

## 전자코를 이용한 배추김치의 숙성도 예측

신정아 · 최상원<sup>1</sup> · 이기택<sup>†</sup>

충남대학교 식품공학과, <sup>1</sup>대구가톨릭 대학교 식품영양학과

## Prediction of *Kimchi* Aging Using Electronic Nose System

Jung-Ah Shin, Sang-Won Choi and Ki-Teak Lee<sup>†</sup>

Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

<sup>1</sup>Department of Food Nutrition, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

### Abstract

The aging degree of *Kimchi* fermented at 4°C for 29 days was evaluated by the correlation between the flavor and the acidity analysis. The *Kimchi* fermentation induced a gradual reduction in pH and an increase in acidity from 0.26% (initial) to 1.15% (29th day). Flavor pattern of the fermented *Kimchi* was obtained by the electronic nose system with 12 metal oxide sensors. Electronic nose analysis could differentiate the flavor profiles of *Kimchi* according to the fermentation periods, making 5 groups in the principal component analysis (PCA) plot. Therefore, aging degree of *Kimchi* could be differentiated by flavor patterns analysed by electronic nose.

**Key words** : *Kimchi*, ripening degree, electronic nose, flavor

### 서 론

우리나라의 대표적인 전통발효 식품인 김치는 배추 등의 주재료와 부재료, 고춧가루 등의 향신료를 사용하여 독특한 풍미를 가지며, 우리 조상들에게 겨울철에는 부족하기 쉬운 비타민류와 무기질 류의 중요한 공급원이 되어왔다 (1). 여성들의 사회진출과 주거생활의 변화로 종래에는 가정에서 직접 김치를 제조하던 것이 점차로 공장에서 대량으로 제조 판매되어 현대인이 간편하게 구입할 수 있게 되었다. 또한, 김치는 1996년 스위스 제네바에서 개최한 CODEX(국제 식품 집행 이사회)에서 국제적인 식품으로 공식 승인 받아서 그 소비량이 국내에서 뿐만 아니라 세계적으로 확대되었다. 이러한 김치가 세계적인 식품으로 도약하기 위해서는 건강발효식품으로서 경쟁력을 갖춘 차별화 된 제품으로 고품질을 유지하여야 한다. 초창기 김치의 주된 관심분야는 김치의 유통기간 연장으로 김치의 보존성 향상에 초점을 두어 이와 관련한 여러 연구들이 수행되었다. 고품질의 김치를 제조하기 위해서는 발효할 때 숙성

적기를 결정하는 것이 중요하다. 김치의 숙성도를 결정하는 방법으로는 pH 와 적정산도, 색도, 유기산, 조식감 등의 성분분석 방법들과 관능평가 방법 등이 보고되었다(2-6).

Hawer(7)는 gas chromatography/mass-spectrometry(GC/MS)를 활용하여 김치의 숙성 중 휘발성 향기성분과 향미성분의 하나인 유기산의 변화를 연구하여 보고하였다. 이러한 분석법은 고가의 분석 장비와 전처리가 요구되고, 관능평가는 숙련된 분석 테크닉이 요구되기 때문에 간편하고 신속하게 김치의 숙성도를 예측할 수 있는 분석방법이 요구된다. 최근 신속하고 편리하며 비파괴적인 분석 방법인 동시에 사람의 후각인지체제를 모방한 시스템인 전자코를 이용한 향기패턴 연구들이 진행되고 있다. 전자코는 GC에 서처럼 향기성분 하나하나를 분리 동정하는 것이 아니라 식품 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있어 농산물의 산지판별(8), 우유의 신선도 예측(9), 혼합 참기름의 판별 연구(10), 홍삼분말의 저장 중 향기패턴(11) 등에 이용되었다. 이로써 식품류의 품질평가뿐만 아니라 숙성 평가 등에 폭 넓게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 저장기간에 따라 변화되는 배추김치의 향기패턴을 전자코를 이용하여 분석하였으며, 이와 함께 배추김치의 숙성정도를 알 수 있는 지표 중에 하나인 산도

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : ktleee@cnu.ac.kr,  
Phone : 82-42-821-6729, Fax : 82-42-822-6729

와 전자코의 향기패턴과의 상관관계를 연구하여 전자코를 이용한 배추김치의 숙성정도를 스크리닝 할 수 있는 가능성을 연구하였다.

