

## 묵은 배추김치의 휘발성 성분 특성<sup>+</sup>

김지윤<sup>1</sup> · 박은영<sup>2</sup> · 김영석<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>이화여자대학교 식품공학과, <sup>2</sup>LG전자 DAC 연구소

## Characterization of Volatile Compounds in Low-Temperature and Long-Term Fermented Baechu Kimchi<sup>†</sup>

Ji Yun Kim<sup>1</sup>, Eun Young Park<sup>2</sup>, Young-Suk Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Ewha Womans University, <sup>2</sup>LG Electronics Digital Appliance Company Research Laboratory

### Abstract

Volatile compounds in low-temperature and long-term fermented *Baechu* kimchi were extracted by high vacuum sublimation (HVS), and then analyzed by gas chromatography/mass spectrometry(GC-MS). A total of 62 compounds, including 7 sulfur-containing compounds, 8 terpenes, 5 esters, 8 acids, 15 alcohols, 2 nitriles, 2 ketones, 11 aliphatic hydrocarbons and 4 miscellaneous compounds, were found in low-temperature and long-term fermented *Baechu* kimchi. Among them, acetic acid and butanoic acid were quantitatively dominant. Aroma-active compounds were also determined by gas chromatography/olfactometry(GC-O) using aroma extract dilution analysis(AEDA). A total of 16 aroma-active compounds were detected by GC-O. Butanoic acid was the most potent aroma-active compound with the highest FD factor( $\log_3 FD$ ) followed by linalool, acetic acid, 2-vinyl-4H-1,3-dithin and 3-methyl-1-butanol. The major aroma-active compounds, such as acetic acid and butanoic acid, were related to sour and rancid odor notes.

**Key Words :** low-temperature and long-term fermented *Baechu* kimchi, volatile compounds, aroma-active compounds

### I. 서 론

김치는 배추나 무를 주원료로 하고 소금, 고춧가루, 파, 마늘, 생강, 젓갈 등 여러 가지 부재료와 조미 향신료를 첨가하여 만드는 우리나라 고유의 발효 식품이다. 과거에는 김치가 가정에서 제조되어 소비되었으나, 오늘날에는 핵가족화와 여성의 사회진출뿐 아니라 국외적으로도 김치에 대한 관심이 고조되어 김치의 상품화가 증가되고 있다. 한편, 최근에는 김치상품의 고급화와 더불어 김치제품의 다양화가 시도되고 있다.

김치의 독특한 맛과 향은 여러 가지 재료로부터 유래하거나 발효 및 숙성과정 중 생성된다. 김치의 맛과 향에 대한 연구로는 김치의 휘발성 향미성분에 관한 연구(Yoon & Rhee 1977), 가열에 의한 김치의 pH, 관능적 특성 및 휘발성 냄새성분의 변화(Ko & Baik 2002), 서로 다른 발효 온도 및 시간이 배추김치의 품질 특성에 미치는 영향(Kang 등 2003), 마쇄 고추를 첨가한 김치의 이화학적 성분 및 관능적 특성 변화(Hwang 등 2005), 미삼과 오미자즙을 첨가한 저염도 배추김치의 특성변화에 관한 연구(Cho 등 2005) 등이 이루어져 오고 있다. 기타 김치에 대한 연구로는 저장과정에서의 물리 화학적인 변화(Ryu 등 1984), (Ku 등 1988), 김치 발효에 영향을 미치는 요소에 관한 연구(Rhie & Chun 1982), (Park 1992), 김치 숙성과 관계된 미생물에 대한

연구(Jo 1991), (Han 등 1990), 김치의 기능성에 대한 연구(Park 등 1995) 등 많은 연구가 진행되어 왔다.

예전에는 김치를 각 가정에서 직접 제조하여 개인의 기호에 따라 숙성되기 이전의 생김치를 먹거나 적당히 발효시켜 상쾌한 신맛을 내는 숙성김치를 즐겨 먹었으나, 최근에는 김치 전용 냉장고가 상품화되면서 갓 담근 김치, 숙성 김치, 묵은 김치별로 소비자의 기호가 다양하게 차별화 되었다. 실제로 과숙 김치를 선호하는 소비자들이 생겨나면서 가정에서 뿐만 아니라 김치공장에서도 의도적으로 묵은 김치를 상품화하고 있는 실정이다(Yoo 등 2001). 묵은 김치와 같은 장기저장 김치에 관한 연구는 이화학적 및 미생물학적 특성 변화(Yoo 등 2001), 텍스쳐 및 관능적 특성 변화(Chung 등 2005) 등에 관하여 이루어졌으나 묵은 김치의 휘발성 향기성분에 관한 연구는 아직까지 수행된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 시판되는 묵은 배추김치의 휘발성 성분 및 향기활성성분의 특성을 규명하고자 하였다.

