

김치 숙성중 유리당의 변화



하 재 호
(이화학연구소)

I. 서 론

김치는 주원료인 배추와 무우에 각종 야채류와 향신료 및 식염을 첨가하여 젖산발효를 유도한 야채발효 식품이다. 숙성중 여러가지 생화학적, 영양학적 및 생물학적으로 매우 복잡한 기작이 수반되어 일정 단계가 지나면 과량의 산이 생성되고 펙틴질이 분해되어 조직이 연화되며 호기성 세균이나 효모의 증식으로 식품으로서의 풍미를 상실하게 된다. 이와같이 숙성중 일어나는 복잡다단한 김치의 숙성에 대하여 각 단계별로 심오한 연구와 해석이 부족하여 숙성중에 발생하는 제반문제와 식품으로서 품질유지나 저장 및 유통의 측면에서 아직 해결되지 않은 문제가 매우 많은 실정이다.

이와같은 김치는 서양의 sauerkraut, pickle 류나 일본의 쓰게모노 등과 같은 야채발효식품 보다 영양적인 측면과 관능적인 면에서 월등히 우수한 식품으로서 인정받고 있으며 발효과정도 이들에 비하여 매우 복잡한 양상을 띠고 있다.

현재까지 김치에 관한 연구는 발효에 관여하는 미생물군의 종류와 이들의 변화양상에 대한 것이 상당부분 차지하고 있으며¹⁻³⁾ 이들의 연구에 의하면 김치숙성중 대표적인 균주는 *Lactobacillus plantarium*, *Lactobacillus brevis*, *Streptococcus faecalis*, *Leuconostoc mesenteroids*, *Pediococcus* sp. 등으로 밝혀져 있다. 이들 균주는 대부분 서양

의 sauerkraut 와 같은 발효기작에 의하여 숙성이 이루어 진다고 주장되어 왔으나 이와 상반되는 연구 결과도 다수 있다⁴⁻⁵⁾. 김치발효에 관여하는 미생물 군주에 대한 견해차이는 배지조성이나 미생물 군주의 관찰방법 등 여러가지 원인에 의하여 생길 수 있으므로 이에 대한 논란은 그 결과가 쉽지 않으리라 생각된다.

한편 김치 향미성분의 변화에 관한 연구도 비교적 활발히 이루어져 있는데 대부분의 논문이 발효과정중 유리아미노산, 유기산 및 이산화탄소 등의 변화에 대하여 연구되어 왔다⁶⁻⁷⁾. 그러나 김치발효 과정중 유리되거나 생성되어 발효가 진행됨에 따라 소실될 것으로 추정되는 유리당의 변화는 그 분석방법이 제대로 확립되어 있지 않고 있으며 현재까지 다른 식품에 존재하는 유리당을 분석하기 위하여 많이 이용되어 온 liquid chromatography 방법이 사용되었다⁸⁾. 그러나 이 방법을 김치에 적용시키기에는 원료로서 사용되는 배추와 무우 뿐만 아니라 향신료 등에서 유리되어 나오는 각종의 극성물질에 의하여 분리가 제대로 일어나지 않아 김치유리당의 정성 및 정량분석에 사용하기는 어려운 점이 많다. 따라서 본 연구에서는 김치의 숙성과정에서 생성되거나 유리되어 나오는 유리당의 변화를 살펴보기 위하여 향신료를 가하지 않은 배추김치와 무우김치를 제조하여 숙성시키면서 capillary gas chromatography 를 사용하여 유리당의 변화를 분석한 결과 만족할

수 있는 좋은 결과를 얻었기에 보고하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 공시재료

농수산물유통공사 대립직판장에서 구입한 싱싱한 배추(중량 약 1.6~2.0kg/1개, 직경 약 17cm, 높이 약 25cm)와 무우(중량 약 2.5~3.0kg/1개)를 사용하였다.

2. 실험방법

가. 김치의 제조

배추김치를 제조하기 위하여 배추의 외피를 제거하고 세로로 4등분한 후 중량의 2배에 해당하는 식염수(15%, w/v)에 약 24시간 침지시켰다. 침지된 배추를 꺼내어 물로 씻고 물기를 뺀 다음 약 2kg 씩 원통형의 plastic 통(직경 21cm, 높이 15cm)에 넣고 뚜껑을 단단히 하여 실온에서 발효시켰다.

