

자판기용 캔커피의 온장기간에 따른 품질변화

식약품분석과

김성준·박효진·강정미·이미옥·차경숙·윤중배·박성아·임채원

The Quality Change of Can Coffee during Storage at 65°C in Hot Vendor

Food & Drug Analysis Division

Seong-Joon Kim, Hyo-Jin Park, Jung-Mi Kang, Mi-Ok Lee,
Kyung-Suk Cha, Jong-Bae Youn, Sung-Ah Park and Che-Won Lim

Abstract

The study was conducted to investigate of the quality change of can coffee during storage at 65°C in hot vendor. pH decreased to 6.0 in 3~4 weeks. The sediment increased continuously. HMF concentration increased rapidly after 6 weeks. The 23 kinds of volatile flavor in can coffee including pyridine, pyrazine, furan, furfural and guaiacol were identified. The concentrations of major volatile flavor (furfuryl alcohol, 4-vinyl-guaiacol, pyridine and guaiacol) in can coffee increased until three weeks, and then decreased. It was suggested that the quality value of can coffee during storage at 65°C was lost after six weeks with the sensory evaluation. In a general way, the self-life of can coffee during storage at 65°C was estimated 4~6 weeks.

Key words : hot vendor, can coffee, self-life, flavor

서 론

우리나라의 냉온음료용 자동판매기는 1978년에 처음 보급되었다¹⁾. 초기에는 커피,

우유, 국산차 등의 컵음료가 대부분이었으나, 최근에는 병이나 캔음료를 판매하는 자판기의 보급이 급격히 증가하여, 1998년에는 커피자동판매기 22만대, 캔자동판매기 9만

대가 보급되어있다²⁾. 특히 캔커피의 자동 판매기에 의한 판매는 계속하여 증가하고 있으며, 하절기(4~9월)에는 냉장의 상태로, 동절기(10~3월)에는 온장의 상태로 판매되고있다. 가온 자판기에서 판매되고있는 캔커피가 장기간 고온(55~65℃)에서 보관될 경우 변질의 우려가 있고, 실제로 2000년 2월에 자판기용 캔커피를 마신 시민 5명이 복통증세를 일으키는 등, 장기간 온장 판매로 인한 제품변질의 사례가 많은 것으로 알려져 있으나, 캔커피의 유통기한은 제조일로부터 1년으로만 표시되어 있을 뿐, 자판기내의 고온 상태에서의 유통기한은 규정되어 있지 않다.

그리고 일반 커피자판기의 경우는 식품위생법시행령 제7조(영업의 종류) 5호(식품소분·판매업) 나목(식품판매업)의 (5) 식품자동판매기영업에 해당되는 신고대상으로서, 식품위생법시행규칙 [별표9] 업종별시설기준(제20조관련) 및 식품위생법시행규칙 [별표13] 식품접객영업자등의 준수사항(제42조관련) 등에 따라 음용온도, 매일 위생상태 점검기록 등이 규정되어 있으나, 캔음료 등 포장에 완료된 완제품을 자동판매기에 넣어 판매하는 경우는 식품자동판매기영업에서 제외한다고 규정하여 음용온도, 위생상태점검 등의 준수사항이 규정되어 있지 않다.

이에 따라 본 조사·연구에서는 시중에서 유통되는 캔커피의 온장기간에 따른 품질의 변화를 조사하여 온장 캔커피의 안전성 및 보관규정 등의 제정자료로 활용하고 시민

보건증진을 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 연구에 사용된 음음료는 부산광역시내의 자판기에서 온장상태로 유통되고 있는 캔커피 중 A사의 블랙커피와 B사의 밀크커피 등 2종류를 선택하여, 할인유통점에서 실온으로 판매되고 있는, 유통기한이 9개월 이상 남은 제품을 구입하여 공시 재료로 사용하였다.

캔음료 자판기의 온도는 실제온도가 50~60℃로 되어있으나, 커피를 마시기에 알맞은 최적온도는 65℃ 내외로 알려져 있고,³⁾ 실제로도 65℃ 정도로 관리되고있으므로, 공시재료인 블랙커피와 밀크커피를 65℃로 가온, 저장하면서 1주일 간격으로 꺼내어 각 실험을 행하였다.

