

# 동결건조 기법을 이용한 건조 김치의 특성 연구

한선동 · 강남길 · 한승배 · 황지연

(제일동건산업(주) 기술연구소)

## Study on Dried Kimchi with Freeze Drying Method

Han, Sun-Dong · Kang, Nam-kil · Han, Seong-Bae · Hwang, Ji-Yeon

R&D Center, Cheildonggun Industry Co.,LTD,

### 적 요

김치의 가공식품 활용은 즉석국류에 블록형태로 첨가되는 정도에 국한되어 있어 본 연구에서는 동결건조 기법을 이용하여 김치를 건조 분말화하여 기타 첨가물과 혼합하여 고품질의 다양한 볶음밥용 분말소스를 개발하고자 진행 되었다. 김치의 빙결점은 양념액에 있어 액상은  $-2.5^{\circ}\text{C}$ , 고형분은  $-4.0^{\circ}\text{C}$ 으로, 줄기부분은  $-2.4^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었다. 김치의 수분함량이 91.75%일 때의 빙결율은 빙결점  $-2.4^{\circ}\text{C}$ 인 줄기부위에서는  $-5.0^{\circ}\text{C}$ 일 때 약 50% 이상,  $-10^{\circ}\text{C}$ 일 때 약 75%이상,  $-25^{\circ}\text{C}$ 일 때 약 90% 수준을 나타내었다. 김치의 동결건조가 진행되는 과정 중 초기 가열판 온도를  $70^{\circ}\text{C}$ 로 9시간 경과되어도 김치의 품온은  $5^{\circ}\text{C}$  이하로 유지되었다. 김치의 수분이 50~60% 가량 승화된 이 후 품온의 상승속도가 증가되었으며, 김치의 품온 상승을 제어하기 위해 가열판 온도는 9시간 이후 서서히 하강시켜 20시간 후 가열판 온도와 김치 품온의 온도가 일치하는 지점이 건조 종료가 된 시점으로 판단하였다. 전자코를 이용한 주성분 분석이나 판별분석 및 Sammon Map과 같이 mapping에 의해 저온에서 동결건조한 김치, 고온에서 동결건조한 김치, 열풍건조한 김치의 향기차이를 통계처리한 결과 열풍건조한 김치와 동결건조한 김치 2종 모두 2 이상의 품질특성값을 보여 전혀 다른 향기 패턴 양상을 보였으나 동결건조한 김치는 가열판의 온도에 따라 품질특성값이 2 이하로 유의성을 보이지는 않았다. 전자코 센서의 표준화된 감응도에 대하여 주성분 분석을 실시한 결과 제1주성분이 52.91%, 제2주성분이 35.01%로 나타나 제1주성분이 김치의 향기 패턴에 영향을 많이 미치는 것으로 나타났다. 건조김치의 복원은 열풍의 경우 원형으로의 복원율이 매우 낮은 반면 동결건조한 김치는 가열판의 온도에 따라 건조김치의 색상에 차이를 보일 뿐 복원시 복원형태와 맛, 향 등 관능적 특징은 차이를 보이지 않았다.

### I. 서론

한국의 대표적인 전통 발효식품인 김치는 한민족의 기호에 맞는 독특한 풍미를 지니고 있어서 가정에서 신선한 상태 또는 찌개, 국, 볶음밥 등으로 조리되어 식탁에 필수적으로 올라오게 되는 식품이다. 또

한 김치에는 각종 비타민, 미네랄, 식이섬유, 아미노산, 유기산 등 각종 필수 영양소를 풍부하게 함유하고 있어 가공 시 우수한 식품소재로 활용될 수 있다.

김치의 가공식품 활용은 즉석국이나 라면 등의 인스턴트 식품에 가공 건조되어 스프와 함께 첨부하여 조리하여 먹을 수 있도록 한 제품이 출시되고 있다. 그러나 현재까지 즉석 편의식품에 이용되고 있는 건

조 김치는 즉석국류에 블록형태로 첨가되는 정도에 국한되어 있어 본 연구에서는 동결건조 기법을 이용하여 김치를 건조 분말화하여 기타 첨가물과 혼합하여 고품질의 다양한 볶음밥용 분말소스를 개발하고자 하였다.

기존의 건조 김치는 캐비넷식 열풍건조기 또는 회전식 열풍건조기를 이용하여 탈수시켜 제조되어 복원시 김치 입자의 형태나 부피의 변화가 크게 없어 시각적 효과가 떨어지고, 가열에 의한 휘발성 향기성분의 감소와 가열취 발생 등 풍미가 떨어지는 문제점이 발생하였다. 그러나 본 연구에서 이용하고자 하는 동결건조 기법, 즉  $-40^{\circ}\text{C}$ 로 김치를 급속 냉동시킨 후 10-2mmHg 정도의 고진공을 유지하면서 동결된 수분을 곧바로 승화시켜 수분을 제거하는 방법을 이용하였다. 따라서 식품의 휘발성 향기성분이 그대로 남아있고, 다공질의 조직상태로 만들어지기 때문에 복원시켰을 때 순간적으로 원상태로 살아나며 열에 불안정한 영양성분의 손실을 줄일 수 있고 비효소적 갈변을 억제시킬 수 있다.

고품질의 건조 김치 분말소스를 생산하기 위해 김치의 원료선정에 따른 건조 특성 조사, 동결건조 김치 분말의 제조 조건 확립, 수출 대상국인 일본내에서의 관능적 선호도 조사, 건조김치와 조미를 위한 부재료의 첨가조건 결정과 최종제품의 관능적 평가 등이 수반되어야 한다.

동결건조 김치분말의 건조특성 설정을 위해서는 최근 식품의 향기패턴 연구에 관심을 보이고 있는 전자코 시스템을 활용해 보았다. 전자코는 32개의 화학센서가 내장되어 있어 휘발성 물질과 반응하여 단 시간에 특징적 향기패턴을 분석해 준다. 전자코 시스템의 장점은 비파괴적 방식이며 신속한 검출에 있다. 가스스크로마토그래피를 이용한 향기분석의 경우 향기성분의 분석을 위해 분해와 유도체 형성 등의 까다로운 전처리가 필요하지만 전자코의 경우 향기성분을 정량화 할 수는 없지만 판별분석, 주성분분석, 신경회로망 분석 등의 패턴 인식 소프트웨어를 이용하면 시료간의 향기패턴 분별이 가능하다.