무우김치는 세척하여 Hobart mixer의 칼(2.5cm×2.5cm)을 이용하여 절단하였다. 절단된 무우 1.0kg 씩을 배추김치에서와 같은 크기의 통에 넣고 식염수(2%, w/v) 1,000ml 씩을 주입하여 발효시켰다.

나. 유리당의 분석

배추김치의 경우 시료 50g을 취하여 여기에 동량의 증류수를 가하고 균질화시킨 후 5,000rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액을 취하였다. 원심분리 후 남은 잔사에 대하여 증류수 50ml을 다시 가하여 상기의 방법에 따라 상등액을 취하는 조작을 2회에 걸쳐 실시하고 얻어진 상등액을 모아 증류수로서 200ml로 정용한 다음 이중 100ml를 취하여 70°C water bath 상에서 감압농축하여 약 20ml로 만들어 이것을 동결 건조시켰다. 무우김치의 경우는

잘 마쇄한 건테기 50g을 취하여 여기에 동량의 증류수를 가하고 균질화시킨 후 원심분리하여 상등액을 취하였으며 이후 조작은 배추김치의 경우와 동일하게 실시하였다. 무우김치 국물의 경우는 국물 50ml을 취해서 감압농축하여 약 20ml로 만든 후 동결 건조하였다. 각각의 김치중에 존재하는 유리당을 gas chromatograph(GC)로서 분석하기 위하여 건조된 시료를 약 100mg 취하고 정량분석을 위하여 내부 표준물질로서 methyl stearate가 함유되어 있는 pyridine 300 μ l, hexamethyl disilazane(HMDS) 270 μ l과 trifluoro acetic acid(TFA) 30 μ l를 가한 다음 40°C에서 30분간 반응시켜 trimethylsilyl 유도체를 제조하였다.

분석을 위하여 사용한 GC는 Varian VISTA Capillary GC 이었고, 칼람은 Bp-10(ϕ 0.33mm×30m)을 사용하였으며 칼람 오븐온도는 170°C에서 1분간 유지한 뒤 230°C까지 분당 5°C씩 상승시키고 230°C에서 8분간 유지시켰다. 운반기체로서는 질소(12psi), 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하여 주입부 온도 300°C, 검출기 온도 320°C로 하였다. 미확인 성분을 확인하기 위하여 Shimadzu QP-1000 Gas chromatograph/Mass spectroscopy(GC/MS)를 사용하였으며 ion temperature 270°C, mass range 30-440m/e, EI voltage 70eV, separator temperature 270°C로 하였다. 칼람은 Bp-10(μ 0.33mm×30m)을 사용하였으며 오븐온도는 70°C에서 1분간 유지한 뒤 230°C까지 분당 5°C씩 상승시키고 230°C에서 8분간 유지시켰다. 이 때 운반기체는 Helium을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

김치의 맛성분의 하나인 유리당의 변화를 gas chromatography로서 분석하여 그림 1, 2에 나타내었다. 그림 1은 숙성 초기의 김치를 분석한 chromatogram 이고 그림 2는 숙성 후기의 김치에서 분석한 유리당의 chromatogram 이다. 숙성 초기의