2. 방 법

1) 미생물학적 검사

일반세균수(mℓ당) 및 대장균군, 대장군O157, 황색포도상구균, 살모넬라균, 장염비브리오균 그리고 리스테리아균 등의 식중독균을 식품공전 중 8. 미생물시험법⁴⁾에 따라 시험하였다.

2) pH

pH는 pH meter(Orion사의 SA720)를 이

용하여 측정하였다.

3) 칩전물

시료 5ml를 취하여 Whatman 여지 GF/C로 흡인 여과한 다음, 여지를 건조기에서 건조한 후 칩전물의 무게를 측정하였다.

4) 히드록시메틸푸르푸랄(HMF)

시료 5ml를 취하여 증류수로 100ml로 정용한 다음 여과하여 시험용액으로 사용하였으며 HPLC를 이용하여 정량분석하였다.

이동상은 10% 메탄올을 사용하였고, 유속 1.0ml/min., UV 280nm, 칼럼은 μ -Bondapak C18을 이용하였다.

5) 향기성분

(가) 향기성분의 추출

시료 150ml를 취하여 연속증류장치(SDE)의 시료용기에 넣고 여기에 증류수 100ml와

내부표준물질로서 1-octanol을 시료에 대하여 3ppm이 되도록 가하였고, 향기포집용 용매용기에는 ethylether 20ml를 넣어, 시료 쪽 수증기와 향기포집용 용매가 적정수준으로 순환되도록 온도를 조절하여 2시간 동안 추출하였다. 포집액은 무수황산나트륨으로 탈수한 다음 질소로 1ml로 농축하여 GC/MS로 분석하였다.

(나) GC/MS에 의한 향기성분의 분리 및 동정

SDE 추출액 1 μ l를 GC/MSD(GC : Agilent 6890, MSD : Hewlett Packard 5973)에 주입하여 Table 1과 같은 조건으로 분석하였으며 각 peak의 mass spectrum을 GC/MSD의 컴퓨터에 내장된 Wiley library와 비교하여 동정하였으며, 주요 향기성분의 저장기간에 따른 함량변화는 아래와 같이 내부표준물질의 면적을 기준으로 하여 일정한 값으로

Table 1. Analytical conditions of GC/MSD for can coffee flavor

GC	Agilent 6890 Series
Column	HP-5MS(30m×0.25mm×0.25 μ m film thickness)
Oven temp.	40 $^{\circ}$ C(5min.) - 1.5 $^{\circ}$ C/min. - 220 $^{\circ}$ C(10min.)
Inlet temp.	240 $^{\circ}$ C
Carrier gas	He
Flow	0.5ml/min.
Split ratio	20 : 1
MSD	Hewlett Packard 5973
Ionization mode	Electron Impact
Ionization energy	70eV
MS Source temp.	230 $^{\circ}$ C

환산하여 비교하였다.

$$\text{Peak area ratio} = \frac{\text{peak area of each compound}}{\text{peak area of internal standard}} \times 100$$

6) 관능검사

관능검사는 8명의 관능검사 요원을 구성하여 정량적 묘사분석법¹⁵⁾으로 측정하였다. 예비적으로 관능검사 요원들에게 캔커피를 제공하여 맛을 묘사토록 한 후 선정횟수가 많은 묘사를 추출하였다. 커피의 맛은 단맛, 고소한맛, 쓴맛, 묽은맛, 신맛, 비린맛의 6가지 특성으로 나누어, 5점척도법(1: 매우 약하다, 3: 보통이다, 5: 매우 강하다)을 이용하여 평가하고, 여기에 전체적맛을 추가하여 5점척도법(1: 매우 나쁘다, 3: 보통이다, 5: 매우 좋다)을 이용하여 평가하였다. 시료는 cap이 있는 투명한 유리병에 30ml를 넣어 관능검사 요원에게 제시하였다.

결과 및 고찰

1. 세균학적 검사

공시재료 블랙커피와 밀크커피를 65℃에서 6주간 보관하면서 1주 간격으로 꺼내어 세균수(mcf당), 대장균군, 대장균O157, 황색포도상구균, 살모넬라균, 장염비브리오균, 리스테리아균 등을 검사한 결과, 전 시료에서 일반세균 및 식중독균은 검출되지 않았으며, 3개월간 온장 후 검사한 결과에서도 식중독균은 검출되지 않았다. 그러므로 캔

커피의 장기간 온장에 따른 품질의 변화는 미생물에 의한 부패에 의한 것은 아닌 것으로 생각된다. 그러나 캔커피는 내열성이 높은 고온세균아포를 함유한 유원료가 사용되기도 하고¹⁶⁾, 온장상태로 판매되는 것을 고려할 때, 내열성 생존 아포의 발아·생육이 제품의 산패를 초래할 수도 있으므로,¹⁷⁾ 살균에 만전을 기하여 산패의 원인이 되지 않도록 하여야 할 것이다.