동결건조 제품의 시장규모는 약 500억 정도로 추산되고 있으나 인접국인 일본과 중국의 경우 높은

증가추세를 보여 국내의 시장도 확장될 전망이다. 또한 동결건조를 이용한 볶음밥용 김치 분말제품은 아직 국내에서 제품화되지 못하였고 최근 한국인의 김치 선호도에 관한 조사 결과 김치 볶음밥이 김치찌개 다음으로 높은 점수를 받은 것으로 보아 제품화한다면 시장 경쟁력을 보일 것으로 판단된다. 또한 일본에서는 농산물과 수산물 건조분말을 이용한 다양한 후리카게 제품을 선보이고 있으며 김치에 대한 선호도가 매우 높아 김치를 이용한 볶음밥용 분말소스를 개발할 경우 수출상품화 가능성이 매우 높을 것으로 기대된다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

실험에 사용된 김치는 (주)매일김치에서 제조한 다음날 구입하여  $4^{\circ}\text{C}$  냉장창고에 보관하면서 시료로 사용하였다. 부재료로 사용한 양파, 대파, 피망, 고추는 재래시장에서 구입하여 사용하였다.

### 2. 김치의 동결특성

동결실험은 정지공기식, 송풍식 및 침지식에 의해 처리하였으며, 처리방법은 동결고 내의 중심부에 설치한 트레이 위에 시료를 얹어 놓고,  $-20\sim-50^{\circ}\text{C}$ 범위에서 온도조절기 및 송풍량으로 온도를 조절하였다. 동결온도 및 시간 측정은 0.3mm 동-콘스탄탄 열전대를 시료의 기하학적 중심부에 부착하여 중심온도가  $-18^{\circ}\text{C}$ 에 도달할 때까지 자동온도기록계(Hydra Data Acquisition Unit, Model: 2620A, USA)를 이용하여 1분 간격으로 연속 측정하였다.

### 3. 김치의 열물성치 측정

측정시료의 동결 전후의 밀도는 부피에 대한 중량의 비로써 산정하였으며, 동결상태의 경우는 일정량의 시료를 비중병에 주입하여 처리온도 별로 약 24시간 동결시킨 후의 체적과 동결전의 중량으로 구하였다.

초기빙결점은 Beckmann법에 의해 열평형 온도대를 외삽하여 결정하였으며, 표면열전달계수는 Creed와 James의 총괄열전달계수의 산출을 위한 transient temperature method를 적용하였고, 비열은 빙결점 이상의 온도에서는 Siebel 및 Kong의 실험식에 의해, 빙결점 이하의 온도에서는 Yano 및 Kong의 실험식으로 산정하였으며, 잠열은 Woolrich의 실험식으로, 동결동안 제거되는 전열량은 시료의 초기온도와 최종동결온도사이의 total enthalpy차를 이용하여 산출하였다. 그리고, 열전도도를 추정하기 위해 열확산율을 측정하여  $k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$  식(여기서  $\alpha$ =열확산율( $m^2/hr$ ),  $\rho$ =밀도( $kg/m^3$ ),  $C_p$ =비열( $J/m^2C$ ))으로 산출하였다. 이를 위해 열확산율은 항온조에서 시간에 따른 온도변화를 연속 측정하여 curve fitting법을 이용하였다. 그리고 수분은 상압가열 건조법으로 측정하였다.

#### 4. 동결시간 계산 및 비교

김치의 총 30개 데이터와 기존의 동결시간에측모델(Plank, Nagaoka, Cleland & Earle, Hung & Thompson, Pham)과 비교 검토하기 위하여 각 모델을 Basic 및 Microsoft Excel 97(Version 7.0) 프로그램으로 계산 처리하였다.



Fig. 1. Photography of Kimchi on the drying pan for freeze drying

#### 5. 김치의 동결건조 조건 설정

김치의 동결건조는 그림 1과 같이 생김치의 불가식부를 제거한 상태에서 5cm 크기로 절단하여  $220 \times 270 \times 10(w \times l \times h/mm)$  크기의 알루미늄 팬에 1장씩 겹쳐 깔아  $-35^{\circ}C$ 의 급속 동결고(Temp Gurd, GT 8000, Italy)에서 하루밤 충분히 동결시켜 동결건조기(Edward, England)로 건조시켰다. 건조 조건을 측정하기 위해 온도센서를 김치 상부와 하부에 장치하여 온도기록계(Yagogawa, Japan)로 측정하며 가열판 온도와 김치의 온도가 일치하는 지점을 건조 종료 시점으로 판정하였다.

김치의 품온 외에 가열판의 온도, 진공도, 냉매 온도 등을 자동온도장치를 이용하여 함께 측정하여 건조시간별 변화를 조사하였다.

#### 6. 향기패턴 분석

동결건조 조건에 따른 건조김치의 향기패턴은 전자코시스템(AromaScan A32, Aromascan Co., UK)을 이용하여 분석하였다. 외부환경에 의한 측정오차를 최소화하기 위하여 유입공기는 실리카겔로 충전된 유리컬럼을 통해 기계 내부로 투입되도록 설정하였으며 측정순서는 외부공기 측정, 시료의 향기 측정, 내부공기 세척, 외부공기 측정의 순으로 지정하였다.

표 1은 전자코를 이용한 향기성분 분석 조건으로 시료 하나를 측정하는데 총 9분이 소요되었으며 분석 시 시스템의 공기유출을 방지하기위해 flowmeter를 이용하여 reference 단계에서 160ml/min의 유속 이상이 되도록 하였다. 건조김치는 2g을 측정수기에 취한 후 15ml의 증류수를 가해  $35^{\circ}C$ 에서 20분간 incubation 하여 충분히 수화시킨 후 실험에 사용하였다. 각 시료는 5회 반복 측정하였으며 향기 패턴 분석은 dynamic head space 방법으로 하였으며, 각 센서의 감응도는 RS232C를 통하여 전자코 내의 소프트웨어로 보내져 다변량 통계분석의 하나인 주성분 분석을 실시하였다.

