

청갓 김치의 휘발성 성분과 발효 속성시의 변화

표영희 · 김정수* · 한영숙
성신여대 식품영양학과, *성신여대 화학과

Volatile Compounds of Mustard Leaf (*Brassica juncea*) Kimchi and Their Changes during Fermentation

Young-Hee Pyo, Jung-Soo Kim* and Young-Sook Hahn
Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University,
*Department of Chemistry, Sungshin Women's University

Abstract

Fourteen volatile compounds isolated by distillation under reduced pressure from Mustard Leaf (*Brassica juncea*) Kimchi were identified by the GC/FID and GC/MSD. They were composed of 63% of hydrocarbons and acid and 30% of isothiocyanates and their related components in relative amount; Volatile isothiocyanates and their related components such as 2-phenylethyl isothiocyanate, benzothiazole, 2-methyl benzothiazole and 2-(3H)-benzothiazolone, which are reported to be responsible for the pungent flavor of mustard products, were found in Mustard Leaf Kimchi. These volatile components were remarkably decreased during the fermentation of Mustard Leaf Kimchi.

Key words : Mustard Leaf Kimchi, volatile compounds, isothiocyanates, fermentation

서 론

십자화과 경엽채소류의 하나인 갓(*Brassica juncea*, Leaf mustard, Mustard green)은 겨자의 잎으로서 그 줄기와 함께 갓김치의 주원료 및 각종 김치류의 부재료로 널리 사용되고 있다^(1,2). 대표적인 갓김치는 전남 여천군 돌산면의 돌산 갓김치가 그 지방의 향토음식으로⁽³⁾ 오래전부터 알려져 왔으며 현재는 다양한 품종의 갓김치류가 전국적으로 소비되는 실정이다. 갓김치는 다른 김치류와는 달리 독특한 자극성의 매운 맛과 함께 발효속성시 쉽게 물러지지 않는 특성이 있다. 이와같이 갓김치의 산패억제 및 발효지연의 효과는 isothiocyanate류에 기인한 것으로 각종 세균과 효모, 곰팡이에 대한 항균활성의 결과로 보고되었다^(4,5). 최근에 강 등⁽⁶⁾은 갓의 에탄올추출물의 식품부패균 및 발효식품 미생물에 대한 항균효과를 보고하였으며 아울러 항균물질을 분리정제⁽⁷⁾하고 그 분자구조를 동정⁽⁸⁾하였다. 휘발성의 함황성분인 isothiocyanate류는 갓의 독특한 자극성의 매운 맛 성분으로 갓조직이 파괴될 때

glucosinolate류의 일종인 sinigrin에 내재효소인 myrosinase(thioglucoside glucohydrolase, EC 3.2.3.1)가 작용하여 생성되는 성분으로 그 중 allylisothiocyanate가 주성분으로 알려져 있다^(1,9). 조 등⁽¹⁰⁾은 돌산갓의 휘발성 물질은 총 26종류로 allylisothiocyanate, 3-butenyl isothiocyanate, n-hexyl isothiocyanate 등의 순으로 함유되었다 하여 돌산갓의 주요 휘발성 물질이 isothiocyanate류인 것으로 보고하였으나, Kojima 등⁽¹¹⁾은 갓 (*Brassica juncea* Czern.et Coss)의 잎과 잎줄기에서 3-phenylpropionitrile과 3-butenonitrile 등이 주요 휘발성 물질로 측정되었다 하여 돌산갓과는 그 결과가 차이가 나는 것으로 비교되었다. 이러한 차이는 갓의 매운 맛 성분의 주요 기질인 glucosinolate함량과 형태뿐 아니라 매운 맛 생성효소인 myrosinase의 활성이 갓의 품종이나 부위에 따라 다르기 때문일 것이다. 전라남도의 지역특산품으로 지정되어 매년 생산량이 증가하고 있는 돌산갓에 대한 연구는 이밖에도 돌산갓의 isothiocyanate류와 관련된 glucosinolate의 함량^(12,13) 및 myrosinase의 활성⁽¹⁴⁾이 김치품질에 미치는 영향과 갓을 김치류에 첨가하여 보존성을 연장하는 연구⁽¹⁵⁾가 다양하게 이루어져 왔다.