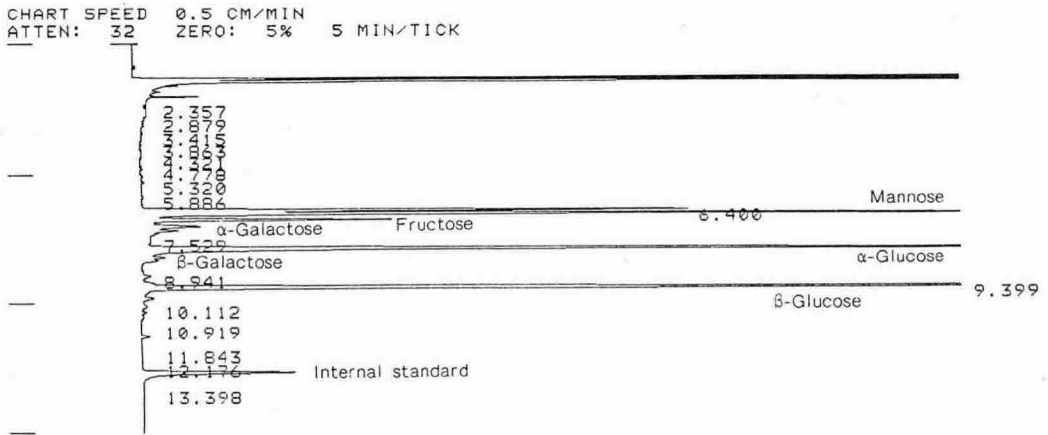


Fig. 1. GC chromatogram of free sugars in cabbage kimchi at the initial stage of fermentation.

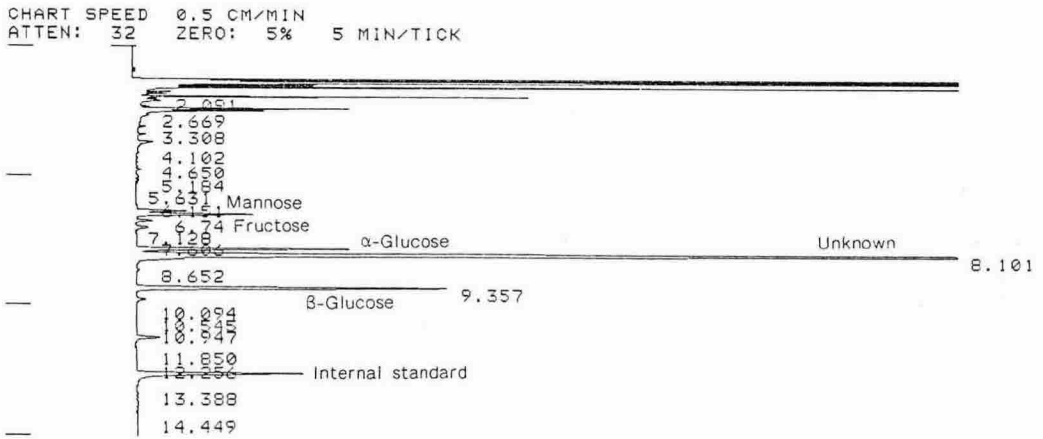


Fig. 2. GC chromatogram of free sugars in cabbage kimchi at the final stage of fermentation.

김치에 존재하는 유리당은 대부분 환원당으로서 이들은 mannose, fructose, α -glucose, β -glucose, α -galactose 및 β -galactose 등이 관찰되었고 후기에는 galactose는 거의 없었고 소량의 mannose, fructose, glucose만 존재한 반면 미확인 성분이 나타났다. 각각의 유리당의 변화를 정량

적으로 분석하여 표 1에 나타내었는데 mannose의 경우를 보면 초기에 4.7mg/100g 이던 것이 후기에 이르러 0.6mg/100g으로 현저히 감소하였고 fructose와 α -glucose, β -glucose 역시 비슷한 양상으로 초기에 각각 1.3mg/100g, 8.6mg/100g, 10.9mg/100g 이던 것이 0.1mg/100g, 1.7mg/100g,

Table 1. Changes of free sugars in cabbage kimchi without ingredients during fermentation at 25°C for 25 days

	(mg/100g)							
	Day							
	1	3	7	10	14	17	21	24
Mannose	4.7	3.6	1.5	1.1	1.1	1.1	1.1	0.6
Fructose	1.3	0.8	0.7	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1
α-Galactose	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	-	-
α-Glucose	8.6	6.3	3.7	2.9	2.2	2.0	1.8	1.7
Unknown	-	1.2	1.8	5.5	9.2	9.5	10.5	9.5
β-Galactose	0.3	0.2	0.2	-	-	-	-	-
β-Glucose	10.9	8.4	6.6	6.5	6.0	4.1	3.5	2.7
Total	26.0	20.6	14.6	16.4	18.8	16.9	17.1	14.6

Table 2. Changes of free sugars in radish kimchi solid during fermentation

	(mg/100g)							
	Days							
	1	3	7	10	14	17	21	24
Mannose	3.0	2.6	1.0	0.8	0.0	0.1	-	-
Fructose	1.1	0.5	0.1	0.1	-	-	-	-
α-Glucose	4.7	3.1	1.6	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1
Mannitol	-	7.3	18.9	17.7	16.5	14.7	10.5	10.9
β-Glucose	5.9	4.6	2.9	1.4	1.0	0.6	0.2	-
Total	14.7	18.1	24.5	20.7	17.6	15.5	10.8	11.0