## 재료 및 방법

### 배추김치의 담금 및 숙성

본 실험에 사용된 재료는 배추 8 kg(국산), 생강 40 g(가나다 진생강, 국산), 마늘 80 g(가나다 진마늘, 국산), 고춧가루 200 g(100%, 40 mesh, 경북 영양), 설탕 40 g(백설), 젓갈 80 g(청정원 까나리 액젓, 원액100%, 식염23±1%, 국산)으로 대전광역시 유성구 대형할인점에서 구입하였다. 배추김치의 담금은 8 kg의 배추를 가로 3등분으로 절단하여 15%(w/v)의 소금물(20°C)에 2시간 동안 절인 후 20분 동안 탈수하고 부재료와 함께 버무렸다. 잎과 줄기가 고르게 분포하도록 200 g씩 지퍼백(polyethylene bag)에 넣은 후 4°C 냉장고에서 숙성하였다. 4°C에서 숙성하는 배추김치를 29일 동안 저장하며 산도 분석과 전자코 분석을 실행하였다.

### pH와 적정산도 측정

숙성된 배추김치의 pH는 시료 30 g에 증류수 30 mL을 가하고, 믹서로 마쇄하여 filter paper로 여과 후 여과액 15 mL을 취하여 pH meter(model 750P, Istek, Korea)로 분석하였다. 적정산도는 배추김치를 믹서로 마쇄하여 취한 배추김치액 10 mL를 pH 8.3이 될 때까지 0.1 N NaOH로 적정한 후 그 소비량(mL)을 lactic acid로 환산하였다.

Acidity (% as lactic acid) =

$$0.009 \times mL \cdot of \cdot 0.1N \cdot NaOH \times Dilution \cdot factor \times F \\ Weight \cdot of \cdot sample (g)$$

F : factor of 0.1N NaOH

### 전자코 분석

배추김치의 향 패턴 분석에 이용된 전자코는 12개의 metal oxide sensor(MOS)들로 구성되어 있는  $\alpha$ -FOX 3000 Electronic Nose System(Alpha M.O.S. France)이다. 12개의 센서들 중 PA2, T30/1, SY/gCT1 센서들은 주로 organic solvent들을 감지하고, P10/1, P10/2, SY/AA, SY/gCT 센서들은 주로 non polar volatiles를 감지한다. SY/G 센서는 주로 ammonia와 sulfur 화합물을 감지하고, SY/Gh 센서는 주로 aromatic 화합물을 감지한다. T70/2 센서는 식품향기와 휘발 성분들을 감지하며 P40/1, SY/LG 센서들은 주로 fluoride와 chloride 화합물들을 감지한다(12). 각각의 센서들은 식품에서 서로 다른 휘발 성분들을 감지하므로 식품전체의 향 패턴을 구별하는데 용이하다. 분석조건은 air conditioning

unit를 활용하여 온도는 36°C, 압력은 5 psi로 하여 dry/humid air의 비율이 20%가 되도록 설정하였고, 공기의 흐름은 150 mL/min이 되도록 하였다. 센서의 안정화를 위하여 분석 간격은 5분으로 하여 분석을 실행하였다. 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 21, 25, 그리고 29일 동안 4°C에서 숙성시킨 배추김치를 대상으로 전자코 분석을 실시하였다. 믹서로 마쇄한 배추김치 1 g을 20-mL vial에 취하여 incubation 시간은 4분, 온도는 35°C, 진탕은 500 rpm으로 하여 얻은 headspace로부터 향기성분을 포집하였다. 다음 획득한 향기성분을 40°C 유지되는 주사기에 취해서 0.5 mL/sec의 속도로 injection port에 주입하였고 자동 주입기와 sampler를 사용하여 8반복으로 분석하였다. 분석결과는 공기 저항값( $R_{air}$ )에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값( $R_{gas}$ )의 변화율을 각 센서의 감응도( $\Delta R_{gas}/R_{air}$ )로 나타내어 이를 주성분분석(Principal component analysis; PCA)을 실행하여 제1주성분 값 및 제2주성분 값을 구하여 숙성된 배추김치의 향기패턴을 구분하였다.

