

김치의 저장중 향미 성분의 변화

허우덕 · 하재호 · 석호문 · 남영중 · 신동화*
한국식품개발연구원, * 전북대학교 식품가공학과

Changes in the Taste and Flavour Compounds of *Kimchi* during Fermentation

Woo-Derck S. Hawer, Jae-Ho Ha, Ho-Moon Seog,
Young-Jung Nam and Dong-Wha Shin*

Korea Food Research Institute, Banwol, Kyonggi-do
* *Department of Food Science and Technology, Chon-buk National University, Chonju*

Abstract

Kimchi, a traditional vegetable fermented food in Korea, was prepared and fermented at 5°C in order to analyze the taste and flavor compounds. Major flavor components were identified as dimethyl-disulfide, dimethyl-trisulfide, dipropyl-disulfide, 1-butane 1-isothiocyanate, diallyl-disulfide by GC and GC/MS. Some organic acids such as lactic acid and citric acid increased from 1.2mg/100g and 5.4mg/100g in the initial stage to 33.3mg/100g and 44.4mg/100g at the end of fermentation, respectively. Free amino acids in kimchi were found to play an important role for the taste. The contents of total free amino acid increased from 316.3mg/100g to 600mg/100g in the fermented kimchi and glutamic acid, alanine, valine, leucine, lysine and arginine were abundant in kimchi. The results of sensory evaluation showed that the taste of kimchi was closely related to the contents of non-volatile organic acid, free amino acid and pH.

Key words: *Kimchi*, flavour, taste

서 론

김치는 독특한 맛을 지닌 우리나라 고유의 전통식품으로 옛부터 이용되어 온 중요한 부식 중의 하나이다⁽¹⁾. 배추와 무우를 주 원료로 만들어진 김치류는 고추가루, 생강, 마늘, 젓갈 등 여러가지 향신료를 첨가하여 발효시킨 것으로 발효 과정에서 생성된 유기산, 유리아미노산 등과 조미 향신료에 의한 향미가 조화를 이루어 독특한 맛과 향을 생성한다.

이러한 김치의 맛과 향을 구명하기 위하여 김 등 (1963)⁽²⁾은 gas chromatography 로써 김치 향미성분의 하나인 유기산 검색에 대하여 연구하였고 김 등 (1975)⁽³⁾은 숙성 온도에 따른 김치의 비휘발성 유기산에

관하여 연구하였다. 김치의 향에 관한 연구로서는 윤 등 (1977)⁽⁴⁾의 김치의 휘발성 향기성분에 관한 연구와 유 등⁽⁵⁾(1984)의 재료 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미 성분의 변화에 관한 연구 등이 있다. 김치의 향미 성분에 관한 지금까지의 연구는 발효숙성중 개개의 성분의 변화에 대한 연구이고 김치의 향과 맛에 관여하는 여러가지 성분의 변화에 대한 종합적인 연구가 미비한 실정이다. 이러한 관점에서 김치를 제조하여 숙성시키면서 숙성 시간에 따른 김치의 맛 성분의 변화와 향기성분을 살펴보고 이들 성분의 형성 과정을 이해함으로써 일반 가정의 김치뿐 아니라 오늘날 공장화된 김치 생산과정에서 품질의 균등화와 고급화를 위한 기초 자료가 되고자 함이 본 연구의 목적이다⁽⁶⁾.

Corresponding author: Jae-Ho Ha, Korea Food Research Institute, 48-1, Dangsoo-ri, Banwol-myun, Hwasung-gun, Kyonggi-do 445-820

재료 및 방법

재료

원료 배추는 농수산물유통공사 종합직판장에서 구입하였고 불가시 부위를 다듬은 후 4등분으로 자르고 4~6cm의 크기로 세절하여 20°C의 15% 소금물에 2시간 침지시켰다. 수도물로 3회 헹군 뒤 20분간 물기를 뺀 배추 100g에 대하여 생강, 마늘, 고추가루, 파, 설탕 및 젓갈을 각각 0.5g, 1.0g, 2.5g, 1.0g, 0.5g 및 1.0g의 비율로 가하여 김치를 제조하였으며 즉시 유리병에 담아 5°C에서 보관하면서 약 2개월에 걸쳐 함유성분에 대하여 분석하였다.

pH 및 염도의 측정

pH와 염도를 측정하기 위하여 유리병에 담겨진 김치 1병을 통채로 마쇄하였고 pH는 pH미터(Corning, type 3AG)로 측정하였으며 염도는 Mohr법⁽⁷⁾에 따랐다.

