

깍두기의 발효속성온도가 유리당, 유기산 및 향기성분에 미치는 영향

김성단* · 허우덕** · 장명숙†

단국대학교 식품영양학과

*서울시 보건환경연구원

**한국식품개발연구원

Effect of Fermentation Temperature on Free Sugar, Organic Acid and Volatile Compounds of *Kakdugi*

Sung-Dan Kim*, Woo-Derck Hawer** and Myung-Sook Jang†

Dept. of Food Science and Nutrition, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Seoul Environmental and Sanitary Research Institute, Seoul 137-130, Korea

**Korea Food Research Institute, Songnam 463-420, Korea

Abstract

Effect of Fermentation temperature on the changes of chemical components in *Kakdugi* during fermentation was investigated by measuring free sugar, organic acid and volatile compounds up to 57 days at several temperatures. The mannitol was increased in palatable period in contrast with those of other free sugars. The higher the initial fermentation temperature was and the longer the initial fermentation time at 20°C was, the faster the second increasing period was and the less the increasing contents was. Lactic acid was increased 6~31 times from a little amount at the initial period. The higher the initial fermentation temperature was and the longer the initial fermentation time at 20°C was, the faster the increasing period was and the more the increasing content was. But malic acid which was abundant (55.1% of total nonvolatile organic acid) in the initial fermentation period was remarkably decreased in the palatable period. The change of the sulfides among the volatile compounds was remarkable. Methyl allyl sulfide which was a little in the initial fermentation period was remarkably increased in the final fermentation period, and the correlation coefficients between the content of methyl allyl sulfide and aroma in sensory evaluation were high. It could be suggested that the fermentation temperature should be set to 4°C after fermentating at 20°C for 36 hours in the view point of keeping the *Kakdugi* taste and quality well because of high content of free sugar and nonvolatile organic acids.

Key words: *Kakdugi*, temperature, taste, volatile compound

서론

김치류 중 깍두기는 무를 깍둑썰기로하여 고춧가루, 새우젓, 파, 마늘, 생강 다진 것으로 버무려 익힌 것(1)으로 독특한 방향, 감칠맛, 신맛이 조화된 한국고유의 음식이다(2). 깍두기는 발효숙성되면서 김치료원인 무에 미생물의 활동으로 휘발성 및 비휘발성 유기산, 유리당, 유리아미노산, 탄산가스 등의 맛성분이 생성, 소멸의 현상을 반복한다.

깍두기에 관한 연구는 깍두기의 오랜 역사성, 다양

한 종류, 높은 선호도에도 불구하고 최근까지 많이 이루어지지 않았는데, 이화학적 성분변화를 본 것(3-6) 숙성기간에 따른 물리적 특성, 염침가에 따른 깍두기의 물리적, 관능적 특성의 변화를 본 것(7-10)이 있다. 그러나, 맛성분을 최대로 생성하면서 오랜기간 유지할 수 있는 온도설정은 연구되지 않았으며 휘발성 향기성분에 관한 연구는 아직 미비한 상태이다.

그러므로 본 연구에서는 전보(11)에 이어 깍두기의 발효속성온도를 달리하였을 때 맛에 영향을 줄 수 있는 유리당, 비휘발성 유기산 및 휘발성 향기성분의 특성에

† To whom all correspondence should be addressed

어떠한 영향을 미치는지 알아보았다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 무는 전보(11)와 같은 중량 2kg 정도의 충청도 보은산 가을 무(*Raphanus sativus* L.)를 사용하였고, 부재료 또한 전보(11)와 동일하다.

깍두기 담금방법

담금방법은 전보(11)와 동일하게 하였으며, 재료의 양은 무 무게당 고춧가루 3.5%, 새우젓 5.4%, 마늘 3.5%, 생강 0.6%, 쪽파 3.5%, 소금 1.8%와 설탕 0.8%였다. 무의 크기를 2.5×2.5×2.5cm, 담금시 염 농도는 2.25%였다.

실험처리구

전보(11)와 같이 즉, 일반적으로 가정에서 겨울철을 제외한 계절에 깍두기를 담겨 발효숙성시키는 방법인 20°C에서 12시간(A), 24시간(B), 36시간(C) 숙성시킨 후 4°C에서 저장하는 것과 겨울철 땅속 저장온도 또는 시판 김치 판매대의 온도라고 할 수 있는 10°C(D)에서 담금 즉시부터 계속 발효숙성시키는 것, 그리고 실온(20°C, E)에서 담금 즉시부터 계속 발효숙성시키는 것을 비교하면서 그 변화를 보았다.