### II. 재료 및 방법

#### 1. 실험재료

본 실험에 사용된 시료는 1년동안 저온( $-1 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 저장된 쳇갓

<sup>+</sup> This research was supported by grants from LG Electronics Digital Appliance Company Research Laboratory.

<sup>\*</sup> Corresponding author : Young-Suk Kim, Department of Food Science and Technology, Ewha Womans University, 11-1 Daehyun-dong, Seodaemoon-gu, Seoul 120-750, Korea Tel : 82-2-3277-3091 Fax : 82-2-3277-4213 E-mail : yskim10@ewha.ac.kr

집 배추김치를 2005년 3월에 구입하여 사용하였다. 추출용매는 methylene chloride(Fisher Scientific, USA)를 사용하였고, 내부표준물질로서 사용된 geranyl acetone은 Sigma(Aldrich Chemical Co., USA) 제품을 사용하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 묵은 배추김치의 pH 및 산도 측정

묵은 배추김치의 pH 및 산도를 측정하였다. 묵은 배추김치와 김치국물을 함께 잘 섞어 커터기(우리집 방앗간, (주) 이직스, Korea)로 분쇄한 후 이를 면포로 여과하여 김치액 부분을 취하여 분석하였다. pH는 상온에서 pH meter(Corning pH meter 220; electrode, Corning G-P combo w/RJ, Switzerland)로 측정하였다. 산도는 중류수 100 g에 김치국물 10 g을 넣고 0.1 N NaOH로 pH 8.3까지 적정하여 얻은 수치를 다음식에 따라 젓산으로 환산하였다.

$$\text{총산도} = \frac{0.1 \text{ N NaOH 소비량(mL)} \times N \times F \times \text{시료의 무게(g)}}{1000}$$

(F : lactic acid = 90.08, N : 0.1)

### 2) 고진공승화법(High Vacuum Sublimation)을 이용한 휘발성 성분의 추출

250 mL의 삼각플라스크에 시료 100 g, methylene chloride 150 mL, 500 ppm(w/v)의 geranyl acetone(내부표준물질) 0.1 mL을 넣고 rubber septum(24mm, Sigma Chemical Co., USA)으로 밀봉한 후 40°C, 400 rpm에서 stirrer로 30분간 교반하였다. 준비된 시료는 aspirator를 사용하여 진공하에서 filter paper(ADVANTEC No.2 110 mm, Toyo Roshi Kaisha, Japan)로 여과한 후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 여분의 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 시료는 고진공펌프(ULVAC KIKO Inc., Japan)를 사용하여 10<sup>-5</sup> torr 영역에서 휘발성 성분을 추출하였다. 탈수 처리된 시료를 addition funnel에 넣은 후 10<sup>-5</sup> torr의 고진공상태에서 200 rpm, 40°C로 유지된 둥근 플라스크에 시료를 한 방울씩 떨어뜨리며, 휘발성 성분들을 3개의 액체질소에 담근 funnels에 포집시켰다. 이와 같은 과정을 90분간 수행하여 추출된 물질은 질소가스를 이용하여 최종 0.1 mL까지 농축하였다.

### 3) GC-MS를 이용한 묵은 배추김치내 휘발성 성분의 동정 및 정량

휘발성 성분은 추출된 농축액 1 μL를 syringe로 취하여 HP 5890 gas chromatography/HP 5872A mass selective detector(Hewlett Packard Co., USA)를 사용하여 <Table 1>의 조건 하에서 분석하였다.