2. pH의 변화

캔커피는 제조시에 유단백질의 침전 및 응고를 방지하기 위하여 탄산수소나트륨 등으로 pH를 6.2~6.8로 조정하는 것으로 알려져있으나, 캔 내의 혐기적 조건으로 인하여 아미노카보닐반응에 따른 아미노기의 소비와 각종 저급지방산의 생성으로 pH가 경시적으로 저하되는 경향이 있으며, 보관 온도가 높을 경우, 이 경향이 강화될 수 있다.¹⁸⁾ pH의 저하는 캔 내면의 부식을 초래할 수 있고, 유단백질의 응고 및 분리를 초래하여 커피의 향미를 변화시키고, 폴리페놀류와 단백질의 침전물을 생성하여, 제품의 품질을 저하시킨다.

Fig 1에서 보는 바와 같이 캔커피의 pH는 65℃로 온장 보관한 기간이 경과함에 따라 하락하여 블랙커피는 초기의 pH 6.36에서 2주 후에는 조정한도인 6.2 이하로 하락하였고, 3~4주 후에는 6.0까지 떨어졌으며, 6주 후에는 5.66이었다.

밀크커피는 초기의 pH 6.57에서 3주 후

조정산도인 6.2에 거의 도달하였으며 4주 후에는 6.0까지 떨어졌으며, 6주 후에는 5.51이었다. 그리고 3개월(12주)간 온장 보관 후의 pH는 블랙커피가 4.84, 밀크커피가 4.37이었다.

이상의 결과로 보아 캔커피 제품의 품질 변화는 pH가 6.2에서 6.0 이하로 떨어지는 3~4주 후부터 진행이 시작되는 것으로 생각된다.

또한 문헌⁶⁾에 의하면, 커피의 pH 변화의 주된 요인이 되는 커피산은, 실온 및 37℃에서는 4주간 약간의 증가가 있었으나, 50~60℃에서는 4주간 급격한 증가가 있었으

며, 70℃에서는 2주만에 최고조에 달하여 그 이후 감소하였다고 보고하여 온장온도가 pH의 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3. 침전물량의 변화

침전물의 량은 Fig 2에서 보는 바와 같이, 온장 보관기간이 경과함에 따라 지속적으로 증가하였으며, 밀크커피가 블랙커피에 비하여 침전물의 량이 많았고 온장기간에 따른 침전물의 증가율도 다소 높은 경향을 나타내었는데, 이는 pH의 저하로 인한 유단백질의 응고 및 폴리페놀류와 단백질의 침전

