

총산도를 기준한 김치의 품질수명 예측모델 연구

이광혁 · 조형용 · 변유량

연세대학교 식품공학과

Kinetic Modelling for the Prediction of Shelf-life of Kimchi Based on Total Acidity as a Quility Index

Kwang-Hyuck Lee, Hyung-Yong Cho and Yu-Ryang Pyun

Department of Food Engineering, Yonsei University

Abstract

A simplified mathematical model to estimate changes in total acidity of Chinese cabbage *kimchi* during fermentation was developed as a function of temperature and salt concentration. Assuming that tolerable acceptability reached at 0.75% total acidity, the shelf-life of *kimchi* was predicted by the model. The predicted value was in good agreement with the actual shelf-life measured by organoleptic tests.

Key words: *kimchi*, shelf-life, kinetic model

서 론

우리 고유의 발효식품인 김치는 전통적으로 각 가정에서 직접 만들어 왔으나 식생활과 주거양식의 변화, 대형식당, 집단급식 등의 증가로 최근에는 기업적 규모로 생산, 판매되는 비중이 증가되고 있으며 일본을 위시하여 미국, 유럽 등지에 수출되어 세계적 기호식품으로 성장되어 가고 있다. 그러나 김치는 발효숙성시 산도가 증가하고 염분성이 일어나 보존성이 짧기 때문에 국내 유통 및 수출에 커다란 장애요인이 되고 있다.

현재까지의 연구결과를 종합해 볼 때 배추김치는 저온에서 발효시키고 냉장 유통하는 것이 양질의 품질을 유지하면서 보존수명을 연장시킬 수 있는 최선의 방법으로 생각된다⁽¹⁾. 김치의 발효속도에 가장 큰 영향을 주는 인자는 온도로서 김장김치를 냉속에 물었던 우리 조상의 예지가 바로 적절한 온도유지에 있었던 것이다. 효과적인 김치의 품질유지를 위해서는 온도관리를 단지 저장단계에 국한시킬 것이 아니라 김치를 담그는 단계에서부터 발효, 숙성, 저장, 유통 및 소비에 이르기까지 전과정에 대한 積算의 개념의 도입을 필요로 하며, 여기에 TTT-PPP[(time-temperature-tolerance)-(product, processing, packaging)]의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

積算溫度의 개념으로 김치의 품질수명을 예측하기 위해서는 김치의 품질을 대표할 수 있는 품질지표(quality

index)와 그 품질지표의 온도의존성이 밝혀져야 할 것이다. 김치의 품질은 여러 가지 복합인자에 의하여 결정되므로 한, 두 가지 인자로서 판정하기는 어렵다. 그러나 현재까지의 연구결과를 종합적으로 고찰해 볼 때 김치의 숙성도를 간접적으로 결정하는데 가장 적합한 품질지표는 총산도인 것으로 판단되며^(1~5), 김치의 숙성 과정 중 총산도는 식염농도 및 숙성온도에 가장 큰 영향을 받는 것으로 보고되고 있다^(4~8). 따라서 본 연구에서는 배추김치의 품질을 객관적으로 나타낼 수 있는 품질지표를 총산도로 가정하고, 그 생성속도를 염도와 온도의 함수로 표현할 수 있는 모델을 연구하고 이를 이용하여 배추김치의 품질과 저장수명을 예측하고자 하였다.

재료 및 방법

일반적으로 김치의 발효에 관여하는 미생물, 특히 젖산균의 종류, 균수 등은 발효온도와 식염농도 뿐 아니라 김치원료의 조성, 배합비율 등에 따라서 현저한 차이가 있으므로 개개의 젖산균의 생육과 산생성 사이에 일정한 정량적 상관관계를 밝히기는 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 김치발효에 관여하는 젖산균의 종류나 수를 고려하지 않고 총체적으로 산의 생성을 발효시간의 함수로만 단순화시켰으며, 여러 함수 형태에 대하여 예비 연구를 통하여 총산 생성의 kinetic model을 다음 식과 같이 설정하였다⁽⁹⁾.

