

## 온도 및 계절요인에 따른 포장 김치의 기체조성 변화

홍석인 · 이명기 · 박완수  
한국식품개발연구원

### Gas Composition within *Kimchi* Package as Influenced by Temperature and Seasonal Factor

Seok-In Hong, Myung-Ki Lee and Wan-Soo Park  
Korea Food Research Institute

#### Abstract

*Kimchi*, made from seasonal *baechu* (Chinese cabbage), was sealed in PP trays with a Nylon/CPP lid film and stored at various temperatures (0, 10, 20°C) to investigate the feasibility of detecting its fermentation degree by measuring gas composition inside the packages. The gas composition inside the *kimchi* package continuously changed due to CO<sub>2</sub> evolution during fermentation. Regardless of temperature, the fermentative gas accumulation in the package caused CO<sub>2</sub> concentration to increase by two-stepwise pattern, but O<sub>2</sub> concentration to decrease exponentially. As CO<sub>2</sub> concentration increased secondarily, the pH values of *kimchi* decreased proportionally ( $r > 0.968$ ). The production of CO<sub>2</sub> during *kimchi* fermentation was stimulated at higher temperatures and affected by seasonal factor. *Kimchi* made from winter *baechu* produced more fermentative gas than that from summer *baechu*. It was suggested that the changes in CO<sub>2</sub> concentration could be used as a characteristic index for indicating the fermentation course of packaged *kimchi* products.

Key words : *kimchi*, fermentation degree, gas composition, CO<sub>2</sub> gas, packaging

## 서 론

대량생산 체제에서 김치의 제조공정은 선별, 절단, 절임, 탈염, 세척, 탈수, 숙냉기, 포장, 숙성, 출고 등으로 구성되며, 이들 중 김치 생산에 있어 가장 중요한 것은 발효 숙성 단계이다. 김치의 숙성은 채소를 원료로 하는 자연발효라는 특징 때문에 포장된 완제품에서도 계속적인 미생물의 활동으로 발효가 진행되어 저장성이 매우 떨어지는 원인이 된다. 그러나 김치는 신선 식품인 관계로 가열처리에 의한 살균이 불가능하고 그로 인해 제품의 품질을 일정하게 유지하기 힘들 뿐만 아니라 유통과정 중 제품의 적정 숙성 여부를 직접 확인할 수 없어 소비자 판매에 많은 어려움을 겪고 있다. 일반적으로 대부분의 식품이나 의약품 발효공정은 원료농도, 발효환경 등이 엄격히 제어되는 조

건에서 기질이나 생산물의 변화를 관측함으로써 진행과정을 인지하고 그 결과를 바탕으로 다시 조건을 제어한다. 그러나 김치의 경우 현실적으로 원료에 대한 제어가 거의 불가능한 상태에서 오로지 온도만을 조절하여 숙성정도를 경험적으로 관리하고 있으며, 그나마 대량생산되는 김치제품은 대부분 제조 후 즉시 포장하여 출고하기 때문에 숙성도를 제대로 감지 및 제어할 수 없는 실정이다<sup>(1)</sup>. 향후 일정 숙성상태의 김치 제품을 시장에 공급하기 위해서는 숙성도의 제어가 반드시 필요하고 이를 위해서는 숙성과정을 관측할 수 있는 감지기술이 필수적이다.

김치의 숙성정도를 나타내줄 수 있는 지표에는 김치액의 색, 액량, 혼탁도, 고형물 부피 등의 물리적 변화, 당, 산, pH, CO<sub>2</sub>, 염, 비타민 등의 생물화학적 변화, 미생물 수나 균주의 종류와 같은 미생물학적 변화 등이 있다. 이들 중 화학적 분석이나 미생물 검사는 측정에 상당한 시간이 소요되므로 생산 현장에서 사용하기는 부적합하다고 판단된다. 따라서 최근에는 숙성감지 기술이 주로 발효과정 중 기체생성과 관련하여 기체 압력<sup>(2,3)</sup>이나 기체 발생량<sup>(4,5)</sup> 변화를 중심으로

Corresponding author : Seok-In Hong, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea  
Tel : 82-31-780-9053  
Fax : 82-31-709-9876  
E-mail : sihong@kfri.re.kr, hsikfri@chollian.net