각 시료내 휘발성 향기성분의 동정을 위해서 mass spectral data와 retention index (RI) value를 이용하였다. Mass spectral data는 on-computer library(Wiley2751, 1995) (Hewlett-Packed Co., USA)와 manual interpretation을 이

<Table 1> Conditions of GC-MS analysis

Column	DB-5ms(Length 30 m × I.D. 0.25 mm × Film thickness 0.25 m)
Carrier gas	Helium(flow rate 0.8mL/min)
Injector temp.	200°C
Detector temp.	250°C
Oven temp.	40°C(1 min) to 200°C(5 min), 4°C/min
Injection volume	1 μL
Split ratio	50 : 1
Mass spectra ionization energy	70 eV
Mass scan range	50 - 550
Scanning rate	1.4 scan/sec

용하여 비교분석 하였다. 각 화합물의 RI는 n-paraffins (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) 표준물질과 머무름 시간을 비교하여 구하였다. RI는 Kovats retention time index(Girard 1996)를 적용시켰다. 묵은 배추김치의 휘발성 향기성분의 정량은 내부 표준물질인 geranyl acetone(500 ppm, w/v in methylene chloride)의 peak area에 대한 각 화합물의 peak area로 계산하였다.

$$\text{Relative peak area} = \frac{\text{각 화합물의 peak area}}{\text{내부 표준물질의 peak area}}$$

### 4) GC-Olfactometry(GC-O)를 이용한 묵은 배추김치의 향기 활성성분(Aroma-Active Compounds)의 분석

묵은 배추김치의 휘발성 향기활성성분(aroma-active compounds)은 향 추출물 희석분석법(aroma extract dilution analysis, AEDA)을 사용하여 GC-O로 sniffing test를 실시하여 분석하였다. 향 추출물 희석분석법(AEDA)은 추출에 사용한 동일한 용매로 최종 추출물을 일정한 배수로 희석하여, 각 희석물을 대상으로 향이 나지 않는 희석배수까지 GC-O를 수행하는 방법으로 더 이상 향이 나지 않는 희석배수 직전의 희석배수를 flavor dilution(FD) factor로 나타내었다(Grosch 1993). 이는 FD factor가 높은 화합물을 그 식품의 향미특성에 주요하게 영향을 미치는 휘발성 향기활성성분으로 선정하는 방법이다. 묵은 배추김치의 휘발성 향기활성성분을 분석하기 위하여 본 연구에서는 1:3의 희석배수가 사용되었다. Sniffing test를 위하여 flame ionization detector(FID)와 sniffing port가 연결된 Varian 3900 gas chromatography(Varian Inc., USA)가 사용되었다. GC-O를 위하여 사용된 컬럼은 injector와 연결한 후 FID와 sniffing port 사이에 장착된 Y-splitter와 연결되도록 하였으며, GC에 주입된 각 휘발성 향기성분들이 Y-splitter에서 FID와 sniffing port로 1:1 분지되도록 deactivated capillary column을 연결하였다. 기타 GC-O의 기기분석 조건은 GC-MS와 동일하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 묵은 배추김치의 pH 및 산도 측정

묵은 배추김치를 구입한 직후의 pH 및 산도는 <Table 2>에 나타낸 바와 같다.

일반적으로 저장기간에 따라 김치의 pH는 감소하나, 산도는 증가하는 것으로 알려져 있다(Lee 등 1991a). 김치가 숙성되는 과정에서 산도가 높아지는 것은 몇 가지 유기산이 발효에 의해 생기기 때문이다. 최적 pH와 산도값으로 여겨지는 pH 4.2와 0.6%를 기준(Lee 등 1991b)으로 볼 때, 이 묵은 배추김치의 pH 와 산도값은 각각 pH 3.71, 1.38% 이므로 과숙한 김치로 보인다. 일반적으로 김치의 pH는 3.5이하로는 감소하지 않는데, 이는 김치의 발효 중 원·부재료에 함유된 각종 효소와 미생물의 작용에 의하여 발효성 당이 완전 소멸되고, 아울러 주요 생성 유기산인 lactic acid, citric acid, malic acid, succinic acid 등이 약산으로서 해리도가 작기 때문이다(Kim 1998).

#### 2. 묵은 배추김치의 휘발성 성분

묵은 배추김치의 휘발성 성분들을 고진공승화법(HVS)을 사용하여 추출하고, GC-MS로 분석하여 얻어진 결과는 <Table 3>과 같다. 묵은 배추김치에서는 7개의 sulfur-containing compounds, 8개의 terpenes, 5개의 esters, 8개의 acids, 15개의 alcohols, 2개의 nitriles, 2개의 ketones, 11개의 aliphatic hydrocarbons, 4개의 miscellaneous compounds 등 총 62가지의 휘발성 향기 성분들이 동정되었다.