그러나 돌산 갓보다는 조직이 여리고 자극성 맛이

Corresponding author : Young-Sook Hahn, Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University, Dongsungdong, Sungbuk-ku, Seoul 136-053, Korea

상대적으로 약하여 서울 등 다른 지역에서 더 많이 유통되고 있는 청갯에 대한 연구 보고는 거의 찾아보기가 어렵다. 따라서 본 연구는 갯김치의 다양한 활용모색의 일환으로 갯의 품종을 달리하여 청갯김치의 휘발성 화합물의 종류를 분리 동정하고, 발효 숙성시의 이들 성분의 변화를 측정하여 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 갯은 1999년 2월 서울시내 백화점에서 판매하는 청갯을 실험 당일 구입하여 사용하였고 마늘과 홍고추 및 소금 등의 부재료는 인근 슈퍼마켓에서 구입하였다.

실험에 사용한 모든 시약은 Sigma와 純正化學 제품의 특급시약이며 GC측정시 내부 표준물질로 사용한 methyl stearate와 회석에 사용한 ethanol은 각각 Sigma 제품과 Aldrich제품이었다.

청갯김치 담그기

청갯은 3회정도 수세하여 4.5 cm길이로 잘라 잎과 줄기를 골고루 섞어 200 g을 취한 뒤 15%의 소금물에 30분간 절인 후 2회 수세하여 물기를 빼었다. 여기에 얇게 저민 마늘과 5 mm두께로 썰은 홍고추를 씨를 제거하고 각각 15 g씩 넣고 잘 혼합하여 경시적 측정에 사용할 양만큼 폴리에틸렌봉투(20 cm×20 cm)에 넣어 밀봉한 뒤 20°C의 저장조건에서 발효 숙성시켰다.

휘발성화합물의 추출

청갯 김치의 휘발성 화합물의 종류와 발효숙성 중 변화를 측정하기 위하여 20°C로 저장하면서 발효기간 0, 2, 4, 7, 14일 째에 갯 만을 분리하여 3차 증류수로 세척하였고, 분쇄기에서 2분간 분쇄한 후 150 ml의 증류수를 가해 균질화시켜 여과한 뒤 여과액은 steam distillation방법으로 감압증류하여 얼음 trap에서 증류물을 포집하였다⁽¹⁶⁾. 수집한 증류물에 GC측정시의 내부 표준물질인 methyl stearate 1 ml(0.5 ml/0.5 ml ethanol)를 가한 후 NaCl로 포화시켜 에테르로 추출하였다. 에테르추출액은 무수황산나트륨으로 탈수시켜 수분을 제거한 다음 40°C의 수조상에서 회전 농축기로 농축한 후 500 µl의 에테르를 첨가하여 녹인후, GC/FID 및 GC/MSD 분석시료로 사용하였다.

분석 및 동정

Table 1. Optimum Conditions of Gas Chromatographic Separation for Volatile Compounds of Leaf Mustard Kimchi

GC ; Hewlett-Packard 6890 Gas Chromatograph
Column ; HP-1(Cross-linked 1% phenylmethyl silicon : 30 m×0.25 mmID×0.32 µm film thickness)
Carrier Gas ; Helium with 0.8 ml/min.
Split ratio ; 1/10 (1 : 10)
Injection port temp. ; 250°C
Oven temperature program ; Initial temp-60°C
Initial time-1 min, Rate-5°C/min
Final temp-250°C
Final time-0 min
Solvent delay time ; 1.6 min
Injection Volume ; 3 µl

청갯김치의 휘발성성분의 분석 및 동정은 GC/FID 및 GC/MSD를 이용하였다. GC는 Hewlett-Packard(HP) 6890모델이었으며 검출기는 Flame Ionization Detector (FID)로 최적 분석조건을 잡은 후 Mass Selective Detector(MSD)를 사용하여 Table 1과 같은 조건에서 분석하였다. 이 때 MSD로 시료를 도입하기 위한 Interface의 온도는 230°C로 하였고 분석조건은 Electron Voltage 70 eV, Mass range는 40-300 m/z로 하였다.