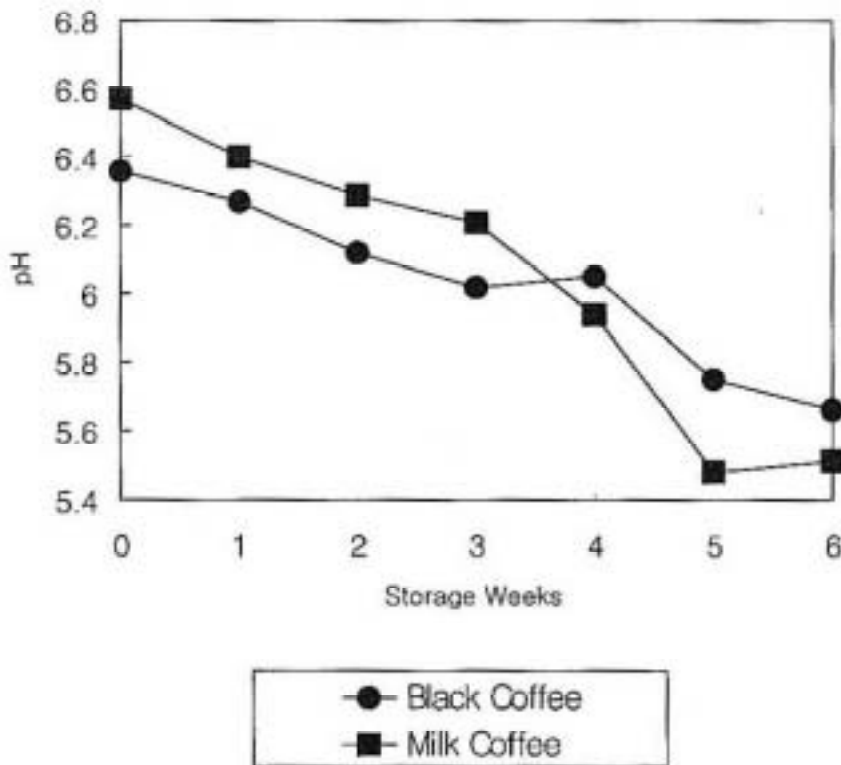


Fig. 1. pH changes of can coffee during storage at 65°C.

물에 의한 것으로 생각된다. 그리고 5~6주 이후에, 장기간 동일장소 보관으로 인한 혼탁, 침전 물질의 생성 등이 개별 시료에 따라 다소 관찰되었다.

4. 히드록시메틸푸르푸탈(HMF) 함량의 변화

HMF는 당의 caramel화 및 mailard 반응의 중간단계에서 형성되는 매우 반응성이 큰 물질로서 온도가 높을수록 형성속도가 빨라진다고 알려져 있다⁷⁾. furfural은 반응성이 강해서 쉽게 자동산화되어 HMF를 형성하는데, 이것은 갈색화 반응의 최종단계가 되었음을 의미하므로 당 함량이 높은 식품의 저장성의 지표로 삼을 수 있다⁸⁾.

HMF 함량은 Table 2에서 보는 바와 같이 블랙커피에서는 4주까지 1mg/kg 이하의 혼탁량만 검출되다가, 5주 및 6주에서 각각 4.7mg/kg 및 5.5mg/kg으로 약간 검출되었으며, 밀크커피에서는 6주까지 평균 124mg/kg의 농도로 검출되었다. 그리고 3개월(12주) 후에 시험하였을 때에는 블랙커피는 124.7, 밀크커피는 357.1 mg/kg으로 급격하게 증가하였다. 현재 식품공전 상, 벌꿀의 HMF 기준은 80mg/kg이하⁹⁾로 규정되어있다.

전⁸⁾ 등은 벌꿀을 온도 별로 저장하여 두고 HMF의 함량을 측정 한 결과, 20~30℃에서는 초기의 8.0mg/kg에서 12주간 저장 후 각각 16.0과 18.7mg/kg으로 완만한 증가를 나타내었으나, 40℃에서는 4주 후에 26.1mg/kg

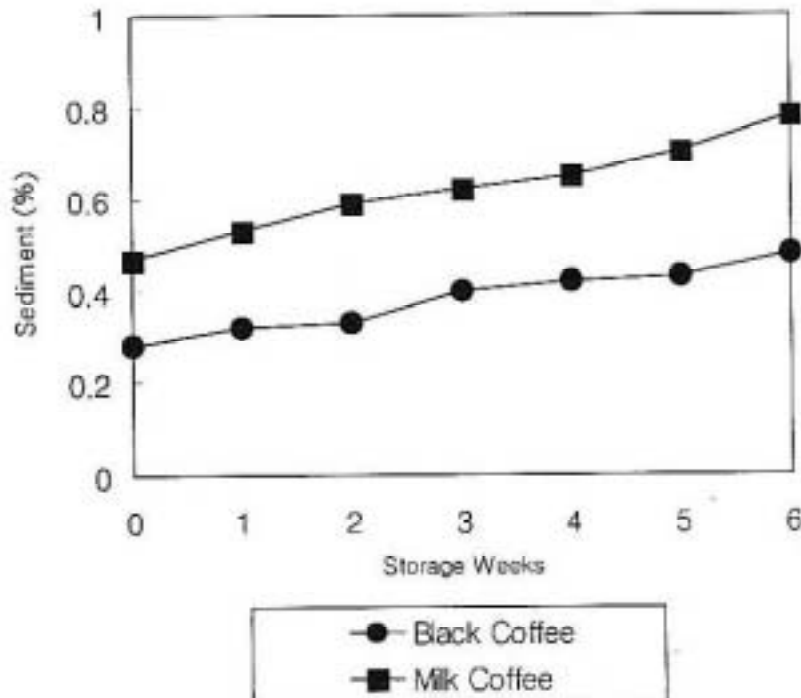


Fig. 2. Sediment changes of can coffee during storage at 65°C.

