

## 돌산 갓 김치 숙성 중 매운맛 성분의 변화

전순실<sup>†</sup> · 최옥자 · 조영숙 · 박석규 · 박정로

순천대학교 식품영양학과

### Changes in Pungent Components of Dolsan Leaf Mustard Kimchi during Fermentation

Soon-Sil Chun<sup>†</sup>, Ock-Ja Choi, Young-Sook Cho, Seok-Kyu Park and Jeong-Ro Park

Dept. of Food and Nutrition, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

#### Abstract

Compositional changes in pungent components of Dolsan Leaf Mustard Kimchi during fermentation were investigated. Major volatile compounds identified in the kimchi were 3-isothiocyanate-1-propene (allyl isothiocyanate, AITC) di-2-propenyl disulfide, 1-methoxy-2-butanol, 4-isothiocyanate-1-butene and dimethyl trisulfide. The contents of allyl isothiocyanate and 4-isothiocyanate-1-butene decreased, while dimethyl trisulfide increased during fermentation and storage. 1-methoxy 2-butanol increased at the initial stage of fermentation, showing highest at 2~3days, and decreased thereafter. Di-2-propenyl disulfide decreased after 5days and increased after 10days of storage. Total glucosinolate content increased by 3days and decreased from 4days of storage.

**Key words :** pungent component, 3-isothiocyanate-1-propene, glucosinolate content

#### 서 론

갓 (leaf mustard, mustard green)은 중국이 원산이지만, 국내에서는 전라남도 돌산군 여천지방에서 오래 전 부터 많이 재배하여 왔다. 지역적인 독특한 기후, 토양조건 등이 갓 자체의 맛을 지배하며, 갓 김치 제조 용으로 사용되고 있다. 갓 김치는 장기간 저장시에도 쉽게 물러지지 않는 질감과 다른 경엽 채소류에 비해 재료 자체의 색깔도 양호하게 유지되는 편이다. 현재 전국적으로 돌산 갓 김치의 수요가 늘고있어 향토식품으로서의 개발이 더욱 요구되고 있다.

갓의 독특한 자극성의 매운맛은 휘발성 함황성분인 isothiocyanate류이며, glucosinolate에 thioglucosidase가 작용하여 유리된다.

이 매운 맛은 glucosinolates에 존재하는 형태와 함량, enzyme activity에 따라 달라진다.

Brassica속 채소의 휘발성분에 대한 연구는 Uda 등<sup>1)</sup>, Itoch 등<sup>2)</sup>, 조 등<sup>3)</sup>의 연구가 있으며, Kojima 등<sup>4)</sup>은 must-

ard seed의 경우 methyl, propyl, allyl, sec-butyl, butyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, phenyl, 3-methylthiopropyl, benzyl 그리고  $\beta$ -phenylethyl isothioxyanate의 존재를 확인하였다. 김치의 휘발성 향미성분에 관한 연구로는 윤과 이<sup>5)</sup>의 김치의 휘발성 향미성분에 관한 연구, 유 등<sup>6)</sup>의 재료 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미성분에 관한 연구, 허 등<sup>7)</sup>의 김치 저장 중 향미성분의 변화 등이 있으며, 갓 김치의 휘발성 성분에 관한 연구는 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 돌산 갓 김치 개발의 일환으로, 갓 김치 숙성 중의 휘발성 매운 맛 성분을 분리 동정하여, 그 변화를 살펴보고, 또한 glucosinolates의 변화도 분석하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

본 실험에서 사용한 김치의 주재료인 갓 (mustard leaf)은 1994년 3월 전라남도 여천군 돌산면에서 재배된 돌산갓 (*Brassica juncea*)을 구입하여 사용하였다.

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

마늘, 생강은 박피 수세하여 사용하고 고추는 씨와 꼭지를 제거하고 분쇄시킨 후 사용하였으며, 소금은 1등급 한주소금을 사용하였다.

갓 김치 제조

갓을 15% NaCl용액에 30분간 절인 후 2회 수세한 다음 물을 뺀 후 500ml 플라스틱 용기에 70% 되게 넣고, 갓 무게에 대해 마늘 2%, 생강 1%, 고추가루 2%를 첨가하여 잘 혼합시킨 다음 20°C에서 발효시키되 24시간이 지나 즙액이 충분히 용출되어 갓의 부피가 줄어들었을 때 PVC wrap을 제거하고 약 20°C의 수돗물로 채운 vinyl film bag을 상부에 눌러 갓 김치와 공기의 접촉을 방지하였다. 갓 김치의 저장 중 휘발성 함황 성분 및 glucosinolate의 변화는 갓 김치를 담근 후 20°C의 incubator 저장하면서 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20일에 각각 측정하였다.