관능검사

15인의 관능심사 요원을 구성하여 3회에 걸쳐 김치 숙성중 향기, 맛, 산미 조직감, 종합적 기호도에 대하여 5단계 평점법으로 실시하였다. 시료 김치는 5°C로 제공되었고 숙성기간에 따른 각 시료간의 차이를 확인하기 위하여 유의차 검정과 상관관계를 분석하였다.

유리아미노산의 분석

김치 50g을 취하여 10% TCA 용액으로 유리아미노산을 추출한 다음 증류수로써 500ml로 정용하였다. 이 중 50ml를 취하여 분액여두에 옮기고 동량의 diethyl ether로 3회 세척하여 TCA를 제거하였다. 세척 후 60°C에서 감압농축하여 건조시킨 다음 0.2N, pH 2.2 구연산 완충액으로써 10ml로 정용하였고 membrane filter를 통과시킨 후 아미노산 자동분석기(LKB, 4151, Alpha plus)로써 분석하였다. 동일 시료에 대하여 분석은 3회 반복 실시하였고 그 평균 값을 나타내었다.

비휘발성 유기산의 분석

김치 200g에 80% 메탄올 400ml를 가하여 유기산을 추출한 다음 증류수를 사용하여 500ml로 정용하였다. 이 중 100ml를 공전 플라스크에 취한 다음 50% H₂SO₄를 4ml 가하고 밀봉한 후 55°C에서 30분간 가열하였다. 이것을 냉각시킨 후 증류수 50ml와 클로로포름 20ml를 가하여 분액여두 상에서 분리시키고 클로로포름층을 취하여 메틸스테아레이트를 내부 표준 물질로 사용하여 기체 크로마토그래프(GC)로 분석하였으며 조건은

Table 1과 같다.

Table 1. Analytical conditions of GC for non-volatile organic acids

Instrument: Varian VISTA 402 capillary GC
Column: BP-10 (cross linked cyanopropyl 1 phenyl methyl 1 silicone made by Sci. Glas. Eng. 0.33 x 25m fused silica capillary column)
Column oven temperature: 50°C (hold 1 min) -10°C/min-230°C (hold 8 min)
Carrier gas: Helium, 12 psi
Injection: 0.5 μ l injection volume with split mode at ratio of 1 : 50
Make-up gas : Nitrogen at 30 cc / min
Detector: FID at 1×10^{-11}
Injector temperature: 250°C
Detector temperature: 270°C

향기성분의 포집 및 분석

Fig. 1과 같은 장치를 이용하여 김치 향기 성분을 포집하였다. 즉 김치 100g을 용기 E에 넣은 후 물 100ml를 가하고 탈취된 질소가스를 주입하여 향기성분이 tenax GC가 충전되어 있는 tube F에서 포집되도록 하였다. tenax GC에 포집된 김치 향기성분을 GC 및 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)로써 분석하기 위하여

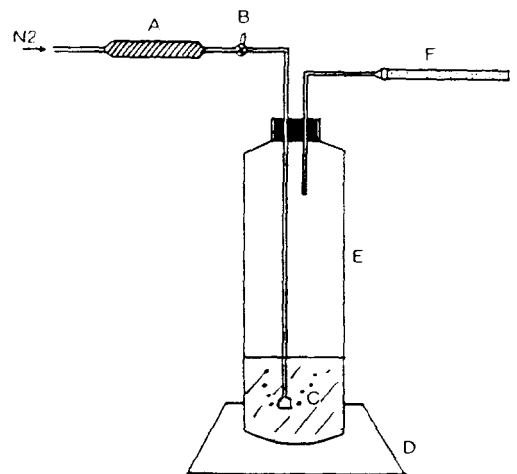


Fig. 1. Apparatus to hold Kimchi flavour by using tenax GC.