### 통계처리

여덟 반복으로 분석되어 획득된 센서 감응 값들을 2000 Statistical Analysis Sytem 소프트웨어(SAS Institute Inc., USA)를 이용하여 95% 신뢰구간에서 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

## 결과 및 고찰

### 숙성도에 따른 배추김치의 pH와 적정산도 함량 변화

Fig. 1에서는 저장온도를 달리한 배추김치의 숙성 중 pH와 적정산도의 변화를 나타내었다. 4°C에서 숙성한 배추김치는 숙성 14일째까지 pH 5.74를 보이다가 이후부터는 pH가 급격히 낮아져 숙성 29일째에 4.02를 나타내었다. 이러한 결과는 배추김치의 발효가 진행됨에 따라 pH가 점차적으로 낮아지며 pH 4.0 이하부터는 변화가 거의 없다는 Cho와 Rhee(13) 및 Mheen과 Kwon(14)의 보고와 같은 경향을 나타내었다. 배추김치의 숙성 전 초기적정산도는 0.26%이었다. 4°C에서 숙성한 배추김치는 16일째까지 0.43%로 일정한 수치를 보이다가 16일 이후부터는 급증하여 최종 숙성일(29일)에는 1.15%에 도달하였다. 배추김치의 발효 과정은 초기 발효 단계인 미숙기와 발효 숙성단계인 숙성기, 산패와 연부현상을 일으키는 최종 발효 단계인 과숙기로 구분될 수 있다. Cho와 Rhee(13)는 pH 4.2의 범위와 적정산도(젖산)가 0.6%일 때 적숙기 즉, 배추김치의 적당한 산도를 유지하는 단계라고 보고하였다. 이에 따라 본 실험에서는 배추김치를 산도에 따라 크게 1기, 2기, 그리고 3기로 구분하였다. 배추김치 숙성의 1기는 4°C에서는 pH의 범위가 5.78~5.61이었고, 적정산도가 0.26~0.45%를 나타낸 14일까지로 보았으며, 2기는 5.09~4.60의 pH 범위와

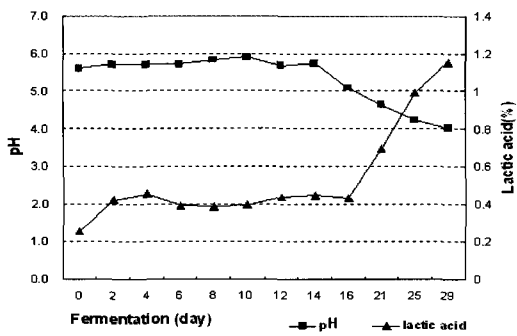


Fig. 1. pH and lactic acid content (%) of the fermented Kimchi at 4°C during 29 days.

0.43%의 적정산도를 보인 16일 전후로, 3기는 4.6~4.0의 pH 범위와 0.7%이상의 적정산도를 보인 21일 이후부터로 구분하였다.

**숙성도에 따른 배추김치의 향기패턴 분석**

저온(4°C)에서 29일 동안 배추김치를 숙성해 가면서 전자코로 분석한 향의 변화를 각 센서별 감응도의 변화로 Table 1에 나타내었다. 위에서 구분된 1기 기간 중에서 4일과 6일 숙성 배추김치는 SY/AA 센서를 제외한 대부분의 센서들에서 유의적 향의 변화가 감지되었다. 이 결과는 전자코에서 숙성 시작과 함께 배추김치향의 변화가 감지되기 시작되고 이와 같은 변화는 4일과 6일 숙성 사이 큰 차이를 보인다는 의미이다. 한편, 6일 이후 대부분의 센서들은 큰 유의적 변화를 보이지 않았고 특히 10~12일 동안은 모든 센서들에서 큰 변화를 보이지 않았다 ( $p < 0.05$ ). 이 결과는 이 기간 동안의 숙성과정 중에 전자코로 분석한 배추김치향의 변화는 크게 보이지 않았음을 의미한다. 따라서 적정산도로 위에서 구분한 1기를 전자코로 분석한 향의 패턴에 따라 다시 두개의 그룹, 즉 초기 4일과 6~14일로 크게 나눌 수 있었고, 각 그룹의 향 차이를 세분할 수 있었다. 이는 Fig. 2에서도 볼 수 있었고, 이 결과로써 숙성을 시작하면서 변화하기 시작하는 배추김치의 향은 6일을 지나면서 14일까지는 큰 변화를 보이지 않았음을 알 수 있었다. 4°C에서 보관하면서 전자코로 분석한 배추김치의 향의 변화율은 위에서 구분한 1기(14일 까지)를 지난 16일 이후 변화를 보이기 시작하였다. 특히, 14일과 16일과의 향을 비교하였을 때, 6~14일 동안 향의 유의적 차이를 보이지 않았던 센서들이 차이를 보이기 시작하였고, 21일을 지나면서는 모든 센서에서 유의적 차이( $p < 0.05$ )를 보이면서 14일에 분석한 배추김치의 향과 구분됨을 의미하였다. 이와 같은 변화는 25일을 지나면서 12개중 8개의 센서들이 21일의 향과 구분을 하면서 커지기 시작하였고, 특히 29일의 배추김치의 향은 25일까지의 향과 모든 센서에서 유의적 차이( $p < 0.05$ )를 보이면서 이전의 향과 크게 구분이 되면서 전자코에 의한 향의 구분됨을 의미하였다(Table 1). Fig. 2는

