

## 김치 발효산물에 대한 발색지시계의 온도별 민감성

홍석인 · 박원수  
한국식품개발연구원

### Sensitivity of Color Indicators to Fermentation Products of *Kimchi* at Various Temperatures

Seok-In Hong and Wan-Soo Park  
Korea Food Research Institute

#### Abstract

Application of the color indicators to *kimchi* packages was investigated in order to monitor the ripeness of commercial *kimchi* products during storage and distribution. *Kimchi* was packed in polypropylene (PP) tray and nylon/cast polypropylene (Ny/CPP) lid where the indicating sachet consisting of CO<sub>2</sub> absorbent and chemical dye (bromocresol purple and methyl red) was attached. The ripeness of *kimchi* during storage at 0~20°C was measured in terms of pH and titratable acidity (TA), which were compared with Hunter color values of the indicators. The color of bromocresol purple dye turned from light blue to purple, while that of methyl red turned from light yellow to red. Regardless of the storage temperatures, Hunter b values of bromocresol purple type and Hunter a values of methyl red type appeared to be proportional to both the pH and TA values of *kimchi*. These results suggest that the color indicators be employed as one of the effective techniques for sensing the ripeness of packaged *kimchi* products without destructing the package.

Keywords : packaging, color indicator, ripeness, *kimchi*

#### 서 론

김치는 자연 발효를 통해 얻어지는 신선한 채소 발효식품으로 유통 중에도 발효가 계속 진행된다. 따라서 제품의 품질을 일정하게 유지하기 힘들 뿐만 아니라, 소포장 김치의 경우 유통 중 적정 숙성 여부를 직접 확인할 수 없어 소비자 판매에 적지 않은 어려움을 겪고 있다. 실제로 김치는 온도와 염도만을 조절하여 발효공정을 경험적으로 관리하고 있으며, 그나마 대량 생산되는 김치 제품은 대부분 제조후 즉시 포장하여 출고하거나 단시간 저온 숙성후 출고하기 때문에 숙성도를 제대로 파악할 수 없는 형편이다. 향후 일정한 숙성상태의 고품질 김치를 시장에 공급하기 위해서는 발효 숙성의 제어가 필요하고 이를 위해서는 반드시 숙성과정을 정확하게 관측할 수 있는 감지기술의 개발이 필수적이다<sup>(1)</sup>. 그러나 아직까지 이에 관한 연구는 활발하지 않으며, 더욱이 개별 포장된 김치 제품에 적용할

수 있는 기술에 대해서는 전무한 실정이다.

김치의 숙성도를 나타내 줄 수 있는 지표에는 김치 즙액의 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. 그러나 대부분의 이화학적 분석이나 미생물 검사는 비교적 반응속도가 느리고 측정에 상당한 시간이 소요되므로 신속하고 연속적인 숙성감지 지표로 사용하기에는 부적합하다. 이에 최근 김치의 숙성감지 기술로서 발효과정중 기체 생성과 관련하여 기체 압력<sup>(2,3)</sup>이나 기체 발생량<sup>(4)</sup>, 포장 내부의 기체조성 변화<sup>(5,6)</sup>를 측정하는 방법이 보고된 바 있다.

한편 김치는 숙성 초기에 *Leuconostoc mesenteroides* 등과 같은 이상발효(hetero-fermentative) 젖산균이 급격히 증식하면서 발효 부산물인 CO<sub>2</sub> 기체를 생성하므로 포장 내부의 O<sub>2</sub> 농도는 지속적으로 감소하고 CO<sub>2</sub> 농도는 2단계로 증가하는 기체조성을 갖게 된다<sup>(5,6)</sup>. 이때 포장내 CO<sub>2</sub> 농도 변화는 pH 변화와 매우 밀접한 상관성이 있는 것으로 알려져 있는데, CO<sub>2</sub> 증가가 잠시 완만해지는 시기부터 김치의 pH가 급격히

Corresponding author: Seok-In Hong, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

낮아지기 시작하여 CO<sub>2</sub>가 다시 증가 후 완만해지는 동안에 pH도 점차 일정해지는 경향을 나타내었다<sup>6,9</sup>.