- A: Purifier
 B: Lever
 D: Base rack
 E: Sample bottle
 F: Stainless steel tube filled with tenax GC
 C: Kimchi

여 tube F를 GC의 주입부에 직접 삽입하였으며 향기성분을 동정하기 위하여 사용된 GC/MS의 조작 조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Operating conditions of GC/MS for Kimchi flavours

Instrument : Shimadzu GC/MS, QP-1000
Ion temperature : 270°C
Mass range : 30 - 400 m/e
EI voltage : 70 eV
Separator temperature : 270°C
GC oven temperature : 50°C (1 min) - 5°C / min-220°C (15 min)
Column : BP - 10
Carrier gas : He

결과 및 고찰

김치 향기성분의 GC/MS에 의한 분석

Fig. 2는 김치 향기 성분을 tenax GC법으로 포집하여 GC/MS로 분석하였을 때 얻어진 total ion intensity이다. 약 30여개의 peak가 분리되었고 전술한 GC/MS의 조작 조건하에서 분석한 결과 각각의 mass spectrum을 얻을 수 있었다. (Fig. 3) 김치의 향기 성분

은 예측한 바와 같이 주로 파, 마늘, 생강 등의 첨가된 향신료에 의해 생성된 황화합물이 대부분이었으며 기체크로마토그래피의 FID에 의한 chromatogram과 GC/MS에 의한 total ion intensity가 거의 유사하게 나타났다. 또한 GC chromatogram과 total ion intensity를 기준으로 할 때 dimethyl sulfide, dimethyl trisulfide, dipropyl disulfide, 1-isothiocyanato butane 등의 함유 화합물의 함량이 가장 많았고 methyl allyl sulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide 등의 allyl 화합물도 상당량 검출되었다. 이와 같은 향기 성분은 주로 마늘, 생강, 파 등의 향신료와 배추나 무우 등의 원료에 의한 향기 성분으로 고추가루에 의한 pyrazine 계통이나 알콜류의 성분들이 거의 검출되지 않은 것은 첨가량이 적은 이유로 생각된다(4,8). 또한 GC의 FID chromatogram 상에 나타난 peak 수가 total ion intensity에 나타난 peak 수보다 많았지만 GC/MS의 감도가 낮아 확인치 못하였으며 몇몇 peak는 Mass spectrum이 불확실하여 동정하지 못하였다. 한편, Table 3에는 GC/MS로 확인한 김치의 향기 성분을 나타내었다.

비휘발성 유기산과 pH의 변화

김치를 5°C에서 저장하는 동안 유기산 함량의 변화를 보기 위하여 GC를 사용하여 분석한 결과는 Table 4와 같고 표준 유기산과 저장 31일째 김치의 유기산 gas chro-

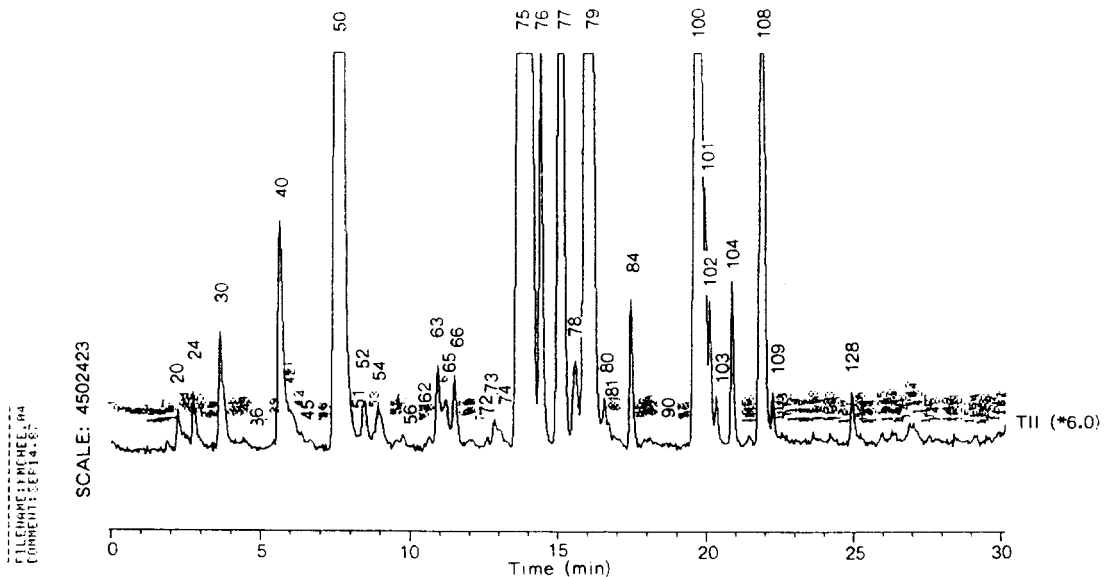


Fig. 2. Total ion chromatogram of Kimchi flavour collected with tenax GC.