이루어지고 있다. 본 연구에는 원료 배추의 계절 요인을 감안하여 저장온도에 따른 소포장 김치의 내부 기체조성 변화를 측정하고 특정 기체의 농도차이 및 변화속도를 구명함으로써 내용물인 김치의 숙성정도를 감지하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

김치 제조에 사용한 재료는 각 계절에 생산되는 절구형 배추, 고추가루(안동농협 청결고추가루), 마늘, 생강, 멸치액젓(하선정식품) 및 천일염(영진염업사)이었으며, 이들은 분당의 소매상에서 구입하여 사용하였다. 김치 포장에 사용한 포장재는 시판제품에 많이 이용되고 있는 폴리프로필렌(PP) tray 용기(두께 0.4 mm, 용적 8.7×17.5×5.0 cm)와 Nylon/CPP 덮개(lid) 필름(두께 38 µm)을 사용하였다.

### 김치제조

배추는 정선하여 4절로 절단한 후 천일염을 배추무게의 1/4배, 절임수는 소금의 5배로 하여 25°C에서 3~5 시간 동안 절였다. 절임은 물간법과 마른간법을 병행하였으며 배추의 염농도를 3%가 되도록 하였다. 절여진 배추를 흐르는 물에서 3회 씻어 4°C에서 하룻밤 동안 물빼기를 한 다음 4~5 cm로 잘라서 부재료를 넣고 잘 버무린 후 포장하였다. 부재료의 배합비는 절임배추 100 g당 파 3.1 g, 고추가루 2.3 g, 마늘 1.5 g, 생강 0.4 g, 멸치액젓 3.0 g이었고, 최종적인 김치의 염농도는 2.5%를 나타내었다.

### 포장 및 저장

내용적 625 mL의 PP tray에 배추김치 500 g을 담고 충진율을 80%(v/v)로 일정하게 조절한 후 cup sealing moulder(신일정공)를 사용하여 덮개필름을 밀봉하였다. 포장된 김치는 0°C에서 3시간 동안 예비 냉각시킨 다음, 0±2°C(98% RH), 10±2°C(96% RH), 20±2°C(76% RH)로 유지되는 저장실에 각각 저장한 후 주기적으로 채취하여 분석하였다.

### 포장내 기체조성

포장 내부의 기체조성은 GC(Shimadzu GC-14A, Japan)로 측정하였다. GC의 분석조건은 detector: TCD, column: Alltech CTR I, column temp.: 35°C, injection temp.: 60°C, detector temp.: 60°C, carrier gas: He(60 mL/min)로 하였다. Gas-tight syringe(SGE

1MF-LL-GT, Australia)를 이용하여 각 포장 시료에서 채취한 기체를 200 µL씩 GC injector에 주입한 다음 이로부터 얻은 크로마토그램으로 기체조성을 분석하였다.

### 포장내 자유용적

포장내 자유용적은 GC를 이용한 기체분석법<sup>(6)</sup>과 수침법<sup>(7)</sup>을 병용하여 측정하였다. 즉, 5 mL의 methane 가스를 주사기로 포장 내부에 주입한 후 약 15분간 평형에 도달하도록 방치시킨 다음 회석된 내부기체를 채취하여 기체조성 측정에서의 동일한 조건으로 분석하였다. 또한 각 포장구를 물속에 침수시킨 후 덮개 필름에 pinhole을 내어 발생하는 기포를 메스실린더로 포집하므로써 포장내 기체량을 측정하였다.

### pH 측정

김치 250 g을 분쇄기(금성다용도분쇄기 GFM-350B)로 2분 30초간 마쇄하고 gauze 4겹을 사용해서 여과한 후 여과액 30 mL를 취하여 pH meter(Corning 220, USA)로 pH를 측정하였다. 전체적인 실험의 반복횟수는 2회 이상이며, 김치의 숙성정도와 절대적인 이산화탄소의 발생량 비교를 용이하게 하기 위하여 동일한 도에서 계절별 배추김치의 pH 값은 각 time course 별로 하나의 평균값과 표준오차로 표시하였다.