이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서는 밀봉된 소포장 김치의 숙성중 발효산물인 CO<sub>2</sub> 및 각종 휘발성 유기산의 발생에 따른 내부 기체조성 변화를 김치의 숙성도와 연계 가능한 최적 지표로 선정하고, CO<sub>2</sub> 흡착제/발색시약의 혼합물로 구성된 지시계(indicator)를 포장 내부에 도입하여 이들의 화학반응에 의한 색깔 변화로 내용물의 숙성도를 감지하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 김치 재료

김치 제조에 사용한 재료는 배추(1996년 1~5월), 고춧가루(안동농협 청결고춧가루), 마늘, 생강, 멸치액젓(하선정 식품) 및 천일염(영진 염업사)으로 분당의 슈퍼마켓에서 구입하였다.

### 김치 제조

배추는 정선하여 4절로 절단한 후 천일염을 배추 무게의 1/4배, 절임수는 소금의 5배를 사용하여 물간법과 마른간법을 병행한 절임방법으로 20°C에서 5시간 동안 절였다<sup>9</sup>. 절여진 배추는 흐르는 물에서 3회 세척하여 4°C에서 하룻밤 동안 물 빼기를 한 다음 4~5 cm로 잘라서 부재료를 넣고 잘 버무린 후 포장하였다. 부재료의 배합비는 홍 등<sup>9</sup>과 동일하였으며 김치의 최종 염농도는 3.0%로 하였다.

### 지시계 제조

김치의 숙성감지용 지시계(indicating sachet)를 구성하기 위하여 CO<sub>2</sub> 흡수제로서 calcium hydroxide (Junsei Chem. Co.) 1 g을, 발색제로서 bromocresol purple (Junsei Chem. Co.) 또는 methyl red (Shinyo Pure Chem. Co.) 0.2 g을 고르게 혼합한 후, 두께 15 μm의 저밀도 PE 필름 봉투(4×6 cm)에 넣고 밀봉하였다.

### 포장 및 저장

실험에 사용한 포장재는 내용적 625 mL의 PP tray (두께 0.4 mm) 용기로서 500 g의 김치를 용기에 담고, 투명한 Ny/CPP 덮개 필름 (두께 38 μm)의 내면에 지시계를 부착한 후 내용물과 직접 접촉하지 않도록 cup sealing moulder를 사용하여 가열 접합하였다. 완성된 포장 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 저온실에 저장하면서 시간별로

채취하여 분석에 사용하였다.

### pH 및 산도 측정

pH 및 산도는 홍 등<sup>9</sup>과 동일한 방법으로 pH meter (Corning 220, USA)를 사용하여 측정하였다.

### 색 측정

김치 포장재에 부착된 지시계의 색 변화는 Chroma Meter (Minolta CR-200, Japan)로 측정하였으며, 측정값은 Hunter L, a, b 값으로 표시하였다.

## 결과 및 고찰

### 김치의 숙성과 지시계의 색 변화

김치는 원재료의 주성분인 탄수화물이 각종 효소와 미생물의 작용에 의해 분해, 발효되면서<sup>10</sup>, 젖산, 구연산, 주석산 등 여러 가지 유기산을 생성하여 고유의 신선한 신맛을 갖게 된다. Fig. 1은 0, 10, 20°C로 온도를 달리하여 저장한 김치의 pH와 산도 변화를 측정한

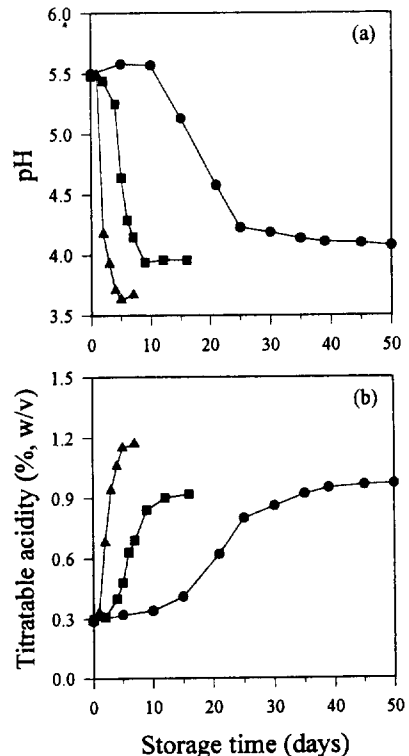


Fig. 1. Changes in pH (a) and titratable acidity (b) of kimchi during storage at different temperatures. ●—●: 0°C, ■—■: 10°C, ▲—▲: 20°C.