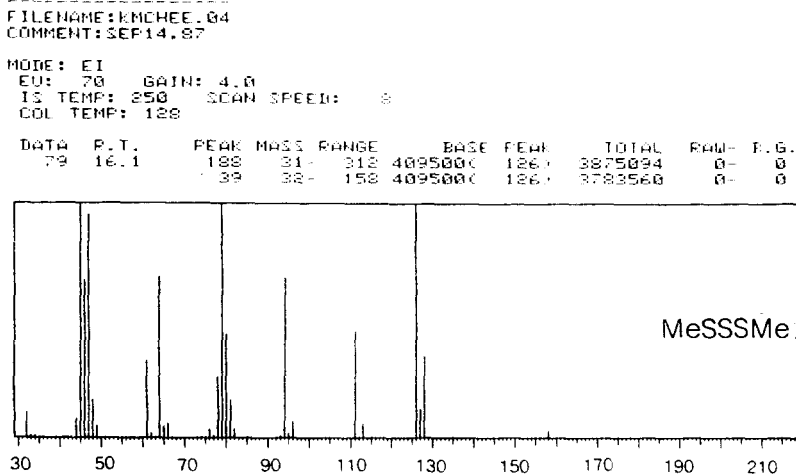


Fig. 3. Mass spectrum of dimethyl-trisulfide.

Table 3. Identification and relative amounts of Kimchi volatiles

Peak No.	Components	RRT	Relative amounts
20	Acetaldehyde	0.289	+
24	Methanol	0.355	+
30	Ethanol	0.474	++
40	Ethyl sulfide	0.737	++
50	Dimethyl disulfide	1.000	+++
52	Diethyl ketone	1.257	+
54	Methyl allyl sulfide	1.729	+
63	Diallyl sulfide	2.602	++
65	?	3.216	+
66	?	3.368	+
75	?	5.652	++++
76	(E)-1-propenyl methyl disulfide	5.979	+
77	1-Butane, 1-isothiocyanato	7.051	+++
78	p-mentha-1,4(8)-diene	7.148	trace
79	Trisulfide, dimethyl	7.366	++++
80	?	7.920	trace
84	1-Butane,4-isothiocyanato	9.685	+
100	Dipropyl disulfide	11.134	++++
101	?	11.243	++
102	?	11.511	+
103	?	11.582	trace
104	Diallyl disulfide	11.869	+
108	?	12.313	+
109	?	14.724	trace
128	Diethyl trisulfide	15.857	+

matogram을 Fig. 4에 나타내었다. 김치의 주요 유기산은 젖산, 구연산, 말산, 숙신산, 옥살산, 말론산 등이었으며 저장 초기에 그 함량이 적었던 젖산은 저장 13일 경부터 현저히 증가하였고 그 이후에도 계속 증가함을 알 수 있었다. 구연산 역시 저장 초기에는 그 함량이 상대적으로 적었으나 저장 기간에 따라 현저히 증가하였고 60일 경에는 약 40mg/100g에 이르렀다. 한편, 말산은 초기에 그 함량이 19.9mg/100g으로 가장 풍부하였으나 저장 기간이 경과함에 따라 점차 감소하였고 옥살산, 말론산, 숙신산 등의 함량은 큰 변화가 없었다. 이상으로 볼 때 김치의 맛 성분에 영향을 미치는 유기산은 젖산과 구연산, 말산 등이 고기타의 유기산은 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다^(2,9,10). 한편, 김치의 저장중 pH의 변화를 Table 5에 나타내었는데 저장 초기에 5.65이던 것이 13일 경부터 감소하기 시작하여 저장 23일 경에는 pH 4.75가 되었고 그 이후 4.25부근이 되어 변화가 없었다. pH가 감소하는 경향은 유기산의 변화중 젖산과 구연산의 함량변화와 상관성이 있었고 김치의 발효가 진행됨에 따라 생성된 유기산의 함량에 큰 영향을 받을 것으로 보였다^(9,10).