$$C_A = \frac{t^a}{K_1 + K_2 t^n} \quad (1)$$

Corresponding author: Yu-Ryang Pyun, Department of Food Engineering, Yonsei University, Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

Table 1. Parameter sets of two kinetic models for the prediction of total acidity during kimchi fermentation

Parameter	n=1		n=2	
	ln K ₁	ln K ₂	ln K ₁	ln K ₂
P ₁	-1.0400E+04	-7.6330E+04	1.1119E+01	5.4637E+00
P ₂	-9.9678E-01	2.7088E+01	-1.3435E+00	-1.7151E-01
P ₃	4.6841E+08	3.0318E+09	-4.1078E+03	-4.0572E+02
P ₄	3.8313E-03	2.1664E-01	8.6638E+01	-2.1610E-04
P ₅	1.5148E+05	-2.1392E+06	8.7283E+02	7.0354E+01
P ₆	-6.6666E+00	-3.1178E+03	1.1623E+01	1.5987E+00
P ₇	-5.4437E+03	8.7153E+05	-2.9750E+02	-2.6643E+01
P ₈	1.7153E+01	-4.5361E+06	1.0889E+02	8.7378E+00
P ₉	not used	1.3476E+02	2.1001E-01	-4.9220E-01
R ²	0.9653	0.9717	0.9984	0.9887

여기서 C_A는 젖산으로 나타낸 총산의 농도(%)이고, t는 시간(day), K₁과 K₂는 반응속도상수, n는 지수이다. 총산 생성속도에 미치는 온도와 식염의 영향을 나타내기 위해서 위의 속도상수를 각각 온도 T(K)와 식염농도 S(%)의 함수로 가정하였다. 즉,

$$K_i = f(T, S) \quad (2)$$

식 (1)과 (2)를 이용하여 숙성시간에 따른 총산의 생성량을 예측하기 위해서는 상수 K_i의 온도와 식염함량과의 함수관계를 식 (3)과 같이 표현하여 다중회귀분석을 통해 구하였다.

$$\ln K_i = P_1(1/T) + P_2(S) + P_3(1/T)^3 + P_4(S)^3 + P_5(S/T^2) + P_6(S^2/T) + P_7(S/T)^2 + P_8(S/T)^3 + P_9 \quad (3)$$

여기서 P₁~P₉는 식 (3)을 만족시키는 parameter들이며 Bairstow⁽⁹⁾의 polynomial approximation 방법으로 구하였다.

결과 및 고찰

총산 생성량의 예측모델

김치의 숙성시간에 따른 총산 생성의 실험 데이터로는 민과 권⁽⁴⁾의 자료를 이용하였으며 김치가 가장 적합하게 숙성되었을 때 pH는 약 4.2, 총산도는 젖산으로 0.5~0.6%⁽⁴⁾이며, 식용으로 적합한 범위는 0.4~0.75%⁽³⁾인 것으로 보고되고 있다. 따라서 김치의 품질을 예측하기 위하여 젖산 1.0% 이상의 발효 데이터는 불필요함으로 젖산 생성량 1.0% 이하의 데이터를 이용하여 분석하였다. 식 (1)에서 n=1일 때와, n=2일 때 온도와 식염함량에 따른 parameter의 값과 그 상관계수를 Table 1에 나타내었다. 지수 n=2일 때가 상관계수가 높았으므로 식 (4)를 김치 품질을 나타내는 단순화된 모델로 결정하였다.

$$C_A = \frac{t^2}{K_1 + K_2 t^2} \quad (4)$$

숙성온도 5~30°C, 식염농도 2.25~7%의 김치에 대해서 총산도의 변화를 관찰한 민과 권⁽⁴⁾의 실험결과와 식 (4)를 이용하여 예측한 결과를 Fig. 1~4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 전반적으로 실험값과 예측결과는 매우 잘 일치되어 식 (4)는 김치숙성의 총산도를 예측 할 수 있는 모델로 적합함을 알 수 있었으며, 온도가 높고 염도가 낮을수록 산생성속도는 빨랐다. 또한 Fig. 5에서는 식염농도가 3~4% 정도일 때 온도에 따른 총산도의 변화를 연구한 민과 권⁽⁴⁾, 정 등⁽¹⁰⁾, 김⁽¹¹⁾ 등 여러 연구자들의 실험값과 예측결과를 비교하였다. 전반적으로 볼 때 여러 연구자들의 실험값과 예측결과는 잘 일치되었다.