Data처리는 HP Chemstation을 사용하였으며, 각 화합물의 동정은 표준물질이 있는 경우는 표준물질의 분석결과로 동정하였으며 GC/MSD에 내장된 Wiley library를 이용하여 확인하였다.

휘발성 화합물의 정량

정량을 위하여 청갯 200 g에 internal standard로 첨가된 methyl stearate와 각각 동정된 휘발성 화합물의 peak area%를 이용하여 청갯 1 kg에 함유된 휘발성 화합물을 상대적으로 정량하였다.

결과 및 고찰

청갯 김치의 휘발성화합물

청갯 김치의 휘발성 성분을 GC로 분석하여 얻은 total ion chromatogram은 Fig. 1과 같으며 GC/MSD를 이용하여 동정한 성분과 이들의 상대적 농도를 내부 표준피크와의 면적비로 산출한 결과는 Table 2와 같다. 청갯에서 분리 동정한 휘발성 성분은 14개의 화합물이었으며, 그 중 hydrocarbon류와 acid류의 화합물이 주성분으로 전체의 60%이상을 차지하였다. 전형적인 갯의 향기성분으로 알려진 isothiocyanate류는 2-phenylethyl isothiocyanate를 비롯하여 benzothiazole, 2-methyl benzothiazole이 전체 상대농도의 약 30%를 이

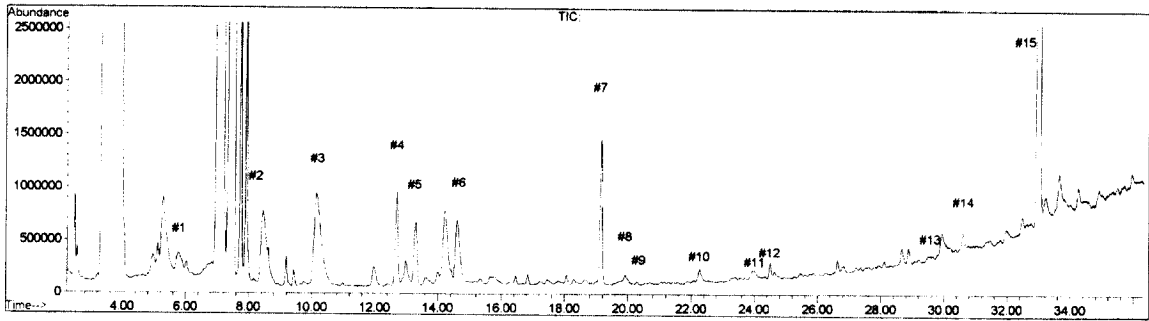


Fig. 1. GC chromatogram for the volatile compounds collected by reduced pressure from mustard leaf kimchi. The name of compound for each peak number is showed in table 2.

루고 있는 것으로 나타나 돌산갓의 주요 휘발성 물질이 allyl isothiocyanate, 3-butenyl isothiocyanate, n-hexyl isothiocyanate 등(10)으로 보고된 것과는 그 결과가 상이한 것으로 나타났다.

Brassica속 채소의 휘발성 성분에 관한 연구는 많이 밝혀져 있지 않으나 일찍이 Cole⁽¹⁷⁾은 3가지의 Chinese mustard (*B. campestris*)의 경우 4-pentenyl isothiocyanate가, 2가지의 Japanese mustard(*B. campestris*)에서는 3-butenyl isothiocyanate가 비교적 높게 측정되었고 그밖에 2-phenylethyl cyanide가 공통성분으로 존재한다고 하였다. 특히 *B. juncea*의 성숙 갓과 미성숙 갓의 휘발성 물질을 측정된 결과 전체적으로 높게 측정된 allyl isothiocyanate와 allyl cyanide함량이 미성숙 갓에서는 거의 확인되지 않았다⁽⁹⁾. 갓의 품종은 물론 성숙도에 따라라도 휘발성 성분의 종류와 함량에 차이가 있음을 시사하였다.