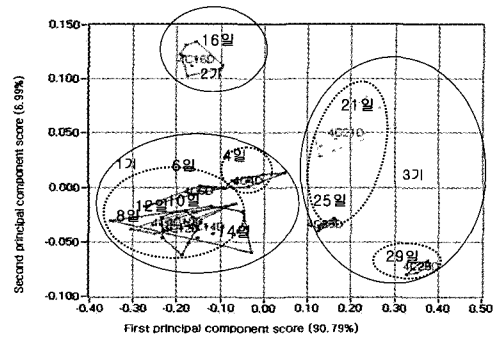


Fig. 2. Principal component analysis (PCA) plot of fermented Kimchi at 4°C during 29 days by electronic nose analysis.

Table 1에서 획득된 자료 값들을 principal component analysis(PCA)를 통하여 나타내었고 각 센서별 감응도로 배추김치의 저장 기간에 따른 향기패턴에 대한 기여율을 구하였다. 4°C에서 저장한 배추김치는 제1주성분 값의 기여율은 90.15%이었고 제2주성분 값의 기여율은 5.57% 이었다. 이는 4°C에서 29일간 숙성하였을 때 기간별로 배추김치향의 구분이 전자코로 가능하다는 의미이다. Fig. 1에서 1기 기간(14일 까지)중의 배추김치의 제1주성분 값은 -0.3에서 0사이 값에 분포되었고, 숙성 16일에는 제1주성분 값은 -0.15로 큰 변화는 보이지 않았으나, 제2 주성분 값이 0.1에서 0.15 사이로 변화하였으며, 이는 1기 기간(14일 까지)중의 배추김치 향과는 차이가 보임을 의미한다. 21일 숙성 후 배추김치 향의 제1주성분 값은 0.1에서 0.2사이에 분포하면서 14일까지의 숙성배추김치들과 16일 숙성 배추김치의 향과 전자코로 구분됨을 보였다. 이후 숙성 25일의 배추김치향은 0.1의 제1주성분 값과 -0.05 근처의 제2주성분 값을 보이면서 다른 기간 동안 숙성된 배추김치의 향과 구별되었고, 29일째에는 제1주성분 값이 다시 0.35에서 0.4로 이동하면서 다른 숙성기간동안의 배추김치향과 구별되었다. 이로써 29일간 숙성중의 모든 배추김치 향은 전자코의 제1주성분과 제2주성분 값으로 나타난 그림 상에서 크게 5 그룹으로 나타낼 수 있었다. 즉, 4일, 6~14일(이상 산도에 따라 구분한 1기), 16일(산도에 따라 구분한 2기), 21~25일과 29일(이상 산도에 따라 구분한 3기)로 구분할 수 있고, 숙성기간동안 6~14일, 그리고 16일 숙성배추김치들과의 차이는 주로 제2주성분 값으로 구분이 가능하였다. 16일까지의 배추김치 향과 21~25일, 29일 숙성후의 배추김치 향들과는 제1주성분 값으로 구분 되었다. 일반적으로 제1주성분 값이 90%이상을 나타내는 시료들의 구분일 경우 제1주성분 값으로 구분이 정해지기 때문에 전자코로 분석한 4일에서 16일까지의 숙성배추김치의 경우 4일 숙성 배추김치는 6-16일 숙성 배추김치와 향이 구분되고, 6~16일 사이의 숙성 배추김치에서는 제2주성분 값에 의하여 다시 6일, 12~14일, 그리고 16일 숙성배추김치로 구분이 가능하나, 제2주성분 값의 차이가 큰 16일 숙성배추김치는

다른 기간(6~14일)동안 숙성한 배추김치와는 구분된다는 의미이다. 전체적으로는 배추김치의 향기성분 패턴은 숙성 기간이 늘어나면서 제1주성분 값이 negative에서 positive로 이동하는 경향을 보였다. 이러한 결과로서 배추김치의 숙성 과정 중 생성되는 향기성분패턴을 전자코를 활용하여 배추김치의 숙성 정도를 예측할 수 있음을 제시하였다. 즉, 산도에 따라 구분한 1기의 경우 전자코의 향 패턴을 기준으로 2 그룹으로 세분할 수 있었고, 3기의 경우에도 다시 2 그룹으로 구분할 수 있었다. 위에서 제시한 배추김치 담금 및 숙성방법에 따라 배추김치를 제조하였을 경우 본 모델에서 보여준 향 패턴을 적용하면 비 파괴적으로 배추김치의 숙성정도를 빠르게 예측할 수 있는 가능성을 알 수 있었다.