김치의 저장수명 예측

온도와 염도는 김치발효에 큰 영향을 미치므로 전통적으로 남부지방의 김치는 짜고 여름철에 김치를 담글 때 겨울철보다 많은 양의 소금을 첨가한다. 따라서 염도 3~4% 범위, 온도 0~30°C 범위에서 김치의 최대 허용 총산도는 이와 양⁽³⁾의 실험자료를 기준으로 0.75%라 가정하였다. 김치의 총산도가 0.75%에 도달할 때까지의 시간을 식 (4)로부터 계산하고 이를 저장수명 θ_s(일)으로 가정하여 Fig. 6에 나타내었다. 즉 Fig. 6은 온도에 따른 배추김치의 저장 수명을 예측할 수 있는 shelf-life plot으로 15~20°C 범위에서 아래로 오목한 곡선을 그리면서 기울기가 변하였다. 이와 같은 결과를 미루어 볼 때 20~30°C의 온도범위와 15°C 이하에 저장할 때 산생성 메카니즘에 차이가 있음을 알 수 있으며 이는 민과 권⁽⁴⁾이 지적한 것과 같이 산생성에 관여하는 microflora의 변화에 기인하는 것으로 생각된다.

김치 발효에서 젖산 생성과 품질수명에 관한 현재까지의 연구결과를 살펴보면 이와 양⁽³⁾은 우리의 식성으로 보아 최적의 숙성기는 적정산도 0.5% 부근이고 가식범위는 0.4~0.75%이며, 김치를 포장할 경우 포장 후에도 서서히 숙성이 진행된다는 점을 감안하면 포장적기의 적정산도는 0.45~0.5%인 것으로 보고하였다. 또한 산도

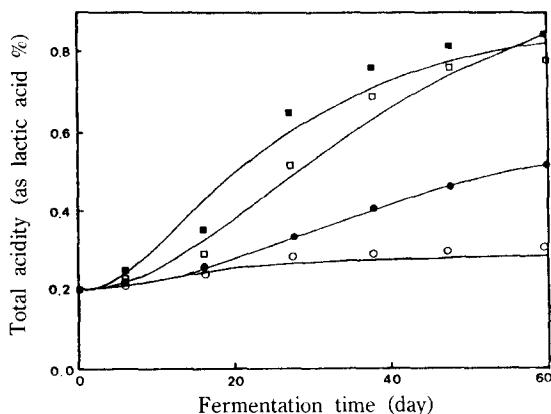


Fig. 1. Simulated total acidity of *kimchi* during fermentation at 5°C using equation (4) (solid line) and the data of Mheen and Kwon⁽⁴⁾

Salt concentration: ■ 2.25%, □ 3.5%, ● 5.0%, ○ 7.0%

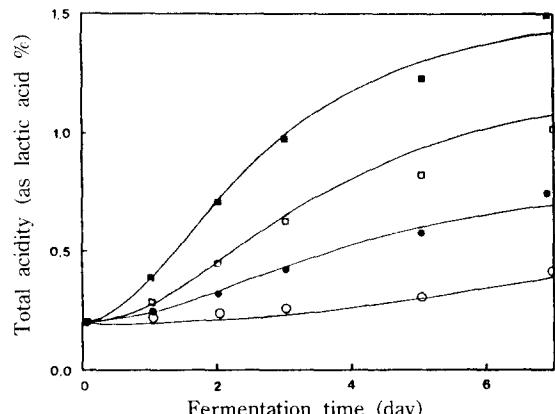


Fig. 3. Simulated total acidity of *kimchi* during fermentation at 20°C using equation (4) (solid line) and the data of Mheen and Kwon⁽⁴⁾