숙성중인 김치에는 다양한 향기성분이 존재하여 김치 맛에 중요한 역할을 하는데, Hawer(1994) 및 Hawer 등(1988)은 숙성 중인 김치로부터 40종의 휘발성 성분을 동정하였으며, 이 중에서 김치의 주요한 휘발성 성분은 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide 등의 sulfur-containing compounds과 ethanol, acetic acid, camphene, 1-phellandrene,  $\alpha$ -zingiberene 등이라고 보고한 바 있다. 과숙된 김치는 신맛이 강할 뿐만 아니라 휘발성 냄새성분이 현저하게 증가하여 냄새도 강하게 느끼게 된다(Ko & Baik 2002).

Cha 등(1998a)은 발효중인 김치의 향기성분을 분석하여 가장 강한 향기성분은 dimethyl trisulfide, diallyl disulfide isomers, diallyl trisulfide, methyl allyl disulfide 등의 sulfur-containing compounds이지만, 그 외에도 다양한 aldehydes, ketones 등도 김치의 향기성분에 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 이미 보고된 바와 같이 sulfur-containing compounds은 휘발성이 강한 특성을 가지는 성분들로 주로 김치의 부재료로 사용된 마늘, 양파, 파 등의 *Allium species*로부터 생성된다(Cha 등 1998b). 이는 양배추에서 dimethyl disulfide와 dimethyl trisulfide가 cysteine sulfoxide lyase에 의해 생성되어지는 것과 같이 김치에서도 이러한 효소 반응

<Table 2> Values of pH and acidity in low-temperature and long-term fermented *Baechu kimchi*

	pH	Acidity
Low-temperature and long-term fermented <i>Baechu kimchi</i>	$3.71 \pm 0.10^a)$	$1.38 \pm 0.02^a)$

<sup>a)</sup> Mean of three replicates  $\pm$  standard deviation

및 기타 산화 환원 반응, diproportionation 등이 서로 상호 작용하여 다양한 sulfur-containing compounds을 생성시킬 수 있는 것으로 여겨진다. Cha 등(1998c)의 저장기간에 따른 배추김치의 특성과 본 연구인 묵은 배추김치의 휘발성 향기 성분들을 비교해 보면, 배추김치에서는 sulfur-containing compounds의 종류와 함량이 많았으나 묵은 배추김치에서는 동정된 휘발성 성분들 중 sulfur-containing compounds는 dipropyl disulfide, di-2-propyl trisulfide 등 6종류로 상대적으로 종류가 적었으며 함량도 대체로 미량이었다. 이는 김치의 다양한 휘발성 성분들 중 sulfur-containing compounds이 비교적 강한 향미 특성을 주나 그 농도는 숙성이 되면서 차츰 감소하기 때문인 것으로 여겨진다(Cheigh 2004a). 또한 본 연구에서 동정되는 camphene, sabinene,  $\alpha$ -zingiberene 등 terpenes의 종류와 함량도 배추김치에 비해 적게 나타났다. 이러한 성분들은 sulfur-containing compounds에 비해 역치가 상대적으로 매우 높아, 김치의 향미특성에는 큰 영향을 주지 못할 것으로 여겨진다. 그러나 본 연구에서 발효과정 중에 생성되는 대부분의 acids(acetic acid, butanoic acid)는 함량이 높게 나타났으며, esters의 phenylethyl acetate, 3-methyl-1-butanol, benzenethanol 등의 alcohols도 그 양이 소량이기는 하지만 다른 성분들에 비해 비교적 높은 정량값을 나타내었다. 묵은 배추김치가 숙성되면서 생기는 발효 산물인 acetic acid와 butanoic acid의 생성과정을 살펴보면 EMP경로(Embden Meyerhof Parnas pathway)와 HMP경로(Hexose monophosphate pathway)를 통해 생성되며, 두 경로 모두 중간 대사산물인 pyruvic acid를 거친다(Cheigh 2004b). 이는 TCA회로를 거쳐 완전 산화되는 경우와 협기적 대사에 의해 젖산을 생성하는 등 여러 가지 경로로 되어있다. 특히, EMP경로의 pyruvic acid는 각종 유기산 생성대사에 참여하는 것으로 알려져 있다. 대표적으로는 혼합산 발효, butanol 발효, butanoic acid 발효, aceton butanol 발효, propionic acid 발효, acetic acid 발효 등이 있다. Butanoic acid 발효에 의해 생성되는 생산물로는 butanoic acid, acetic acid, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 등이다. acetic acid 생성반응은 pyruvic acid로부터 acetyl CoA가 만들어지며, 이것은 acetylphosphate가 되고 ADP를 인산화하여 최종적으로 ATP와 함께 acetic acid가 생성된다(Cheigh 2004b).