2.7mg/100g으로 감소하였다. 이러한 현상은 김치의 발효에 관여하는 미생물이 환원당을 에너지원으로 사용한다는 것을 시사하는 것으로 원래 배추에 존재하는 여러가지 환원당이 미생물의 작용에 의하여 분해됨을 알 수 있다⁸⁻⁹⁾. 한편 숙성 3일 경부터 미지의 물질이 생겨나기 시작하여 FID에서 response를 glucose와 동일하게 계산하였을 때 초기에 1.2mg/100g이던 것이 숙성 21일 경에는 10.5mg/100g으로 증가하였다가 그 후 서서히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이 미지의 물질을 확인하기 위하여 김치 유리당의 trimethylsilyl(TMS) 유도체를 제조하여 GC/MS로서 분석한 결과 그림 3과 같은

mass spectrum을 얻을 수 있었다. 그림 3과 같은 mass spectrum을 지닌 가능한 물질로서는 glucitol, galactitol, mannitol 등이 있는데 각각의 표준품을 TMS 유도체화 시켜 확인하고 이를 보완하기 위하여 GC의 retention time을 비교한 후 coinjection 기법으로 분석한 결과 이 미지의 물질이 mannitol임이 밝혀졌다.

김치와 같은 야채 발효식품에 있어서 발효가 일어나는 과정은 이상발효와 정상발효로 나눌 수 있다. 김치에서는 *Leuconostoc mesenteroids*와 *Lactobacillus brevis*에 의한 이상발효로 김치의 풍미에 관련된 젖산, 초산, 알콜, 탄산가스 등이 생성되고 *Lactobacillus plantarum*에 의한 정상발효로 젖산이 생성된다. 정상발효 경로에 있어서 pyruvate까지는 Embden-Meyerhof-Parnas(EMP)식의 해당작용을 거치지만 그 후에는 lactic dehydrogenase에 의해 NADH+H의 존재하에서 환원되어 lactic acid가 생성된다. Hetero형 발효균은 fructose-1,6-diphosphate를 triose로 분해하는 aldolase(EMP 경로의 key enzyme)의 활성이 없는 것이 특징이다. 따라서 hetero형에서는 산화적인 pentose phosphate 경로를 거쳐서 glucose를 분해한다. 즉, glucose-6-phosphate는 CO₂와 ribulose-5-phosphate로 분해되고 ribulose-5-phosphate는 다시 C₃ 화합물인 glyceraldehyde-phosphate로 나누어 진다. Glyceraldehyde-3-phosphate는 homo형에서와 마찬가지로의 과정을 지나 젖산이 되고 acetyl phosphate는 acetaldehyde를 거쳐서 환원되어 ethanol이 된다.

한편, hetero형 유산균인 *L. brevis*와 *L. buchneri*는 혐기적으로 glucose를 분해하지 않는다. 그러나 flavoprotein enzyme에 의해 산소를 소비하여 NADH를 재생산화(reoxidation)함으로써 호기적인 대사과정으로 glucose를 발효시켜 유산과 CO₂ 이외에 초산도 생성시킨다. 또한 *Lactobacillus*와 *Leuconostoc*의 균주 중에는 fructose를 발효시켜 mannitol과 초산을 생성하는 것이 많다. 따라서 서양의 sauerkraut에서는 주 발효균이

 FILENAME: SUGAR .03
 COMMENT: KIMCHI

MODE: EI
 EU: 70 GAIN: 3.0
 IS TEMP: 250 SCAN SPEED: 9
 COL TEMP: 186

DATA	R.T.	PEAK	MASS	RANGE	BASE	PEAK	TOTAL	RAM-	B.G.
17	5.7	275	31-	425	409300(73)	3325412	0-	0
		34	41-	422	409300(73)	3103780	0-	0