Salt concentration : ■ 2.25%, □ 3.5%, ● 5.0%, ○ 7.0%

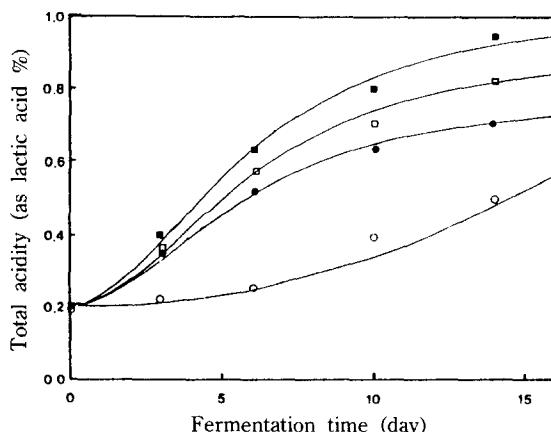


Fig. 2. Simulated total acidity of *kimchi* during fermentation at 14°C using equation (4) (solid line) and the data of Mheen and Kwon⁽⁴⁾

Salt concentration : ■ 2.25%, □ 3.5%, ● 5.0%, ○ 7.0%

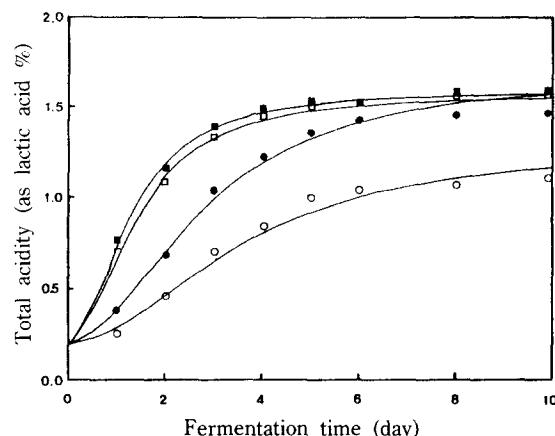


Fig. 4. Simulated total acidity of *kimchi* during fermentation at 30°C using equation (4) (solid line) and the data of Mheen and Kwon⁽⁴⁾

Salt concentration : ■ 2.25%, □ 3.5%, ● 5.0%, ○ 7.0%

0.58%인 김치를 플라스틱 필름에 포장하여 냉장하였을 때 -5°C와 0°C에서 거의 같은 저장 효과를 나타내어 100 일까지의 저장기간에도 산도가 약간 증가하였을 뿐 심한 변질은 없었으며, 4°C의 경우에는 점진적으로 변질이 일어나 냉장 20일 내에 -5°C나 0°C에서 100일간 저장한 김치와 동등한 품질을 나타내었다. 이와 같은 사실에 의하면 냉장온도는 0°C가 가장 적합하며 저장 가능한 기간은 3개월 정도라고 할 수 있다.

최 등⁽²⁾은 김치의 제조시 온도와 염도를 달리하여 유효성에 미치는 영향을 검토하였다. 김치제품의 상품성을 유지하면서 장기간 저장하기 위해서는 25°C 보다 15°C로 조절된 작업환경이 유리하였으며, -1±1°C에서 저장할 때 120일 이상 저장할 수 있음을 확인하였다. 작업온도

15°C에서 제조한 김치의 염농도 및 저장온도의 영향을 살펴본 결과 저온, 고염농도인 경우가 저장 수명이 길어 염농도 3%일 때는 74일 저장 후에도 pH 4.8~5.1의 값을 나타내어 품질상태가 양호하였으며 -5°C에서는 저장김치의 동결에 의해 상품가치를 잃었다고 하였다.