Table 2. HMF changes of can coffee during storage at 65°C

Storage Periods (week)	HMF Concentration(mg/kg)	
	Black Coffee	Milk Coffee
0	—*	13.8
1	—	9.6
2	—	15.3
3	—	13.9
4	—	5.6
5	4.7	17.5
6	5.5	11.4
12	124.7	357.1

— : trace (less than 1mg/kg)

으로 현저한 증가를 보였고, 50°C에서는 8 일만에 29.2mg/kg으로 급격한 증가를 보였다고 보고하였다.

본 실험에서 사용한 캔커피는 당류의 함량이 벌꿀에 비하여 적은 양으로서 초기에는 HMF의 양이 적었으나 높은 저장온도로 인하여 6주와 12주 사이에서 급속히 증가한 것으로 생각된다.

저장온도에 따른 커피산과 HMF의 농도 변화에 대한 관련 문헌을 고찰해 볼 때, 65°C의 캔커피 온장보관 온도는 높은 것으로 생각된다.

5. 향기성분의 변화

캔커피의 SDE 추출액을 GC/MSD에 주입하여 26종의 주요 향기성분을 분리, 동정하였다(Table 3).

커피의 주요한 향기성분으로는 pyridine

및 pyrazine 계열의 물질, furan 및 furfural 계열의 당류에서 유래하는 물질 그리고 guaiacol 등의 페놀성 화합물 등이 알려져 있으며^{8, 10)}, 본 연구에서도 확인할 수 있었다. 이 중 함질소화합물인 pyrazine류 및 pyridine, pyrrole 등은 amino-carbonyl 반응의 대표적인 향기성분으로 아미노산과 당류의 가열분해로 생성되는 물질로서¹¹⁾, pyrazine류는 땅콩과 같은 고소한 냄새를 나타내는 중요한 물질로 보고되어있으며, pyridine, pyrrole은 자극적인 향과 쓴맛을 나타낸다³⁾. 당류의 가열 가공 시 생성되는 유도체인 furfural 및 furfuryl alcohol은 타는 냄새와 쓴맛을 내고^{12, 13)} furan은 달콤한 향기를 낸다¹⁴⁾. 그리고 benzaldehyde는 과일이나 꽃의 방향을 가지고 있다고 알려져 있다^{5, 11)}.

이들 향기성분 중 내부표준물질에 대한 peak area ratio가 높은 furfuryl alcohol, 4-

Table 3. The major volatile flavor compounds of can coffee

No.	RT (min.)	Compound Name
1	4.731	pyrazine
2	5.034	pyridine
3	8.114	methylpyrazine
4	8.766	furfural
5	10.138	furfuryl alcohol
6	13.327	2,4-dimethylfuran
7	13.498	2,5-dimethylpyrazine
8	13.595	2,6-dimethylpyrazine
9	13.687	2-acetylfuran
10	13.881	ethylpyrazine
11	14.121	2,3-dimethylpyrazine
12	17.395	benzaldehyde
12	17.825	5-methyl-2-furfural
13	19.796	phenol
14	20.688	2-ethyl-6-methylpyrazine
15	20.888	2-methyl-5-ethylpyrazine
16	20.954	trimethyl pyrazine
17	21.174	2-ethyl-3-methylpyrazine
18	26.426	2-acetylpyrrole
19	28.078	2,5-dimethyl-3-ethylpyrazine
20	28.929	guaiacol
21	46.241	p-ethylguaiacol
22	49.259	4-vinyl-guaiacol
23	52.299	2-(2'-furyl)-5-methylpyrazine

vinyl-guaiacol, pyridin 그리고 guaiacol 등 4가지의 향기성분을 선택하여 6주까지 향기의 농도변화를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 주요 향기성분은 3주째에 가장 높은 농도를 나타내었으며, 그 이후에는 감소하였다.

덥크커피의 향기성분은 블랙커피에 비하여 대체로 낮은 농도를 나타내었는데, 이는 첨가된 유지방 등의 포집작용에 의한 것으로 생각된다.