또한 갓의 부위별에 따라라도 휘발성 성분의 종류는 차이가 나는 것으로 알려지는데 *B. juncea*의 경우 주요 휘발성성분 11가지 화합물 중 methyl, isopropyl, 4-pentenyl, phenyl, 3-methylthiopropyl, benzyl기 등을 갖는 isothiocyanate가 앞보다는 종자쪽에 더 많이 존재하는 것⁽¹⁸⁾으로 보고되고 있다.

국내의 돌산갓의 주요 휘발성 물질에 대한 지금까지의 보고⁽¹⁰⁾에 따르면 돌산갓의 주요 휘발성 성분은 sec-butyl, allyl, n-hexyl, 3-butenyl, phenylethyl기 등의 isothiocyanate가 주성분이고 기타 nitrile류를 확인하였다고 하였으나 다른 연구자의 보고는 찾아 보기 힘들어 그 결과를 비교할 수는 없었다. 그러나 전 등⁽¹⁹⁾은 같은 재료인 돌산갓을 김치로 제조하여 숙성중의 휘발성성분의 변화를 관찰한 결과 3-isothiocyanato-1-propene(allylisothiocyanate)의 함량이 가장 많았고 di-2-propenyl disulfide, 1-methoxy-2-butanol, 4-isothio-

Table 2. Volatile Compounds Identified in Mustard Leaf kimchi

(0 days at fermentation)

Peak No.	R.T.(min) ¹⁾	Flavor compounds	Relative content(mg/kg) ²⁾
1	6.033	isocynato benzene	0.054
2	8.114	benzene acetaldehyde	0.06
3	10.113	nitromethane	55.74
4	12.967	benzothiazole	6.45
5	13.285	benzene propanenitrile	4.83
6	14.745	2-methyl benzothiazole	3.35
7	19.154	2-phenyl ethyl isothiazole	16.58
8	19.930	nonadecane	0.014
9	20.285	1,1-dimethyl ethyl-4-methyl phenol	0.353
10	22.264	hexadecane	0.681
11	23.956	2-3(H)-benzothiazolone	1.504
12	24.519	octadecane	0.139
13	29.935	hexadecanoic acid	0.719
14	30.622	pentadecane	0.424
15	33.042	octadecanoic acid methyl ester	I.S. ³⁾

¹⁾R.T. : retention time

²⁾Relative contents are obtained by observed peak area divided by total identified peak area which is comparing to the standard peak area

³⁾I.S. : internal standard.