유리당 측정

깍두기 50g을 2분간 분쇄기(금성다용도 분쇄기, GFM 350B)로 갈아서 50ml의 증류수를 넣고 2분간 균질기(Janke & Kunkel, ultra-turrax T25, Germany)를 사용하여 균질화 시킨 후원심분리하여 상등액을 취한다. 이것을 2회 반복하여 얻어진 상등액을 200ml로 정용한 다음, 이중 100ml를 취하여 70°C water bath상에서 감압 농축하여 약 20ml로 만들어 동결건조시켰다. 동결건조된 시료 0.2g과 표준유리당에 pyridine 600μl, hexamethyl disilazane(HMDS) 540μl와 trifluoroacetic acid(TFA) 60μl, 내부표준물질로서 methyl stearate가 들어있는 pyridine용액(0.1091g/100ml) 1ml를 가한 후 40°C에서 30분간 반응시켜 trimethyl silyl 유도체를 제조하여 gas chromatography로 분석하였으며, 분석조건은 GC(Hewlett Packard 5890 II, USA)를 사용하였고, column은 BP-10, Wall coated with 14% cyanopropyl phenyl dimethyl siloxane(25m×0.32mm×0.33μm)으로 하였고, oven temperature는 170°C(holding 1min)-5°C/min -230

°C(holding 8min)였다. Carrier gas는 hydrogen으로 12psi였고, injection은 0.2μl, make up gas는 nitrogen으로 30ml/min였다. Detector는 flame ionization detector(FID)였고, injector temperature는 300°C, detector temperature는 320°C로 하였다(12).

비휘발성 유기산 측정

깍두기 50g을 2분간 분쇄기로 갈아서 methanol 160ml를 넣고 2분간 균질화 시킨 후 원심분리하였다. 상등액을 취하고 남은 잔사에 80% methanol 50ml를 가하여 균질화시키고 이것을 원심분리하는 조작을 2회에 걸쳐 실시하였다. 상등액을 모아서 500ml로 정용한 후 이중 100ml를 취하여 약 2ml가 되도록 농축시킨 후 완전 건조시켰다(13). 건조가 끝난 시료를 14% BF₃/Methanol용액 2ml를 가하고 내부표준물질로서 methyl laurate가 함유되어 있는 chloroform 용액(0.6254g/250ml)을 2ml가하여 80°C에서 30분간 반응시켜 methyl ester로 유도체화시킨 후, 시험관에 옮겨 4ml의 saturated ammonium sulfate를 가하여 유기산 methyl ester를 chloroform층으로 이행시키고, 여기에 소량의 sodium sulfate를 가하여 탈수시킨 다음 여과를 거쳐 gas chromatography(Varian Vista 402)로 비휘발성 유기산을 분석하였으며, 분석조건은 column은 BP-20, fused silica capillary column(0.33mm×30m×0.33μm)으로 하였고, oven temperature는 70°C(holding 1min)-5°C/min -210°C(holding 5min)였다. Carrier gas는 hydrogen으로 12psi였고, injection은 0.2μl, make up gas는 nitrogen으로 30ml/min였다. Detector는 flame ionization detector(FID)였고, injector temperature는 250°C, detector temperature는 270°C로 하였다(14).

휘발성 향기성분 포집 및 분석

향기성분의 포집은 dynamic headspace법에 따라, Tekmar Purge and Trap System인 Tekmar LSC-2000 automatic liquid sample concentrator(Tekmar Company, USA)를 이용하였다. 깍두기 20g을 100ml 유리병(55mm O.D.×120mm, Schott Glasswork, Germany)에 담는다. 뚜껑의 윗부분에는 inlet과 outlet tube가 있고 PTEE screw-top형태로 잠그게 된다. Purging gas로서 질소를 보내 휘발성 성분을 30분간 포집한다.

시료의 휘발성 성분의 포집이 완료되면, column oven의 initial temperature는 액체질소로 5°C로 냉각시켜 column의 앞부분에서 휘발성 물질이 응축하게 하도록 하였다. Dynamic headspace법으로 추출된 김치의 휘

발성향기 성분을 gas chromatography(Hewlett Packard 5890 II, USA)를 이용하여 분리하였고, 분석조건에서 column은 DB-5, fused silica capillary column(50m×0.32mm×0.33μm)으로 하였고, oven temperature는 5°C(holding 3min)-3°C/min -220°C(holding 5min)였다. Carrier gas는 helium으로 12psi였고, make up gas는 nitrogen으로 30ml/min였다. Detector는 flame ionization detector(FID)였고, injector temperature는 120°C, detector temperature는 220°C로 하였다(15).

휘발성 향기성분 동정

향기성분은 Gas Chromatograph Mass Spectrometer(GC-MS)를 사용하여 분석하였다. GC에서 mass spectrometer(MS)로 시료를 도입하기 위한 interface온도는 200°C로 하였고, 이때 사용하는 MS의 조작조건은 concept II(Kratos Analytical, Manchester, UK)를 사용하였고, electron voltage는 70eV, mass range는 50~300m/e, scan speed는 1 second per decade로 MS(mass spectrum) library system(wiley data system)을 이용하여 동정하였다. GC의 검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram과 MS에서 얻어진 Total ion chromatogram(TIC)를 상호 비교하기 위한 표준 index 물질로서 n-alkane을 사용하였다. 먼저 n-alkane을 GC에 주입하였을 때 FID에서 얻어지는 chromatogram으로부터 각각의 n-alkane의 머무름 시간(탄소수×100)을 구한 후, n-alkane의 시간대에 따라 1차 함수로 대입하여 linear relative index(LRI)를 구하였다. 한편, 동일한 n-alkane을 GC-MS system에 주입하여 total ion chromatogram으로부터 얻어지는 머무름 시간을 앞과 같이 계산한 뒤 GC의 FID에 의한 chromatogram과 비교하여 각 향기성분에 대한 상대적인 머무름 시간(relative retention time)을 계산하였다. 향기성분의 동정은 Kovats Retention Index (16)를 참조하여 동정하였다.