7. 건조김치의 복원력 측정

생김치의 밀등을 제거한 후 5cm 크기로 절단한 것 중 밀등으로부터 5cm 상단부 만을 선별하여 건조한 후 건조 후 엷두께를 측정하였고, 25°C의 증류수를 건조김치 100g 당 2L 가해 30분간 상온에서 방치하여 충분히 복원 시킨 후 여과지(ADVANTEC No. 4)로 표면수를 제거하여 원형유지 정도를 육안 관찰하였고 15명의 패널을 대상으로 관능검사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 김치의 동결특성 조사

일반적으로 고체식품 및 점도가 높은 식품의 전열은 대부분 전도에 의한 전열로서, 여기에 관여하는 비열 및 밀도는 비교적 추정 및 측정이 쉬우나 열전도도는 측정이 용이하지 않으므로 curve fitting법을 이용하여 열확산율을 구하므로써 열전도도를 추정하였다. 먼저, 열확산율 측정장치의 보정을 위해 -5°C

~-6°C와 -17°C~-18°C에서 얼음의 시간에 따른 온도 변화를 측정하여 구한 측정치와 비교 검토하였다. 표 2에서 보는 바와 같이 3회의 측정치를 문헌치와 비교한 결과, 약 6%의 근소한 오차로 거의 일치하므로 측정장치의 정확도와 재현성을 입증하였다.

이와같이 하여 김치의 미동결 상태와 동결상태에서의 열확산율을 구하여 밀도 및 비열 값을 대입하므로써 산출한 열전도도의 계산 결과를 표 3에 나타내었다.

표면열전달계수는 냉각매체온도에 따라 변하는 시료의 표면온도를 직접 측정하여 반대수그래프에 냉각시간과 무차원온도를 plotting 함으로써 얻은 기울기를 이용하여 Creed와 James의 transient temperature method로 표면열전달계수를 산출한 결과, 무포장 시에는 20.57W/m<sup>2</sup>C, wrap포장 시는 16.11W/m<sup>2</sup>C, wrap과 Al-foil로 포장한 경우에는 8.79W/m<sup>2</sup>C로 계산되었다.

시료의 빙결점은 동결 시작 중의 중요한 인자의 하나로서 최적 동결조건 설정에 대단히 중요시되고 있으며 빙결점을 전후하여 식품의 물성이 크게 변화

Table 1. Analytical conditions of flavor pattern of Kimchi by electric nose system

Programing	Stage	Reference	Sample	Wash	Reference
	Time	2min	2min3	min	2min
Temperature	35°C				
Humidity	30%				

Table 2. Comparison with measure data and reference data in thermal conductivity meter

Sample	Temp. (°C)	Reference data (m <sup>2</sup> /hr) <sup>1)</sup>	measure data (m <sup>2</sup> /hr)	SD(%)
Ice	-5~-6	4.36 × 10 <sup>-3</sup>	4.09 × 10 <sup>-3</sup>	-6.2
			3.95 × 10 <sup>-3</sup>	-10.4
	-17~-18	4.75 × 10 <sup>-3</sup>	4.20 × 10 <sup>-3</sup>	-3.7
			4.50 × 10 <sup>-3</sup>	-5.3
			4.45 × 10 <sup>-3</sup>	-6.3
			4.40 × 10 <sup>-3</sup>	-7.4

1) International Critical Tables

므로 중요한 의미를 갖는다. 따라서, 본 실험에서는 Beckmann에 의한 빙결점 측정법을 적용하여 직접 측정하였다. 즉, 수용액을 냉각하면 온도가 내려가고 빙결점 이하로 되어도 빙결하지 않는 과냉각 현상이 나타난다. 그러나 과냉각은 불안정한 상태이므로 의 부에서 충격을 주거나 일정한 시간이 경과하면 이 상태는 균형을 잃고 갑자기 품온이 빙점까지 상승한 후 일정온도를 유지하면서 빙결점이 생성되며, 이 때 열평형온도대를 외삽하여 빙결점을 결정하였다.

그림 2는 김치의 냉각곡선으로 빙결점은 양념액에 있어 액상은 -2.5°C, 고형분은 -4.0°C으로, 줄기부분은 -2.4°C로 측정되었다. 또한, 김치의 수분함량이 91.75%일 때의 빙결율을 산출한 결과는 그림 3에서 보는 바와 같이 빙결점 -2.4°C인 줄기부위에서는 -5.0°C일 때 약 50% 이상, -10°C일 때 약 75%이상, -25°C일 때 약 90% 수준을 나타내었다.

Table 3. Effect of thermal diffusivity and conductivity of Kimchi

Temp. (°C)	thermal diffusivity (m <sup>2</sup> /hr)	thermal conductivity (W/m°C)
15~20	4.89 × 10 <sup>-4</sup>	0.513
5~10	4.71 × 10 <sup>-4</sup>	0.508
-5~-6	1.44 × 10 <sup>-3</sup>	0.734
-10~-11	1.57 × 10 <sup>-3</sup>	0.799

