

총설

# 김치의 휘발성 향기성분

허 우 덕  
이화학연구소 식품분석실

우리나라 식단에서 김치의 위치는 더이상 재론할 필요가 없는 중요한 식품이다. 주식과 부식의 한계가 모호해지고 있는 현재의 식단 메뉴에서 김치는 부식이라기보다는 오히려 주식에 포함시켜도 무리가 아니라고 할 만큼 우리의 식탁에 항상 오르는 것이 김치이다. 그러나 김치에 대한 연구는 김치의 중요성에 비하여 그다지 활발하지 않았던 점이 없지않다. 이러한 사실은 비단 김치에 국한된 일이 아니고 우리의 전통식품 전반에 대한 문제가 아닌가 생각된다. 과거 우리 식품학자나 영양학자들이 서구의 식품에 대하여 인체에 필요한 영양소가 균형있게 함유되어있고 가공적성이 우수하며 저장이나 유통이 편리한 점을 들어 이들의 식품을 도입하고 연구하는 데에 치중한 반면 우리의 전통식품에 대하여 인식하여 다소 연구를 소홀히 한 점이 없지않다. 그러나 최근 국민소득의 증대와 함께 식생활 패턴이 변화되고 영양과잉과 비만 그리고 소위 선진국형 성인병등의 문제가 심화되고 우리나라의 국제적 지위의 향상으로 우리나라 식품이 전세계에 널리 알려지기 시작하면서 우리나라 전통식품에 대한 연구가 활발히 전개되고 있어 매우 고무적인 일로 생각된다. 한편 김치에 대한 연구의 주제를 보면 1950년대부터 연구가 시작되어 현재까지 약 400여편 이상의 연구논문이 발표되었으나 연구의 주제가 대부분 발효에 관여하는 미생물의 동정

이나 생활상등에 관한 연구가 대부분이며 이어 식문화, 포장 및 유통, 성분의 변화, 가공조건, 조직 그리고 향미성분 등의 분야에 대한 연구 순으로 분류될 수 있었다.

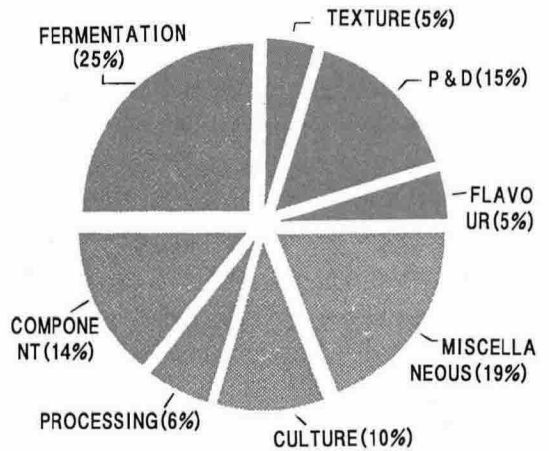


그림 1. Frequency of the research field in kimchee.

특히 식품의 품질에 큰 영향을 미치는 향미성분에 대한 연구의 빈도가 가장 낮았으며 더욱이 향미성분중 식품의 기호도에 가장 중대한 영향을 미치

는 휘발성 향기성분에 대한 연구는 매우 드물어 겨우 두세편에 지나지 않는 실정이다. 따라서 김치의 본질적인 기초연구를 위해 김치를 담근후 숙성과정 중에 생성되는 향기성분의 분석방법을 비교검토하여 최적 분석법을 설정하였고 이 방법에 의해 각 숙성단계별로 휘발성 향기성분의 변화를 추적하였으며 분리된 성분중 40가지 휘발성 성분을 분리동정하였다. 이러한 기초연구를 통하여 일반가정의 김치뿐만 아니라 근래 산업화된 김치의 생산과정에서 품질의 균등화와 고급화를 유도하고 나아가 김치연구에 대한 과학화의 일환으로 김치 숙성중 생성되는 각종휘발성 향기성분을 분리동정하여 김치의 발효과정을 체계적으로 정립하기위한 기초과학적 자료를 제공하는데 연구목적을 두었다. 또한 김치의 휘발성 향기성분의 전구물질과 이들의 분해물의 생성경로를 계속적으로 연구하여 김치의 발효과정을 체계적으로 이해하는데 연구를 주력할 계획이다.

김치의 향미성분에 관한 연구중 조등<sup>1)</sup>의 김치의 맛성분에 관한 연구에서 숙성된 김치의 주요 유리 아미노산으로 glutamic acid, arginine, lysine, aspartic acid, alanine등을 보고 하였으며, 신등<sup>2)</sup>에 의한 고들빼기 김치에서 멸치젓 첨가시에 aspartic, threonine, glycine, methionine, tyrosine 이 검출되어 멸치젓이 김치재료중에 함유되었을때 맛을 더 좋게 한다고 하였다. 이것은 이<sup>3)</sup>의 김치의 맛과 영양에 관한 연구결과의 유리 아미노산중 맛에 영향을 미치는 종류와 일치하였으며, 또한 하등<sup>4)</sup>에 의하면 김치의 유리 아미노산중 glutamic acid와 aspartic acid가 전체의 22.3%, 12.1%로 가장 풍부하였다고 보고하였다.

