

김치 통조림 製造에 關한 研究

李春寧 · 金浩植 · 全在根

서울大學校 農科大學 農化學科

(1968. 8. 30. 受理)

Studies on the manufacture of canned "Kimchi"

C. Y. Lee, H. S. Kim, and J. K. Chun

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Seoul National University

SUMMARY

In order to determine proper conditions for the manufacture of canned Kimchi, a heat resistant lactic acid bacteria, the most acid producible strain, was isolated and identified as *Lactobacillus plantarum*. D-value for the isolate was calculated at 3 from a thermal death curve made at 60°C. The effects of acidity of Kimchi and the amount in a can, and the ratios of solid-liquid, were investigated. The most suitable time for sterilization with a type of can was determined as 25.2 minutes at 85°C. However, in the period of heat treatment the quality was badly affected and this fact made desirable introducing of a adequate preservative additives into the manufacture of canned Kimchi.

1. 緒 論

代表的인 韓國食品의 하나인 김치가 學術的인 研究의 對象이 된것은 1934年 晉(1)이 김치로 부터 Gram 陽性인 몇種의 好氣性 細菌을 分離한데서 始作하였으나 그以後 研究에 進涉이 別로 없다가 近者에와서 權(2), 金(3)(4)(8)等에 依하여 本格的인 研究가 이루어져 김치의 化學的成分과 微生物學的 面이 많이 밝혀짐으로써 김치 熟成의 機構解明의 길을 터놓게 되었다.

더우기 國內 食品工業의 發達과 더불어 김치의 製造와 貯藏方法에 改善을 加하고져 하는 試圖가 活潑히 움직이게 되었다.

특히 김치를 新鮮한 狀態로 長期間 貯藏할수 있는 方法을 摸索함에 있어 김치가 갖는 物理化學的 및 微生物學的인 特性과 經濟性을 考慮할때 김치통

조림 貯藏이 現實的으로 可能한 方法으로 生覺된다. 그러나 통조림方法을 適用함에 있어 이와 같은 김치의 特性으로 야기되는 여러가지 問題인 김치 固有의 味覺, 色素, 組織等의 損傷을 招來하는 加熱殺菌處理에 對한 研究가 徹底히 檢討되고 先行되어야 한다.

即 통조림 工程에서 반드시 따르는 加熱殺菌處理操作은 品質에 至大한 影響을 미치게되어 高溫殺菌은 組織의 軟化現象을 이르게 品質을 低下시키며 不足한 加熱處理는 김치 酸敗의 原因이 되는 乳酸菌의 殺菌不足으로 酸敗現象을 防止할수 없어 김치 貯藏의 目的이 達成不可能으로된다.

이에 著者들은 盲目的인 통조림 技術의 適用에 앞서 김치통조림의 殺菌에 알맞는 加熱條件을 摸索하여서, 김치통조림에 適用할수 있는 基準을 찾아 내고 김치의 貯藏問題를 解決하여 國內食品工業發達에 貢獻할 目的으로 本研究에 着手한 것이다.

2. 試料 및 方法

(1) 試料 :

本研究에서 使用한 試料는 김치중에서 가장 代表적인 김장 김치로서, 배추, 무우, 파, 마늘, 생강, 고추가루, 소금 및 새우젓을 원료로하고 이를 常法에 準하여 당급하고 겨울동안 凍結되지 않도록 屋內에서 熟成中인 것을 採取하였다.

(2) 乳酸菌의 分離 및 保存 :

熟成된 김치로 부터 無菌的으로 採取한 김치汁液을 殺菌한 0.1% 食鹽水로 適當히 稀釋하여 培地-I에서 30°C에서 48時間 扁平法으로 培養하고 여기서 나타나는 嫌氣性 細菌의 獨立된 聚落으로 부터 分離하였다.

分離한 乳酸菌의 保存은 培地 II에서 穿刺培養하여 保管하였다.

表 I, 乳酸菌의 分離 및 保存用培養基

培地-I (分離用培地 Tap Water 1l 中)

Tryptone	5.0g
Yeast extract	5.0g
Glucose	1.0g
K ₂ HPO ₄	1.0g
Sodium thioglycolate	1.0g
김치汁液	20ml
Agar-agar	20g

pH not adjusted.