결과로서 pH는 발효의 진행에 따라 저장초기 이후 급격히 감소하다가 일정해졌으나, 산도의 변화는 pH와 반대로 점차 증가하다가 완만해지는 S자 곡선형을 나타내었다. 일반적으로 알려진 김치의 상미 한계점인 pH 4.2, 산도 0.75%에 도달하는 시간은 20°C에서 2일, 10°C에서 7일, 0°C에서 약 23일로 계절요인에 따른 발효 속도에 다소 차이가 있을 뿐 이전의 연구결과<sup>(1,5,6)</sup>와 동일한 경향을 나타내었다.

한편 김치의 숙성정도와 관련하여 포장내 CO<sub>2</sub> 농도 변화는 pH 변화와 매우 밀접한 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다<sup>(6)</sup>. 즉, 저장기간이 경과함에 따라 CO<sub>2</sub> 농도는 2 단계로 증가하는데, CO<sub>2</sub> 증가가 잠시 완만해지는 시기부터 김치의 pH가 급격히 낮아지기 시작하여 CO<sub>2</sub>가 다시 증가후 완만해지는 동안에 pH도 점차 일정해지는 경향을 나타내었다. 이러한 CO<sub>2</sub> 농도 변화를 내용물의 pH나 산도 등의 품질요인과 연계하여 저장중 김치의 숙성도를 감지하고자 자체 고안한 지시계를 포장 내부에 부착하였다. 그 결과, 밀봉 포장된 김치에서 숙성과정 중 발생하는 CO<sub>2</sub> 기체와 휘발성 유기산이 누적됨에 따라 포장내 기체조성이 변화되면서 CO<sub>2</sub> 흡착제와 발색시약 혼합물로 구성된 지시계는 화학반응에 의해 점차 색깔이 변하였다.

우선 0°C에 저장한 김치에서 발색시약으로 bromocresol purple (BP)과 methyl red (MR)가 포함된 지시계의 색 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 지시계 BP의 경우 L 값이 지속적으로 감소하다가 20일부터 일정해졌고, a 값은 선형적으로 증가한 후 다시 감소하였으며, b 값은 초기에 감소하다가 10일 이후 급격히 증가하였다. 한편, 지시계 MR에서는 L 값이 15일 이후 급격히 감소하다가 일정하였고, a 값은 30일까지 점차 증가하다가 일정해졌으며, b 값은 저장 23일을 기점으로 급격히 증가한 후 감소하였다. 즉, 발색시약으로 BP를 사용했을 경우 처음에 하늘색이었던 지시계가 저장초기 파란색으로 안정된 다음 점차 엷은 보라색으로 변하였고, MR을 사용했을 때에는 밝은 노란색에서 주황색 또는 빨간색으로 변화하였다. 이는 지시계 BP에서 Hunter b 값이, 지시계 MR에서는 Hunter a 값이 결정적인 색깔 인자임을 의미하는 것이며, 실제로 이들 값은 저장 시작 2~4일간의 안정기간을 거친 다음부터 내용물 김치의 pH 또는 산도 변화와 높은 상관관계를 가지므로써 김치의 숙성정도를 잘 나타내었다(Fig. 3).

또한 김치의 저장온도를 10°C와 20°C로 달리하였을 때 지시계의 색깔 변화를 살펴본 결과 온도가 높을수록 상대적으로 이들의 변화 속도가 빨라졌다. 그러나

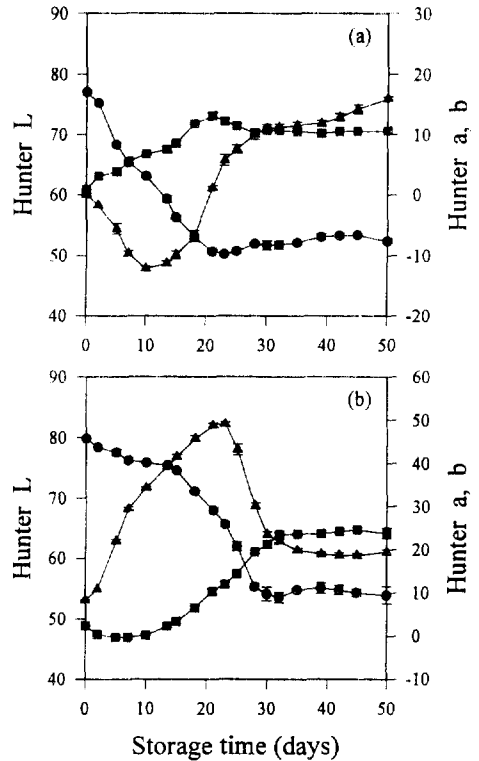


Fig. 2. Changes in Hunter color values of the indicator BP (a) and MR (b) during storage at 0°C. ●—●: L, ■—■: a, ▲—▲: b.