다양한 재료를 사용하여 발효·숙성시킨 김치는 사용한 재료 및 숙성 조건 등에 따라 다양한 특성을 나타낸다. 따라서 본 실험에서 얻어진 묵은 김치의 특성에 대한 결과를 다른 재료를 사용한 김치의 선행 연구결과와 직접 비교한다는 것은 한계가 있으

&lt;Table 3&gt; Volatile compounds in low-temperature and long-term fermented Baechu kimchi isolated by high vacuum sublimation (HVS)

No.	RT (min)	RI <sup>a</sup>	Possible Compounds	Relative peak area <sup>b</sup>	Log <sub>3</sub> FD factor	ID <sup>c</sup>	No.	RT (min)	RI <sup>a</sup>	Possible Compounds	Relative peak area <sup>b</sup>	Log <sub>3</sub> FD factor	ID <sup>c</sup>						
S-containing compounds																			
1	7.3	856	1-(methylthio) ethanol	2.19		MS/RI	35	17.3	1122	benzeneethanol	2.12		MS/RI						
2	10.2	920	methional		9	odor <sup>f</sup>	36	19.3	1172	4-ethylphenol	1.16		MS/RI						
3	12.5	1000	methionol	0.45		MS/RI	37	19.5	1178	borneol	0.04		MS/RI						
4	16.4	1097	(E)-propenyl propyl disulfide	0.04		MS/RI	38	21.5	1229	geraniol	0.02		MS/RI						
5	16.9	1111	dipropyl disulfide	0.03	3	MS/RI/odor	39	21.6	1232	4-vinylphenol	0.24		MS/RI						
6	24.3	1305	di-2-propyl trisulfide	0.36		MS/RI	40	24.6	1313	4-vinyl-2-methoxy-phenol	0.15		MS/RI						
7	21.0	1217	2-vinyl-4H-1,3-dithiin	0.17	27	MS/RI/odor	41	26.0	1354	eugenol	0.17		MS/RI						
Terpenes																			
8	10.7	952	camphene	0.47		MS/RI	Ketones												
9	13.8	1032	sabinene	0.76		MS/RI	44	32.0	1535	1-phenyl-ethanone	0.20		MS/RI						
10	30.1	1475	$\gamma$ -selinene	0.03		MS/RI	45	32.0	1535	5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-tri(4H)-benzofuranone	0.05		MS						
11	30.2	1479	$\gamma$ -curcumene	0.06		MS/RI	Nitriles												
12	30.6	1491	$\alpha$ -farnesene	0.04		MS/RI	46	17.7	1130	4,5-epithiovaleronitrile	0.64		MS/RI						
13	30.8	1497	$\alpha$ -zingiberene	0.11		MS/RI	47	22.1	1247	benzenepropanenitrile	2.77		MS/RI						
14	31.0	1504	$\alpha$ -farnesene	0.35		MS/RI	Aliphatic hydrocarbons												
15	31.8	1526	$\beta$ -sesquiphellandrene	0.54		MS/RI	48	12.3	994	1-decene	0.87		MS/RI						
Acids																			
16	3.5	<700	acetic acid	8.03	27	MS/RI/odor	49	12.9	1009	(E)-4-octene	0.07		MS/RI						
17	9.7	925	butanoic acid	12.97	81	MS/RI/odor	50	20.2	1193	1-dodecene	2.19		MS/RI						
18	10.2	941	iso-valeric acid	0.33		MS/RI	51	20.4	1200	dodecane	0.24		MS/RI						
19	10.5	947	2-methylbutanoic acid	0.38		MS/RI	52	20.9	1213	(Z)-3-dodecene	0.05		MS/RI						
20	25.8	1350	benzenepropanoic acid	0.08		MS/RI	53	26.5	1388	(E)-5-tetradecene	0.14		MS/RI						
21	32.9	1564	dodecanoic acid	0.08		MS/RI	54	27.4	1394	1-tetradecene	2.80		MS/RI						
22	38.7	1758	tetradecanoic acid	0.02		MS/RI	55	27.6	1400	tetradecane	0.06		MS/RI						
23	44.7	>1800	hexadecanoic acid	0.10		MS/RI	56	28.1	1415	(E)-3-tetradecene	0.11		MS/RI						
Esters																			
24	18.9	1164	benzyl acetate	0.07	3	MS/RI/odor	57	33.1	1570	3-hexadecene	Tr g		MS/RI						
25	20.3	1172	ethyl ester octanoic acid	0.07		MS/RI	58	33.9	1594	1-hexadecene	1.36		MS/RI						
26	22.6	1260	phenylethyl acetate	7.01	1	MS/RI/odor	Miscellaneous compounds												
27	29.9	1468	phenethylisothiocyanate	1.24		MS/RI	59	11.3	968	1,2-dimethyl-cyclooctane	0.02		MS/RI						
28	45.9	>1800	ethyl ester hexanoic acid	0.05		MS/RI	60	18.7	1158	(Z)-5-methyl-5-undecene	0.06		MS						
Alcohols																			
29	4.8	762	3-methyl-1-butanol	1.29		MS/RI	61	26.4	1365	10-methylnonadecane	0.11		MS/RI						
30	5.6	802	2-penten-1-ol	0.33		MS/RI	62	33.7	1587	1-methyl-1-(1-methylethyl)-2-nonylcyclopropane	0.04		MS						
31	5.7	804	3-methyl-2-buten-1-ol	0.23		MS/RI	Unknowns												
32	14.1	1040	1,8-cineole	0.73	3	MS/RI/odor	63	6.45	807	unknown	3	odor							
33	14.4	1047	benzyl alcohol(benzenemethanol)	0.54		MS/RI	64	10.9	938	unknown	3	odor							
34	16.7	1104	linalool	0.17	81	MS/RI/odor	65	20.9	1096	unknown	3	odor							
							66	24.1	1185	unknown	9	odor							