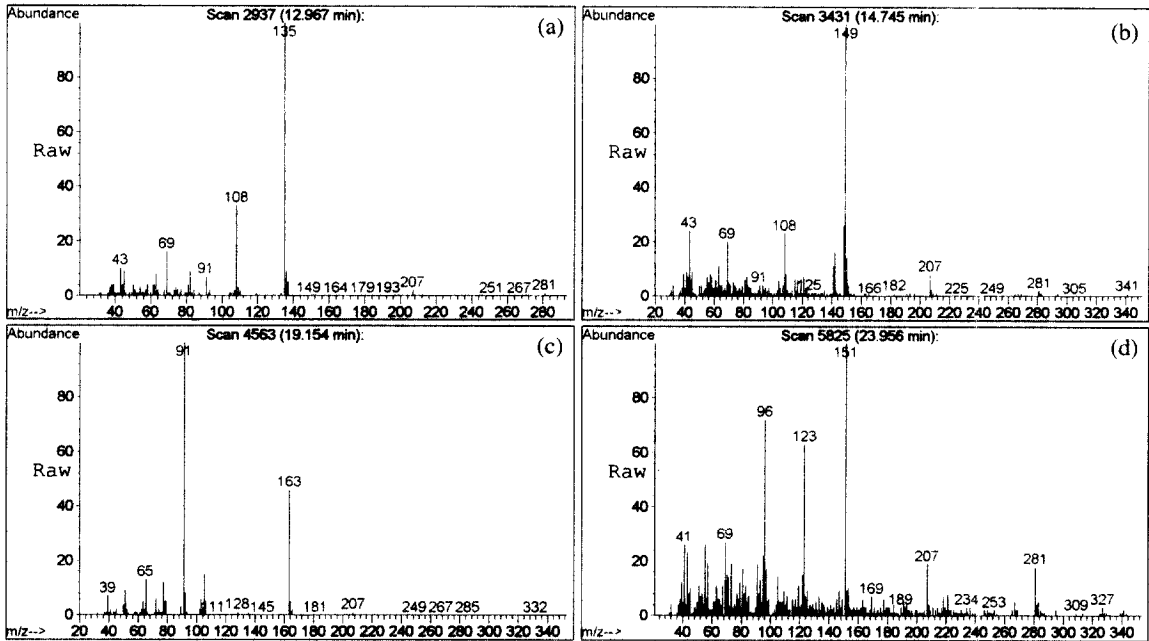


Fig. 2. Mass spectra for (a) benzothiazole (b) 2-methyl benzothiazole (c) 2-phenylethyl (d) 2-3(H)-benzothiazolone

cyanate-1-butene 그리고 dimethyl trisulfide 등이 측정되었다고 하여 소금에 절여진 것은 생갓의 휘발성 성분의 종류와는 일치하지 않는 것으로 비교되었다. Yasushi 등⁽¹⁶⁾도 갓침지물에서 검출한 휘발성 성분은 4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate와 몇가지의 sulfide류라 하여 같은 시료라 해도 처리 및 가공조건에 따라 그 결과는 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 본 실험은 돌산갓보다는 조직이 여리고 특유의 자극성 맛성분이 약한 청갓으로 김치를 제조하여 휘발성 화합물을 측정하였으며 그 결과는 Table 2에서처럼 지금까지의 allyl isothiocyanate류보다 nitromethane과 hexadecane 등을 포함한 hydrocarbon류 및 acid류가 상대적 함량이 높은 것으로 나타났다. 이것은 미성숙 갓에서는 성숙 갓과는 달리 allyl isothiocyanate의 함량이 거의 확인되지 않았다는 결과⁽⁹⁾와 유사한 것으로 조직이 여린 청갓의 휘발성 화합물은 돌산갓과는 일치하지 않는 것을 알 수 있었다. 특히 다른 분석결과와는 달리 allyl기와 같은 alkyl형의 isothiocyanate류 보다 고리형의 유도체인 2-methylbenzothiazole, benzothiazole, 2-phenylethyl isothiocyanate 등이 검출되었으며 이들의 mass spectra는 Fig 2에 나타내었다. 그밖에 nitromethane과 benzenepropane nitrile 등의 화합물이 확인되었다.

청갓 김치 숙성 중 휘발성 성분의 변화

청갓김치를 20°C의 저온온도에서 발효 숙성하면서 GC/MSD분석으로 휘발성 성분의 경시적인 변화를 측정하였다. 분석 동정한 휘발성 성분 중 청갓의 특징적인 자극성의 매운맛 성분으로 알려진 isothiocyanates와 그 유도체성분만 선택하여 저장중의 변화를 측정된 결과는 Table 3과 같았다. 이들 성분의 함량변화는 내부 표준물질 피크와의 면적비례에 의해 산출된 결과를 상대적 함량으로 비교하였다.