갓 김치 숙성중의 휘발성 함황성분의 추출 및 동정

시료 중의 휘발성 물질의 추출은 Olafsdottir 등<sup>8)</sup>의 방법에 따랐다.

갓 김치를 숙성 기간별로 시료 100g씩 채취하여 internal standard (heptaenoic acid, 100ppm) 1ml와 함께 포화염용액 150ml에 마쇄한 후 (9,000rpm, 7min), Tenax

GC (Hewlett Packard, U.S.A., 60~80mesh) 흡착제가 충전된 칼럼이 부착된 휘발성 추출수기에 넣고 질소가스(N<sub>2</sub>)를 150ml/min으로 주사시켜 2시간 동안 휘발성물질을 충전제에 흡착 포집하였다 (Fig. 1). 충전제에 흡착된 휘발성 물질을 diethylether (200μl)로 용출시켜 Table 1과 같은 조건으로 분리 동정하였다.

총 glucosinolates의 함량 측정

Glucosinolates는 Tholen 등<sup>9)</sup>의 방법으로 분석하였다. 시료 3g을 취하여 열수 9ml를 넣고 끓는 항온수조에서 10분간 정치하여 마쇄한 다음, 원심분리 (5,000rpm, 15min)하여 상징액을 회수하고, 침전물은 열수 3ml를 넣어 가제로 여과하여 상징액을 합하였다. 여기에 0.5M의 barium acetate 및 lead acetate 혼합용액 (1 : 1, v/v) 0.5ml를 넣고 증류수 15ml로 정용한 후, 원심분리 (5,000rpm, 10min)하였다. 30% formic acid 1ml로 수세하고 증류수 1ml로 세척한 DEAE-Sephadex A-25 칼럼에 원심분리한 상징액 1ml를 주입시킨 후, 0.3M potassium sulfate를 0.5ml씩 3회 넣고 glucosinolates를 분리한 후, 증류수 10ml로 정용하였다. 시험관에 분리한 glucosinolates를 분리한 후, 증류수 10 ml로 정용하였다. 시험관에 분리한 glucosinolates용액 0.5ml를 취하고, 6% thymol용액 100μl와 78% 황산 2ml를 넣어 밀봉한 다음, 끓는 항온수조에서 45분간 가열한 후, 급냉하여 505nm에서 흡광도를 구하였다. Standard curve는 sinigrin용액을 농도별로 측정하여 그 값을 구하였다.

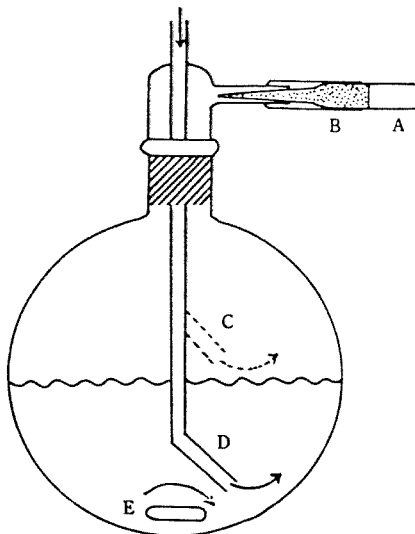


Fig. 1. Glass apparatus for dynamic gas-purging of headspace aroma volatiles onto Tenax-GC ; A, Tenax-GC tube ; B, heat shrinkable Teflon tubing ; C, configuration of purge tube for swept-surface sampling ; D, configuration of purge-tube for bubble sampling ; E, magnetic string bar.