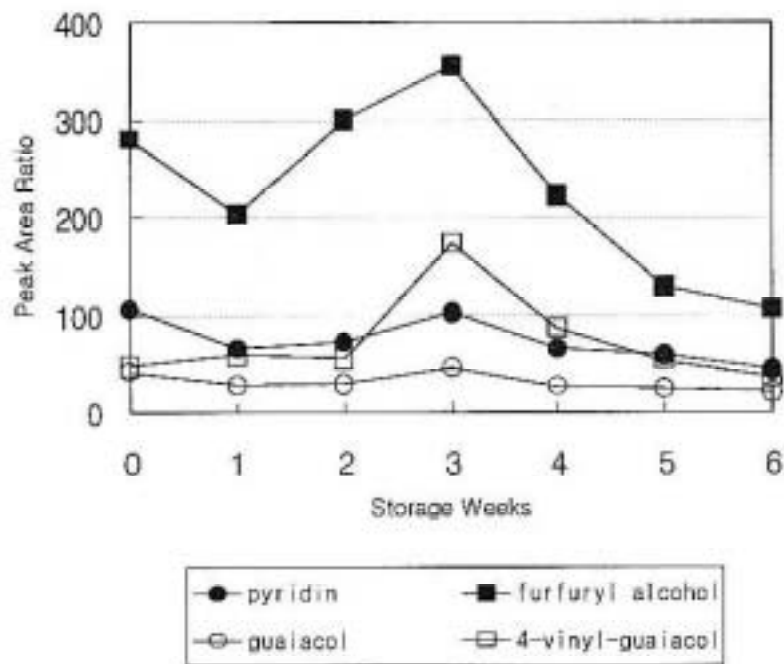


Fig. 3. The major volatile flavor compounds changes of can black coffee during storage at 65°C.

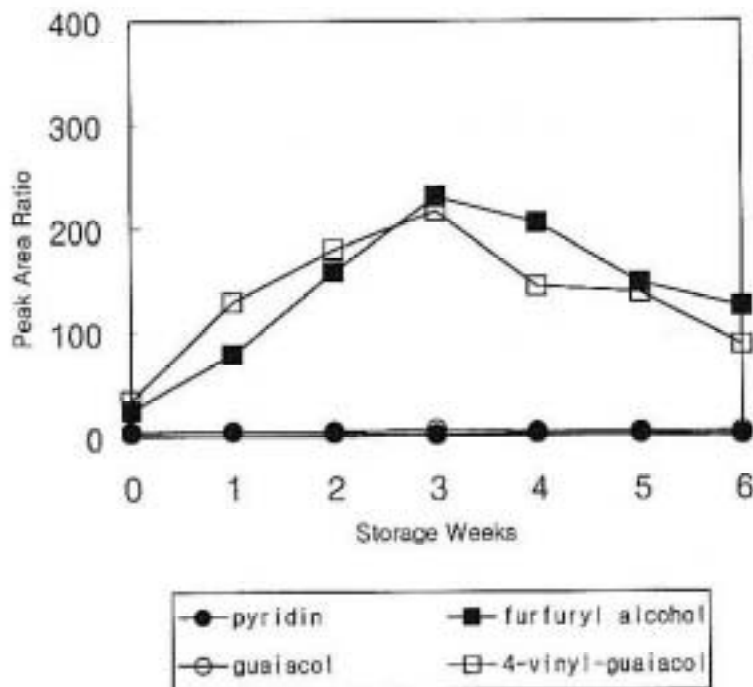


Fig. 4. The major volatile flavor compounds changes of can milk coffee during storage at 65°C.

6. 관능검사 결과

캔커피는 기호음료로서 개인의 성향에 따라 관능적 품질평가에 차이가 날 수 있다. 그러나 본 관능검사의 목적은 캔커피가 65℃의 온장 상태에서 제조품질이 점점 변질되어 소비자가 받아들일 수 있고, 또한 위생적으로도 안전한 최저품질 수준까지 도달하는데 걸리는 기간인 품질수명(self-life)을 측정하기 위한 것이므로, 기호도 조사에 동원되는 관능검사 경험이 없는 일반 소비자보다는, 식품의 이화학적 및 관능적 검사 경험이 풍부한 당 연구원의 식약품분석과 직원 8명을 관능검사 요원으로 구성하였다. 블랙커피의 온장기간에 따른 맛의 관능

검사결과는 Fig. 5에 나타내었다. 단맛과 고소한 맛은 시간경과에 따라 대체로 감소하였고 쓴맛의 변화는 미미하였다. 반면에 신맛, 떫은맛, 비린맛의 느낌이 점차 증가하였다. 특히 이중 고소한맛의 감소가 가장 심하여서 6주째에는 약한(2점) 수준까지 떨어졌으며, 대신에 떫은맛이 약간 강한(3.5점) 수준까지 상승하였다.