유리아미노산의 변화

Table 6에는 김치 저장중 유리아미노산 함량의 변화를 나타내었다. 저장 초기에 316.3mg/100g이던 것이 저장 30일 경에 633.5mg/100g으로 증가하였고 그 이후 큰 변화가 없었다. 이들 유리아미노산 중 글루탐산, 알라닌, 시스틴, 발린, 메티오닌, 로이신, 티로신, 페닐알라닌 및 리진 등

Table 4. Changes in non-volatile organic acids of Kimchi during fermentation at 5°C.

	(mg/100g)									
	0	6	13	19	23	31	40	47	52	62
Lactic	1.2	4.9	19.8	16.2	27.5	29.4	30.6	31.7	33.8	33.3
Oxalic	0.5	0.2	0.7	0.4	0.3	0.5	0.1	0.6	0.7	0.7
Malonic	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4
Succinic	1.8	2.3	2.3	3.2	1.2	1.5	1.7	0.1	0.2	0.8
Malic	19.9	13.4	11.4	17.7	13.6	5.6	4.8	4.7	3.8	4.8
Citric	5.4	4.8	9.2	15.7	22.0	13.9	20.4	34.4	41.0	44.0
Total	29.0	25.8	43.4	53.6	64.9	51.3	58.0	72.0	80.0	84.4

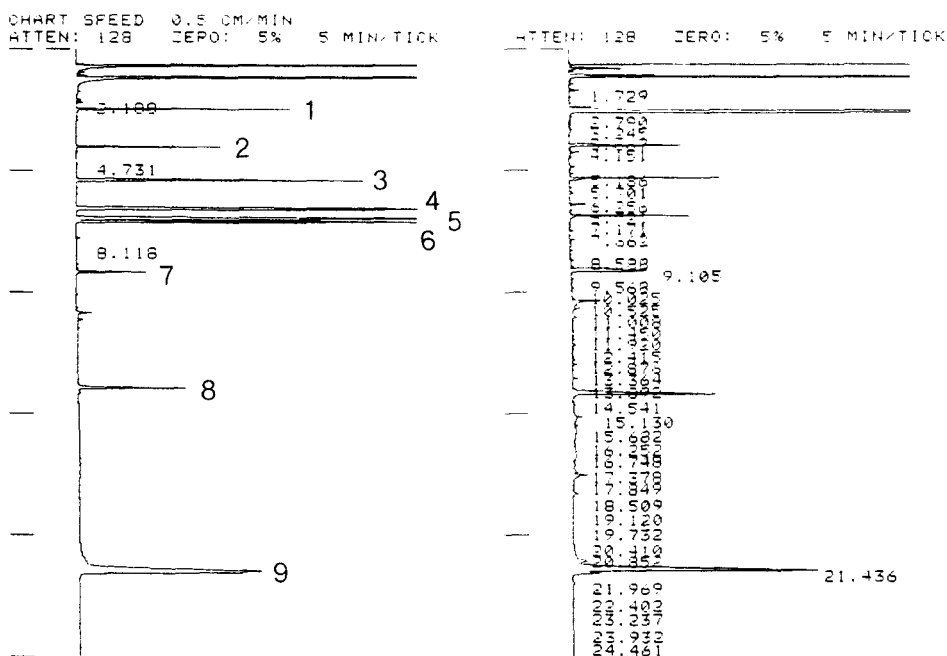


Fig. 4. Gas chromatogram of non-volatile organic acids of standard and in kimchi.

- 1. Lactic acid
- 2. Oxalic acid
- 3. Malonic acid
- 4. Fumaric acid
- 5. Succinic acid
- 6. Maleic acid
- 7. Malic acid
- 8. Citric acid
- 9. Internal standard

Table 5. Changes in pH of Kimchi during fermentation at 5°C

Days	0	6	13	19	23	31	40	47	52	62
pH	5.65	5.61	5.21	4.90	4.75	4.36	4.21	4.25	4.25	4.25

Table 6. Changes in free amino acids of Kimchi during fermentation at 5°C

(mg/100g)