김치의 가장 큰 변화로 숙성과정중 각종 젖산균들에 의하여 여러 유기산들을 생성, 잡균을 제거하여 신선미를 부여하는 유기산은 김치의 최적상태를 알려준다<sup>5)</sup>고 할 수 있는데, 김등<sup>6)</sup>의 재료의 종류에 따른 김치의 휘발성 유기산에 관한 연구에 따르면 김치맛에 가장 중요한 영향을 미치는 유기산은 lactic acid와 succinic acid라 하였다. 또한 김등<sup>7)</sup>의 김치의 품질을 평가하기 위한 휘발성 유기산, 이산화탄소, 총당등을 측정된 결과 고추가루 첨가

군에서 유기산의 함량이 숙성기간에 따라 급증함을 보여주었다. 박등<sup>8)</sup>의 김치 배합재료가 발효숙성에 미치는 영향에 따르면 마늘을 첨가한 김치의 lactic acid, aetic acid가 두드러지게 증가되었다고 하였다. 이것은 김등<sup>9)</sup>의 결과와도 일치하였다.

숙성중 젖산균에 의해 김치 재료중 당이 분해되어 유리당의 감소를 보여주는데, 이에 관한 연구로 하등<sup>4)</sup>의 GC로 분석한 김치의 유리당으로 mannose, fructose, glucose, galactose을 검출하였고, 김치숙성중 mannitol이 생성됨을 보고하였는데, 이들은 숙성이 진행됨에 따라 점차 감소추세를 보였다. 이결과는 조등<sup>10)</sup>의 보고와도 비슷한 경향을 나타내었다.

김치의 향기성분에 관한 연구로는 이등<sup>11)</sup>의 동치미의 맛 성분에 관한 연구가 있으며 이들은 생무의 주된 맛 성분으로 4-methyl thio-3-butenyl iosthiocyanate(MTB-ICS)를 분석하였으며, 그 밖에 ICS의 분해산물로 보이는 dimethyl trisulfide등을 분석하였다. 또한 김치의 재료중 하나인 멸치젓의 향기성분을 연구한 차<sup>12)</sup>의 보고에 의하면 주요성분으로 3-methylbutanal, 2,4-heptadienal, 2-methylbutanal의 alkane, alkene류와 1-penten-3-ol의 alcohol류가 검출되었다고 하였으며, 김치 자체의 향기성분에 관한 연구가 허등<sup>13)</sup>에 의하여 시작되었는데, 주로 sulfide계의 dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, dipropyl disulfide,와 1-isothiocyanato butane등 주요성분이 보고된 바 있고 이어서 김치 향기성분의 추출 방법, 칼럼의 선정 등 분석조건을 상세히 비교검토하여 보고하였다.<sup>14)</sup>

## 1. 휘발성 향기성분의 분석

### 가. 휘발성 향기 성분의 포집 및 분석

#### 1) Dynamic headspace concentration

휘발성 향기 성분의 분석방법은 허<sup>14)</sup>의 방법에 따라 실시하였다. 휘발성 향기성분의 포집에는 dynamic headspace concentration 분석법을 채택하였으며 사용기기는 Tekmar LSC-2000(Tekmer

사, Cincinnati, USA)을 이용하였다. 시료병에 김치 25g을 취하고 질소로 purging하여 headspace에 휘산되어있는 휘발성 향기성분을 trap에 흡착시켰다. 이때 mount의 온도는 40°C, bottom, valve및 line등 각 부분의 온도는 모두 120°C로 고정하였으며 stand-by 온도는 30°C이하로 설정하였다. purging gas로서는 30psi의 질소를 분당 50cc로 급송하여 30분간 purging하여 Tenax GC가 들어있는 흡착관에 향기성분을 흡착시켰다. 흡착후 수분과 흡착되지 않은 향기성분을 제거하기 위하여 dry purge를 1분간 실시하였다. 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50°C에서 예비가열 하고 180°C에서 3분간 가열탈착을 실시하였다. 탈착된 향기성분은 Tekmar system과 GC사이에 연결된 직경 0.3mm의 모세유도관을 통하여 GC의 시료주입구로 이송되어 column에 주입되도록 장치하였다. 이때 탈착되는 휘발성성분의 확산을 막고 분리조건을 향상시키기 위해 액체질소를 사용하여 GC의 column oven의 온도를 5°C로 3분간 유지해 cryo-focusing의 효과를 도입한 다음 column oven의 온도를 3°C/min로 승온하여 분석을 실시하였다. purge가 완료된 후에도 trap에 남아 있는 흡착물질을 제거하기 위해서 225°C에서 8분간 conditioning시켰다. 사용한 시료병 그리고 inlet과 outlet이 부착된 stopper도 휘발성 성분들의 잔류로 인한 오염을 방지하기 위하여 세척후 120°C의 dry oven에서 가열 건조하여 잔여성분을 제거하였다. dynamic headspace법으로 추출된 김치의 휘발성향기 성분을 Hewlett-packard사에서 제조한 GC5890 series II를 이용하여 분리하였고, 분석조건은 다음과 같다.