결과 및 고찰

유리당

발효속성온도를 달리한 깎두기 발효속성 중 유리당의 함량은 Table 1과 같으며, 초기 발효속성 중 유리당의 양은 α-glucose, β-glucose, fructose, mannose, α-galactose, β-galactose, mannitol의 순으로 나타났다. Table 1과 같이 초기에는 mannitol을 제외하고 원료무자체의 높은 당 함량 때문에 다소 많은 유리당을 보였

다. 그러나 초기 감소 후 1차 증가가 있었고, 점점 감소하다가 다시 증가하는 2차 증가현상을 보여 김 등(17)의 보고와 일치하였다.

이러한 유리당의 변화 양상은 강 등(18)의 동치미 발효온도 및 시간에 따른 담금액의 환원당의 변화에서도 볼 수 있는데, 발효 말기에는 다시 증가하여 미생물의 번식과 다당류의 분해와의 관계를 짐작케 한다고 보고한 것과 일치하였다.

2차 증가 후 α-glucose의 경우 최고치의 함량(dry basis)을 보면 처리구 A, B, C, D와 E는 8.60, 9.94, 5.06, 4.42%와 5.60%이었다. 발효 속성온도가 낮고 실온에서 숙성 시간이 짧은 처리구 A와 B가 처리구 C, D와 E보다 높은 값을 나타내는 경향을 보였다. 그러므로 초기 발효속성 온도가 낮고 실온에서 숙성 시간이 짧은 것일수록 증가량이 많으며, 보유수준도 높았다.

이것은 강 등(18)의 연구결과에서 25°C에서의 발효시 당의 함량이 가장 낮아 이 발효온도가 미생물의 성장에는 가장 좋은 조건으로 작용하여 많은 미생물이 대사 및 증식을 위하여 당을 주영양원으로 이용했음을 추측할 수 있었으며, 반면 4°C에서 발효시킨 동치미액의 환원당 함량은 다른 발효온도에 보다 높은 함량을 보였는데, 이는 본 실험의 처리구 A와 B도 같은 결과를 나타내었기에 4°C의 낮은 온도에서는 미생물의 작용을 덜 받은 것으로 추측된다는 결과와 일치하였다.

또한 2차 증가현상 이후 처리구 A, B와 C는 발효속성 말기까지 다소 높은 유리당을 보유하고 있어, 전보(11)에서 맛의 관능검사 결과 전체 발효속성 57일 동안 맛이 좋았다는 것과 비슷한 경향을 보였다.

Mannitol의 경우는 다른 유리당과는 달리 발효속성이 진행됨에 따라 증가하는 결과를 나타냈다. 증가시키는 처리구 B를 제외하고는 전보(11) 관능검사 결과 맛이 좋아지는 시기와 일치하였는데, 처리구 A, B, C, D와 E에서 각각 발효 16, 23, 3, 11일과 3일째였다. 그리고, Table 1에서와 같이 증가량의 수준도 같은 경향으로 전체 처리구에서 초기 발효속성온도가 높고 실온에서 숙성 시간이 긴 것일수록 증가시기가 빠르며 증가량이 많았다. 이것은 mannitol이 증가되는 시기는 김치의 맛이 좋다고 알려진 시기와 상당히 근접되어 있다는 허 등(13)의 보고와 일치하였다. 이러한 변화는 처리구 E에서 더욱 뚜렷한데 더욱 특이한 현상은 발효 23일째 대부분의 유리당이 거의 소멸된 시기에 처리구 E만이 갑자기 크게 증가하였다. 따라서 깎두기 자체의 독특한 맛을 주는 것은 유리당 중 mannitol이 영향을 많이 미치는 것으로 보여진다.

Table 1. Changes in free sugars of *Kakdugi* during fermentation (g/100g, dry basis)