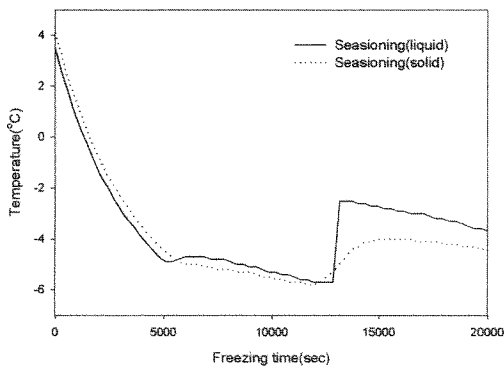


Fig. 2. Freezing curve of Kimchi

## 2. 김치의 동결건조 특성 조사

원료김치 중 김치분말 후레이크에 이용되는 부위는 김치국물, 복원이 더딘 김치 뿌리부위 등의 불가식 부위를 제거한 약 93~95% 정도이다. 표 4는 불가식부를 제거한 김치를 부위별로 분리하여 각 부위별 비율과 각각을 동결건조하였을 때의 수율을 비교한 것이다. 김치 중 김치엽이 전체 85% 가량을 차지하여 가장 높은 비율을 차지하였으며 양념속과 국물이 각각 5.6%와 9.9%를 차지하였으며, 건조수율은 각각 13.0%, 13.9%, 12.0%였다. 또한 김치 가식부위 중 약 85%를 차지하는 김치엽의 경우 배추상태에서는 상부와 하부의 조직 차이가 나지만 숙성된 김치의 경우 하부의 두꺼운 엽조직이 삼투압에 의해 탈수되며 얇게되어 동결건조시 큰 차이를 보이지는 않았고, 김치 후레이크 제조 시 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 자료로 제시하지 않았다.

김치 숙성도에 따른 동결건조 특성을 조사하기 위해 그림 4와 같이 20°C, 30°C, 40°C에서 각각 24시간 동안 숙성시키며 pH를 조사하였다. 초기 pH 6.13인 김치를 20°C에서 24시간 숙성시킨 결과 pH 5.75로 약 0.38 정도의 pH가 떨어진데 비해 30°C와 40°C는 최종 pH가 4.5와 4.0으로 급격한 변화를 보였다. 따라서 동일한 원료김치를 숙성시키며 pH 4.0~6.0 사이의 김치를 선별하여 숙성도별 동결건조특성을 조사하기 위해서는 숙성 속도가 너무 빠르면 시료 채취시간에

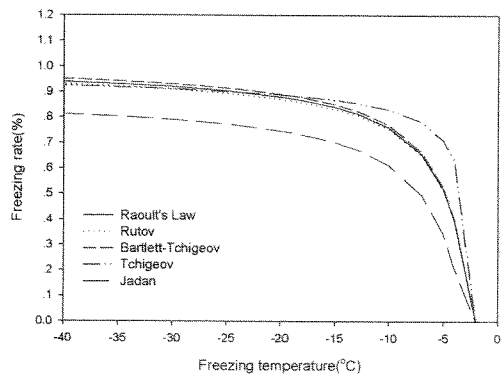


Fig. 3. Ice content of kimchi during freezing calculated

따른 오차범위가 커질 우려가 있어 구입한 원료김치를 4°C의 저장고에 보관하며 2일간격으로 20°C의 숙성고에 옮겨 2주일간 발효시켰다. 이와 같이 조제된 김치를 대상으로 동결건조 후 수율 및 관능성을 비교한 결과는 표 5와 같다.

숙성도에 따른 건조수율은 표 5와 같이 약 12% 정도 수준으로 거의 유사하였으며 동결건조 후 색상은 모두 주황색 빛을 띠며 pH 4.0 수준에서도 지나친 숙성에 따른 색상 변화는 보이지 않았다. 그러나 관능성에 있어서는 pH 6.03 처리구의 경우 짠맛 이외의 김치 특유의 감칠맛은 전혀 느껴지지 않았고, pH 5.33 처리구에서는 김치 감칠맛이 느껴졌으며 pH 4.53 처리구는 김치의 짠맛은 감칠맛이 가장 우수하였으며, pH 4.02 처리구는 지나치게 발효되어 이미 강하게 느껴졌다. 따라서 김치국 제조시 김치의 적정 pH는 4.0~5.3 범위의 시료를 사용해야 할 것으로 판단된다.

김치의 동결건조 동안 자동온도기록장치에 기록된 품온, 가열판, 진공도, 냉매의 변화는 그림 5와 같다. 초기 김치의 품온은 동결상태인 -25°C 정도를 유지하다 건조됨에 따라 상승한다. 동결건조기 내부는 고압의 진공이 걸린 상태로 가열판의 온도가 직접 김치에 영향을 미치지 않고 복사열의 형태로 전달이 되

어 초기 가열판 온도가 70°C가량으로 9시간 정도 진행되어도 실제 김치의 품온은 5°C 이하로 유지된다. 이런 현상은 마른 종이는 불에 타지만 젖은 종이는 종이의 수분이 증발된 이후부터 타는 원리와 유사하다. 김치 내부의 수분이 50~60% 가량 승화된 이후 품온의 상승속도가 빨라지기 때문에 가열판의 온도도 9시간 이후 서서히 하강시켰으며 동결건조 20시간 이후 가열판의 온도와 품온의 온도가 일치하는 지점이 건조 종료로 된 시점으로 판단하였다. 이후 약 3시간 정도 더 건조시켰는데 이는 온도센서 장치 이외의 부분에서 부분적인 미건조 현상을 방지하기 위해 진행하였다.

### 3. 김치의 건조 조건별 향기 패턴 비교

건조 방법에 따른 김치의 향기 성분 변화를 조사하기 위하여 가열판 온도를 25~40°C 이하의 저온으로 유지한 상태에서 동결건조한 김치(LTFD), 가열판 온도를 45~80°C의 고온으로 유지한 상태에서 동결건조한 김치(HTFD)와 65°C의 열풍으로 건조한 김치(AD) 3가지로 시료를 제작하여 전자코 센서를 이용한 향기패턴 분석을 시행하였다. 그림 6은 각 시료에 대한 32개의 화학 센서의 감응도(insensity) 변화를

Table 4. Yield of part of Kimchi after freeze drying

Distribution	Part of Kimchi			
	Leaf	Condiments	Juice	Total
Rate of part(%)	84.5	5.6	9.9	100.0
Yield of freeze drying(%)	13.0	13.9	12.0	13.0

Table 5. Sensory description and yield of Kimchi fermentation stage(pH)

pH	Yield of freeze drying(%)	Color of freeze dried Kimchi	Sensory descriptiol
6.03	11.72	Deep orange color	Only salty taste, Not feel the savory taste
5.33	11.7	3Orange color	Salt taste, week savory taste
4.53	11.98	Orange color	Excellent Savory taste, not salty taste
4.02	11.97	Deep orange color	Bad fermented smell