표 1. Working conditions of GC for flavour analysis in kimchee

instrument	: Hewlett-Packard 5890 Series II GC
column	: BP-5(5% phenyl methyl silicone bonded, 0.32mm×50m)
carrier gas	: helium, 12psi
split ratio	: 1 : 50
oven temp.	: 5°C(1min)-3°C/min-220°C
injector temp.	: 120°C
detector	: FID
detector temp.	: 230°C
makeup-gas	: helium, 30ml/min

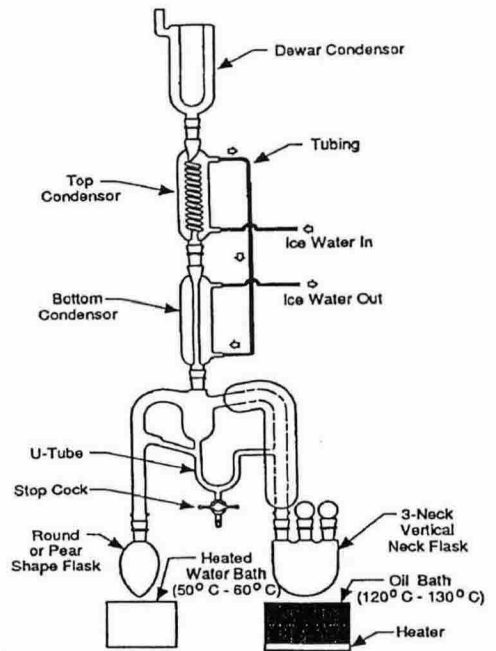


그림 2. 연속증류추출장치

2) Simultaneous steam distillation extraction

연속추출장치는 Likens and Nickerson이 개발한 연속증류장치를 사용하였다. 오른쪽의 시료용기에 김치 250g을 넣고 오른쪽의 용매수기에는 n-pentane과 ethyl ether를 같은 양씩 혼합한 용매를 넣었다. 먼저 시료용기의 온도를 가열하여 Likens and Nickerson 추출관에서 응축액이 낙하를

시작한 후에 용매층을 가열하여 적정 수준으로 순환되도록 온도를 조절하였으며 추출은 60분간 실시하였다. 추출이 완료된 후에 용매를 수거하여 질소로 농축한다음 GC에 주입하였다. GC의 분석조건은 headspace concentrator와 거의 동일하게

설정하였으며 split ratio는 1 : 100으로 조절하여 분석을 실시하였다.

## 나. 향기성분의 동정

dynamic headspace법으로 포집한 향기성분을 동정하기 위하여 Gas Chromatograph/Mass Spectrometer(GC/MS)을 사용하여 분석하였다. GC에서 Mass spectrometer로 시료를 도입하기 위한 interface의 온도는 200℃로 고정하였고 이때 사용하는 MS의 조작조건을 Table 3과 같다.

표 2. Operating conditions of mass spectrometer

1. Instrument : Concept II (Kratos Analytical, Manchester, UK)
2. Setup source
  - 1) Electron Voltage : 70eV
  - 2) Resolution : 1000
3. Setup scan
  - 1) Mass range : 50-300m/e
  - 4) Scan speed : 1second per decade
4. Data handling system
  - 1) Computer system : Sun operating system Ver. 3.60
  - 2) Library : WileyNBS(N.B.S., Washington, D.C.)

GC의 검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram과 MS에서 얻어진 Total ion Chromatogram(TIC)을 상호 비교하기 위한 표준 index 물질로서 탄소수가 6인 hexane부터 20인 dodacane까지의 n-alkane류의 혼합물을 사용하였다. 먼저 n-alkane을 GC에 주입하였을 때에 얻어지는 chromatogram으로부터 각각의 n-alkane에 대한 머무름 시간을 구하고 이들 시간을 n-alkane의 탄소수×100으로 치환하였다. 다음 시료에서 얻어진 각성분의 머무름 시간을 n-alkane의 시간

대에 따라 1차 함수로 대입하여 linear relative index(LRI)를 구하였다. 한편 동일한 n-alkane 혼합액을 GC/MS에 주입하여 TIC로부터 얻어지는 머무름 시간을 먼저와 동일하게 탄소수×100으로 대치하고 시료의 TIC에서 얻어진 각 성분의 머무름시간에 대한 LRI를 구한다면 이를 GC의 FID에 의한 chromatogram상 각성분의 LRI와 비교하여 GC의 chromatogram에 분리된 각성분의 peak와 GC/MS의 TIC에 나타난 각성분의 Peak를 확인하였다.