<sup>a</sup> Retention indices were determined using C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> as external references.<sup>b</sup> Relative peak area (peak area of compound / peak area of internal standard)<sup>c</sup> Tentative identification was performed as follows: MS/RI, mass spectrum was identical with that of Wiley mass spectral database (1995)(Hewlett Packard Co., Palo Alto, CA, USA), and retention index was consistent with that of literatures Kondjyan and Berdague (1996); Adams(2002); Acree and Arn(1997); MS, mass spectrum was identical with that of Wiley mass spectral database.<sup>d</sup> MS: mass spectrum<sup>e</sup> RI: retention index<sup>f</sup> Odor: by sniffing test<sup>g</sup> Tr: Trace

나, 본 논문에서는 묵은 김치의 휘발성 성분의 특성을 규명하고자 선행 김치 연구결과와 비교 분석하였다. 이는 묵은 김치의 휘발성 성분에 대한 기초 자료로 이용될 수 있을 것으로 여겨진다. 앞으로 동일재료를 사용한 김치를 장기간 저장하면서 휘발성 성분들의 특성 변화를 고찰하는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

### 3. 묵은 배추김치의 향기활성성분

향 추출물 희석분석법(AEDA)을 이용하여 묵은 배추김치의 향기 활성 성분을 분석한 결과는 <Table 4>에 나타내었다. AEDA는 고진공승화법(HVS)으로 추출하여 얻은 농축액을 methylene chloride(3:1 dilution by volume)를 이용해 3배수로 단계별로 희석하였다. 이렇게 희석된 추출액의 향이 감지되지

<Table 4> Aroma-active compounds in low-temperature and long-term fermented *Baechu kimchi*

