

가열에 의한 김치의 pH, 관능성 및 휘발성냄새성분의 변화

고영태* · 백인희

덕성여자대학교 식품영양학과

Changes in pH, Sensory Properties and Volatile Odor Components of Kimchi by Heating

Young-Tae Ko* and In-Hee Baik

Department of Foods and Nutrition, Duksung Women's University

Kimchi was ripened at 25°C for 4 days and heated at 100°C for 10 or 40 min. pH of the ripened kimchi was not changed by heating, whereas sensory properties of kimchi, including overall acceptability, acidity, taste, odor, and texture, were improved, particularly by 100°C/40 min-heating. Allyl mercaptan, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide, and ethanol were detected in the ripened kimchi. Volatile odor components except ethanol and methyl allyl sulfide were removed by heating at 100°C/10 min, and the ethanol content was further reduced by heating at 100°C/40 min.

Key words: kimchi, heating, volatile odor components

서 론

김치 숙성중 젖산발효에 의해서 생성되는 산함량의 증가는 김치의 숙성중 가장 큰 성분변화이므로 산도나 pH의 측정은 김치의 숙성정도를 알 수 있는 지표로 사용되어 왔다. 개인의 기호도에 따라 차이가 있으나 완숙기의 산도는 약 0.6%, pH는 4.2 정도이며 이것보다 산도나 pH가 현저하게 높거나 낮은 경우에는 과숙된 김치로서 품질이 현저하게 떨어진다⁽¹⁾. 과숙된 김치는 신맛이 강할 뿐만아니라 휘발성냄새성분이 현저하게 증가하여 냄새도 강하게 된다. 이와 같이 김치는 숙성이 지나치면 신맛과 냄새가 강해져서 기호성이 크게 떨어진다. 그런데 흥미로운 것은 과숙되어 시어진 김치를 가열처리하여 김치찌개로 만들면 신맛과 냄새가 가열하기 전보다 감소되어 기호성이 개선된다는 점이다. 본 연구의 목적은 과숙된 김치로 김치찌개를 만드는 과정을 simulation 하여 pH, 관능성 및 휘발성냄새성분이 가열에 의하여 어떻게 변화하는가를 조사하는 것이다. 김치를 25°C에서 4일간 숙성시킨 후, 100°C/10분 또는 100°C/40분 가열한 후, pH와 관능성을 관찰하고 김치의 주요한 휘발성냄새성분(황함유성분 및 ethanol)의 변화를 관찰하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구는 2001년 7월부터 8월에 걸쳐 실시되었다. 실험에 사용된 재료인 종가집 맛김치((주) 두산)는 폴리에틸렌 필름으로 500 g씩 진공포장된 것으로 강원도 횡성군 횡성읍에 소재한 종가집 김치공장에서 제조된 것이며, 제조 다음날 종가집 대리점(서울시 성북구 장위동)에서 구입하여 0°C에 보관하면서 제조후 2~7일의 제품을 시료로 사용하였다. 종가집 맛김치의 원료는 배추(75%), 무, 고춧가루, 파, 마늘, 새우젓, 멸치액젓 등이다. 유통기한은 냉장고(0°C~10°C)에서 제조일로부터 25일이다. 시료의 성상을 보면 맛, 냄새, moistness(김치에 물기가 알맞게 있는가 여부), 저작성(질긴 정도) 및 색상이 김치실험의 시료로 사용하기에 적합하였다. 휘발성냄새 성분 분석의 표준물질로는 1-pentanol(>99%, Aldrich Chemical Co., USA), ethanol(99.8%, Merck Co., Germany), allyl mercaptan(>80%, Aldrich Chemical Co., USA), methyl allyl sulfide(98%, Aldrich Chemical Co., USA), dimethyl disulfide(>98%, Fluka Chemie, Switzerland), diallyl sulfide(Sigma Chemical Co., USA) 및 diallyl disulfide(>80%, Fluka Chemie, Switzerland)를 사용하였다. GC시료(숙성후 가열 및 비가열김치)의 headspace gas에 수분이 증발하는 것을 억제하기 위하여 사용된 sodium sulfate, anhydrous(특급)은 Yakuri Pure Chemicals Co. (Japan) 제품이였다.

*Corresponding author : Young-Tae Ko, Department of Foods & Nutrition, Duksung Women's University, Ssangmun-Dong, Dobong-Ku, Seoul 132-714, Korea
Tel: 82-2-901-8374
Fax: 82-2-901-8372
E-mail: ytko@center.duksung.ac.kr.