## 2. 김치향기성분의 추출방법별 차이

김치의 향기성분을 연속 증류 추출장치와 dynamic headspace concentrator를 사용하여 추출 분석한 결과 두 방법간의 향기성분의 GC profile은 상당히 큰 차이를 나타내었다. headspace법에서는 분자량이 낮은 화합물부터 큰 화합물까지 골고루 나타난 반면에 연속증류추출법에 의한 GC chromatogram은 분자량이 적은 화합물보다는 분자량이 큰 화합물의 peak 수와 크기가 월등히 많은 것으로 보아 저급화합물 보다는 고급화합물이 주로 추출되는 것을 알 수 있었다. 이와같이 연속 증류추출법에서 저급화합물의 추출이 불량한 것은 추출용매로 사용한 n-pentane과 ether의 극성이 너무낮아 극성이 비교적 높은 김치의 향기성분들과 친화력의 차이로 추출이 불량한 것으로 추측되었다.

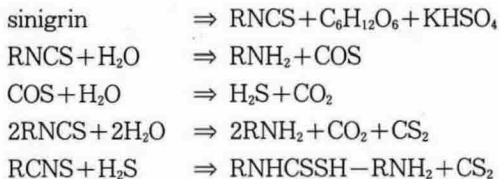
전반적으로 성분수에 있어서는 headspace법보다도 연속증류추출법에 의한 방법이 월등히 많아 김치에 존재하는 향기성분의 동정에는 이방법이 효과적으로 생각되었다. 그러나 실험에 사용된 시료의 양을 비교할 때 headspace법의 추출이 효율적이었으며 분자량이 큰 화합물의 역치를 감안하면 연속추출법보다는 headspace법이 효율적이었고 연속추출법에 추출시 시료의 가열로 인하여 실제 김치의 향기성분보다 가열에 의한 가열 생성물의 출현이 예상되므로 김치의 향기성분분석법으로는 부적합한 점이 있었다. 따라서 김치의 향기성분은 headspace법으로 분석을 계속하였다.

표 3. Volatile components obtained from kimchee

PN	RT	LRI	COMPONENT	IDENTIFICATION
1	4.740	507	acetaldehyde	MS
2	4.835	510	methane thiol	MS
3	5.050	515	?	
4	5.632	529	ethanol	MS, Rt
5	6.290	545	formic acid ethyl ester	MS
6	8.110	588	?	
7	8.463	597	formic acid	
8	8.710	602	allyl mercaptan	MS, Rt
9	9.070	609	?	
10	9.610	620	?	
11	9.853	625	?	
12	11.531	658	acetic acid	MS, Rt
13	13.436	696	methyl allyl sulfide	MS, Rt
14	13.711	701	?	
15	14.543	714	methyl isothiocyanate	MS
16	15.521	730	?	
17	16.499	745	dimethyl disulfide	MS, Rt
18	16.762	749	propionic acid	MS, Rt
19	17.716	765	methyl benzene	
20	19.962	800	ethyl butanoate	MS
21	21.456	824	butanoic acid	MS, Rt
22	22.524	840	?	
23	23.619	857	diallyl sulfide	MS, Rt
24	24.331	869	?	
25	24.580	872	?	
26	25.735	890	?	
27	26.358	900	?	
28	27.514	919	methyl allyl disulfide	MS
29	28.282	932	methyl propyl disulfide	MS
30	28.435	934	$\alpha$ -pinene	MS, Rt
31	28.775	940	trans-propenyl methyl sulfide	MS
32	29.320	949	camphene	MS, Rt
33	30.640	970	dimethyl trisulfide	MS
34	31.094	984	$\beta$ -pinene	MS, Rt
35	31.979	992	3-butenyl isothiocyanate	MS
36	32.473	1000	$\beta$ -myrcene	MS, Rt
37	32.738	1005	1-phellandrene	MS, Rt
38	34.209	1031	$\beta$ -phellandrene	MS
39	34.429	1034	1,8-cineole	MS, Rt
40	37.383	1086	diallyl disulfide	MS, Rt
41	37.960	1096	trans-propenyl propyl disulfide	MS
42	38.395	1104	3-allylthio-propionic acid	MS
43	38.712	1110	?	
44	39.151	1118	?	
45	39.779	1129	?	
46	40.490	1142	methyl allyl trisulfide	MS
47	40.120	1154	methyl propyl trisulfide	MS
48	45.125	1230	dimethyl tetrasulfide	MS, Rt
49	48.912	1306	diallyl trisulfide	MS
50	49.530	1319	?	
51	50.166	1333	?	
52	57.388	1490	$\alpha$ -curcumene	MS
53	57.945	1502	$\alpha$ -zingibrene	MS
54	58.094	1508	farnesene	MS
55	58.360	1512	$\beta$ -bisabolene	MS
56	59.240	1533	$\beta$ -sesquiphellandrene	MS
57	69.793	1797	N-butyl benzene sulfonamide	MS