나타낸 것으로 센서가 시료의 향에 노출되기 이전 신선한 공기(reference)에 노출되었을 때를 기준으로 한 상대적인 저항값의 변화율(dR/R%)이다. 센서에 대한 감응도는 열풍건조 김치가 1.943~3.093dR/R%로 가장 높았으며 고온의 가열판 온도를 유지한 동결건조 김치가 1.793~2.830dR/R%이었고 저온의 가열판 온도를 유지하였던 동결건조 김치가 1.670~2.707dR/R%로 가장 낮았다. 이 결과는 김치의 건조 시 열풍 건조하는 것보다는 동결건조 하였을 때 김치의 발효취가 낮다는 것으로 김치 동결건조시 김치의 이취를 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다. Sensor 별 감응도는 3, 7, 8, 14, 20, 31번이 다른 센서에 비해 높은 수치를 나타내 이들 센서가 김치 고유의 향기 성분에 민감하게 반응하는 것으로 나타났다.

표 6은 주성분 분석이나 판별분석 및 Sammon Map과 같이 mapping에 의해 구분된 집단간의 차이를 정량화 한 것으로 품질특성값(Quality factor)을 나타낸 것이다. 품질특성값이 의미하는 것은 수치가 2 이상일 경우 비교한 시료간의 향기패턴에 차이가 있다고 판단되는 것으로 열풍건조한 김치와 동결건조한 김치 2종 모두 2 이상의 품질특성값을 보여 서로 다른 향기 패턴을 보이는 것으로 나타났다. 동결건조한 김치는 가열판의 온도에 따라 향기 패턴이 다소 다른 양상을 보이기는 했지만 유의성을 보이지는 않았다. 즉 건조 방식에 따라 시료에 직접 열전달

을 하는 열풍건조의 경우 열에 의한 화학반응에 따라 김치 고유의 향기가 변화되는 것으로 사료되며 동결건조의 경우 김치 고유의 향미를 유지시킬 수 있다고 판단된다.

그림 7은 각 센서의 표준화(normalized)된 감응도에 대하여 주성분 분석을 실시한 결과이다. 기여율(propotion)의 의미를 나타내는 고유값(eigen value)는 제1주성분이 52.91%, 제2주성분이 35.01%로 나타나 제1주성분이 김치의 향기 패턴에 영향을 많이 미치는 것으로 나타났다. 제1주성분의 경우 저온에서 동결건조한 김치가 다른 방식의 건조에 비해 차이가 높게 나타났으며 제2주성분의 경우 동결건조군의 김치와 열풍건조한 김치가 높은 차이를 나타내었다. 이는 제2주성분이 열에 민감한 향기성분으로 판단된다.

본 실험의 결과로 관능상 향기의 정도가 확연히 차이 나는 열풍제품과 동결건조제품의 구분을 정확히 분석한 전자코 센서의 신뢰도가 매우 높아 향 후 동결건조 김치이용 제품의 경우 동결건조 조건을 수립하는데 매우 유용히 사용될 수 있는 기기로 판단된다. 특히 GC와 같이 향기성분을 정량화 할 수는 없지만 유도체 형성과 같은 번거로운 전처리가 필요없고 비파괴적인 기법이며 10분 내로 한 시료를 측정할 수 있는 단시간의 분석조건을 갖추고 있어 향 후 제품 품질검사에 활용도가 높다고 판단된다.

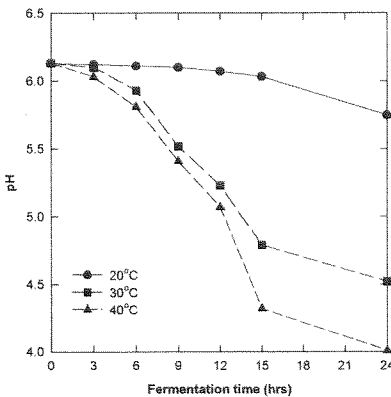


Fig. 4. Changes in pH of Kimchi during fermentation at 20°C, 30°C and 40°C

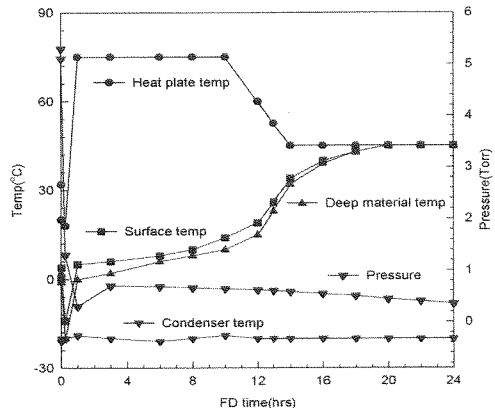


Fig. 5. Freeze drying condition of Kimchi

V. 결론

김치의 최적 동결건조를 위해서는 원료인 김치의 특성과 동결건조 과정인 예비동결 단계와 건조 단계에 대한 정확한 제어가 필요하다.

동결건조는 원료를 빙점 이하의 온도로 동결 시킨 후 승화에 의해 수분을 제거하는 건조방법이다. 물은 일반적으로 0°C에 고체 상태인 얼음이 되고 100°C에 기체상태인 수증기로 변화한다고 알려져 있지만 이는 대기압(760mmHg) 상태일 때의 자연적 상변이 일뿐이며 인위적인 압력이 가감(加減)에 따라 영하의 온도에서도 수증기로 변한다. 또한 물의 기체화는 액상에서 기상으로 전환되는 기화현상과 고상에서

기상으로 전환되는 승화현상으로 나누어진다. 겨울철 언 팥래가 마르는 현상은 전형적인 자연상태에서의 승화현상으로 그림 8은 물의 상변화를 온도와 압력의 관계로 나타낸 것이다.