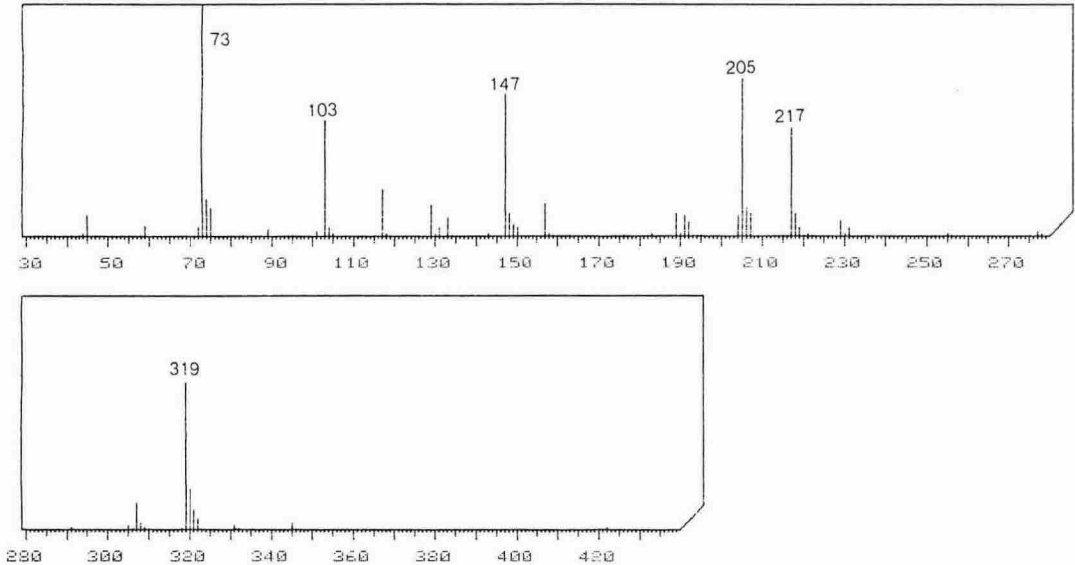


Fig. 3. Mass fragmentation of the unknown sugar in kimchi.

Lactobacillus plantarum 으로 발효과정중 정상발효 산물인 젖산이 생성되나 김치에서는 정상발효 이외에도 *Leuconostoc mesenteroids* 와 *Lactobacillus brevis* 에 의해 주 원료인 배추와 무의 당으로부터 이상발효 산물인 젖산, 초산, 알콜, 탄산가스, mannitol 등이 생성되는 것이 가장 큰 차이점이라고 볼 수 있다. 이와 같이 이상 젖산발효로 젖산과 탄산가스가 생성되어 김치가 산성화 및 혐기적 상태로 전환됨에 따라 호기성 잡균의 증식을 억제하게 되며 김치숙성 초기에 존재하는 호기성 세균에 의하여 생성되는 cellulase 가 섬유소를 분해함으로써 생성되는 당을 이용할 수 있기 때문이 아닌가 생각된다.

한편, 무우김치 건테기와 국물에 있어서 숙성 초

기단계의 유리당을 분석하여 그림 4, 5에 나타내었고 숙성 후기의 유리당을 분석하여 그림 6, 7에 나타내었다. 숙성 초기단계에 있어 무우 건테기와 국물은 비슷한 양상을 나타내고 있고 숙성 후기도 거의 비슷한 양상을 보였으나 국물에서는 초기에 galactose 가 소량 검출되었으며 건테기에 있어서는 거의 검출되지 않았다. 그러나 숙성 후기에 국물과 건테기 모두 상당량의 mannitol이 검출되어 이것이 김치의 맛에 적지 않은 영향을 미칠 것으로 생각되었다. 각각의 유리당의 변화를 보기 위하여 표 2에는 무우 건테기의 유리당의 변화를 살펴보았는데 초기에는 mannose, fructose, α -glucose, β -glucose 등이 각각 3.0, 1.1, 4.7, 5.9mg/100g 이던 것이 mannose의 경우는 숙성 17일경에 소실되었