표에서 보면 청갓김치 저장 중 휘발성의 isothiocyanates와 그 유도체성분의 변화는 발효기일이 경과함에 따라 뚜렷이 감소하는 것으로 나타났다. 그 중 주요성분인 2-phenylethyl isothiocyanate는 저장 7 일째에 50%이상 감소하였고 14일째에는 80%이상 소실되는 것으로 나타났다. 나머지 성분들도 저장일이 경과할수록 그 함량이 감소되었으며 특히 2-(3H)-benzothiazolone의 경우 저장 7일째에 이미 95%이상 소실된

Table 3. Changes in Isothiocyanates and Their Related volatile Compounds of Mustard Leaf Kimchi during Storage at 20°C (mg/kg)

Volatile compounds	0	2	4	7	14(day)
benzothiazole	6.45	5.32	4.78	2.89	1.44
2-(3H)-benzothiazolone	1.50	1.18	0.19	0.05	0.06
2-methylbenzothiazole	3.35	3.56	1.44	0.98	0.35
2-phenylethyl isothiocyanate	16.58	16.02	10.54	7.89	2.93

것으로 나타났다. 이같은 결과는 갓김치 특유의 자극성 맛은 저장일이 경과할수록 맛이 없는 것으로 평가된 실험실의 관능검사의 결과와도 일치하는 것으로 저장 14일째의 갓김치는 보통 신 김치의 맛과 비슷한 것으로 평가되었다. 돌산갓 김치의 숙성 중 매운맛 성분의 변화는 20°C의 저장조건에서 저장 5일째에 주요 성분으로 측정된 3-isothiocyanate-1-propene이 59%정도 감소되었고 sulfide 류를 제외한 나머지 isothiocyanate 유도체성분들도 저장일에 따라 감소하는 것⁽¹⁹⁾으로 보고되었다. Ikawa등⁽²⁰⁾은 열절임 가공한 갓침지물(Takana-zuke)을 2-3°C의 온도조건에서 냉장보관시 상대적 함량이 현저하게 감소된 휘발성 화합물은 isothiocyanates였으며 acids, alcohols, hydrocarbons등의 화합물은 오히려 증가하였다고 하여 갓의 종류와는 상관없이 isothiocyanates의 저장 안정성이 매우 취약한 것으로 나타났다.

이같은 결과는 박등⁽¹⁴⁾의 갓김치 숙성 중 Myrosinase 활성은 20°C에서 3일 이상 저장하면 그 활성이 급격히 떨어져 4일 후에는 50%이상의 활성을 상실하고 10일 후에는 거의 활성이 없었다는 보고와 잘 일치하며, 갓김치 숙성 중의 매운맛 성분인 총 glucosinolate함량도 3-4일 이후부터는 급격히 감소되었다는 보고⁽¹²⁾등과도 유사한 결과로 설명된다. 따라서 갓김치류의 저장기일에 따른 특유의 자극성 휘발성성분의 상실은 isothiocyanates와 그 유도체성분의 소실로 추정되며 이같은 소실은 이들 휘발성 물질이 발효과정 중 타 성분으로 변화했거나 휘발되어 소실되었기 때문으로 생각되었다.

요 약

청갓으로 만든 갓김치의 휘발성 화합물의 종류를 GC/FID와 GC/MSD를 사용하여 분리 동정하고, 발효 숙성 중 isothiocyanates와 그 유도체함량의 변화를 측정하였다. 청갓 김치의 수증기 증류물로부터 14종의 휘발성화합물을 분리, 동정하였으며 그 중 hexadecanoic acid를 비롯한 acid와 nitromethane등의 hydrocarbons류가 전체의 63%이상을 차지하였다.

갓의 특징적인 자극성 성분으로 알려진 isothiocyanates와 유도체들의 함량은 전체화합물의 30%로, 2-phenylethyl isothiocyanate가 주요성분이었고, 그밖에 benzothiazole 2-methylbenzothiazole, 2-(3H)-benzothiazolone 등이 동정되었다. 청갓 김치의 발효숙성 중 isothiocyanates와 그 유도체들의 상대적 함량 변화는 저장4일 이후부터 뚜렷하게 감소되었으며, 그 중 2-

phenylethyl isothiocyanate경우 저장 7일째에 50%이상, 저장 14일째에는 80%이상 소실되는 것으로 나타났다.