Samples	Days	Free sugars						
		α -Glucose	β -Glucose	α -Galactose	β -Galactose	Mannitol	Mannose	Fructose
A	0	9.88	16.75	1.88	1.01	-	6.87	9.42
	1	7.00	10.66	1.09	0.99	-	4.07	6.83
	3	4.31	2.20	-	0.73	-	2.42	6.05
	5	7.31	12.20	1.40	1.03	-	5.68	7.15
	8	7.08	12.35	1.25	0.88	-	4.56	7.29
	11	5.42	9.08	1.28	1.21	-	3.95	7.98
	16	4.97	7.82	1.05	0.91	0.22	3.92	7.79
	23	5.38	8.55	0.60	0.88	0.17	3.86	6.68
	29	5.94	10.20	2.18	0.98	0.28	5.81	8.44
	37	8.60	14.22	2.48	1.55	0.35	8.18	9.51
	45	7.42	13.25	-	1.59	0.11	4.74	11.76
	57	5.79	9.08	-	1.20	0.21	4.56	9.55
B	0	9.88	16.75	1.88	1.01	-	6.87	9.42
	1	7.85	12.71	1.18	1.22	-	4.40	8.78
	3	4.75	7.67	1.72	0.70	-	2.81	6.39
	5	8.23	14.14	1.69	1.22	-	7.00	7.23
	8	6.80	10.51	1.62	1.13	-	4.62	7.53
	11	6.11	10.02	1.60	1.26	-	5.42	6.64
	16	4.01	6.45	1.46	1.02	-	3.81	4.91
	23	3.58	5.66	0.72	0.85	-	3.02	6.23
	29	9.94	17.69	2.65	1.50	0.32	10.65	11.21
	37	4.21	6.43	1.32	0.81	0.23	3.46	5.86
	45	3.69	6.03	1.22	0.93	0.22	4.30	5.62
	57	4.85	7.61	0.90	1.18	0.23	4.04	9.43
C	0	9.88	16.75	1.88	1.01	-	6.87	9.42
	1	7.85	12.71	1.18	1.22	-	4.39	8.79
	3	4.89	7.39	1.57	0.81	0.46	4.15	6.90
	5	3.86	5.99	1.44	0.94	0.51	3.64	7.58
	8	2.75	4.21	0.79	0.55	0.37	1.72	5.56
	11	5.06	8.13	1.77	1.17	0.65	4.96	9.01
	16	3.34	5.74	1.26	0.54	0.49	4.02	4.45
	23	5.06	8.39	2.13	1.26	0.85	5.33	9.54
	29	4.10	5.93	1.09	0.83	0.66	2.92	10.22
	37	4.17	6.20	1.46	0.83	0.77	3.76	6.68
	45	4.48	7.71	1.66	0.88	0.94	4.45	8.86
	57	5.46	8.20	1.07	1.66	0.96	5.19	9.86
D	0	9.88	16.75	1.88	1.01	-	6.87	9.42
	1	6.24	9.81	0.94	0.85	-	3.25	7.70
	3	5.82	10.11	0.82	0.48	-	2.93	5.67
	5	7.22	12.34	1.79	1.72	-	7.19	7.15
	8	4.76	7.66	1.70	1.02	-	3.48	8.00
	11	4.10	6.17	1.17	0.79	0.24	3.41	7.29
	16	2.90	5.22	-	0.08	0.32	2.63	4.25
	23	4.43	7.48	1.87	0.87	0.44	5.99	5.40
	29	4.04	6.87	1.14	0.79	0.37	4.00	7.12
	37	0.18	0.34	-	0.37	0.50	0.49	0.95
	45	0.34	0.62	-	0.32	0.42	0.59	1.51
	57	2.07	3.77	-	0.49	0.46	1.94	4.07
E	0	9.88	16.75	1.88	1.00	-	6.87	9.41
	1	7.85	12.72	1.18	1.22	-	4.39	8.79
	3	3.90	6.43	1.02	0.55	2.72	3.64	5.98
	5	7.53	13.55	1.30	1.89	4.61	10.48	6.20
	8	3.30	4.80	1.00	0.62	0.45	1.90	6.69
	11	0.19	0.04	-	-	0.04	-	0.39
	16	5.60	9.93	1.91	1.14	0.42	7.57	7.32
	23	0.11	2.18	-	-	13.05	0.21	0.27
	29	0.07	0.19	-	-	12.90	0.07	0.08
	37	0.71	1.37	-	-	12.31	-	-
	45	0.57	1.11	-	-	9.21	-	-
	57	0.26	0.59	-	-	15.02	-	-

A: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 12hours, B: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 24hours, C: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 36hours, D: Stored at 10°C, E: Stored at 20°C

Table 2. Changes in non-volatile organic acids of *Kakdugi* during fermentation (mg/100g)