## 결과 및 고찰

저장 온도에 따른 포장 김치의 내부 기체조성 변화

포장 내부의 기체조성 변화는 각 온도별로 저장기간 경과에 따라 김치의 발효에 의해 O<sub>2</sub> 농도는 지속적으로 감소하고, CO<sub>2</sub> 농도는 2 단계로 증가하였다. 이러한 기체조성 변화는 김치 발효에 관여하는 미생물 또는 미생물군의 동적인 변화<sup>(8,9)</sup>와 밀접한 관계가 있으며, 특히 CO<sub>2</sub>의 증가 양상은 Fig. 1-3에 나타난 바와 같이 김치발효 중 가스압력 변화<sup>(2,3)</sup>와 유사하였다. 실제로 폐쇄된 포장 시스템에서 김치의 가스압력 변화는 전적으로 발효과정 중에 생성되는 CO<sub>2</sub>에 기인하므로 포장내의 CO<sub>2</sub> 증가와 가스압력 변화는 비례하여<sup>(10,11)</sup> 이와 같은 결과가 가능하다고 판단된다. 동일 온도에서 계절별 김치의 pH값은 약간의 차이가 있으나 유의적인 수준이 아니었으며, 김치의 숙성정도와 절대적인 이산화탄소의 발생량 비교를 용이하게 하기 위하여 계절별 김치의 pH 결과를 least square method로 regression하여 하나의 선으로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 CO<sub>2</sub> 증가가 잠시 완만해진 시기부터 김치의 pH가 급격히 낮아지기 시작하여 다시 CO<sub>2</sub>가 증가

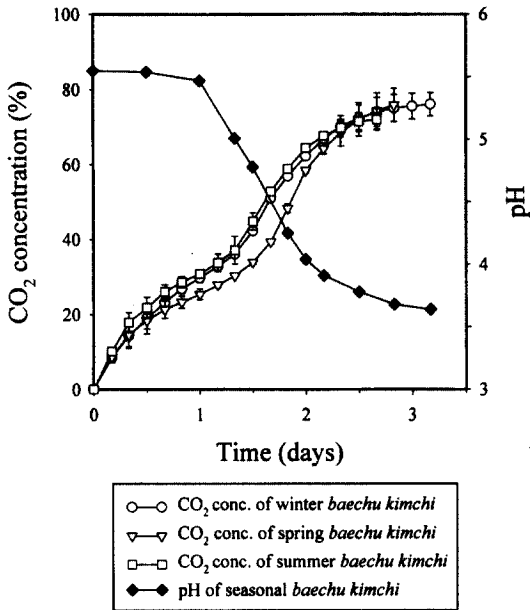


Fig. 1. Changes in CO<sub>2</sub> concentration and pH inside the packages of seasonal kimchi during fermentation at 20°C.

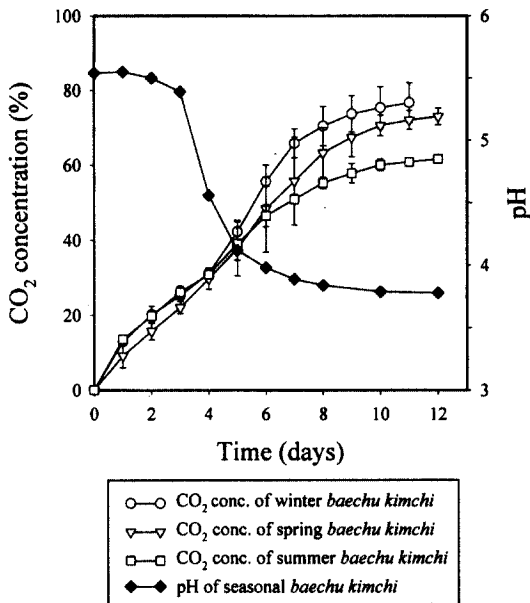


Fig. 2. Changes in CO<sub>2</sub> concentration and pH inside the packages of seasonal kimchi during fermentation at 10°C.