문 헌

- Farrell, K.T. Spices, Condiments and Seasonings, Van Nostrand Company, N.Y., pp. 150-155 (1985)
- Jo, J.S. Food Materials. Moonundang, Seoul, pp. 230-231 (1987)
- Park, S.S., Jang, M.S. and Lee, K.H. Effect of fermentation temperature on the physicochemical properties of mustard Leaf (*Brassica juncea*) kimchi during various storage days. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 24 : 752-757 (1995)
- Deans, S.G. and Ritchie, G. Antibacterial properties of plants essential oils, *Intl. J. Food Microbiol.* 3 : 165-167 (1987)
- Park, S.K., Park, J.R., Lee, S.W., Seo, K.I. Kang, S.K. and Shim, K.H. Antimicrobial activity and heat stability of water-pretreated extract of leaf mustard dolsan (*Brassica juncea*). *J. Korean Soc. Food Nutr.* 24 : 707-712 (1995)
- Kang, S.K., Sung, N.K., Kim, Y.D., Lee, J.K., Song, B.H., Kim, Y.W. and Park, S.K. Effects of ethanol extract of leaf mustard (*Brassica juncea*) on the growth of microorganism. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23 : 1014-1019 (1994)
- Kang, S.K. Screening of antibacterial activity of leaf mustard extract. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23 : 1008-1013 (1994)
- Kang, S.K. Analysis of antibacterial structure of leaf mustard extract. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 24 : 702-705 (1995)
- 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. Natl. Food Res. Inst.* 45 : 33-35 (1984)
- Cho, Y.S., Park, S.K., Chun, S.S. and Park, J.R. Analysis of isothiocyanates in Dolsan leaf mustard (*Brassica juncea*). *Korean J. Dietary Culture* 8 : 147-151 (1993)
- Kojima, M., Uchida, M. and Akahori, Y. Studies on the volatile components of *Wasabia japonica*, *Brassica juncea* and *Cochliaria armonacia* by gas chromatography mass spectrometry; I. Determination of low mass volatile compounds. *Yakugaku Zasshi* 93 : 453-457 (1973)
- Cho, Y.S., Park, S.K. Changes in major taste components and microflora in mustard leaf-kimchi during fermentation. *Miwon Research Institute of Korean Food Dietary Culture* 5 : 183-208 (1994)
- Shim, K.H., Sung, N.K., Kang, K.S., Ahn, C.W. and Seo, K.I. Analysis of glucosinolates and the change of contents during processing and storage in cruciferous-vegetables. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 21 : 43-48 (1992)
- Park, J.R., Park, S.K., Cho, Y.S. and Chun, S.S. Purification and characterization of myrosinase in dolsan leaf mustard and changes in myrosinase activity during

- fermentation of leaf mustard kimchi. Korean J. Dietary Culture 9 : 137-142 (1994)
15. Park, H.S. and Han, Y.S. Effect of mustard leaf on quality and sensory characteristics of Kimch. J. Korean Soc. Food Nutr. 23 : 618-624 (1994)
16. Yasushi, U., Eriko, Y., Kazuo, S., Kenji, S. and Yasuhiko, M. Effects of sodium ascorbate on pH, apparent color, volatile isothiocyanates and their related volatile components of lightly pickled radish roots (*Raphanus Sativus* L.) an Takana (*Brassica juncea* Czern et Coss) leaves. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi 38 : 55-61(1991)
17. Cole, R.A. Isothiocyanates, nitriles and thiocyanate as products of autolysis of glucosinolates in Cruciferae. Phytochemistry. 15 : 759-762 (1976)
18. Melvin, E., Daxendichler and Cecil, H. Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables; Gas liquid chromatography determination of the aglucon derivatives from cabbage. J. the AOAC. 60 : 950-953 (1977)
19. Chun, S.S., Choi, O.J., Cho, Y.S., Park, S.K. and Park, J.R. Changes in pungent components of dolsan leaf mustard kimchi during fermentation. J. Korean Soc. Food Nutr. 24 : 54-59 (1995)
20. Ikawa, H., Uda, Y., Ishibashi, O., Maeda, Y. Volatile constituents of processed takana(Takana-zuke) and their changes during cold storage. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi 31 : 371-378 (1984)
-

(1999년 11월 22일 접수)