민과 권⁽⁴⁾은 김치 발효에 미치는 온도 및 식염농도의 영향에 대해 가장 상세한 실험을 행하였다. 김치 품질에 대한 관능검사 결과 최적숙기의 pH는 4.2, 산도는 젖산량으로 0.6%인 것으로 보고하였다. 또한 온도에 관계없이 식염농도가 낮을 수록 빠른 시간에 최고 산도에 도달하였고 최고 산도 값도 높았으며, 종합적으로 볼 때 최적숙기의 pH, 산도 및 식염농도는 각각 4.2, 0.6~0.8 및 3.0%이며, 5~14°C에서 저온발효시킨 김치가 20~30°C

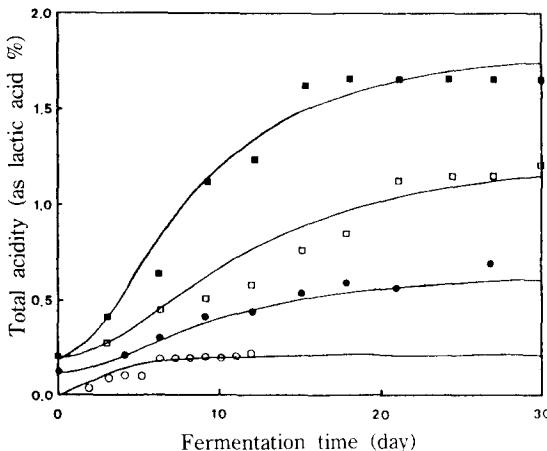


Fig. 5. Comparison of simulated total acidity of *kimchi* (solid line) with experimental data during fermentation at various temperature
 ■: Data of reference(4) (15°C, 3% NaCl), □: Data of reference(4) (10°C, 3% NaCl), ●: Data of reference(10) (7°C, 3.5% NaCl), ○: Data of reference(11) (0°C, 3.9% NaCl)

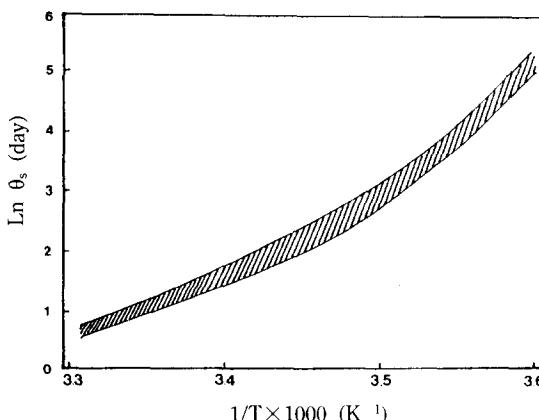


Fig. 6. Shelf-life plot of *kimchi* based on maximum allowable total acidity of 0.75% predicted by equation(4)

에서 발효시킨 김치보다 맛이 우수한 것으로 보고하였다. 구 등⁽⁵⁾은 4~35°C의 비교적 넓은 온도범위에서 발효시키면서 김치의 pH 및 산도의 변화를 측정하였다. 각 온도별 pH의 변화는 생김치의 pH 5.7~5.9에서 5.4 정도까지 완만히 감소하는 초기 발효단계, 그후 급속히 감소하여 먹기에 적당한 신맛 범위인 pH 4.2~4.4에 도달하는 중간 발효단계, 그리고 서서히 pH 4 이하로 감소하는 최종 발효단계로 구분할 수 있는 sigmoidal 곡선을 나타낸다고 하였다. 김치의 맛이 가장 적합한 범위인 pH 4.2 정도에 이르는 시간을 각 발효 온도별로 보면 4°C일 때 10일, 15°C에서 2.4일, 25°C에서 1일, 그리고 35°C에서 19시간 정도이며, pH 변화가 가장 빠른 중간