전체적인 맛은 초기의 매우 좋은 수준에서 점차 감소하여 6주째에는 보통(3점)의 수준이었으며, 그 이후로는 나쁘다(2점)의 수준으로 떨어져서 제품의 가치가 상실되는 것으로 생각된다.

밀크커피의 온장기간에 따른 맛의 관능

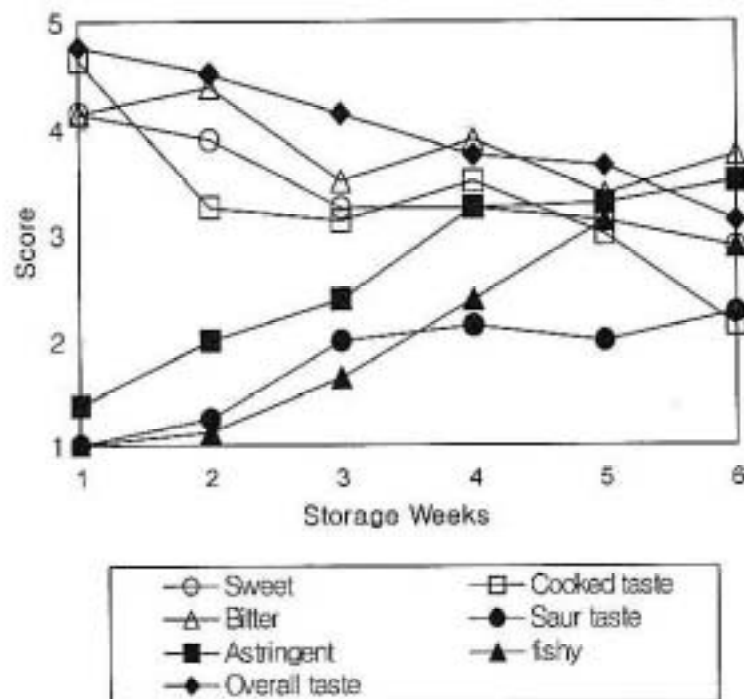


Fig. 5. The sensory evaluation score changes of can black coffee during storage at 65°C.

검사결과는 Fig. 6에 나타내었다. 단맛과 쓴맛의 변화는 미비하였고 고소한맛은 시간경과에 따라 점차로 감소하였다. 반면에 신맛과 짠맛의 느낌이 점차 증가하였으며, 특히 비린맛의 증가가 가장 심하여서 6주째에는 강한(4점) 수준까지 상승하였다.

전체적인 맛은 초기의 매우 좋은 수준에서 점차 감소하여 5~6주 사이에 보통 이하로 하락하여서 6주째에는 나쁜(2점) 수준까지 하락하였다. 그러므로 밀크커피는 5~6주 사이에 제품가치가 상실되는 것으로 생각된다. 그리고 6주 경부터 유지방의 분리현상과 유단백질의 응집이 제품에 따라 나타나기 시작하였다.

이 관능검사의 결과는 식품의 이화학적 및 관능적 검사 경험이 풍부한 식품분석요원에 의한 것이므로, 무심코 마시는 일반 소비자들의 감각보다는 대체로 민감한 것으로, 제품의 안전성이란 측면에서 볼 때 받아들일 수 있는 수준이라고 생각된다.