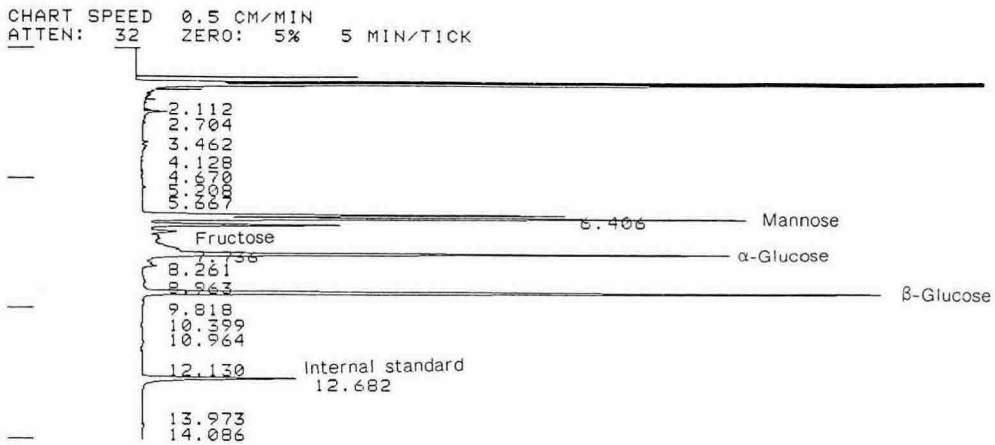


Fig. 4. GC chromatogram of free sugars in radish kimchi solid at the initial stage of fermentation.

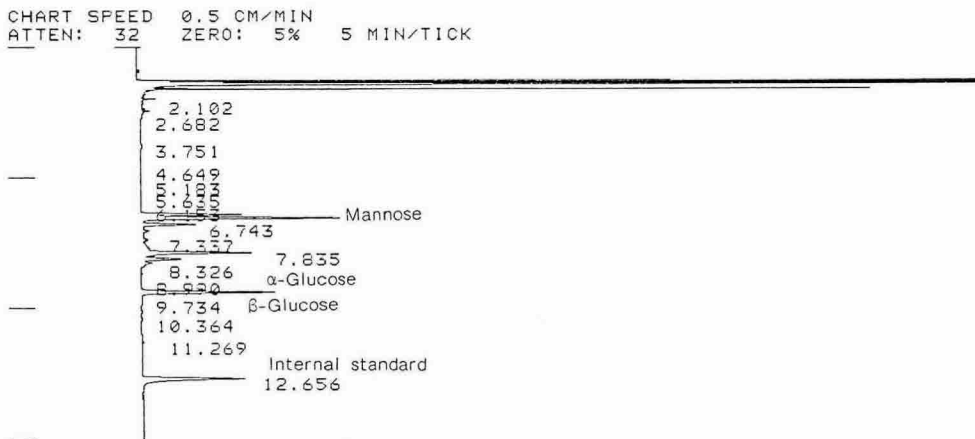


Fig. 5. GC chromatogram of free sugars in radish kimchi juice at the initial stage of fermentation.

고 α -glucose는 숙성 24일경에 대부분 소실되었다. 반면에 숙성 3일경부터 나타나기 시작한 mannitol은 숙성 7일경에 18.9mg/100g으로 최대치에 도달하였다가 그 후 서서히 감소하여 숙성 24일경에 10.9mg/100g이 되었다. 전체 유리당의 변화를 보면 그 함량이 최고치에 달하는 시기는 mannitol이

최고치에 도달하는 시기와 거의 일치하고 있고 그 후 서서히 감소하였다.

무우김치 국물에 있어서 유리당의 변화를 표 3에 나타내었는데 무우 건테기와 거의 비슷한 양상을 나타내어 α -glucose와 mannitol을 제외한 다른 유리당은 숙성 10일경에 모두 소실되어 14일 이후에는