Table 1. Conditions for operating GC and GC/MS in analysis of volatile compounds of Dolsan Leaf Mustard Kimchi

Items	Conditions
GC/MS Instrument	Varian MAT 212 system and SS MAT 188 data system
GC Instrument	Varian 3700 GC
Column	HP-Inowax (0.25mm × 30m)
Oven temp	70°C, 2°C/min. 120°C, 20min. 10°C/min 220°C
Column flow	10 psig He
Injection volume	10μl splitless mode
Injection temp	210°C
Detector temp	250°C
MS	
Ion source pressure	1.4 × 10 <sup>-5</sup> Torr
Ion source	70eV EI
Ion source temp	220°C
Emission current	1mA
Interface	Open splitter 250°C

결과 및 고찰

김치 숙성중의 휘발성 함황성분

십자화과 채소류에서 isothiocyanate의 sulfide들은 향미성분으로 중요하다. 따라서 본 실험에서는 갓 김치의 휘발성분을 Tenax-GC법으로 포집하여 GC로 분석하였을 때 나타난 chromatogram이다 (Fig. 2). 이때 5개의 주요 peak는 1~5이었으며, 그 mass spectrum은 Fig. 3과 같다. 갓 자체의 휘발성 물질은 allylisocyanate, 3-butenyl isothiocyanate, n-hexyl isothiocyanate,  $\beta$ -phe-

nylethyl isothiocyanate, sec-butyl isothiocyanate였다<sup>9)</sup>.

그러나 본 실험에서 FID에 의한 GC chromatogram과 MS에서 얻어진 total ion chromatogram을 비교해볼 때 3-isothiocyanato-1-propene (Allyl-isothiocyanate ; AITC)의 함량이 가장 많았고 di-2-propenyl disulfide, 1-methoxy 2-butanol, 4-isothiocyanate-1-butene, 그리고 dimethyl-trisulfide 등이었다.

따라서 돌산 갓 김치의 주 휘발성 성분은 3-isothiocyanate-1-propene으로 생각되며, 김치가 발효됨에 따라 감소하는 경향을 보였다. 즉, 저장 5일째에 AITC가

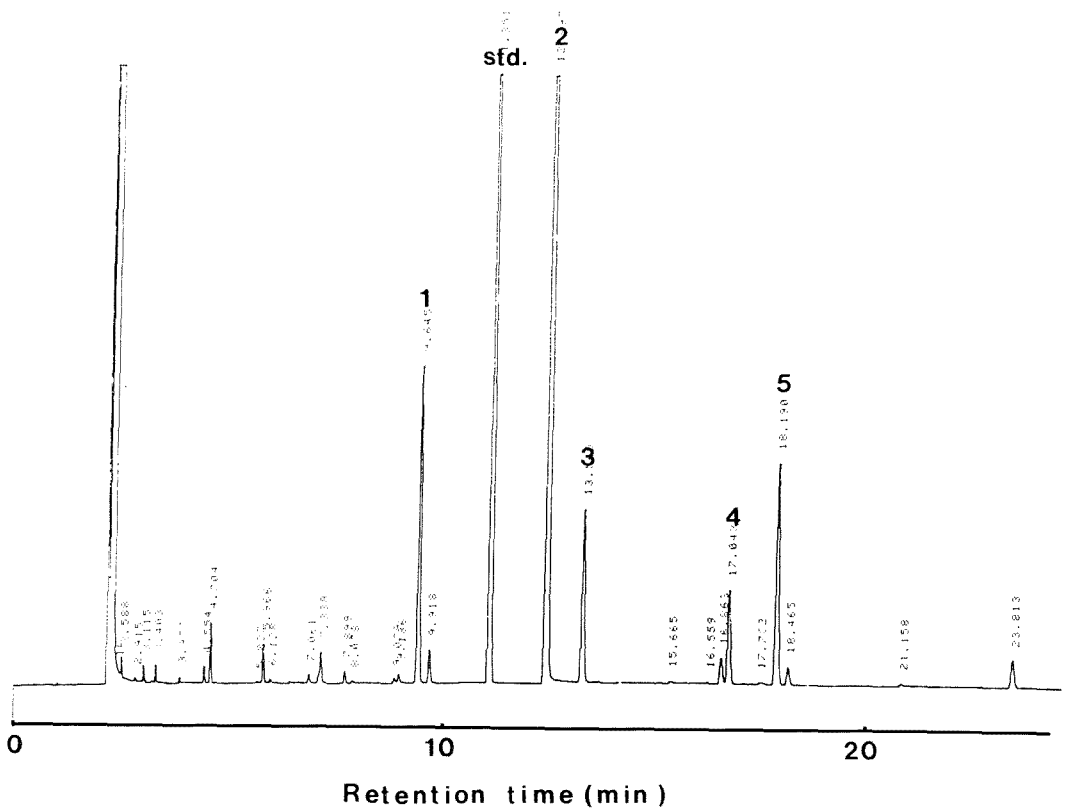


Fig. 2. Total ion chromatogram of GC of Dolsan Leaf Mustard Kimchi.