즉 물의 3중점(triple point) 이하의 압력과 온도범위에는 얼음과 수증기가 평형상태를 이루고 있어 얼음에 열이 가해지면 승화잠열로 이용되어 얼음이 고체로 변화된다. 이 원리를 이용한 것이 동결건조 방법으로 동결상태에서 고 진공의 초저압 상태에서 시료가 건조되기 때문에 열에 의한 색상, 맛, 향 등의 변화가 극히 제한적으로 발생하고 생체효소 반응이 진행되지 않아 시료 내 영양성분의 손실이 없는 건조방법이다.

Table 6. Quality factor for normalized patterns of low temperate freeze drying (LTFD), high temperature freeze drying(HTFD) and Air drying(AD) Kimchi by thirty two conducting polymer sensor elements

Treatment	Quality factor
AD Kimchi vs LTFD Kimchi	2,195
AD Kimchi vs HTFD Kimchi	2,042
LTFD Kimchi vs HTFD Kimchi	1,501

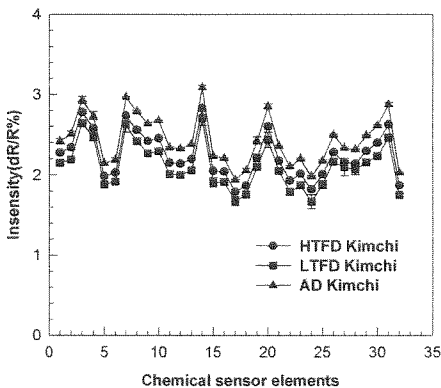


Fig. 6. Insensity of low temperate freeze drying(LTFD), high temperature freeze drying(HTFD) and Air drying(AD) Kimchi by thirty two sensor elements.

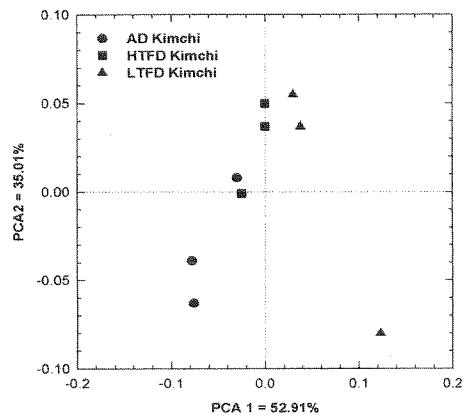


Fig. 7. Principal component analysis for normalized pattern of two type of freeze dried kimchi and air dried kimchi with thirty two sensory in Aroma Scan system.



동결건조 전 예비동결과정은 건조김치의 상태에 영향을 미치는 매우 중요한 과정으로 동결온도가 충분히 내려가지 않으면 건조과정에서 발표와 표면경화 그리고 용해현상이 수반되어 김치의 외관과 색상의 품질이 떨어진다. 그림 9는 예비동결온도에 따른 필요 수증기압을 나타낸 것으로 김치의 일반적인 예비동결온도인  $-30\sim-40^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서는  $0.0966\sim 0.2859$  torr 정도의 수증기압이 필요하다.

김치의 빙결점을 양념액의 액상과 고형분 그리고 줄기부분으로 분리하여 측정한 결과 각각  $-2.5^{\circ}\text{C}$ ,  $-4.0^{\circ}\text{C}$ ,  $-2.4^{\circ}\text{C}$ 로 줄기부분이 가장 먼저 동결되며 양념액 중 고형분이 가장 늦게 동결되었다. 예비동결 시 동결속도에 따라 최종 건조김치의 품질에 차이가 생기는데 빙결점은 초기 빙결점 생성부위로부터 주변의 수분이 동결되어 완만동결의 경우 빙결점의 수가 적은 반면 크기가 커져 조직의 붕괴가 진행되어 복원 후 물성이 나빠진다. 반면 급속동결 시키면 빙결점이 고루 분포되고 크기가 일정하여 조직손상이 적어 복원시 원형유지에 도움이 된다.

동결건조 김치의 산업화를 위해서는 건조김치의 품질 뿐 아니라 작업성, 생산성, 제조경비 등을 고려해야만 한다. 동결건조는 제조 시 고가의 장비가 필요하며, 냉동기, 진공펌프 등의 고전력이 필요한 산업

으로 최적 건조시간을 설정하여 불필요한 전력손실을 최소화하여야 한다. 실험용 동결건조기와 달리 산업용 동결건조기의 경우 진공상태에서 가열판의 온도를 상승시켜 건조시간을 단축시키는 공정이 사용된다. 이때 건조의 진행에 따른 김치의 품온, 가열판의 온도, 냉매, 진공도 등의 상관관계를 조사한 결과 초기 가열판의 온도를  $70^{\circ}\text{C}$  정도로 설정하여도 제품의 품질에 큰 영향을 주지 않았다. 이는 초기 시료의 수분함량이 높아 가열판의 온도가 품온에 영향을 미치지 않고 승화잠열로 공급되어 탈수에만 영향을 미치기 때문으로 일정량의 수분이 감소되기 전에는 시료에 직접 열전달이 되지 않아 시료의 품질손상에 발생되지 않는다. 그러나 수분이 50% 이상 감소된 후에는 건조의 속도가 급속히 상승하기 때문에 가열판의 온도를 낮춰주어야 한다. 약 18시간 이후에는 가열판의 온도와 시료의 품온이 거의 일치하게 되는데 이 시점이 시료의 건조가 완료된 지점으로 이후에는 건조기 내부온도가 더 이상 승화잠열로 사용되지 않기 때문에 제품에 직접적인 영향을 미치게 된다.

이때 자동온도기록기의 기록을 100% 신뢰할 수만은 없다. 김치의 경우 공산품과 같이 일정한 규격이 유지되지 않고 원료배추의 품종, 염농도의 차이, 숙성

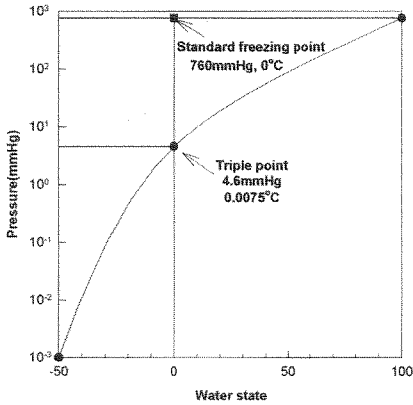


Fig. 8. Changes on water state by temperature and pressure.