결 론

캔커피를 65°C의 온장상태로 보관한 결과, 3~4주 사이에 pH가 6.0 이하로 떨어지고, 침전물의 양은 지속적으로 증가하였으며, HMF 함량은 6주 이후 급속히 증가

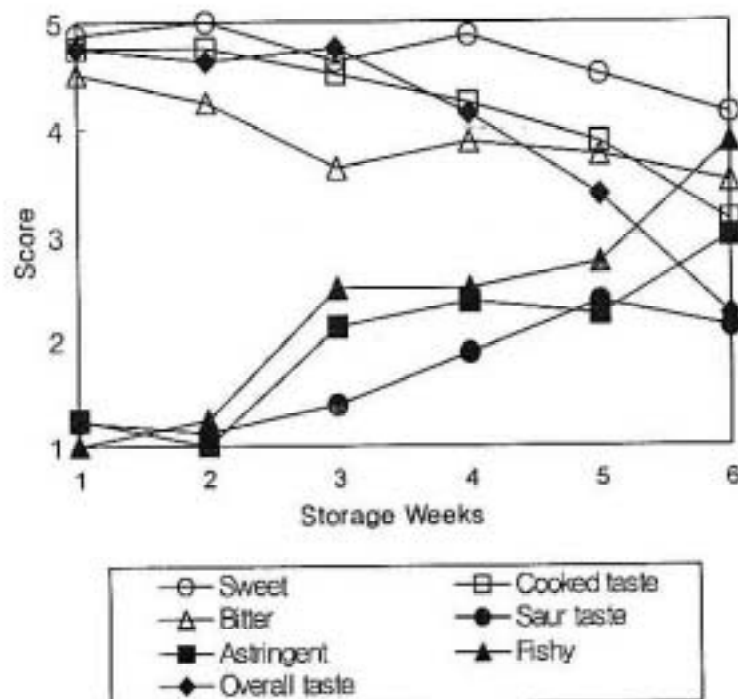


Fig. 6. The sensory evaluation score changes of can milk coffee during storage at 65°C.

하였다. 커피의 향기성분으로는 pyridine, pyrazine, furan, furfural, guaiacol 등 23종의 향기성분을 확인할 수 있었으며, 이 중 furfuryl alcohol, 4-vinyl-guaiacol, pyridine, guaiacol 등 4가지 향기성분의 농도는 3주째에 가장 높은 농도를 나타내었고, 그 이후 감소하였다. 캔커피에 대한 관능검사의 결과 6주 이후에는 제품의 가치를 상실하는 것으로 생각된다. 전체적으로 볼 때, 온장 상태(65℃) 캔커피의 품질수명(self-life)은 블랙커피, 밀크커피 등 제품의 형태에 따라 약간의 차이가 있겠으나 대체로 4주에서 6주 정도로 판단된다.

참고문헌

1. 한국소비자보호원, 자판기 안전실태 조사결과, 1991.
2. 한국소비자보호원, 자판기 절전을 위한 시험결과, 1998.
3. 커피이야기, 원음희, 서울 학문사 p. 34, 2000.
4. 식품공전, 식품의약품안전청, 2000.
5. 식품의 관능검사, 김광옥, 이영운, 학연사, 1995.
6. ヌーヒーとお茶の現況と展望, 공업기술회, 일본동경, 공업기술회, 1989.
7. 김복순, 김경식, 한선희, 신재영 : 계절별에 따른 벌꿀의 성분 변화, 서울특별시보건환경연구원보 제2권, 101-105, 1990.
8. 전상수, 조상문, 박재갑, 정수근, 최형섭, 김제동 : 벌꿀 중의 당조성 및 Hydroxymethylfurfural에 관한 연구, 경상남도보건환경연구원보 제1권, 1989.
9. 食品香料ハントフック-化學的合成品以外の香料-, 일본향료공업협회, 일본동경, 주식회사 식품화학신문사, 1990.
10. 고영수, 최민강 : 시판 instant coffee 중의 향기성분에 관한 연구, 대한가정학회지, 25(1), 59~67, 1987.
11. 신포란, 주광지 : Dynamic headspace 법에 의한 분획별 된장의 향기성분, *J. Korean Soc. Food Nutr.* 28(2), 305~311, 1999.
12. 김현위, 이윤경, 심건섭, 장윤경 : 시판 미역 및 쌀엿의 이취성분 규명, *Korean J. Food Sci. Technol.* 30(4), 728~732, 1998.
13. John J. P. : Off-Flavors in Foods and Beverages, Elsevier Science Publishing Co., 1992.
14. 김현위, 최춘언, 우순자 : 가공공정에 따른 참기름 휘발성 향기 성분의 변화, *Korean J. Food Sci. Technol.* 30(4), 739~744, 1998.
15. 종합식품안전사전, 종합식품안전사전편찬위원회, 한국사전연구소 p. 474, 1998.