Table 2. Changes in volatile compounds of Dolsan Leaf Mustard Kimchi during storage at 20°C (µg/100g)

Peak No in Fig. 2	Identified volatile components	Storage (day)						
		1	2	3	5	10	15	20
1	1-Methoxy 2-butanol	46.8	55.2	52.2	27.9	15.9	20.1	8.4
2	3-isothiocyanate-1-propene	362.0	322.0	281.0	150.0	76.1	61.1	20.2
3	Dimethyl trisulfide	9.1	15.0	26.8	19.1	30.6	52.9	25.6
4	4-isothiocyanate-1-butene	45.9	17.0	15.5	11.2	4.8	3.7	2.1
5	Di-2-propenyl disulfide	65.6	46.1	39.5	26.4	37.8	48.0	37.9

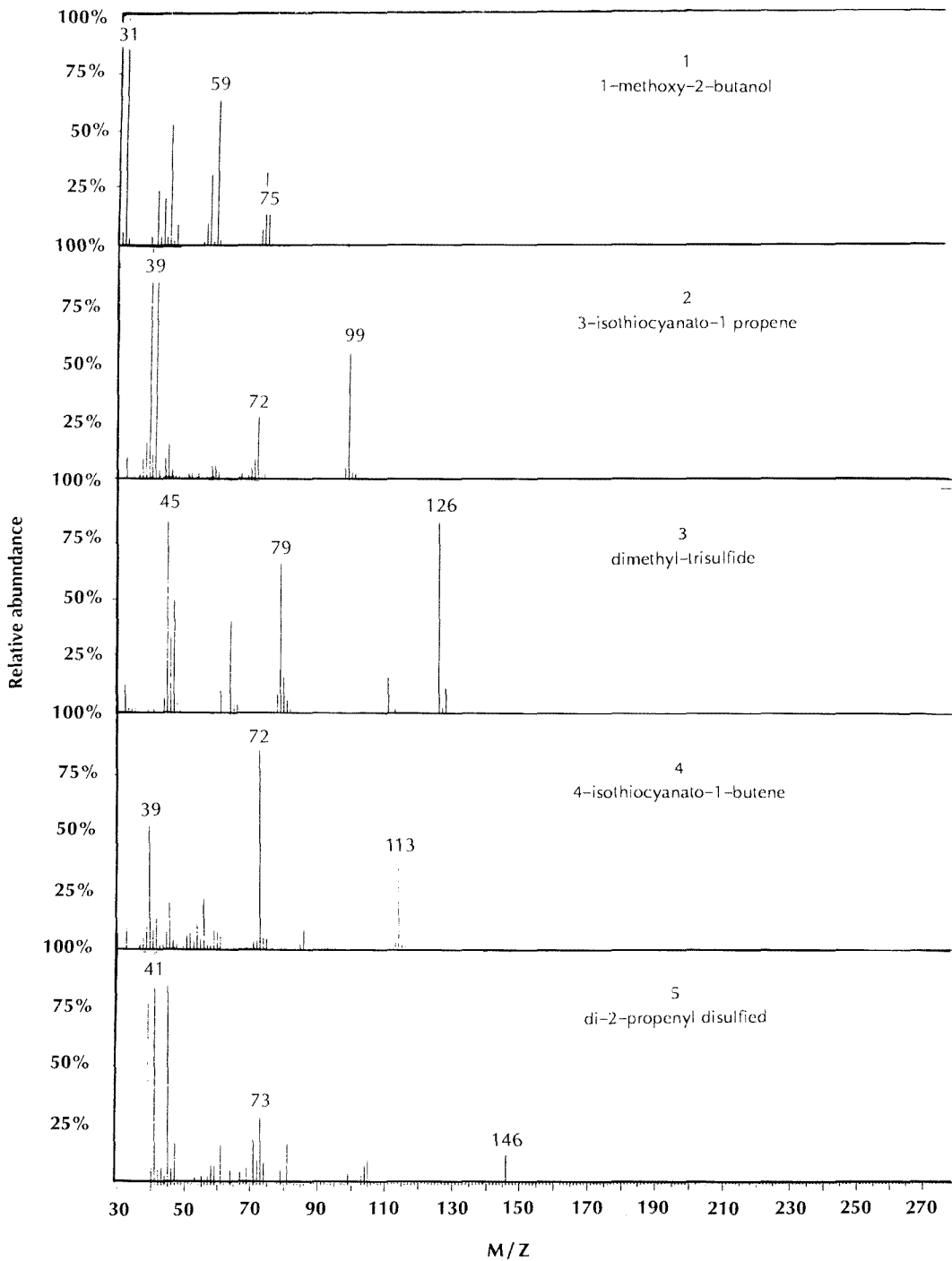


Fig. 3. Masspectra of main volatile substances in Dolsan Leaf Mustard Kimchi.

59% 정도 감소됨을 알 수 있었다. 이는 박 등<sup>10)</sup>의 갓 김치 숙성 중 myrosinase 활성은 20°C에서 3일 이상 저장

으로 급격히 그 활성을 잃어 4일 후에는 50% 이상의 활성을 손실하고 10일 후에는 거의 활성이 없었다는 보고

와 잘 일치한다. 따라서 이와 같은 결과는 isothiocyanate류의 생성이 기질과 효소와의 반응에 의한 것이므로, 숙성 중 기질 혹은 효소활성도 감소가 isothiocyanate류의 감소의 원인임을 알 수 있었다. 1-methoxy 2-butanol 및 4-isothiocyanate-1-butene은 발효 중에 서서히 감소하였다. Dimethyl-trisulfide는 발효 중에 다소 증가하였으나, 발효 15일경에 가장 높은 수치를 나타내었다. Di-2-propenyl disulfide는 발효 5일까지는 감소하다가, 10일경 부터 다소 증가하였다. 관능 검사에서는 저장 20일에 이취가 확인되었으며 질감도 약간 물러졌음을 알 수 있었다. 