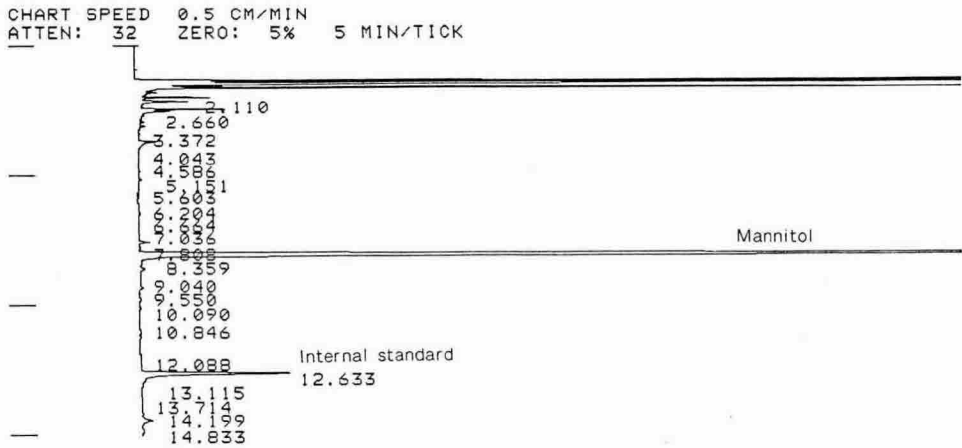


Fig. 6. GC chromatogram of free sugars in radish kimchi solid at the final stage of fermentation.

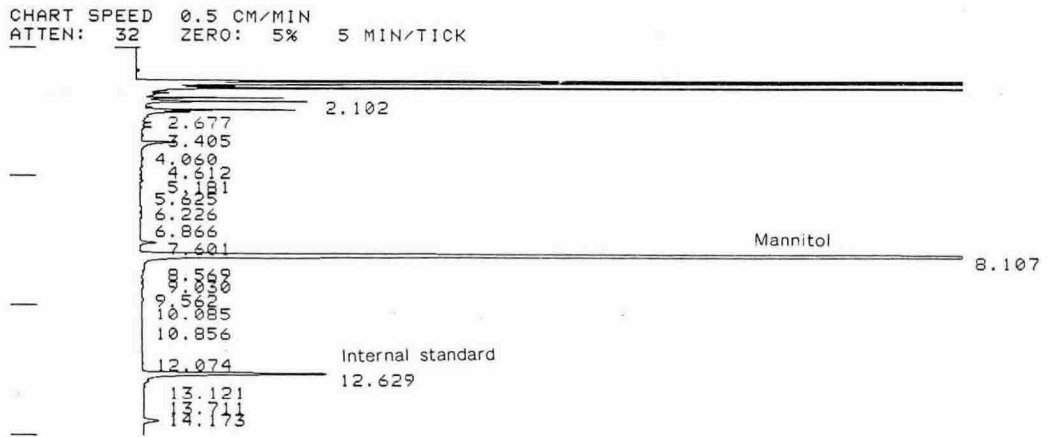


Fig. 7. GC chromatogram of free sugars in radish kimchi juice at the final stage of fermentation.

거의 검출되지 않았다. 숙성 3일경에 이르러 유리당의 함량이 현저히 증가하는 것은 무우 건테기로부터 유리되어 나온 당이 국물속에 다량 존재하기 때문으로 생각된다. Mannitol의 경우 숙성 10일경에 최고치에 도달하여 그 후 서서히 감소하였는데 mannitol의 함량변화에 의하여 전체 유리당의 함량이

크게 영향을 받는 것을 알 수가 있다.

향신료를 가한 김치의 숙성중 유리당의 변화에 있어서도 이러한 현상은 비슷한 양상을 나타내었다. 즉, 배추 100g 당 과 1.5g, 마늘 1.5g, 고추가루 1.5g을 가하고 식염농도를 2.3%로 배합한 김치에서 추출한 국물에 있어서 유리당의 변화를 분석하여 표

Table 3. Changes of free sugars in radish kimchi juice during fermentation

	(mg/100g)							
	Days							
	1	3	7	10	14	17	21	24
Mannose	1.7	4.3	1.3	0.2	-	-	-	-
Fructose	0.5	0.5	0.1	0.0	-	-	-	-
α -Galactose	0.2	0.1	0.1	0.0	-	-	-	-
α -Glucose	1.4	4.8	2.1	1.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Mannitol	0.5	9.2	17.1	18.3	16.5	14.9	12.8	11.8
β -Galactose	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
β -Glucose	1.7	6.7	3.9	0.8	-	-	-	-
Total	6.1	25.7	24.6	20.5	16.6	15.0	12.9	11.9

