, 10, 35(1972)
2. 김현옥, 이혜수 : 한국식품과학회지, 7, 74(1975)
3. 윤진숙, 이혜수 : 한국식품과학회지, 9, 90(1977)
4. 천중희, 이혜수 : 한국식품과학회지, 8, 90(1976)
5. Flores, E. F., Kline, D. N. and Johnson, A. R : *JAOC*, 53, 17(1970)
6. AOAC : *Methods of Analysis*, 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C. (1980)
7. Hing, F. S. and Weckel, K. G. : *J. Food Sci.*, 29, 149(1964)
8. 안승요 : 국립공업연구소 보고연구, 20, 61(1970)
9. 노정배, 이정숙 : 과연취보, 4(1), 35(1959)
10. Vorbeck, M. L., Leonard, R. M., Frank, A. L and Carl, S. P. : *J. Food Sci.*, 26, 569(1961)
11. Pelczar, M. J., Reid, R. D., and Chan, E. C. S. : *Microbiology*, 4th ed., McGraw-Hill Inc. (1977)
12. 최홍식, 남주형, 김택재, 권태완 : 한국식품과학회지 7, 15(1975)

(1984년 3월10일 접수)