Samples	Days	Non-volatile organic acid								
		Lactic	Oxalic	Malonic	Fumaric	Levulinic	Succinic	Malic	Citric	Pyroglutamic
A	0	75.6	12.3	5.7	5.3	98.6	28.6	491.2	97.9	75.6
	1	134.4	-	-	-	47.8	22.5	286.1	-	113.9
	3	400.3	16.6	14.6	-	102.5	44.9	495.1	-	171.1
	5	489.5	19.7	12.8	-	38.1	38.1	289.8	-	159.5
	8	844.4	15.6	13.6	3.3	29.0	47.9	250.2	79.2	120.8
	11	1943.7	-	-	-	-	41.2	71.5	60.2	347.1
	16	5310.9	13.3	5.8	34.4	28.7	43.8	-	-	333.6
	23	8382.8	-	16.4	-	35.5	46.5	-	-	320.2
	29	8541.2	-	18.6	-	37.5	41.9	-	-	274.5
	37	8820.3	-	-	-	15.0	34.2	-	-	246.0
	45	8264.6	-	-	-	22.7	36.5	-	-	315.7
	57	9688.6	-	-	-	-	35.5	-	-	277.4
B	0	75.6	12.3	5.7	5.4	98.6	28.6	491.2	97.9	75.6
	1	227.7	16.0	15.1	4.7	80.6	40.3	300.3	89.1	130.8
	3	406.6	19.2	17.3	2.8	5.4	45.9	363.0	122.9	143.9
	5	496.4	19.9	12.9	-	39.2	38.6	293.9	-	161.8
	8	4141.1	-	35.2	47.9	123.0	40.1	212.1	192.2	303.5
	11	4094.5	-	17.4	-	7.6	43.0	-	48.2	361.2
	16	6948.2	16.9	8.4	5.8	50.2	41.5	8.6	-	265.5
	23	9358.7	11.4	20.8	3.4	22.6	54.2	-	-	337.8
	29	7242.9	14.0	19.6	3.6	40.1	132.9	26.6	-	316.7
	37	8537.5	-	-	-	-	130.1	-	-	304.7
	45	9035.9	-	-	-	-	128.5	-	-	222.5
	57	9438.5	-	-	-	-	133.5	-	-	295.9
C	0	75.6	12.4	5.7	5.3	98.6	28.6	491.2	97.9	75.6
	1	227.7	16.0	15.1	4.7	80.6	40.3	300.3	89.1	130.8
	3	381.5	14.1	16.5	5.0	68.2	58.4	353.2	58.7	140.5
	5	4712.4	-	17.2	-	29.2	60.9	140.8	-	162.9
	8	5508.2	-	25.7	-	52.2	54.0	54.7	-	502.3
	11	5999.5	13.8	6.8	5.3	41.3	90.9	8.7	38.0	218.0
	16	6239.5	13.7	6.6	4.6	37.1	93.6	-	-	202.0
	23	9144.4	11.4	18.3	3.9	22.3	162.5	-	-	307.9
	29	8333.2	6.0	17.0	1.3	9.3	103.3	-	-	263.1
	37	10308.0	-	13.9	-	26.1	146.2	-	-	262.4
	45	8424.9	-	17.2	-	20.8	137.6	-	-	295.1
	57	9515.4	-	-	-	-	134.7	-	-	347.4
D	0	75.6	12.4	5.7	5.3	98.6	28.6	491.2	97.9	75.6
	1	102.1	8.3	9.1	3.8	38.6	21.9	286.8	73.5	61.7
	3	288.1	13.8	10.6	-	73.0	39.5	333.5	97.3	76.6
	5	5476.4	12.1	20.1	3.0	46.0	55.0	68.1	-	200.8
	8	7000.8	12.1	11.9	4.9	45.6	52.6	14.8	-	274.6
	11	4411.3	-	14.2	-	39.4	50.7	-	-	176.2
	16	10267.6	9.9	5.7	3.3	13.4	52.1	-	-	393.9
	23	10105.3	10.5	11.4	4.7	25.9	54.1	-	-	361.5
	29	9819.5	-	18.4	-	24.7	54.8	-	-	410.3
	37	11016.1	-	-	-	-	67.7	-	-	343.3
	45	10555.8	-	-	-	-	76.8	-	-	351.1
	57	11383.3	-	-	-	-	76.6	-	-	360.3
E	0	75.6	12.4	5.9	5.3	98.6	28.6	491.1	97.9	75.6
	1	227.7	16.0	15.1	4.7	80.6	40.3	300.3	89.1	130.8
	3	7069.8	9.8	22.1	3.6	36.4	237.0	81.4	-	180.0
	5	8174.8	11.1	21.7	3.0	19.9	254.6	74.5	-	348.8
	8	9742.8	9.2	18.6	2.8	9.9	228.8	28.2	-	593.6
	11	11532.0	10.6	22.4	3.0	18.4	287.8	12.7	-	469.5
	16	8957.4	14.8	3.5	5.8	38.9	253.1	7.6	-	434.7
	23	9274.6	12.7	39.4	-	-	301.9	-	-	592.0
	29	8420.6	-	9.6	-	-	193.1	-	-	567.6
	37	16430.1	-	-	-	-	147.2	-	-	597.1
	45	18065.0	-	-	-	-	139.2	-	-	509.3
	57	24872.8	-	-	-	-	188.7	-	-	828.2

A: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 12hours, B: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 24hours, C: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 36hours, D: Stored at 10°C, E: Stored at 20°C

비휘발성 유기산

발효숙성 온도를 달리한 각두기의 비휘발성 유기산을 GC로 분석한 결과는 Table 2와 같다. 비휘발성 유기산 중 lactic, succinic, malic acid와 pyroglutamic acid의 변화양상이 두드러졌으며, 이중 malic acid를 제외한 대부분은 발효가 진행됨에 따라 증가하였다. 따라서 전체 발효숙성 과정에서 맛있는 시기에 lactic, succinic, pyroglutamic acid가 가장 많았고, 발효 후기에는 oxalic, malic, fumaric, 그리고 levulinic acid가 없어지고, lactic, succinic, 그리고 pyroglutamic acid만이 잔존하였다.