No	RT	RI <sup>a</sup>	Aroma descriptions <sup>b</sup>	Possible compounds	FD <sup>c</sup> factor
1	3.15	<700	sour	acetic acid	27
2	4.58	724	welsh onion-like(weak)	unknown	3
3	5.09	748	whiskey-like, fermented cheese	3-methyl-1-butanol	9
4	6.45	807	garlic-like(weak)	unknown	1
5	7.68	845	rancid, oily, buttery	butanoic acid	81
6	10.19	920	boiled- potato	methional	9
7	10.85	938	popcorn-like	unknown	3
8	14.69	1038	menthol, mint	1,8-cineole	3
9	17.38	1106	floral, sweet	linalool	81
10	17.69	1114	garlic-like, onion-like	dipropyl disulfide	9
11	18.80	1143	cooked-dried cuttlefish(weak)	4,5-epithiovaleronitrile	3
12	19.22	1154	fresh(cucumber-like)	benzyl acetate	3
13	20.87	1196	fresh	unknown	3
14	21.32	1208	spicy	2-vinyl-4H-1,3-dithin	27
15	23.40	1265	fresh	phenylethyl acetate	1
16	24.14	1285	spicy	+ethyl 2-methoxy phenol	9

<sup>a</sup> Retention index determined using n-paraffins C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> as references.

<sup>b</sup> Aroma description assigned during AEDA.

<sup>c</sup> Log<sub>3</sub>(flavor dilution factor).

않을 때까지 sniffing test를 계속 진행하는 방법으로 향의 상대적인 강도를 측정하여 모두 16개의 향기활성성분을 얻을 수 있었다. 전체적인 향의 특성은 강한 쿰쿰한 냄새와 약한 과일 향이 공존하여 나타났으며, FD factor가 높은 향기 활성 성분들로는 acetic acid(FD factor 27, 부페취, 신냄새), 3-methyl-1-butanol(FD factor 9, 시큼한 냄새, 치즈발효냄새, 위스키 향), butanoic acid(FD factor 81, 군덕내, 치즈발효냄새, 버터향), methional(FD factor 9, 구운 감자향, 된장 냄새), linalool(FD factor 81, 꽃향, 풀향, 단향), 2-vinyl-4H-1,3-dithin(FD factor 27, 마늘 매운냄새) 등이 나타났다. 묵은 배추김치 특유의 쿰쿰한 군덕내와 관계 있는 butanoic acid는 FD factor가 81로 가장 높았으며, 시큼한 냄새 특성을 갖고 있는 acetic acid 도 FD factor가 27로 높게 나타났다. 또한 꽃향이나 풀향을 주는 linalool, 마늘 냄새를 내는 2-vinyl-4H-1,3-dithin 등도 FD factor가 높은 수치였다. 이는 앞의 휘발성 향기성분을 분석하여 정량값이 높게 나타났던 acetic acid와 butanoic acid의 결과와 연관하여 묵은 배추김치의 주요한 화합물이라고 생각할 수 있다. 이와 같은 향 추출물 희석분석법(AEDA)에 확인된 butanoic acid, acetic acid, linalool, 2-vinyl-4H-1,3-dithin 등과 같은 향기활성성분은 묵은 배추김치의 향미특성에 주요한 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

## IV. 요약

묵은 배추김치의 휘발성 성분들을 고진공승화법을 이용하여 분리, 농축하였으며, GC-MS로 분석하였다. 총 62가지의 휘발성 성분들이 검출되었으며, 7개의 sulfur-containing compounds, 8개의 terpenes, 5개의 esters, 8개의 acids, 15개의 alcohols, 2개의 nitriles, 2개의 ketones, 11개의 aliphatic hydrocarbons, 4개의 miscellaneous compounds 등으로 구성되어 있었다. 이 중 특히, acids인 acetic acid와 butanoic acid가 높은 함량을 나타내었다. 묵은 배추김치에서 향기활성성분을 규명하기 위해 고진공승화법을 이용하여 휘발성 성분들을 분리 및 농축 후 향 추출물 희석분석법으로 flavor dilution(FD) factor(Log<sub>3</sub>FD)를 구하였으며, GC-MS 및 GC-Olfactometry(GC-O)법으로 휘발성 성분들을 동정하였다. 이 결과 묵은 배추김치에서 총 16종의 화합물이 검출되었다. 이 중 시큼한 냄새, 군덕내의 특성을 지닌 acetic acid, butanoic acid 가 높은 FD factor를 보였으며, acids외에 높은 (FD > 9)를 나타내는 성분들로는 linalool, 2-vinyl-4H-1,3-dithin 등이 있었다.