후 완만해지는 동안에 pH도 점차 일정해지는 경향을 나타내었다. 이는 김치의 숙성정도와 관련하여 포장내 CO<sub>2</sub> 농도변화가 pH 변화와 매우 밀접한 상관성( $r=0.948\sim0.963$  at 20°C,  $r=0.919\sim0.96$  at 10°C,  $r=$

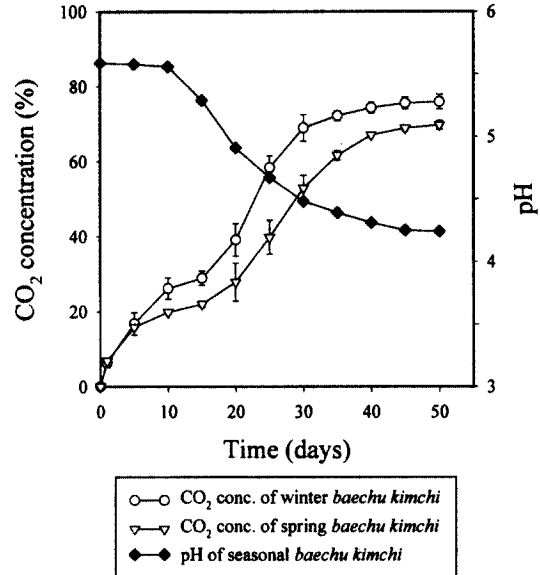


Fig. 3. Changes in CO<sub>2</sub> concentration and pH inside the packages of seasonal kimchi during fermentation at 0°C.

0.952~0.975 at 0°C)이 있음을 의미하므로 CO<sub>2</sub> 농도변화를 이용한 김치의 숙성도 감지 가능성을 확인할 수 있다.

포장김치의 내부 기체조성은 원료 배추의 수확계절에 따라 다소 차이를 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 전체적인 CO<sub>2</sub> 농도의 증가 경향은 동일하지만 여름 보다 봄, 봄 보다 겨울 배추로 담근 김치에서 CO<sub>2</sub>의 증가 정도가 다소 더 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 동일 품종의 배추라 하더라도 재배계절에 따라 당, 섬유질, 수분 등의 구성성분에 차이가 있을 수 있기 때문으로 생각된다. 아마도 봄 배추 보다 겨울 배추의 당 함량이 높아<sup>(12)</sup> 발효의 진행이 더 많이 이루어짐<sup>(13)</sup>으로서 이러한 결과가 가능하리라고 본다.

저장 중 김치의 기체 발생속도 변화

포장 내부 CO<sub>2</sub> 농도의 증가를 속도기준으로 표시하여 김치 숙성과의 상관성을 살펴보았다. Fig. 4에는 대표적으로 10°C에 저장한 김치의 포장내 CO<sub>2</sub> 발생속도 변화를 나타내었는데, 그림에서 보듯이 2개의 특징적인 peak를 관찰할 수 있었다. Peak의 발생시기와 관련하여 첫 번째 peak는 발효초기, 두 번째 peak는 발효중기에 나타났으며, 특히 두 번째 peak의 최고점 부근에 도달했을 때 pH가 급격히 감소하여(Fig. 2) 김치의 상미 범위(pH 4.2~4.6)와 일치하였다. 이러한 경향은 저장온도에 관계없이 일관성 있게 나타났으나, 김치를

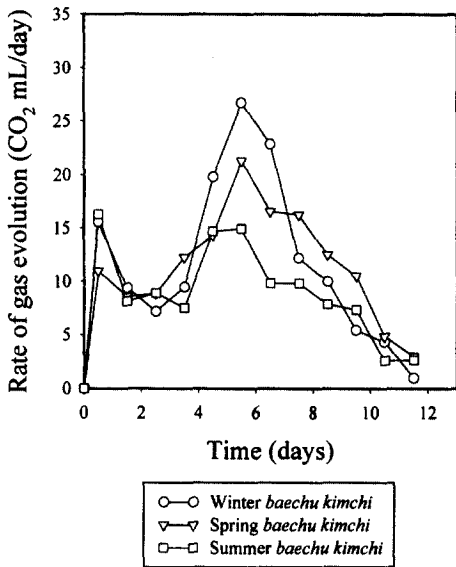


Fig. 4. Changes in CO<sub>2</sub> evolution rates of seasonal kimchi during fermentation at 10°C.