## 요 약

배추김치의 발효숙성을 4℃에서 29일간 실시하면서 pH 및 적정산도 측정과 전자코를 활용한 향기성분 패턴 분석을 실행하였다. 4℃에서 숙성한 배추김치의 pH는 저장 초기에는 큰 변화를 보이지 않다가 숙성 후 14일째부터 낮아졌고, 적정산도는 초기 0.26%에서 16일째에 0.43%까지 일정하다가 이후부터 급증하여 29일에는 1.15%에 도달하였다. 전자코 분석 결과, 배추김치의 향기성분 패턴은 숙성기간이 늘어나면서 제1주성분 값이 negative에서 positive로 이동하는 경향을 보였다. 29일간 숙성 중의 모든 배추김치 향은 전자코의 제1주성분과 제2주성분 값으로 나타낸 그림 상에 크게 5 그룹으로 나타낼 수 있었다. 즉, 4일, 6-14일, 16일, 21-25일과 29일로 구분할 수 있고, 이를 pH와 적정산도의 결과와 함께 고려하여, 4일, 6-14일(이상 산도에 따라 구분한 1기), 16일(산도에 따라 구분한 2기), 21-25일과 29일(이상 산도에 따라 구분한 3기)로 구분할 수 있었다. 따라서 배추김치의 이화학적 성질분석과 향기성분 패턴 분석을 위한 전자코 실험결과 숙성온도와 숙성기간에 따른 배추김치의 숙성도를 예측할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국기초과학지원연구원의 고가특수연구기 지원사업의 지원으로 수행되었고, 이에 감사드립니다.

본 논문에 도움을 준 김태식, 박현미, 신미란에게 감사드립니다.

## 참고문헌

- Kim, M.K., Ha, K.H., Kim, M.J. and Kim, S.D. (1994) Change in color of *Kimchi* during fermentation. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 23, 274-278
- Park, S.S., Jang, M.S. and Lee, K.H. (1995) Effect of fermentation temperature on the physicochemical properties of mustard leaf(*Brassica juncea*) *Kimchi* during various storage days. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 24, 752-757
- Park, K.D., Lee, C., Yoon, S.I., Ha, S.S. and Lee, Y.N. (1989) Change in the textural properties of *Kimchi* during fermentation. *Korean J. Dietary Culture*, 4, 167-172
- Park, M.O., Kim, N.Y. and Jang, M.S. (2000) Color and texture properties of *puchukimchi Kimchi* prepared with different methods. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 16, 321-327
- Ryu, B.M., Jeon, Y.S., Moon, G.S. and Song, Y.S. (1996) The changes of pectic substances and enzyme activity, texture, microstructure of anchovy added *Kimchi*. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 25, 470-477.
- Park, S.H. and Lee, J.H. (2005) The correlation of physico-chemical characteristics of *Kimchi* with sourness and overall acceptability. *Korean J. Food Cookery Sci.*, 21, 103-109
- Hawer, W.S. (1994) A study on the analysis of volatile flavour of *Kimchi*. *Analytical Sci. & Tech.*, 7, 125-132
- Noh, B.S. and Ko, J.W. (1997) Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. *Food Engineering Progress*, 1, 103-106
- Yang, Y.M., Noh, B.S. and Hong, H.K. (1999) Prediction of freshness for milk by the portable electronic nose. *Food Engineering Progress*, 3, 45-50
- Shin, J.A. and Lee, K.T. (2003) The identification of blended sesame oils by electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 35, 648-652
- Shin, J.A., Kwon, J.H. and Lee, K.T. (2003) Aroma analysis by the electronic nose on red ginseng powder treated with gamma radiation, methyl bromide and phosphine. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 35, 825-829
- Intelligent Electronic Nose. (1998) FOX user manual. 2nd ed. Alpha M.O.S., Toubuse, France
- Cho, Y. and Rhee, H.S. (1991) Effect of lactic acid bacteria and temperature on *Kimchi* fermentation. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 7, 15-25
- Mheen, T.I. and Kwon, T.W. (2000) Effect of temperature and salt concentration on *Kimchi* fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 16, 443-450

(접수 2005년 9월 12일, 채택 2005년 11월 29일)