그러나 관능검사의 이취와 함유량 물질과는 뚜렷한 상관관계가 없었다. 허 등<sup>7)</sup>에 의하면 김치 저장 중의 향미성분은 dimethyl sulfide, dimethyl trisulfide, dipropyl disulfide 등의 함유량 화합물의 함량이 가장 많았고, methyl allyl sulfide 등의 allyl 화합물도 상당히 검출되었다는 보고가 있으나, 본 실험에서는 allyl 화합물은 검출되지 않았다. 이는 부재료 배합이 다른 이유로 생각된다.

#### 김치 숙성중의 총 glucosinolate

총 glucosinolate 함량은 생갓의 경우  $56.51\mu\text{g/g}$ 으로 양배추 ( $540\sim 640\mu\text{g/g}$ )<sup>11)</sup>, 무 ( $110\mu\text{g/g}$ )<sup>12)</sup> 보다 낮은 함량을 보였다. 그러나 고추가루, 마늘, 생강 등의 부재료를 넣은 갓 김치는  $52.12\mu\text{g/g}$ 으로 갓 보다 함량이 다소 낮게 나타났으며 (Table 3), 갓 김치 숙성 중 총 glucosinolate 함량은 숙성이 진행됨에 따라 3일째  $80.98\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높은 함량을 보였고, 4일째 부터 감소하였다. 갓 김치 1~3일째 glucosinolate 함량이 증가되는 현상은 염장에 따른 수분의 용출에 의하여 시료량이 상대적으로 증가되기 때문이라고 생각된다. 그러나 신맛이 나는 4일째 부터는 감소하였는데 서양 야채 발효식품인 sauerkraut가 시간이 경과함에 따라 glucosinolate 함

량이 감소된다고 보고한 Daxenbichler 등<sup>13)</sup>의 결과와 유사하였다. Glucodinolate 함량이 숙성 중 감소되는 것은 효소적, 비효소적으로 glucosinolate가 분해되기 때문이라고 생각되며, 비효소적 분해의 경우는 glucosinolate의 분자내에 존재하는 myrosinase 등이 산성 수용액에 불안정한데 기인한다고 보여진다<sup>14)</sup>. 효소적 분해의 경우는 숙성 중 미생물이 분비한 glucosidase, sulfatase 등의 효소에 의한 분해로 예상된다.