담근 계절에 따라서는 peak가 발생하는 시간과 높이에 차이가 있었다. 이는 CO<sub>2</sub> 발생속도 자료가 김치의 숙성 판단지표로서 매우 유용하게 활용될 수 있음을 시사하는 결과로 이해된다.

한편 계절별 김치의 저장온도에 따른 CO<sub>2</sub> 발생속도 차이를 명확히 구분하기 위해 반응속도함수를 도입하여 이들을 정량적으로 표시하였다. CO<sub>2</sub>의 농도(C)변화는 변형된 sigmoid 곡선 형태를 나타내므로  $X = C/C_{\infty}$  ( $C_{\infty}$ 은 김치의 발효 종료시 예상 CO<sub>2</sub> 농도로서 여기에서는 100%를 대입)으로 C 값을 일반화한 다음, X를 측정 변수로 사용하여 Gauss 함수를 적용하면  $X = 1 - \exp[-(kt)]$ 로 표시할 수 있다. 이때 k는 반응속도상수, t는 시간을 의미하며, 이 식을 다시 정리하면 아래와

같은 식을 얻을 수 있다.

$$F(X) = \left[ \ln \frac{1}{(1-X)} \right] = k \cdot t$$

시간에 대한 F(X)를 그래프로 그리면 직선<sup>(14)</sup>으로 나타나며, 최소 자승법에 의하여 이들 직선의 기울기로부터  $F(X) = k \cdot t$ 를 만족시키는 반응속도상수 k와 각각의 결정계수(R<sup>2</sup>)를 온도별로 구하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 저장 온도가 증가할수록 김치 포장내 CO<sub>2</sub> 발생속도가 증가함을 알 수 있었고, 낮은 온도 조건에서는 겨울>봄>여름의 계절 순으로 발생속도가 다르게 나타났다.

종래의 김치숙성 판단기준으로는 주로 pH와 적정 산도가 사용되고 그밖에 resazurin 시약법<sup>(15)</sup>, micro-controller를 이용한 기체 발생량 측정<sup>(4)</sup>, 발효가스 압력 측정<sup>(2,3)</sup>, 중량법<sup>(16)</sup>, 미생물균집 측정<sup>(17)</sup> 등이 사용되었다. 이들 방법은 각각의 장단점이 있으나 포장된 김치의 숙성 판단기준 측면에서 측정의 신속성 및 정확성, 관련 장비의 설치 등의 문제가 있어 실제로 잘 활용되고 있지 못하는 형편이다. 이에 반해 기체 크로마토그래피(GC)에 의한 포장내 기체조성 측정방법은 일일이 포장을 뜯어 내용물을 분석할 필요가 없이 매우 신속하고 정확하게 김치의 숙성과정을 확인할 수 있어, 포장 김치의 발효상태를 나타내는 지표로서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

### 요 약

김치발효중 기체조성변화가 숙성정도를 감지할 수 있는지 알아보기 위하여 배추김치를 플라스틱 용기에 일정량 충전하여 밀봉한 후 저장하면서 포장내 기체 조성 변화를 조사한 결과, 김치발효중 포장내 기체조

Table 1. Reaction rate constants and coefficients of determination for CO<sub>2</sub> evolution in the packages of seasonal baechu kimchi<sup>a</sup> during storage at various temperatures

Temperature (°C)	Seasonal classification	Rate constant(k) (h <sup>-1</sup> )	Coefficient of determination (R <sup>2</sup> )
20	Winter	0.5029	0.974
	Spring	0.4641	0.949
	Summer	0.4751	0.974
10	Winter	0.1794	0.956
	Spring	0.1211	0.967
	Summer	0.0814	0.978
0	Winter	0.0320	0.956
	Spring	0.0255	0.967

<sup>a</sup>kimchi made from seasonal baechu, harvested in winter (November-January), spring (March-May), and summer (June-August).

\*Linear regression analysis was carried out using the least square method.