### 3. 김치의 향기성분

headspace법으로 분리된 김치의 휘발성 향기성분은 다음 표4와 같다. 총 40가지의 향기성분을 확인하였으며 대부분이 sulfide이었다. 이들 sulfide는 alkyl, allyl 및 alkyl ally sulfide가 대부분이었으며 이들 물질들은 배추에 함유된 sulfonides, thioglucosides, sulfur-containing amino acid, 그리고 sulfonium compound 등의 전구물질로부터 분리된 것으로 보인다. 배추에는 고미를 내는 함유물질이 있으며 이 성분의 함량은 계절적, 주위환경 그리고 성숙도에 따라서 달라진다.<sup>20)</sup> 이들은 배추에서 5종의 isothiocyanate, 5종의 sulfide, 9종의 disulfide 그리고 trisulfide 1종을 분리동정하여 보고하였다. 신선하거나 건조된 배추 또는 복원된 배추에서 allyl isothiocyanate가 분리되었으며 이들의 존재는 이들에 상응하는 thioglucosides가 존재하며 효소의 작용에 의해 이들로부터 분리되는 것을 말한다. 야채의 발효과정중 고미성분은 발효산물에 가리워지거나 분해되며 고미의 배당체는 가수분해되고 glucose는 산으로 전이된다. Dateo 등<sup>21)</sup>은 삶은 배추에서 dimethyl disulfide와 hydrogen sulfide를 분리하였으며 dimethyl disulfide가 삶은 배추의 대표적인 냄새라고 보고하였다. 그리고 dimethyl disulfide의 전구물질은 S-methyl l-cysteine sulfoxide라고 Synge and Wood<sup>22)</sup>가 발표하였다.



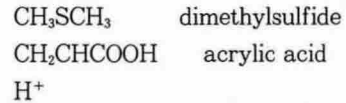
dimethyl disulfide의 생성경로는 Ostermayer와 Tarbell<sup>23)</sup>에 의해서 밝혀졌으며 이 반응은 불안정한 중간생성물인 sulfenic acid(CH<sub>3</sub>SOH)가 thiosulfonate(CH<sub>3</sub>SO-S-CH<sub>3</sub>)가 된 다음 다시 disulfide와 thiosulfonate로 재정렬 된다고 밝혔다.

methyl methionine sulfonium salt

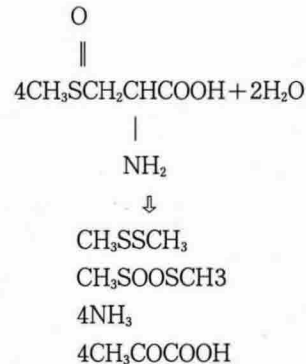
↓

methionine + dimethyl-β-propiothetin

↓

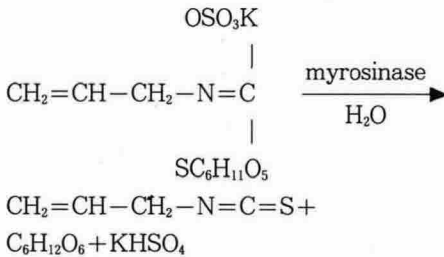


한편 Carson과 Wong<sup>24)</sup>에 의해 양파의 중요한 향기성분으로 밝혀진 dimethyl trisulfide도 불안정한 sulfenic acid가 황화수소와 반응하여 생성되는 것으로 보고되었다.<sup>25)</sup> 한편 dipropyl disulfide는 배추에 함유된 S-n-propylcysteine sulfoxide로부터 diallyl disulfide는 S-allylcysteine sulfoxide로부터 생성되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 물질이 김치에서 분리되는 것은 배추에 함유된 이들성분에 의한 것임을 추측할 수 있다.

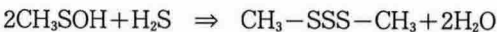
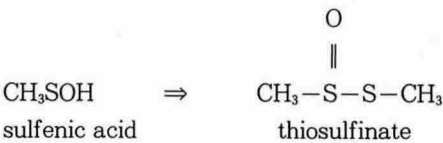


배추김치에서 isothiocyanate류의 양은 그리 많지 않았으나 자체의 강력한 맛과 냄새로 인해 김치의 냄새에 상당히 큰 역할을 할 것으로 생각되며 신선한 배추에 methyl, butyl, butenyl, allyl 그리고 methylthiopropyl isothiocyanate등이 보고된 바 있다.<sup>20)</sup> 또한 MacLeod와 MacLeod는 삶은 배추에서 methyl, allyl 그리고 butyl isothiocyanate 등을 분리하여 발표하였다.<sup>26)</sup> 이러한 물질들은 thioglucoside가 전구 물질이며 이들이 myrosinase에 의해서 동일계열의 isothiocyanate를 생성하게 된다. Challenger는 1959년 배추와 같은