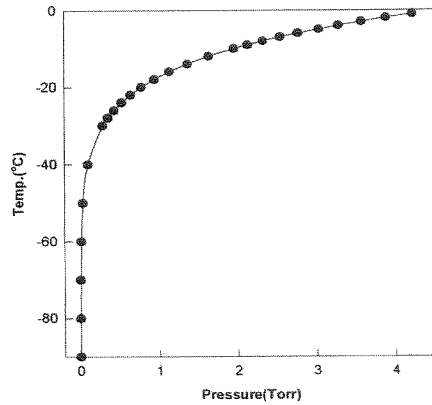


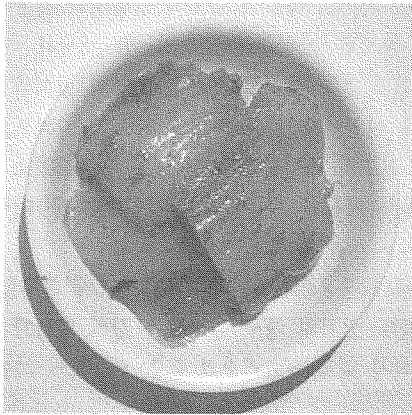
Fig. 9. Comparison with Temperature and vapour pressure of water.

도의 차이, 전처리 조건 등에 따라 건조조건외의 변수가 발생될 수 있다. 예를 들어 원료김치의 수분함량이 90%일 때로 가정하고 자동온도 컨트롤 프로그램을 입력하였는데 김치의 실제 수분함량이 80%였다면 가정하면 가열판의 온도가 품온에 영향을 주지 않을 정도로 낮아지기 전에 김치의 탈수가 지나치게 진행되어 품온에 영향을 미쳐 건조김치의 품질에 영향을 미치게 된다. 따라서 프로그램 설정 시 발생할 수 있는 변화요인들에 의해 품질에 손상이 가지 않을 정도의 여유시간을 가지고 작업해야 한다.

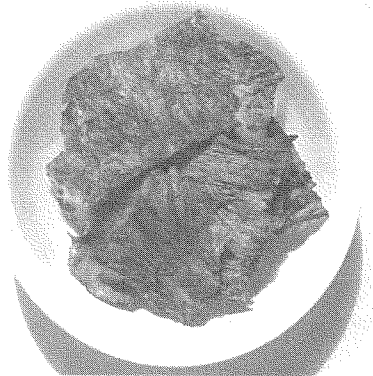
건조김치의 품질은 색상, 맛, 향 등의 관능적 특성

과 복원력 등을 꼽을 수 있다. 특히 건조김치의 향은 매우 중요한 품질요건으로 이를 분별하기위해 일반적으로 훈련된 패널요원을 대상으로 관능검사를 실시하였지만 최근에는 사람의 후각기능과 유사한 화학센서를 장착한 전자코 시스템의 활용도가 관심을 높이고 있다. 특히 전자코 시스템은 32개의 화학센서 개별적인 감응도 뿐 아니라 주성분 분석이나 판별분석 및 Sammon Map과 같이 Mapping에 의한 집단 구분 및 차이를 정량화하여 품질간 특성값을 계산해 낼 수 있는 통계프로그램을 내장하고 있으나 하나의 샘플 분석이 10분 내외로 고가의 장비임에도 그 활용

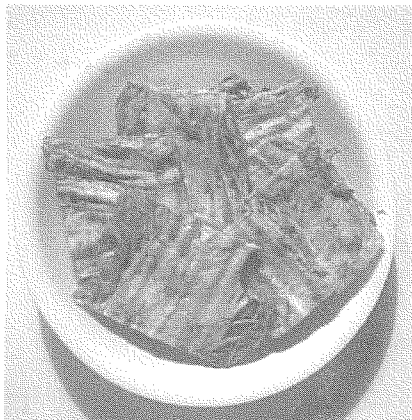
A : Fresh Kimchi



B : AD Kimchi



C : LTFD Kimchi



D : HTFD Kimchi



Fig.10. Photography of dried Kimchi by several drying method. A is fresh Kimchi at pH 4.25. B is dried Kimchi with air drying for 36hrs at 65°C, C is dried Kimchi for 24hrs at 25~40°C with freeze dryer and D is dried Kimchi for 18hrs at 45~80°C with freeze dryer.

도가 점차 증가되고 있다. 건조김치의 경우 열풍건조와 동결건조한 김치를 분석한 결과 전혀 다른 품질 특성을 보이는 것으로 밝혀져 김치 건조시 직접적인 열전달이 김치향기성분의 화학적 변화를 유발시킨다는 것을 간접적으로 시사하였다.

김치의 수요는 국내가 가장 많지만 최근 일본에서 한국김치의 호응도가 매우 높고 일시적인 현상이 아니고 꾸준한 성장세를 보이고 있다. 특히 일본의 경우 건조김치를 이용한 후리가케 타입의 제품이 휴대와 즉시 먹을 수 있는 편의성 때문에 선호하는 가공

형태이다. 김치 후리가케 제품은 향과 복원력 등이 우수하여야 하는 품질특성을 가지고 있어 동결건조를 이용한 건조김치가 가장 적합한 가공방법으로 판단되어진다. 이 때 전자코 시스템을 이용한 품질검사는 빠른 검사시간과 정확도를 보여 향후 건조김치 품질분별을 위한 유용한 검사도구로서의 활용되어질 것으로 판단된다. 아래 그림 10과 11은 건조방법에 따른 김치의 건조상태와 복원상태의 사진으로 육안 관찰만으로도 동결건조 김치의 품질이 우수함을 확인할 수 있을 것이다.