Lactic acid는 초기에 소량 있던 것이 처리구 A, B, C, D와 E에서 발효 16, 8, 5, 5일과 3일째에 6~31배로 크게 증가하였다. 이 때 증가시기와 증가량은 초기 발효 숙성 온도가 높고 실온에서 숙성 시간이 긴 것일수록 빨랐으며, 그 증가량도 같은 경향으로 강 등(18)의 결과

와 일치하였다. 또한 이시기는 전보(11)의 관능검사 결과 맛이 좋아지는 시기와 일치했으며, 그 때의 pH는 4.42, 4.60, 4.28, 4.24와 4.14로 감소하였고, 총산함량은 0.64, 0.54, 0.60, 0.58%와 0.93%로 증가하였다.

Succinic acid의 경우 처리구 A와 D는 초기값에서 약간 증가한 후 유지하였고, 처리구 B, C와 E는 발효 29, 23일과 3일에 큰 폭으로 증가했다. 증가시 최고치도 초기 발효숙성온도가 높고 실온에서 숙성 시간이 긴 것일수록 높았다. 또한 전보(11)의 맛의 관능검사 결과에서 증가시 최고점의 순서가 처리구 E>C>D>B>A라는 점에서 볼 때, succinic acid는 각두기의 맛에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Pyroglutamic acid의 초기값은 lactic acid와 같은 값인 75.6mg%로 존재하다가 lactic acid보다는 적은 폭으로 증가하여 커다란 변화없이 그 수준을 유지하는 것

Table 3. Volatile components obtained from *Kakdugi*

PN ¹⁾	RT ²⁾	LRI ³⁾	Component	Identification
1	5.1	507	Acetaldehyde	MS
2	5.2	510	Methane thiol	MS
3	5.8	529	Ethanol	MS,Rt
4	6.5	545	Formic acid ethylester	MS
5	8.3	597	Formic acid	MS,Rt
6	8.9	602	Allyl Mercaptane	MS,Rt
7	11.4	658	Acetic acid	MS,Rt
8	13.5	696	Methyl allyl sulfide	MS,Rt
9	15.1	714	Methyl isothiocyanate	MS,Rt
10	16.4	745	Dimethyl disulfide	MS
11	17.7	765	Methyl benzene	MS,Rt
12	20.1	800	Butanoic acid ethylester	MS
13	21.3	836	Isopropyl isothiocyanate	MS
14	22.1	840	Methyl pentanol	MS
15	23.6	857	Diallyl sulfide	MS,Rt
16	27.4	919	Methyl allyl disulfide	MS
17	28.2	932	Methyl propyl disulfide	MS
18	28.4	934	α-Pinene	MS,Rt
19	28.7	940	Trans propenyl methyl disulfide	MS
20	29.3	949	Camphene	MS,Rt
21	30.5	970	Dimethyl trisulfide	MS
22	31.2	992	3-Butenyl isothiocyanate	MS
23	32.0	1000	β-Myrcene	MS,Rt
24	32.7	1005	α-Phellandrene	MS,Rt
25	34.2	1031	β-Phellandrene	MS
26	34.4	1034	1,8-Cineole	MS,Rt
27	37.3	1086	Diallyl disulfide	MS,Rt
28	37.9	1096	Trans propenyl propyl disulfide	MS
29	38.4	1104	3-Allyl thiopropionic acid	MS
30	40.4	1142	Methyl allyl trisulfide	MS
31	45.1	1230	Dimethyl tetrasulfide	MS,Rt
32	48.9	1306	Diallyl trisulfide	MS
33	57.4	1490	α-Curcumene	MS
34	58.0	1502	α-Zingibrene	MS
35	58.4	1508	Farnesene	MS
36	58.6	1512	β-Bisabolene	MS
37	59.3	1533	△-Sesquiphellandrene	MS

¹⁾Peak number, ²⁾Retention time, ³⁾Linear retention index

으로 나타났다. 증가시 최고값은 처리구 E>C>D>B>A의 순으로 높아 초기 발효속성 온도가 높고 실온에서 숙성 시간이 긴 것일수록 증가량이 많았다.

한편, malic acid의 특징을 보면 원료무에 malic acid가 460.55mg%로 많이 존재하였고, 깍두기 담금 직후의 malic acid 함량도 491.15mg%로 전체 비휘발성 유기산 중 55.1%를 나타내 가장 많은 비율을 차지하였다. 이렇게 초기에 높은 함량을 보이던 malic acid는 발효속성이 진행되면서 감소하여 지와 김(5), 류 등(19)과 허 등(20)의 결과와 일치하였다.