Table 4. Changes of free sugars in cabbage kimchi juice during fermentation

	(mg/100g)									
	Fermentation time (hours)									
	0	13	25	37	48	61	85	109	133	181
Mannose	0.9	0.9	0.8	0.7	0.6	0.2	0.2	0.1	0.1	-
Fructose	0.5	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	0.9	-	-	-
α -Galactose	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	-
α -Glucose	1.3	1.1	1.1	1.1	1.0	0.8	0.7	0.6	0.5	0.5
β -Galactose	0.2	0.2	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
β -Glucose	1.9	1.7	1.6	1.5	1.5	1.3	1.1	0.8	0.8	0.6
Mannitol	-	-	-	5.1	7.9	5.9	5.4	3.7	2.7	2.5
Total	4.9	4.4	4.1	8.9	11.3	8.3	8.3	5.2	4.1	3.6

4에 나타내었는데 다른 김치에 존재하는 유리당과 마찬가지로 mannose, fructose, α -glucose, β -glucose, α -galactose, β -galactose 및 mannitol 등이 존재하였다. 이러한 당은 숙성이 진행됨에 따라 점차 감소하였고 mannitol의 경우 숙성 37시간부터 나타나기 시작하여 48시간 경에 7.9mg/100g으로 최고치에 달한 후 서서히 감소하였다. 대부분의 당류가 감소하는 것은 앞에서 논의된 것과 같이 발효가 진행됨에 따라 미생물의 영양원으로 소모되기 때문으로 사료된다.

IV. 요약

김치 맛성분의 하나인 유리당의 함량을 알아보기 위하여 향신료가 첨가되지 않은 배추김치와 무우김치 및 향신료가 첨가된 배추김치를 제조하여 숙성기간에 따라 그 변화를 분석하였다. 각 김치에 존재하는 유리당은 mannose, fructose, α -glucose, β -glucose, α -galactose 및 β -galactose 등이 있었고 숙성이 경과함에 따라서 이들은 감소한 반면 미지의 성분이 생성되었다. 이 미지의 성분을 GC/MS로 분석한 결과 mannitol임이 확인되었으며 mannitol은 김치제조 직후에는 존재하지 않았으나 숙성 초기에 다량 생성되어 숙성 후기에 서서히 감소하였다. 향신료가 첨가되지 않은 배추김치에 있어 각각의 유리당 함량을 조사한 결과 숙성 초기에 mannose가 4.7mg/100g 이던 것이 후기에 이르러 0.6mg/100g으로 현저히 감소하였고, fructose와 α -glucose, β -glucose 역시 비슷한 양상으로 초기에 각각 1.3mg/100g, 8.6mg/100g, 10.9mg/100g 이던 것이 0.1mg/100g, 1.7mg/100g, 2.7mg/100g으로 감소하였다. 이러한 경향은 함량의 차이는 다소 있으나 무우김치 건테기에서도 비슷하였고 무우김치 국물에서는 초기에 유리당의 함량이 증가한 후 서서히 감소하였다. 또한 향신료가 첨가된 배추김치 국물에 있어서 유리당의 변화는 향신료가 첨가되지 않은 배추김치와 함량 차이는 있으나 비슷한 양상을 보였다.

IV. 참고 문헌

- 황규찬·정윤수·김호식: 김치의 미생물학적 연구 (제 2 보). 호기성 세균의 분리과 동정. 과연회보, 5, 51(1960)
- 김호식·전재근: 김치발효중 세균의 동적 변화에 관한 연구. 원자력연구소 논문집, 6, 112(1966)
- 민태익·권태완: 김치발효에 미치는 온도 및 식염 농도의 영향. 한국식품과학회지, 16, 443(1984)
- 황규찬: 김치 젖산균 *Pediococcus pentosaceus* 의

분리와 동정. 서일공전 논문집, 5, 347(1985)

5. 한홍의 등: 미생물 군집변화에 의한 김치발효의 최적조건(미발표)
6. 조 영·이혜수: 김치 맛성분에 관한 연구. 유리아미노산에 관하여. 한국식품과학회지, 11, 26(1979)
7. 허우덕·하재호·석호문·남영중: 김치의 저장중 향

미성분의 변화. 한국식품과학회지, 20, 511(1988)

8. 이 철: 김치숙성중 조직감과 당분의 변화. 중앙대학교 대학원 석사학위 논문(1988)
9. 윤석인 등: 김치 보존성 연구-상온 보존을 중심으로 -. 한국식품공업협회 식품연구소 보고서(1987)