## 요 약

돌산 갓 (*Brassica juncea*) 김치 개발의 일환으로 갓 김치 숙성 중의 휘발성 성분을 분리, 동정하였으며, 매운 맛 성분인 glucosinolate의 함량변화를 분석하였다. 돌산 갓 김치의 숙성 중의 주요 휘발성 성분은 3-isothiocyanate-1-propene (Allyl isothiocyanate)이었으며, 그의 di-2-propenyl disulfide, 1-methoxy-2-butanol, 4-isothiocyanate-1-butene, di-2-propenyl disulfide 그리고 dimethyl-trisulfide 등 이었다. 갓 김치가 발효됨에 따라 AITC와 4-isothiocyanate-1-butene은 점차 감소하였지만, dimethyl trisulfide는 발효 저장 중에 다소 증가하였다. Di-2-propenyl disulfide는 5일 까지 감소되었다가 10일 이후에는 다소 증가하였다. 갓 김치 숙성 중의 매운맛 성분인 총 glucosinolate 함량은 3일 까지 증가하다가, 그 이후는 감소하는 경향을 보였다.

## 감사의 글

이 논문은 1992년도 한국학술진흥재단 자유공모 연구과제 결과의 일부이며 연구비를 지원해 준 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Uda, Y., Ikawa, H., Ishibashi, O. and Maeda, Y. : Changes of volatile components and flavor during freeze storage. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **31**, 114 (1984)
2. Itoh, H., Yoshida, R., Mizuno, T., Kudo, M., Nikuni, S. and Karki, T. : Study on the contents of volatile isothiocyanate of cultivars of *Brassica vegetables*. *Rept. Nat'l. Food Res. Inst.*, **45**, 33 (1984)
3. 조영숙, 박석규, 전순실, 박정로 : 돌산 갓의 isothiocyanate류의 분석. *한국식문화학회지*, **8**, 147 (1993)
4. Kojima, M., Uchida, M. and Akahori, Y. : Studies on volatile components of *Wasabia japonica*, *Brassica juncea* and *Cocholeria armoracia* by gas chromatography-mass spectrometry. I. Determination of low

Table 3. Changes in total glucosinolate content of Dolsan Leaf Mustard Kimchi during fermentation at 20°C

Days	Total glucosinolate ( $\mu\text{g/g}$ )
1	57.24
2	75.95
3	80.98
4	71.55
5	50.56
6	48.36
7	47.21
10	40.35
15	28.72
20	19.20

mass volatile components. *Yakegazu Zasshis*, **93**, 453 (1973)

5. 윤진숙, 이혜수 : 김치의 휘발성 향미 성분에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **9**, 116(1977)
6. 유재현, 이혜성, 이혜수 : 재료의 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미 성분의 변화. *한국식품과학회지*, **16**, 169(1984)
7. 허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화 : 김치의 저장 중 향미 성분의 변화. *한국식품과학회지*, **20**, 511 (1988)
8. Olatsdottir, G., Steinke, J. A. and Lindsay, R. C. : Quantitative performance of a simple Tenax-GC absorption method for use in the analysis of aroma volatiles. *J. Food Sci.*, **50**, 1431 (1985)
9. Tholen, J. T., Shofeng, S. and Truscott, R. J. W. : The thymol method for glucosinolate determination. *J. Sci. Food Agric.*, **49**, 157 (1989)
10. 박정로, 박석규, 조영숙, 전순실 : 돌산갓의 myrosinase 분리 정제 및 갓 김치 숙성 중 myrosinase 활성도의 변화. *한국식문화학회지*, **9**, 137(1994)
11. Daxenbichler, M. E., VanEtten, C. H. and Williams, P. H. : Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables, analysis of fourteen varieties of chineeses cabbage. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 34(1979)
12. Mullin, W. J. and Sahasrabudhe, M. R. : Glucosinolate content of cruciferous vegetable cropa. *Can.J. Plant Sci.*, **57**, 1227 (1977)
13. Daxenbichler, M. E., VanEtten, C. H. and Williams, P. H. : Glucosinolate products in commercial sauerkraut. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 809 (1980)
14. Kjaer, A. : Glucosinolates in the cruciferae. In "The Biology and Chemistry of the Cruciferae" Vaughan, J. G., MacLeod, A. J. and Jones, B. M. G. (eds.), Academic Press, London, p.207(1976)

(1994년 10월 31일 접수)