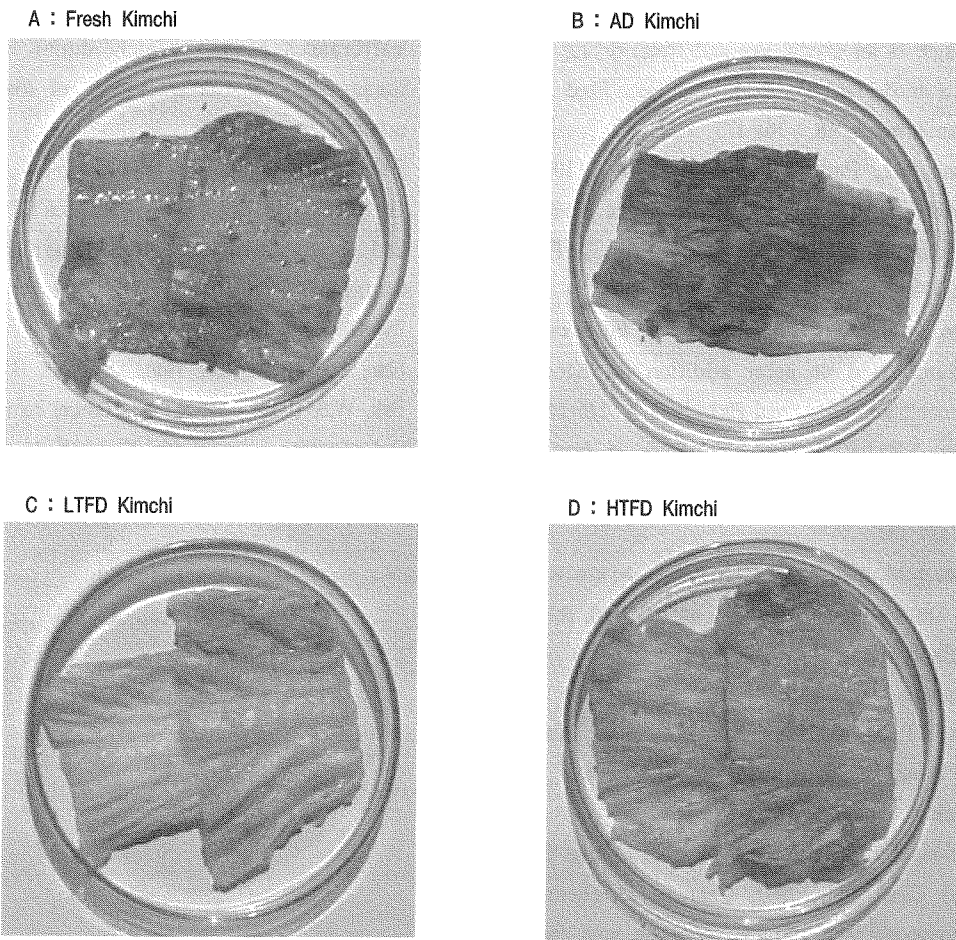


Fig.11. Photography of restored Kimchi after several drying method. A is fresh Kimchi at pH 4.25. B is dried Kimchi with air drying for 36hrs at 65°C, C is dried Kimchi for 24hrs at 25~40°C with freeze dryer and D is dried Kimchi for 18hrs at 45~80°C with freeze dryer.

## 참고 문헌

1. 이승환(1997), 김치블록의 제조방법, 특허공보 제 4834호 : 17-20
2. 정재천(1997), 건조김치입자의 제조방법, 특허공보 제 4966호 : 63-67
3. Byun, M.H., Choi, M.J., Lee, S.M. and Min, S.G.(1998), Influence of freezing rate on the aroma retention in a freeze drying system, J. Korean Soc. Food Sci. Animal resour. 18 : 176-184
4. Byun, M.H., Choi, M.J., Lee, S.M. and Min, S.G.(1998), Influence of freezing process on the change of ice crystal size and freeze-drying rate in a model system, J. Korean Soc. Food Sci. Animal resour. 18 : 164-175
5. Hong, S.I., Park, J.S. and Park, N.H.(1995), Quality changes of commercial Kimchi products by different packaging methods, Korea J. Food Sci. Technol. 27 : 112-118
6. Kim, M.H and Chang, M.J.(1995), Influence of organic acid or ester addition on Kimchi fermentation, Foods and Biotechnol. 4: 146-149
7. Kim, S.R.(1997), Aroma amnalysis of food by electronic nose(in Korean), Food Sci. and Ind. 30:126-133
8. Koh, E.M. and Kwon, H.J.(1996), Determination of fermentation specific carcinogen, ethyl carbamate, in Kimchi, Korean J. Food Sci. Technol. 28 : 421-427
9. Ko, Y.T, Kang J.H and Kim, T.E.(2001), Quality of freeze dried Kimchi, Korea J. Food Sci. Technol. 33 : 100-106
10. Kwon, J.H., Lee, G.D., Lee, S.J., Chung, S.K. and Choi, J.U.(1998), Changes in chemical components and physical properties with freeze drying and hot air-drying of dioscorea batatas, J. Korean Society of Food Sci. Nut. 27 : 908-913
11. Lee, B.Y.(1999), Application of electric nose for aroma analysis of persimmon vinegar concentrates(in Korean), Korea J. Food Sci. Technol. 31 : 314-321
12. Lee, B.S. and Lee, S.J.(1997), Automatic control of food freeze dryer, Food engineering progress, 1 : 240-246
13. Lee, B.Y. and Yang, Y.M.(2001), Analysis of Aroma patterns of Nagaimo, Ichoimo and Tsukuneimo by the electronic nose, Korea J. Food Sci. Technol. 33 : 24-27
14. 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 society of food and nutrition. 24 : 752-757
15. Park, W.P., Ahn, D.S. and Lee, D.S.(1997), Comparision of quality characteristics of whole and sliced Kimchi at different fermentation temperature, Korean J. Food Sci. Technol. 29 : 784-789
16. Shin, D.H., Kim, M.S., Han, J.S., Lim, D.K. and Bak, W.S.(1996), Changes of chemical composition and microflora in commercial Kimchi, Korea J. Food Sci. Technol. 28 : 137-145