김치의 숙성 및 가열처리

제조한 직후의 김치를 25°C의 저온항온기(제일과학산업, Model J-IB03)에서 4일간 저장하여 숙성시킨 후, 50 g을 취하여 미니카터기(한일전기)로 5분간 마쇄하여 죽과 같이 만든 후, 여기에 75 g의 증류수를 가하여 전체를 125 g으로 조정하였다. 이것을 가열교반기(Corning Model PC-320)위에서 100°C에 도달한 다음에 각각 10분 또는 40분간 가열교반하고 실온으로 식힌 다음, 증발한 만큼의 수분은 증류수를 가하여 전체무게를 다시 125 g으로 조정하였다. 이 시료를 pH와 관능검사에 사용하였다. GC 분석용시료는 앞에서와 동일하게 가열된 김치시료 25 g에 sodium sulfate, anhydrous 25 g, 증류수 25 g, 1-pentanol (내부표준물질) 100 ppm을 가하여 사용하였다.

pH 측정

김치시료의 pH는 pH meter(동우메디칼시스템, Model DP-215M)로 측정하였으며, pH값이 수소이온농도의 역수의 log 값이므로 평균치(mean)가 아니라 중앙치(median)로 표시하였다.

관능검사

가열처리한 시료를 5°C에서 5시간 방냉한 후 종이컵에 20 g씩 넣어 reference(가열하지 않은 김치)와 함께 검사원에게 나누어주었다. 관능검사 방법은 reference를 검사원에게 미리 알려주고, 다시 시료 중에도 포함시키는 multiple comparisons test에 준하였으며⁽²⁾, 예비실험을 통해 미리 훈련시킨 10명의 검사원을 대상으로 각각 3일간 3회에 걸쳐 전반적인 기호도, 산미, 맛, 냄새, 조직감 및 형태를 측정하였다.

휘발성냄새성분 측정

준비된 시료의 휘발성냄새성분은 Ko 등⁽³⁾, Hawer⁽⁴⁾, Hawer 등⁽⁵⁾의 방법을 참고로 하여 다음과 같이 분석하였다.

100 mL의 삼각플라스크에 시료 25 g, 증류수 25 g, sodium sulfate, anhydrous 25 g 및 100 ppm의 1-pentanol(내부표준물질)을 넣고 rubber septum(24 mm, Sigma Chemical Co.)으로 밀봉한 후, 35°C의 pair stirrer(Eyela, PS-100, Japan)에서 20분간 교반하였다. 발생한 headspace gas를 5 mL gas tight syringe(Hamilton Co., USA)로 1 mL 취하여 HP 6890 Series gas chromatograph(Hewlett Packard Co., USA)로 분석하였다. 표준물질과 머무름시간을 비교하여 피크를 확인하고(정성분석), HP ChemStation(Revision A.05.01, 1997)으로 계산된 표준시료와 시료의 해당 냄새성분의 피크면적을 비교하여 정량하였다.

표준시료는 50 mL의 증류수, 25 g의 sodium sulfate, anhydrous 및 1-pentanol, ethanol(이상 100 ppm 수용액), allyl mercaptan, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide(이상 20 ppm 수용액)를 각각 첨가하여 만든 후, 시료와 동일한 조건으로 분석하였다. 표준시료로부터 발생한 headspace gas를 1 mL 주입시켜 얻어진 피크의 면적과 시료의 해당 냄새성분의 피크면적을 비교하여 계산하고, 여기에 표준시료 중의 1-pentanol의 면적과 시료 중의 1-pentanol의 면적비인 회수율의 역수를 곱하여 정량하였다. 각 휘발성냄새성분의 함량계산식은 다음과 같다.

Table 1. Conditions of gas chromatographic analysis

| | |
|---------------------------|--|
| Column: | HP-5 (5% diphenyl and 95% dimethyl-polysiloxane Length 30 m × I.D. 0.32 mm × Film thickness 0.25 μm) |
| Carrier gas: | Nitrogen (flow rate 3.2 mL/min) |
| Air & Hydrogen flow rate: | 350 mL & 35 mL/min |
| Injector temp.: | 120°C |
| Detector: | FID |
| Detector temp.: | 230°C |
| Oven temp.: | 35°C/3 min hold, 3°C/min to 220°C |
| Injection volume: | Headspace gas 1 mL |
| Split ratio: | 5.0 : 1 |

Table 2. Effects of heating on pH of ripened kimchi

| pH | Degree of heating | | |
|----|----------------------|--------------|--------------|
| | Reference (Unheated) | 100°C/10 min | 100°C/40 min |
| | 3.75 ¹⁾ | 3.76 | 3.77 |

¹⁾Median values of six replications.

Amount of each component (ppm) = 100 ppm × (Area of each component in sample ÷ Area of same component in standard sample) × (Area of 1-pentanol in standard sample ÷ Area of 1-pentanol in sample)

실험은 2회 반복 실시하고 매회 10회 이상 주입하였으며 gas chromatograph의 분석조건은 Table 1과 같다.