Free amino acid	Data of storage									
	0	6	13	19	23	31	40	47	52	62
Asp	27.8	33.8	48.3	61.9	58.7	54.1	27.9	7.3	7.2	2.9
Thr & Ser	61.7	64.7	120.9	79.3	69.2	91.2	87.2	54.2	91.2	88.1
Glu	32.7	21.6	22.9	38.7	44.9	82.2	61.6	61.0	60.8	54.7
Pro	15.1	15.0	22.5	25.0	16.4	48.1	21.1	19.9	28.8	26.6
Gly	8.9	10.4	11.6	11.7	14.5	17.9	22.1	15.5	21.0	17.8
Ala	38.3	52.5	51.0	61.5	69.1	76.1	110.8	90.2	118.7	107.7
Cys	4.6	8.8	10.5	15.5	19.2	17.6	17.0	14.5	30.1	25.0
Val	4.6	5.3	4.7	30.5	39.1	36.4	37.0	28.2	37.8	30.5
Met	5.0	7.2	8.3	5.0	9.7	8.6	10.9	5.2	14.8	8.9
Ile	10.8	12.5	13.4	19.8	19.5	20.2	22.9	15.1	24.0	21.4
Leu	13.8	18.1	16.3	25.6	27.4	29.1	34.6	26.0	32.9	33.2
Tyr	10.2	13.1	14.3	13.8	20.1	19.9	25.4	15.8	19.9	18.9
Phe	11.7	15.4	16.4	23.3	22.8	22.8	31.1	23.1	26.5	24.2
His	10.1	10.3	22.2	13.0	13.6	16.2	18.1	13.6	16.2	16.0
Lys	20.6	23.7	26.1	33.4	34.6	36.6	42.2	32.6	39.6	36.7
Arg	40.4	42.6	48.6	40.2	52.1	56.5	59.6	46.6	58.1	52.8
Total	316.3	355.0	447.0	498.2	530.9	633.5	629.5	468.8	627.6	565.4

은 초기에 비하여 현저히 증가하였고 기타의 유리아미노산도 그 함량이 증가하였으나 아스파르트산은 그 함량이 현저히 감소하였다. 유리아미노산 함량의 증가는 유기산과 더불어 김치의 맛에 커다란 영향을 미치는데 5°C에서 김치를 저장하였을 경우 관능검사의 결과와 비교하여 보면 저장 23일 경부터 숙성이 많이 진행됨을 알 수 있었다. 한편, 김치를 담근 후 저장을 하기 전의 시료를 동결 건조하여 조성아미노산을 분석하여 Table 7에 나타내었다. 글루탐산과 아스파르트산이 전체의 22.3% 및 12.1%로써 가장 풍부하였고 기타의 아미노산도 대부분 고르게 함유되어 있었다. 저장기간중 유리아미노산의 함량이 증가하는 것은 김치제조 시 첨가된 것갈의 단백질이 김치에 존재하는 미생물에 의하여 분비된 단백질 분해 효소의 작용으로 유리되기 때문이라고 생각되며 이렇게 유리된 아미노산이 김치의 맛에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

관능검사

Table 8에는 김치를 5°C에서 저장하는 동안 김치의 맛, 향기, 조직감, 산미 및 종합적 기호도를 평가하여 그 평균값을 나타낸 것으로 김치는 저장 19일 부터 좋은 맛을 내기 시

Table 7. Contents of amino acids and their composing ratio in freezing-dried Kimchi

Amino acid	Contents (mg/100g)	Composing ratio (%)
Asp	1282.8	12.1
Thr	376.1	3.6
Ser	364.3	3.4
Glu	2357.9	22.3
Pro	739.0	7.0
Gly	539.4	5.1
Ala	773.3	7.3
Cys	95.3	0.9
Val	585.0	5.5
Met	104.0	1.0
Ile	446.4	4.2
Leu	583.7	5.5
Tyr	223.2	2.1
Phe	460.4	4.4
His	259.4	2.5
Lys	643.6	6.1
Arg	752.3	7.1
Total	10586.1	100.0

Table 8. Average scores of sensory evaluation of Kimchi during fermentation at 5°C

Storage days	Taste*	Flavour	Texture	Acidity**	Over-all acceptability
0	2.8	2.8	4.1	1.0	3.1
6	2.9	2.7	3.2	1.3	3.0
13	3.2	2.7	3.5	2.7	3.5
19	3.7	2.8	3.2	2.5	3.9
23	4.1	3.3	3.4	3.3	4.3
31	4.1	3.1	2.9	3.7	4.2
40	3.8	3.5	2.7	4.3	3.8
47	3.6	3.0	2.6	4.7	3.1
52	3.0	2.8	2.4	4.8	2.9
62	2.4	2.7	2.4	4.7	2.7