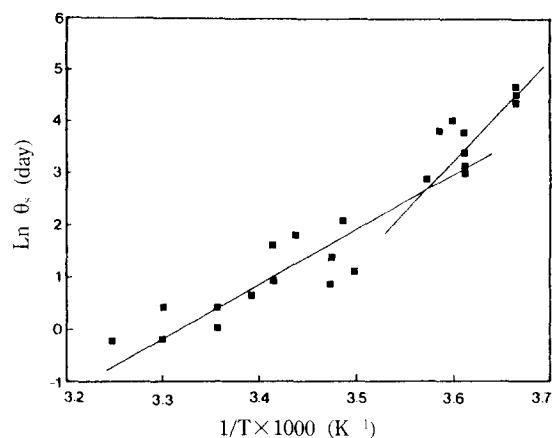


Fig. 7. Shelf-life plot of *kimchi* based on the data measured by organoleptic test

Table 2. Comparison of shelf-life of *kimchi* predicted by the model with organoleptic shelf-life

Temper- ature (°C)	Organoleptic shelf-life (day)	Shelf-life predicted from Fig. 7 (day)	Shelf-life pre- dicted by eqn. (4) at 3% NaCl (day)
0	80(2)*	88.5	159.1
	90(8)		
	100(3)		
	10(5)		
	20(3)		
	22(10)		
	30(8)		
	44(2)		
	20(7)		
	55(4)		
4	45(1)	36.2	55.0
6	18(7)	23.4	36.2
7	8(4)	28.8	29.0
14	2.4(5)	7.1	8.1
15	4(2)	6.3	7.1
18	6(3)	5.5	5.0
20	2.5(4)	3.9	4.0
	5(6)		
22	1.9(7)	2.5	3.2
25	1(5)	1.8	2.4
	1.5(8)		
	1.5(2)		
30	0.8(8)	1.0	1.6
	1.5(4)		
35	0.8(5)	0.6	0.6

*() Reference number

발효기의 pH 저하속도의 온도영향을 구한 결과 활성화 에너지는 15.673 kcal/mole 이었다. 한편 발효과정 중 총산도의 변화는 pH와 반대 경향이나 전반적으로 유사한 과정을 보였으며, 총산도의 증가속도의 온도영향을 나

타내는 활성화에너지인 18.99 kcal/mole 인 것으로 보고하였다.

이상에서 기술한 것과 같이 관능검사를 통하여 김치의 저장수명을 추정한 여러 연구자들의 연구결과(Table 2)를 종합하여 구한 shelf-life plot을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에서 예견한 것과 같이 저온발효와 상온발효에는 차이가 있어 약 15°C 근방에서 직선의 기울기가 변함을 알 수 있었다. 15°C 이하에서의 활성화에너지 값은 23.00 kcal/mole 이었고 $15\sim30^\circ\text{C}$ 에서는 30.32 kcal/mole 으로 $15\sim30^\circ\text{C}$ 에서 저장수명이 온도에 더욱 민감하게 변하였다는 것이다.

여러 연구자들에 의하여 관능적으로 측정하여 보고한 각 온도에서의 김치의 저장수명과 식 (4) 및 Fig. 7의 regression line으로부터 구한 저장수명을 Table 2에 비교하였다. 14°C 이상에서는 관능적인 측정값과 총산도를 기준한 예측값과 비교적 잘 일치되었으나 10°C 이하에서는 전반적으로 총산도를 기준으로 예측한 품질수명이 관능검사로 측정한 품질수명보다 길었다. 이와 같은 결과는 총산도에 의한 품질수명은 등온조건에서의 산생성 속도를 기준으로 예측하였다. 그러나 실제 관능검사의 시료는 초기부터 그 저장온도를 유지한 것이 아니라 실온의 작업온도에서 김치를 담근 다음 저온저장을 하였기 때문에 저장온도가 낮을수록 김치의 품온이 저장온도까지 저하하는데 시간이 걸리며 이 동안에 발효가 진행되기 때문인 것으로 생각된다⁽⁷⁾. 각 저장조건에서 정확한 품온의 변동에 대한 자료가 현재까지 보고된 것이 없기 때문에 이를 보정한 저장수명을 제시할 수 없었다. 그러나 김치의 담금, 숙성, 저장, 유통의 각 단계에서 품온 변동에 대한 정확한 자료가 조사된다면 산생성에 미치는 온도의 적산적효과를 계산함으로써 정확한 품질수명의 예측이 가능하리라 생각되며 이에 대해서는 앞으로 더욱 연구되어야 할 것이다.