자료의 처리 및 분석

전반적인 실험은 김치 50 g을 사용하여 2~3회 반복 실시하였으며, 각 항목별 실험 반복횟수는 Table 2~4의 하단에 명기하였다. 실험 결과는 Window용 SigmaSTAT software⁽⁶⁾를 사용하여 F-test(ANOVA와 최소유의차검정)로 통계처리하였다.

결과 및 고찰

김치의 가열이 pH와 관능적 특성에 미치는 영향

Table 2는 reference(비가열시료)와 100°C/10분 또는 100°C/40분 시료의 pH를 보여주는것으로서, 가열전 시료의 pH는 3.75, 100°C/10분 가열시료의 pH는 3.76, 100°C/40분 가열시료의 pH는 3.77로서 3시료 사이에 거의 차이가 없었다. Table 3은 reference와 100°C/10분 또는 40분 시료의 관능적 특성을 보여주는데 먼저 전반적인 기호도(overall acceptability)를 보면 가열된 시료, 특히 40분 가열시료의 기호도수치가 높았으며 3시료 사이에는 유의적인 차이를 보였다(p<0.05). 산미(acidity)의 경우는 가열된 시료가 신맛을 덜 느끼게 하여 기호도수치가 높았으며, 100°C/10분 시료보다 100°C/40분 시료의 기호도수치가 유의적으로 높았다. 한편 맛(taste), 냄새(odor), 조직감(texture)의 경우는 전반적인 기호도와 유사한 경향을 보였으며, 형태의 경우는 3시료 사이에 차이가 없었다. 그런데 본 실험에서 측정된 시료의 형태는 실험의 편의

Table 3. Effects of heating on sensory properties of ripened kimchi¹⁾

| Degree of heating | Reference (Unheated) | 100°C/10 min | 100°C/40 min |
|-----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Overall acceptability | 5.00 ^c | 5.90 ^b ± 0.51 | 6.85 ^a ± 0.55 |
| Acidity | 5.00 ^c | 6.00 ^b ± 0.52 | 6.97 ^a ± 0.61 |
| Taste | 5.00 ^c | 5.90 ^b ± 0.60 | 6.83 ^a ± 0.69 |
| Odor | 5.00 ^c | 5.85 ^b ± 0.48 | 6.78 ^a ± 0.52 |
| Texture | 5.00 ^c | 5.80 ^b ± 0.55 | 6.67 ^a ± 0.77 |
| Appearance | 5.00 ^a | 5.00 ^a | 5.00 ^a |

¹⁾Sensory evaluation test was repeated three times using 10 panelists. The scores were assigned numerical values 1 to 9 with "no difference between sample and reference" equaling 5, "extremely better than reference" equaling 9 and "extremely inferior to reference" equaling 1. a-cAny two means in a row not followed by the same letter are significantly different at the 5% level.

상 교반기로 마쇄한 것으로서 김치찌개 본래의 형태와는 동일하지 않은 것임을 밝혀둔다.

가열에 의한 휘발성냄새성분의 변화

본 연구에서는 김치와 가열된 김치의 몇가지 주요한 휘발성냄새성분을 측정하였는데, allyl mercaptan, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide와 같은 황함유성분 5종과 ethanol이 검출되었다(Table 4).

먼저 reference(비가열시료)를 보면 allyl mercaptan을 포함한 5종의 황함유성분과 ethanol이 검출되었는데, 100°C/10분 시료의 경우는 ethanol과 methyl allyl sulfide만 검출되었고 그 함량도 reference에 비하여 현저하게 감소하였다. 한편 100°C/40분 시료의 경우는 100°C/10분 시료와 비교하여 ethanol의 함량은 현저히 감소하고 methyl allyl sulfide의 함량은 거의 변화가 없었다.

이상의 결과를 보면 가열에 의하여 김치의 pH는 변화가 없었으나, 전반적인 기호도 수치는 높아졌고, 산미의 기호도 수치도 개선되었으며, 맛, 냄새 및 조직감의 기호도수치가 증가되었다. 그리고 휘발성냄새성분은 가열에 의하여 현저하게 감소하였다. 관능검사와 휘발성냄새성분의 수치변화 결과만 가지고 가열처리가 과숙된 김치의 관능적 특성을 현저하게 개선시켰다고 판단할 수는 없다. 그러나 관능검사와 휘발성냄새성분의 수치변화는 가열처리된 과숙김치의 관능적 특성에 영향을 미칠 수 있으리라고 생각된다. pH의 변화가 없음에도 불구하고 산미가 감소된 것처럼 느껴지는 이유는 가열

에 의하여 배추조직에 함유된 여러 성분들이 국물에 우러나와 산미 저하효과가 나타났기 때문이라고 추정되며, 냄새의 기호도 수치가 증가한 것은 가열로 휘발성냄새성분의 상당량이 제거된 때문이며, 조직감의 기호도 수치가 증가한 것은 가열 전에는 질기던 배추조직이 가열로 부드러워진 때문이다.