전체적인 경향은 0°C에서와 동일하였으며, Table 1에 정리한 바와 같이 지시계의 색 변화는 김치의 pH 또는 산도에 대해 일정한 함수 상관관계를 나타내었다. 표에서 보듯이 지시계 BP와 MR의 L, a, b 값은 각기 저장중 김치의 pH 및 산도에 대해 1차 또는 2차 함수로 표현할 수 있으며, pH 보다는 산도에 대해 더욱 높은 상관성을 보였다. 특히 지시계 MR에서는 Hunter a 값이 L이나 b 값에 비해 더 높은 결정 계수를 나타내므로써 색깔 변화를 좌우하는 주요 인자임을 확인할 수 있었으나, BP에서는 Hunter b 값의 결정계수가 L, a 보다 약간 낮게 나타났다. 이는 지시계 BP의 경우 저장초기에 하늘색에서 파란색으로 변하는 안정화 단계를 거친 다음부터 고유의 발색이 시작되기 때문에, b 값이 초기 감소후 급격히 증가하는데 그 원인이 있다고 판단된다. 한편 온도조건에 따라서 결정 계수의 값에 다소 증감이 있었으나 최소 자승방법으로 계산된 결정 계수의 값을 적정한 수준 이상으로 하기 위한 회귀 차수는 항상 일정하게 유지될 수 있었다. 결과적으로 저장온도에 관계없이 내용물의 숙성정도에 따라 지시계가 민감하게 작동함을 확인하였으며, 이로부터 실제

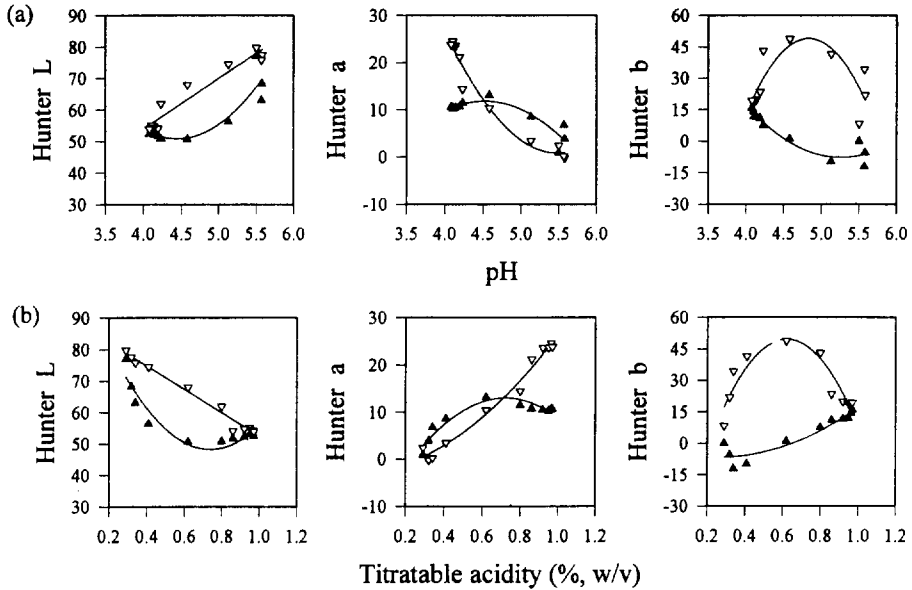


Fig. 3. Correlation between pH (a) and titratable acidity (b) of kimchi and Hunter color values of the indicators during storage at 0°C. ▲: indicator BP, ▽: indicator MR.

Table 1. Regression orders and determination coefficients for Hunter color values of the indicators with respect to the pH and titratable acidity (TA) of kimchi during storage at different temperatures

Temp. (°C)	Variable	Indicator BP			Indicator MR		
		L	a	b	L	a	b
0	pH	2 <sup>1)</sup> (0.808) <sup>2)</sup>	2 (0.797)	2 (0.901)	1 (0.933)	2 (0.968)	2 (0.552)
	TA	2 (0.899)	2 (0.904)	2 (0.887)	1 (0.981)	2 (0.982)	2 (0.802)
10	pH	2 (0.935)	2 (0.711)	2 (0.505)	1 (0.675)	2 (0.909)	2 (0.636)
	TA	2 (0.965)	2 (0.915)	2 (0.862)	1 (0.884)	2 (0.933)	2 (0.829)
20	pH	2 (0.865)	2 (0.729)	2 (0.806)	1 (0.891)	2 (0.978)	2 (0.849)
	TA	2 (0.896)	2 (0.771)	2 (0.834)	1 (0.984)	2 (0.972)	2 (0.855)

<sup>1)</sup>Regression order (n).