요약

김치의 품질지표로써 총산 생성량을 사용할 수 있었으며, 발효 및 저장기간 (t 일)에 따른 총산도 C_A (첫산으로 환산한 %)의 생성속도는 $C_A = t^2/(K_1 + K_2 t^2)$ 의 단순한 모델로 나타낼 수 있었다. 여기서 상수 K_1 과 K_2 는 총산 생성속도의 온도와 식염농도에 대한 의존성을 나타내며 다중회귀분석을 통해 상관관계를 구하였다. 김치의 저장수명은 약 15°C 에서 온도의존성이 변하였으며

$0\sim15^\circ\text{C}$ 범위에서 활성화에너지 값은 20.32 kcal/mole 였으나, $15\sim30^\circ\text{C}$ 범위에서는 30.32 kcal/mole 로 15°C 이상에서 온도의존성이 훨씬 민감하였다. 총산도에 의한 김치의 품질수명 예측결과는 온도 10°C 이상인 경우는 관능적으로 실측한 품질수명과 잘 일치되었으나 10°C 이하에서는 예측결과가 실제보다 길었다. 이와 같은 결과는 저온저장의 경우 초기 김치 품온이 저장온도까지 저하하는데 생기는 time lag 때문인 것으로 생각되며 이와 같은 온도효과를 보정하면 저온의 경우에도 비교적 정확한 품질수명의 예측이 가능할 것으로 예견된다. 본 연구는 김치의 품질수명 예측의 가능성과 방향성을 제시하는 기초단계의 결과이나 김치의 발효에 미치는 온도, 식염농도의 영향과 이에 관여하는 미생물에 대하여 보다 정량적이고 체계적인 연구가 이루어지고 발효, 유통과정 중의 품온변동에 관한 조사연구가 산학협동으로 추진되어 정확한 자료가 축적되면 효율적인 적산적인 온도관리로 양질의 김치 생산, 유통 및 품질수명의 연장이 가능할 것으로 판단된다.

문현

- 조재선 : 발효식품. 한국식품연구 문헌총람 (4), 한국식품과학회, p.254(1988)
- 최신양, 김영봉, 구영조 : 김치의 저장유통기한 연장방법. 식품연구소 사업보고, 13, 80(1986)
- 이양희, 양익환 : 우리나라 김치의 포장과 저장방법에 관한 연구. 한국농화학회지, 13, 207(1970)
- 민태익, 권태완 : 김치발효에 미치는 온도 및 소금농도의 영향. 한국식품과학회지, 16, 443(1984)
- 구경형, 강근우, 김우정 : 김치의 발효과정 중 품질변화. 한국식품과학회지, 20, 476(1988)
- 전재근 : 봄배추 품종별 가공적성. 한국농화학회지, 24, 194(1981)
- 이주식 : 김치의 냉장보존에 관하여. 총간 이주식교수 향년기념논문, p.418(1979)
- 신동화 : 김치의 대량생산에 관한 소고. 농어촌개발, 9, 18(1975)
- 이광혁 : 시간온도변동에 따른 김치의 저장수명 예측. 연세대학교 석사학위논문(1989)
- 정하숙, 고영표, 박숙자 : 당류가 김치의 발효와 아스코르브산의 안정도에 미치는 영향. 한국영양학회지, 18, 36(1985)
- 김창식 : $\text{Co}^{60}\gamma$ -선 조사에 의한 한국김치의 저장. 원자력원 연구논문집, 2, 139(1962)

(1991년 2월 8일 접수)