엽채류의 독특한 냄새는 여러가지 thioglucoside류로부터 가수분해된 isothiocyanate에 의한 것이며 가수분해시 glucose와 potassium hydrogen sulfate도 동시에 생성된다고 보고하였다. allyl isothiocyanate도 신선한 배추의 중요한 향기 성분 가운데 하나이며 이물질의 전구물질은 sinigrin이라는 allyl glucosinolate로 알려져 있다. 이들의 생성경로는 다음과 같다.



그러나 김치에서 ally isothiocyanate가 검출되지 않아 다소 의아한 현상으로 생각되며 함량이 적에서 검출이 되지않은 것인지 또는 효소의 활성에 의해 다른성분으로 이미 전이된 것인지는 계속적으로 추적할 필요가 있다고 하겠다. 한편 이 성분은 마늘의 alliin이 alliinase에 의해서 diallyl thiosulfinate가 생성되며 아주 불안정한 diallyl thiosulfinate는 곧바로 dially disulfide가 된다.



한편 sulfide 이외에 김치에서 분리된 특이한 향기성분으로는 camphene,  $\beta$ -mercene, 1-phellandrene,  $\beta$ -phellandrene, 1,8-cineole,  $\beta$ -pinene 등의 monoterpenoids와  $\alpha$ -curcumene,  $\alpha$ -zingibrene,  $\alpha$ -farnesene,  $\beta$ -bisabolene,  $\beta$ -

sesquiphellandrene과 같은 sesquiterpenoids 등이 출현되었다. 이들은 여러가지 향신료에서 흔히 분리되는 방향성 물질이며 김치에서 이들이 분리된 것은 발효과정중에 생성되는 것이 아니라 첨가된 생강과 같은 향신료에서 유리된 것으로 보인다. 현재 미생물의 발효에 의한 terpene의 생성에 대해서 많은 연구가 진행되고 있으나 아직 실용화 단계는 아니다. 또한 김치에서 이들 성분의 함량은 김치의 숙성에 관계없이 거의 일정한 수준을 나타내어 이러한 사실을 뒷받침 하고 있다.

sulfide 계통의 화합물과 terpene 이외에도 나타나는 물질로는 알콜과 산이 있었으며 아직 미동정된 물질이 많아 향기성분의 추적에 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 향기성분의 변화

김치발효기간중의 향기성분변화를 보기 위하여 purge-trap system으로 포집하고 향기성분을 GC로 분석한 chromatogram을 Fig.3에 제시하였다. 대표적인 향기성분으로는 ethanol, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide가 있었으며, 숙성기간이 길어짐에 따라 대부분이 증가하였다가 조금씩 감소하는 추세를 보였으며 이들중 methyl allyl sulfide변화는 갑자기 30배가량이나 증가하는 특이 현상을 보여주었다. 또한 이성분의 증가시키는 관능 평가와 비례적인 상관관계를 보였다.

또한, 각 처리구마다 발효기간중에 Methyl allyl sulfide의 변화는 A,B,C 세 군에서 각각 15일, 10일, 3일째에 갑자기 증가하였다가 서서히 감소하여 30일후에는 초기 숙성단계와 비슷한 양을 보여주었다. methyl allyl sulfide의 변화를 SAS를 이용하여 non-linear regression에 GAUSS로 곡선의 방정식을 유도해 보면 각 처리구별로 sampling 기간 사이에 분석되지않은 methyl allyl sulfide의 함량을 추정하게 할 수 있으며, 관능검사 결과와 관련지어 볼 때, 김치의 shelf-life를 측정할 수 있는 지표물질로써 이용될 수 있을 것으로 사료되었다.