성은 CO<sub>2</sub> 발생으로 인하여 계속적으로 변화하였다. 김치 발효온도와는 무관하게 O<sub>2</sub> 농도는 지속적으로 감소하고 CO<sub>2</sub> 농도는 매우 특징적인 2 단계 증가양상을 나타내었다. CO<sub>2</sub> 농도는 2차 단계에서 다시 증가함에 따라 김치의 pH는 비례적으로 감소하였다. 저장 온도와 계절별 원료 배추에 따라 김치 포장내 CO<sub>2</sub> 농도변화 속도가 다르며 최종 농도에 있어서도 상당한 차이를 나타내었다. 고온에서 발효된 김치일수록 포장내 CO<sub>2</sub> 농도가 더 높은 경향을 보였고 여름배추 보다 겨울이나 봄 배추로 제조한 김치에서 포장내 CO<sub>2</sub> 농도 및 발생속도가 더 높게 나타났다. 이러한 연구결과를 바탕으로 포장내 기체조성 변화를 이용한 김치의 숙성도 감지 가능성을 확인할 수 있었다.

## 문 헌

1. Chun, J.K. Monitoring and automation of *kimchi* manufacturing process, pp. 370-383. In: Science of *Kimchi* (symposium proceedings). Korean Society of Food Science and Technology, Seoul, Korea (1994)
2. Hong, S.I., Park, J.S. and Park, N.H. Relationships between fermentative gas pressure and quality changes of packaged *kimchi* at different temperatures. Korean J. Food Sci. Technol. 26(6): 770-775 (1994)
3. Lee, Y.J. and Chun, J.K. Development of pressure monitoring system and pressure changes during *kimchi* fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 22(6): 686-689 (1990)
4. Choi, N.Y. and Chun, J.K. Development of a microcontroller-based process controller for on-line monitoring of *kimchi* fermentation. Food Sci. Biotechnol. 5(3): 198-200 (1996)
5. Lee, Y.J. and Chun, J.K. Development of gas production measurement system by bubble counting during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 26(3): 195-198 (1994)
6. Lee, D.S., Hagggar, P.E. and Lee, J. and Yam, K.L. Model for fresh produce respiration in modified atmospheres based on principles of enzyme kinetics. J. Food Sci. 56(6): 1580-1585 (1991)
7. Sato, H. Ishikawa, Y. and Hirata, T. Respiration model for broccoli packaged in polymeric films. J. Pack. Sci. Technol. 2(1): 25-34 (1993)
8. Ku, K.H., Kang, K.O. and Kim, W.J. Some quality changes during fermentation of *kimchi*. Korean J. Food Sci. Technol. 20(4): 476-482 (1988)
9. Jo, J.S. Changes of microbial flora and chemical composition during *kimchi* fermentation. Korean J. Dietary culture 6(4): 479-501 (1991)
10. Lee, D.S., Kwon, H.R. and Ha, J.U. Estimation of pressure and volume changes for packages of *kimchi*, a Korean fermented vegetable. Packaging Technol. Sci. 10: 15-32 (1997)
11. Lee, D.S., Cheigh, H.S. and Park, W.S. Analysis of variables influencing the pressure build-up and volume expansion of *kimchi* package. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28(2): 429-437 (1999)
12. Park, W.S., Koo, Y.J., Ahn, B.H., Lee, M.K. and Jo, D.U. *Kimchi* fermentation and development of its control mechanism. Korea Food Research Institute (E 1214-1-0422), Seongnam, Korea (1994)
13. Kim, D.G., Kim, B.K. and Kim, M.H. Effect of reducing sugar content in Chinese cabbage on *kimchi* fermentation. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 23(1): 73-77 (1994)
14. Hong, S.I., Park, J.S. and Park, N.H. Effect of filling Ratio on the quality changes of packaged *kimchi*. Korean J. Food Sci. Technol. 26(6): 590-595 (1994)
15. Woo, S.J. and Lee, H.J. Study on the resazurin test as a rapid method for the estimation of maturity of *kimchi*. Korean J. Food Sci. Technol. 19(3): 250-256 (1987)
16. Park, W.P., Lee, S.J. and Kim, Z.U. Study on the measurement of *kimchi* maturity by weight measuring method. J. Korean Agric. Chem. Soc. 33(3): 257-260 (1990)
17. Han, H.U., Lim, C.R. and Park, H.K. Determination of microbial community as an indicator of *kimchi* fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 22(1): 26-32 (1990)

(2000년 2월 2일 접수)