<sup>2)</sup>Determination coefficient (r<sup>2</sup>).

상품 김치의 유통과정에서도 숙성 감지용으로서 지시계의 적용성을 충분히 가능할 수 있었다.

지시계의 색 변화 기작

김치의 발효 숙성이 진행되면서 포장재 내부에 부착되어 있던 지시계 BP와 MR은 초기의 하늘색에서 보라색으로, 연한 노란색에서 빨간색으로 점차 색이 변화하여 내용물인 김치의 숙성정도를 잘 나타내었다. 이러한 지시계의 색깔 변화는 구성성분으로 사용된 CO<sub>2</sub> 흡수제와 발색시약의 작용에 의한 것으로 구체적인 기작은 다음과 같이 제안된다. 우선 김치 발효 부산물인 CO<sub>2</sub>가 지시계 표면의 PE 필름을 투과하여 calcium hydroxide에 흡수되면서 화학반응을 일으켜 물분자를 생성하고, 이들 수분과 발색시약이 반응하

는 과정을 통해 지시계는 초기의 안정된 색을 갖게 된다. 이후 여기에 CO<sub>2</sub> 및 휘발성 유기산이 계속 용해되면서 지시계 혼합물 전체의 pH를 저하시키므로써 발색시약의 색깔이 점차 변화하는 것으로 판단된다.

요 약

소포장 김치의 발효, 숙성정도를 연속적으로 신속하게 감지할 수 있는 기술을 개발하고자 색 지시계를 적용하였다. CO<sub>2</sub> 흡착제/발색시약의 혼합물로 구성된 지시계를 포장재에 도입하여 화학반응에 의한 색깔 변화와 저장 중 김치의 pH, 산도 변화를 측정 비교하므로써 숙성도를 감지하였다. 김치의 발효 숙성이 진행되면서 포장재 내부에 부착되어 있던 지시계 BP와

MR은 초기의 하늘색에서 보라색으로, 연한 노란색에서 빨간색으로 점차 색이 변하였으며, 이러한 지시계의 색 변화는 저장온도에 관계없이 pH 또는 산도 변화와 높은 상관관계를 가지므로서 김치의 숙성정도를 잘 나타내었다. 결과적으로 상품 김치의 저장 유통과정에서 포장을 뜯지 않고도 내용물의 숙성도를 육안으로 감지할 수 있는 숙성 감지용 지시계의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술처의 선도기술개발과제 연구비 지원에 의하여 이루어진 내용의 일부로서 이에 감사드립니다.

### 문헌

1. 전재근 : 김치 가공공정의 계측과 자동화, 한국식품과학

- 회 김치의 과학 심포지움 논문집, 370 (1994)
2. 이영진, 전재근 : 김치발효 중 가스압력 변화와 압력측정시스템의 개발, 한국식품과학회지, **22**(6), 686 (1990)
  3. 홍석인, 박진숙, 박노현 : 저장온도에 따른 포장김치의 기체압력변화와 품질과의 관계, 한국식품과학회지, **26**(6), 770 (1994)
  4. 이영진, 전재근 : 기포수 계수식 발효가스 발생량 계측시스템의 개발, 한국식품과학회지, **26**(3), 195 (1994)
  5. 홍석인, 박진숙, 박노현 : 충전율에 따른 포장김치의 품질변화, 한국식품과학회지, **26**(5), 590 (1994)
  6. 한국식품개발연구원 : 김치의 산업화를 위한 과학적 기반기술 개발, 과학기술처 보고서, N 1035-0623 (1995)
  7. 홍석인, 박진숙, 박노현 : 소포장 김치의 포장방법별 품질특성 변화, 한국식품과학회지 **27**(1), 112 (1995)
  8. 홍석인, 박노현, 구영조 : 겨울 김치에 대한 팽창 방지 포장 기법, 한국식품과학회지 **28**(2), 285 (1996)
  9. 이인신, 박완수, 구영조, 강국희 : 가을 김장배추 품종별 김치 가공적성의 비교, 한국식품과학회지 **26**(3), 226 (1994)
  10. 하순섭 : 펙틴분해효소 및 산막미생물이 침채류의 연부에 미치는 영향, 과연회보, **5**(2), 39 (1960)

(1996년 10월 5일 접수)