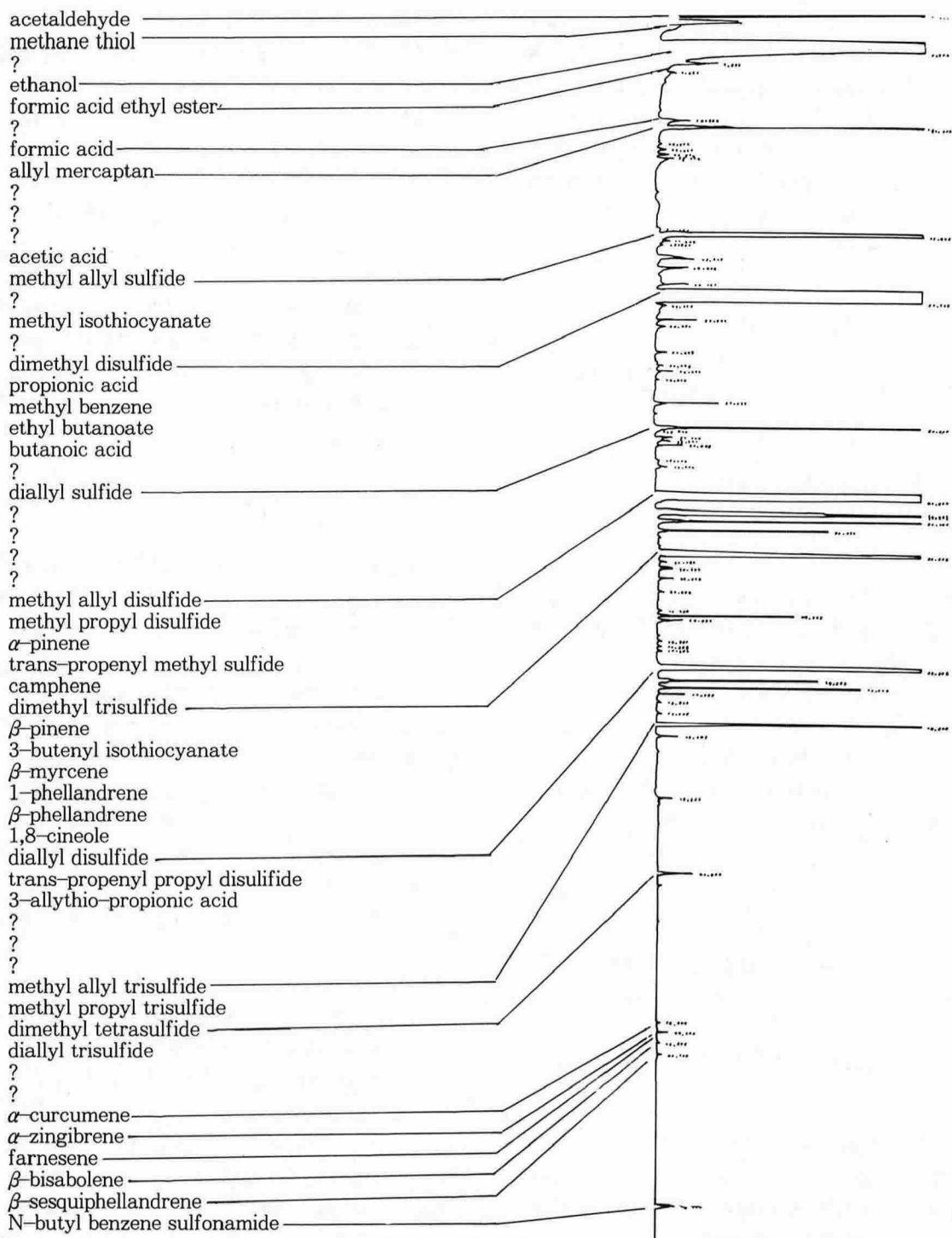


그림 3. Chromatogram of volatile kimchee flavour extracted by DHA.



## 5. 관능 검사와 향기성분간의 상관관계

각 온도의 기간별로 시료간의 유의점을 알아보기 위해 분산분석과 Least significant difference (LSD) 검정을 실시한 결과 향기면에서는 A군에서는 15일째와 20일째가, 맛에서는 15일째가, 기호도 면에서는 15일째가 가장 좋게 평가되었다. 이는 앞서 관찰된 pH4.0-4.2와 산도 0.5-0.6%를 보인 날짜와 일치하였으며, B군에서는 향기와 맛은 10, 15일째에 기호도는 10일째의 관능치가 우수하였으며 C군에서는, 3일째에 세가지 척도에서 우수한 평가를 얻었다. 향기, 맛, 기호도면에서 세 처리구 모두 각각 유의적인( $p < 0.01$ ) 차이를 보여주었다. 또한 각군의 기호도면에서 관능평가가 우수한 15일째의 A군, 10일째의 B군, 3일째의 C군들의 유의적차를 검정해본 결과 C군이 우수하게 높았으나, 산업화 현장의 도입면에서 저장성의 연장을 위해 숙성기간을 단축하여 오랫동안 저장할 수 있는 B군의 저장방법이 가장 적합하다고 생각되었다. methyl allyl sulfide의 함량변화와 sensory evaluation결과와의 상관관계를 그림 4에 제시하였으며, methyl allyl sulfide는 김치발효 과정중에 가장 큰 영향을 미치는 향기성분 인자로서 추측할 수 있었다. 이 성분과 관능검사와의 상관계수를 측정한 결과 상관계수가 0.93으로 높았다.

## 6. 결론 및 제언

김치의 숙성중 향기성분의 변화를 알아보기 위하여 배추김치를 담근후 각 저장 처리구별로 저장하며 김치에 함유되어 있는 향기성분의 분석방법, 향기성분의 동정과 발효기간에 따른 변화를 분석하였다.