5: very good,

** p<0.1

3: acceptable

* p<0.5

1: very poor

작하여 저장 40 일 까지 유지되었으며 그 이후는 맛과 조직 감에 대한 기호도가 오히려 낮아짐을 보여준다. 이와 같은 결과를 전술한 비휘발성 유기산, 유리아미노산 및 pH의 변화와 비교하여 볼때 저장 19일에 비휘발성 유기산은 53.6mg/100g 이었고 유리아미노산은 498.2mg/100g 으로 초기 함량에 비하여 현저히 증가한 값이고 pH 값 역시 4.90 으로 초기값 5.65 에 비하여 상당히 떨어져 있음을 알 수가 있었다. 유기산 및 유리아미노산의 함량과 김치맛과의 상관관계를 숙성이 많이 진행된 저장 40 일 까지 보면 유기산의 경우는 R=0.9245, 유리아미노산의 경우는 R=0.9120 이었고, pH 역시 R=0.8989 로써 상당히 높은 상관관계를 보여 주었다. 따라서 김치의 맛에 이들 유기산, 유리아미노산 및 pH 가 상당히 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었으나 저장 후기에는 김치의 조직이 연화되어 관능적인 평가가 좋지 않았다.

요 약

김치를 제조하여 5°C에서 보관하면서 향기 원인 물질을 분석하고 맛성분의 원인 물질인 유기산 및 유리아미노산의 변화를 살펴보았다. 김치의 주요 향기 성분으로서는 dimethyl disulfide, dimethyl tri-sulfide, dipropyl di-

sulfide, 1-isothiocyanato butane, diallyl disulfide 등을 들 수 있었고, 비휘발성 유기산의 변화를 보면 저장 초기에는 젖산이 1.2mg/100g, 구연산이 5.4mg/100g 이던 것이 33.3mg/100g 및 44.4mg/100g 으로 증가하였고 말산은 19.9mg/100g에서 4.8mg/100g 으로 감소하였다. pH는 초기에 5.65이던 것이 저장 62일 경에 4.25로 감소하였고 김치의 맛에 영향을 미치는 유리아미노산의 함량을 보면 저장 초기에 316.3mg/100g 이던 것이 저장 후기에 627.6mg/100g 으로 증가하였고 주요 유리아미노산으로는 글루탐산, 알라닌, 발린, 로이신, 리진, 아르기닌 등 이었다. 관능검사 결과 비휘발성 유기산, 유리아미노산 및 pH는 김치의 맛과 높은 상관관계를 보여 주었다.

문 헌

1. 이성우: 증, 한, 일에서 김치류의 변천과 교류에 관한 연구, 한국영양식량학회, 4(1), 71(1975)
2. 김호식·조덕현·이춘영: Gas Chromatography 에 의한 김치의 유기산 검색, 서울대학교 논문집(생농계), 14, 1(1963)
3. 김현옥·이혜수: 숙성온도에 따른 김치의 비휘발성 유기산에 관한 연구, 한국식품과학회지, 7(2), 74(1975)
4. 윤진숙·이혜수: 김치의 휘발성 향미성분에 관한 연구, 한국식품과학회지, 9(2), 116(1977)
5. 유재현·이혜성·이혜수: 재료의 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미 성분의 변화, 한국식품과학회지, 16(2), 169(1984)
6. 조재선·남창우: 김치류 및 절임류의 표준화에 관한 조사 연구, 동덕여대 논문집, 9, 199(1979)
7. 일본약학회편: 위생시험법주해. 금원출판주식회사, 일본, p. 62(1980)
8. 천종희·이혜수: 김치의 휘발성 유기산과 이산화탄소에 관한 연구, 한국식품과학회지, 8(2), 90(1976)
9. 조영·이혜수: 김치의 맛성분에 관한 연구, 한국방송대학 논문집, 제 1편, 5, 485(1983)
10. 이태영·이정원: 김치 숙성중의 비타민 C 함량의 소장 및 Galaturonic acid의 첨가 효과, 한국농화학회지, 24(2), 139(1981)

(1988년 3월 18일 접수)