숙성중인 김치에는 다양한 냄새성분이 존재하여 김치의 맛에 중요한 역할을 하는데, Hawer⁴⁾, Hawer 등⁵⁾은 숙성중인 김치로부터 40종의 냄새성분을 동정하였으며, 이 중에서 김치의 주요한 냄새성분은 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide 등의 황함유성분과 ethanol, acetic acid, camphene, 1-phellandrene, α-zingibrene 등이라고 보고한 바 있다. Cha 등⁷⁾은 발효중인 김치의 냄새성분을 분석하여, 가장 강한 냄새성분은 dimethyl trisulfide, diallyl disulfide isomers, diallyl trisulfide, methyl allyl disulfide 등의 황함유성분이지만, 그 외에도 aldehyde류, ketone류 등도 김치의 냄새에 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 본 연구에서 밝혀진 휘발성냄새성분 가운데 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl disulfide, ethanol은 김치의 주요한 냄새성분으로 알려진 것이며, allyl mercaptan, diallyl sulfide도 김치의 황함유성분으로 알려진 것이다^{4,7)}. 그러나 김치의 휘발성냄새성분 분석은 김치의 재료, 제조방법, 숙성기간, 시료추출방법, 사용칼럼 등에 따라 동일하지 않은 결과가 나올 수 있다고 생각된다.

요 약

김치를 25°C에서 4일간 숙성시킨 후, pH와 관능성을 관찰하고 몇가지 주요한 휘발성냄새성분의 변화를 관찰하였다. pH는 가열에 의하여 거의 변화가 없었다. 전반적인 기호도는 가열된 시료, 특히 40분 가열시료의 기호도수치가 높았으며 3시료 사이에 유의적인 차이를 보였다(p<0.05). 산미, 맛, 냄새, 조직감의 경우도 전반적인 기호도와 유사한 경향을 보였으나, 형태의 경우는 3시료 사이에 차이가 없었다. 휘발성냄새성분의 결과를 보면 reference(비가열시료)는 allyl mercaptan, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide와 같은 5종의 황함유성분과 ethanol이 검출되었는데, 100°C/10분시료는 ethanol과 methyl allyl sulfide만 검출되고 그 함량도 reference에 비하여 현저하게 감소하였으며, 100°C/40분 시료는 100°C/10분 시료와 비교하여 ethanol의 함량은 현저히 감소하고 methyl allyl sulfide의 함량은 거의 변화가 없었다.

Table 4. Effects of heating on volatile odor components in ripened kimchi

(Unit: ppm)

| Degree of heating | Ethanol | Allyl mercaptan | Methyl allyl sulfide | Dimethyl disulfide | Diallyl sulfide | Diallyl disulfide |
|----------------------|--------------------------------|-----------------|----------------------|--------------------|-----------------|-------------------|
| Reference (Unheated) | 1363.00 ¹⁾ ± 476.53 | 3.92 ± 0.75 | 2.66 ± 0.50 | 1.75 ± 0.62 | 3.10 ± 0.83 | 6.20 ± 1.01 |
| 100°C/10 min | 395.85 ± 149.97 | - ²⁾ | 0.32 ± 0.06 | - | - | - |
| 100°C/40 min | 19.25 ± 6.80 | - | 0.31 | - | - | - |

¹⁾Means and standard deviations of 10 or more replications.

²⁾Trace amount.

문 헌

1. Jo, J.S. Studies on Kimchi, pp. 261-268. Yurim-munhwasa, Seoul (2000)
2. Larmond, E. Laboratory Methods for Sensory Evaluation of Food, pp. 31-37. Canada Department of Agriculture, Ottawa, Canada (1977)
3. Ko, Y.T., Kim, T.E. and Kang, J.H. Volatile aroma compounds in ice cream prepared from lactic fermented egg white food added with cream. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 373-377 (2001)
4. Hawer, W.D. Study of changes in flavor components in Chinese cabbage kimchi during fermentation, pp. 175-190. In: Science of Kimchi, Symposium of Korean Society of Food Sci. Technol. (1994)
5. Hawer, W.D., Ha, J.H., Seog, H.M., Nam, Y.J., and Shin, D.W. Changes in the taste and flavor compounds of kimchi during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 20: 511-517 (1988)
6. Jandel Co. SigmaStat for Windows. V 1.02, Jandel Co., USA (1994)
7. Cha, Y.J., Kim, H. and Cadwallader, K.R. Aroma-active compounds in kimchi during fermentation. J. Agric. Food Chem. 46: 1944-1953 (1998)

(2002년 7월 2일 접수, 2002년 10월 21일 채택)