김치의 향기성분을 분리하기위한 방법은 dynamic headspace concentration 법이 SDE법보다도 우수하였으며 분리용 칼람은 비교적 극성이 낮은 5% phenyl methyl silicon이 적절하였다. 분리된 향기성분 가운데 40종을 동정하였으며 동정된 주요 향기성분은 ethanol, methyl allyl sulfide, acetic acid, dimethyl disulfide, camphene, 1-phenylandrene, diallyl disulfide, methyl allyl

trisulfide,  $\alpha$ -zingibirene등이었다. 분리된 향기성분들의 대부분은 숙성기간중에 점차증가하다가 어느 지점에서부터 감소되는 경향을 보여주었으며, 특히 methyl allyl sulfide의 함량은 갑자기 30배가량이 증가되었다가 서서히 감소하였다. 향기성분중 methyl allyl sulfide의 숙성기간중의 변화와, sensory score가 비례적으로 높은 상관관계를 보였다. 따라서 김치의 shelf-life의 지표물로 methyl allyl sulfide를 선정함으로 산업화 현장에 도입되어 품질관리나 품질 고급화 측면에 적용될 수 있을 것으로 사료되어지며, 이 성분이 생성되는 기작과 효능에 대하여 더 많은 연구가 수행되어야 할 것으로 사료되어진다.

## 참고문헌

1. 조영, 이혜수 : 김치의 맛 성분에 관한 연구 - 유리아미노산에 관하여. 한국식품과학회. 11(1) : 26(1979)
2. 신영숙, 이영신 : 고들빼기 김치의 유기성분. 식품과 영양. 12(3) : 225(1983)
3. 이서래 : 김치의 맛과 영양. 식품과 영양. 8(2) : 20(1989)
4. Ha, J. H., Hawer, W. S., Kim, Y. J., Nam, Y. J. : Changes of free sugar in kimchi during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 21(5) : 63(1989)
5. 천중희, 이혜수 : 김치의 휘발성 유기산과 이산화탄소에 관한 연구. 한국식품과학회. 8(2):90(1976)
6. 김현옥, 이혜수 : 숙성온도에 따른 김치의 비휘발성 유기산에 관한 연구. 한국식품과학회. 7(2):74(1975)
7. 김명희, 신말식, 전덕영, 홍운호, 임현숙 : 재료를 달리한 김치의 품질. 한국식량영양학회지. 16(4) : 268(1987).
8. 박우포 : 김치 배합재료가 발효숙성에 미치는 영향. 박사학위논문. 서울대학교 대학원(1990).
9. 김중만, 김인숙, 양희천 : 김치용 간절임 배추의 저장에 관한 연구 I. 한국식량영양학회지. 16

- (2) : 75(1987)
10. 조영 : 김치의 맛성분에 관한 고찰. 한국조리과학회지. 3(2) : 107(1988)
  11. 이매리, 이혜수 : 동치미의 맛 성분에 관한 연구. 한국식품과학회. 6(1) : 1(1990)
  12. 차용준 : 한국산 멸치젓의 휘발성 향기성분에 관한 연구. 한국식량영양학회지. 1, 716 (1993)
  13. 허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화 : 김치의 저장중 향미 성분의 변화. 한국식품과학회. 20(4) : 511(1988).
  14. Hawer, W. S. : A study on the analysis of volatile flavour of kimchee. J. Korean Soc. of Anal. Sci. 7(1) 125(1994).
  15. Bailey, S. D., Bazinet, M. L., Driscoll, J. L. and McCarthy, A. I.(1961). The volatile sulfur components of cabbage. J. of Food Sci. 26 163(1961)
  16. Dateo, G. P., Clapp, R. C., Mackay, D. A. M., Hewitt, E. J. and Hasselstrom, T. : Identification of the volatile sulfur components of cooked cabbage and the nature of the precursors in the fresh vegetable. Food Research, 22, 440 (1957)
  17. Synge, R. L. M. and Wood, J. C. : S-methyl-L-cysteinesulfoxide in cabbage, Biochem. J. 64, 252(1956)
  18. Ostermayer, F. and Tarbell, D. S. : Products of acidic hydrolysis of S-methyl-L-cysteine sulfoxide : the isolation of methyl mathanethiolsulfonate and mechanism of hydrolysis. J. Am. Che. Soc. 82, 3752(1960)
  19. Carson, J. F. and Wong, F. F. : The volatile flavor components of onions. J. of Agr. and Food Chem., 9, 140(1961)
  20. Maruyama, F. T. : identification of dimethyl trisulfide as a major aroma component of cooked brassicaceous vegetables. J. of Food Sci. 35 540(1970)
  21. MacLeod, A. J. and MacLeod, G. : Volatiles of cooked cabbage. J. Sci. Food Agr. 19, 273(1968)
-