감소 변화를 발효속성 기간에 따라 보면 처리구 A, B, C, D와 E에서 발효 16, 16, 11, 5일과 3일째로 전체 처리구에서 그 시기가 점점 빨라졌다. 또한 이 때의 pH를 보면 처리구 A, B, C, D와 E에서 pH 4.42, 4.42, 3.90, 4.24와 4.14로 malic acid가 급격히 감소하는 시기와 전보(11)에서 관능검사 결과 맛이 좋아지는 시기가 일치함을 알 수 있었다. 그러므로 malic acid를 깍두기의 발효속성중의 지표로 삼을 수 있다고 생각된다.

깍두기의 휘발성 향기성분 동정

깍두기의 휘발성 향기성분을 동정하기 위하여 gas chromatograph로 분석한 결과는 Table 3과 같다. GC로 분석하여 분리된 peak의 수는 약 60여개인데, 그 중 37개의 성분이 mass spectrometer(MS)로 확인되었다. GC-MS로 확인된 성분 중 acetaldehyde, ethanol, allyl mercaptane, formic acid ethylester, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide 등이 많이 존재함을 알 수 있었다.

깍두기 발효속성중의 휘발성 향기성분 변화

발효속성 온도를 달리한 깍두기의 발효속성 중에는 대표적인 휘발성 향기성분 중에서 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide의 변화가 두드러졌다.

Methyl allyl sulfide는 초기에 소량 존재하던 것이 발효 말기에 이르러서는 큰 폭으로 증가하고, 이 때의 증가시기는 처리구 E, C와 처리구 B, D와 처리구 A의 순으로 빨라서 초기 발효속성온도가 높고 실온에서 숙성 시간이 긴 것일수록 빨리 증가됨을 알 수 있었다.

생성시의 최고량은 methyl allyl sulfide와 diallyl disulfide는 비슷한 수준이나, dimethyl disulfide와 methyl allyl disulfide는 처리구 A>B>C>D>E의 순으로 높아 초기 발효속성 온도가 낮고 실온에서 숙성 시간이 짧은 것일수록 많은 양이 증가됨을 알 수 있었으며, 이 중

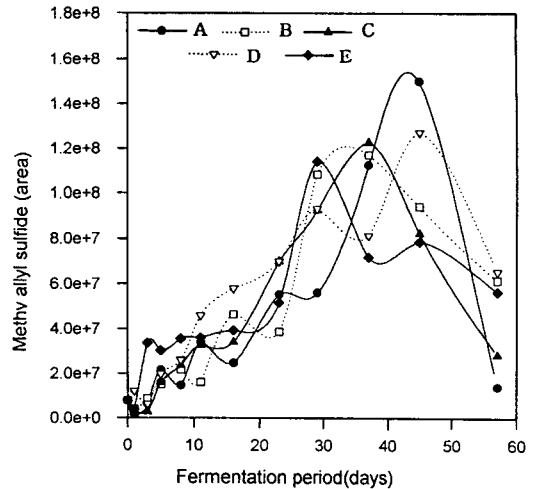


Fig. 1. Changes methyl allyl sulfide of *Kakdugi* during fermentation.

A: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 12 hours
 B: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 24 hours
 C: Stored at 4°C after keeping at 20°C for 36 hours
 D: Stored at 10°C E: Stroed at 20°C

methyl allyl sulfide의 발효속성 중 변화양상을 Fig. 1에 나타내었다. 질량분석기(GC-MS)에 의해 분리동정된 37가지의 volatile compounds와 냄새(aroma)의 관능검사 결과를 1차 함수에 의해 상관관계를 구해 본 결과 methyl allyl sulfide와 dimethyl disulfide는 비례적인 상관관계를 보이면서, 다른 volatile compounds보다 높은 상관도를 나타내었다. 특히 methyl allyl sulfide는 D군에 있어서 r값이 0.91로 높은 상관관계를 보여, 발효속성 중 깍두기의 shelf-life를 측정할 수 있는 지표물 질로 이용될 수 있다고 생각된다.

요 약

깍두기의 발효속성온도가 깍두기의 유리당, 유기산 및 향기성분에 미치는 영향을 알아본 결과는 다음과 같다. 20°C에서 12시간(A), 24시간(B), 36시간(C) 숙성시킨 후 4°C에서 발효숙성시킨 것, 10°C(D)에서 담금 즉시부터 계속 발효숙성시킨 것, 실온(20°C, E)에서 담금 즉시부터 계속 발효숙성시킨 것을 실험처리구로 하였다. 유리당은 초기 발효속성 중 α-glucose, β-glucose, fructose, mannose, α-galactose, β-galactose, mannitol 순이었다. Mannitol은 전보(11)에서 관능검사 결과 맛이 좋아지는 시기에 증가하여, 초기 발효속성온도가 높고 실온에서 숙성 시간이 긴 처리구 C가 증가시기가 빠르며 증가량이 많았다. 비휘발성 유기산은 발효속