## V. 감사의 글

이 논문은 산학협동과제로 LG 전자 DAC 연구소의 지원에 의한 것이며, 이에 감사드립니다.

### ■ 참고문헌

- 조재선. 1991. 김치 숙성 중 미생물의 동태와 성분 변화. 한국식 생활문화학회지, 6(4): 479-501
- Cha YJ, Kim H, Cadwallader KR. 1998. Aroma-active compounds in kimchi during fermentation. J. Agric. Food Chem., 46(5): 1944-1953
- Cheigh HS. 2004. Fermentation and Food Science. Hyoil Publishing Co. Seoul. pp 206-240, 385
- Cho IY, Lee HR, Lee JM. 2005. The quality changes of less salty kimchi prepared with extract power of fine root of ginseng and schizandra chinensis juice. Korean J. Food Culture, 20(3): 305-314
- Chung HJ, Kim HR, Yoo MJ. 2005. Changes in texture and sensory properties of low-temperature and long-term fermented *Baechu kimchi* during the fermentation. Korean J. Food Culture, 20(4): 426-432
- Girard B. 1996. Retention index calculation using kovats constant model for linear temperature-programmed gas chromatography. J. Chromatogr. A., 721(2): 279-288
- Grosch W. 1993. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. Trends Food Sci. Technol., 4(3): 68-73

- Han HU, Lim CR, Park HK. 1990. Determination of microbial community as an indicator of kimchi fermentation. Korean J. Food Sci. Technol., 22(1): 26-32
- Hawer WD. 1994. Study of changes in flavor components in Korean cabbage kimchi during fermentation. pp 175-190. In: Science of kimchi. Symposium of Korean Soc. of Food Sci. Technol., Seoul
- Hawer WD, Ha JH, Seog HM, Nam YJ, Shin DW. 1988. Changes in the taste and flavor compounds of kimchi during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol., 20(4): 511-517
- Hwang SY, Park SH, Kang GO, Lee HJ, Bok JH. 2005. The physico-chemical changes and sensory characteristics of kimchi added with the mashed red pepper. Korean J. Food Culture, 20(2): 221-231
- Kang JH, Kang SH, Ahn ES, Yoo MJ, Chung HJ. 2004. Effect of the combination of fermentation temperature and time on the properties of Baechu kimchi. Korean J. Food Culture, 19(1): 30-42
- Kim MH. 1998. Effect of fatty acid or ester addition on the kimchi fermentation property. Food Engineering Progress, 2(3): 192-196
- Ko YT, Baik IH. 2002. Changes in pH, sensory properties and volatile odor components of kimchi by heating. Korean J. Food Sci. Technol., 34(6): 1123-1126
- Ku KH, Kang KO, Kim WJ. 1988. Some quality changes during fermentation of kimchi. Korean J. Food Sci. Technol., 20(4): 476-482
- Lee KH, Cho HY, Pyun YR. 1991. Kinetic modeling for the prediction of shelf-life of kimchi based on total acidity as a quality index. Korean J. Food Sci. Technol., 23(3): 306-310
- Park KY, Baek KA, Rhee SH, Cheigh HS. 1995. Antimutagenic effect of kimchi. Food Sci. Biotechnol., 4(3): 141-145
- Park OP. 1992. The effect of various seasonings on kimchi fermentation. Doctors degree thesis. Seoul National University.
- Rhie SG., Chun SK. 1982. The influence of temperature on fermentation of kimchi. Korean J. Food Nutr., 11(3): 63-66
- Ryu JY, Lee HS, Rhee HS. 1984. Changes of organic acids and volatile flavor compounds in *kimchis* fermented with different ingredients. Korean J. Food Sci. Technol., 16(2): 169-174
- Yoo MJ, Kim HR, Chung HJ. 2001. Changes in physicochemical and microbiological properties in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation. Korean J. Food Culture, 16(5): 431-441
- Yoon JS, Rhee HS. 1977. A study on the volatile flavor components in kimchis. Korean J. Food Sci. Technol., 9(2): 116-122

(2006년 4월 4일 접수, 2006년 5월 10일 채택)