성 초기에 lactic acid, oxalic acid, malonic acid, fumaric acid, levulinic acid, succinic acid, malic acid, citric acid, pyroglutamic acid가 발견되던 것이, 발효속성 후기에는 lactic acid, succinic acid, pyroglutamic acid만이 잔존하였다. Lactic acid는 초기에 소량 존재하다가 관능검사결과 맛이 좋아지는 시기에 6~31배로 급상승하며, succinic acid 또한 발효가 진행됨에 따라 증가하였다. Malic acid는 담금 직후 55.1%로 가장 많은 비율을 차지하나, 관능검사결과 맛이 좋아지는 시기에 malic acid는 급격히 감소하며, 그 시기는 초기 발효속성온도가 높고 실온에서 숙성 시간이 긴 C 처리구 일수록 빨라졌다. 휘발성 향기성분은 GC로 분석하여 약 60여개의 peak가 분리되었으며, 그 중 37개의 성분이 mass spectrometer(MS)로 확인되었는데, acetaldehyde, ethanol, allyl mercaptane, formic acid ethyl ester, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide 등이 많이 존재하였다. 특히 sulfide계통의 변화가 두드러졌는데, 이들 중 dimethyl disulfide와 methyl allyl disulfide는 발효속성온도가 낮고 시간이 짧을수록 많은 양이 생성되었고, methyl allyl sulfide는 관능적 특성 중 냄새(aroma)의 관능검사 결과와 높은 상관관계를 나타내었다. 따라서 본 실험의 조건에서는 발효 57일까지 적당한 발효상태를 유지하였던 처리구 A, B와 C 중에서 맛이 좋은 시기에 처리구 C가 유리당과 비휘발성 유기산의 함량이 다소 높게 나타나, 담금 즉시 20°C에서 36시간 숙성시킨 후 4°C에서 발효시키는 처리구 C가 다소 좋은 것으로 보여진다. 또한 mannitol, malic acid, methyl allyl sulfide를 발효속성의 지표물질로 삼을 수 있다고 생각된다.

문 헌

1. 윤서석 : 한국의 음식용어. 민음사, p.254(1991)
2. 윤진숙 : 열도를 달리한 김치의 휘발성 향미성분에 관한 연구. 서울대학교 대학원 식품영양학과 석박사 논문 초록(1977)
3. 서정숙 : 각두기의 성분변화에 관한 연구. 성신여자대학교 대학원 가정학과 석사논문(1976)

4. 지동현 : 숙성기간 중 무우 김치의 비휘발성 유기산의 변화. 서울대학교 대학원 식품영양학과 석·박사 논문 초록(1986)
5. 지옥화, 김미리 : 열도를 달리한 무우 김치의 숙성기간에 따른 비휘발성 유기산의 변화. 충남생활과학연구지, 1, 57(1988)
6. 김미리, 이혜수 : 각두기 숙성중 매운맛 감소에 관련된 인자들의 변화. 한국식품과학회지, 24, 361(1992)
7. 윤정원, 김중근, 김우정 : Microwave 열처리 및 혼합염의 첨가가 각두기의 물리적 성질에 미치는 영향. 한국농화학회지, 34, 219(1991)
8. 김중근, 윤정원, 이정금, 김우정 : 각두기의 저장성 향상을 위한 순간열처리 및 혼합염 첨가의 병용효과. 한국농화학회지, 34, 225(1991)
9. 김소연, 엄진영, 김광옥 : Calcium acetate 및 potassium sorbate를 첨가한 각두기의 품질특성. 한국식품과학회지, 23, 1(1991)
10. 김인혜, 김광옥 : 저염 각두기의 관능적 특성. 한국식품과학회지, 22, 380(1990)
11. 김성단, 장명숙 : 각두기의 발효속성온도가 관능적, 이화학적 및 미생물학적 특성에 미치는 영향. 한국식품영양과학회지, 26, 800(1997)
12. Ha, J. H., Hawer, W. D., Kim, Y. J. and Nam, Y. J. : Changes of free sugar in kimchi during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol., 21, 63(1989)
13. 허우덕, 하재호, 남영중, 김영진, 김익수 : 전통고유식품의 향과 맛성분의 규명 및 개선시험에 관한 연구 - 김치의 숙성중 향미성분의 변화-. 한국식품개발연구원, 14, 3(1988)
14. 하재호, 허우덕, 박용곤, 남영중 : Capillary Gas Chromatography를 이용한 비휘발성 유기산 분석. 분석화학, 1, 131(1988)
15. 허우덕 : 김치 휘발성 향기성분의 분석 방법에 관한 연구. 분석과학, 7, 125(1994)
16. Sadtler : The Sadtler standard gas chromatography retention index library Vol.1-4. Sadtler Research Laboratories(1986)
17. 김순동, 윤수홍, 강명수, 박남숙 : 각두기의 숙성에 미치는 감압 및 polyethylene film 포장처리 효과. 한국영양식량학회지, 15, 39(1986)
18. 강근욱, 손현주, 김우정 : 동치미 발효중 화학적 및 관능적 성질의변화. 한국식품과학회지, 23, 267(1991)
19. 류재연, 이혜성, 이혜수 : 재료의 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미성분의 변화. 한국식품과학회지, 16, 169(1984)
20. 허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화 : 김치의 저장중 향미성분의 변화. 한국식품과학회지, 20, 511(1988)

(1997년 10월 29일 접수)