培地-II (保存用地培地-Tap water 1l 中)

Tryptone	5.0g
Yeast extract	5.0g
Glucose	1.0g
김치汁液	100ml
Agar-agar	20g

pH not adjusted

(3) 乳酸菌의 乳酸生成力 :

김치로 부터 分離한 乳酸菌을 cabbage extract(배추 3.2kg, 무우 1kg 과 NaCl 3%를 함께 Waring blender로 磨碎하고 cheese cloth로 濾過한後 이물 다시 Seitz filter로 濾過한다)에서 48時間 培養하고 이의 一白金耳를 다시 Cabbage extract 10ml에 接種하여 24, 48時間後에 生成된 酸量을 0.1N NaOH 溶液으로 滴定하였으며 指示藥으로는 bromthymol blue를 使用하였다.

(4) 耐熱性乳酸菌의 選別 :

Cabbage extract에서 24時間 培養한 分離 乳酸菌 菌株들의 懸濁液 1ml을 取하여 미리 60°C로 加熱中인 9ml의 Cabbage extract에 接種하고 10分間 그溫度에서 培養한후 곧 水道中에서 冷却하고 30°C의 培養器中에서 24時間 培養하여 混濁이 일어나는 菌株를 耐熱性 乳酸菌으로 하였다.

(5) 強酸性 및 耐熱性 乳酸菌의 熱抵抗性

強酸性과 耐熱性을 同時에 具備한 乳酸菌 1 菌株를 選擇하고 pH. 4.5로 調節한 Cabbage extract에 接種하여 30°C에서 24時間 培養하여 活性化시켰다.

同培養液을 菌數가 2.08×10⁶/ml가 되도록 Cabbage extract로 稀釋하여 乳酸菌 懸濁液을 만들고 이의 0.5ml씩을 micropipet로 小型試驗官(직경 5mm, 길이 130mm)中에 分注하고 곧 burner로 試驗管口를 密封하여 60°C의 恒溫水槽中에서 一定時間 加熱處理한다. 加熱處理가 끝난 시험관은 곧 冷

却시킨후 開管하여 petridish內에 옮기고 미리 40°C로 보존한 培地 I을 分注하여 30°C에 48時間 培養後 나타나는 乳酸菌의 聚落數를 Colony Counter로 測定하여 이를 同溫度 一定時間加熱에 抵抗하여 殘存한 生菌數로 하였다.

(6) 耐熱性 乳酸菌의 同定

菌의 同定은 Society of American Bacteriologist에서 使用한 方法(5)에 따라 實驗하고 Bergey's manual⁽⁶⁾에 準하여 同定하였다.

(7) 김치통조림의 熱傳導 :

김치 통조림의 殺菌은 100°C 以下의 低溫인 水槽中에서 行하게 되므로 Themocouple의 使用없이도 熱傳導曲線을 著者가 考案한 簡易方法으로 求할수 있었고 그 結果는 Automatic Varian Recorder에 의한 結果와 一致하였으므로 本實驗에서 測定한 熱傳導曲線은 下記簡易方法에 準하여 作成하였다. 즉 85±1°C의 水槽中에 그림과 같이 罐의 中心(cold point)溫度를 읽을수 있도록 김치 통조림을 넣고 經時的인 溫度의 變化를 測定하고 이결과로 부터 熱傳導曲線을 引었고 Ball(7)의 方法에 準하여 殺菌時間을 算定하였다.

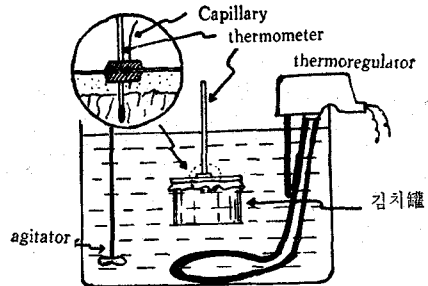


그림 1. 簡易熱傳導測定裝置

3. 結果 및 考察

(1) 強酸性 및 耐熱性 乳酸菌의 選別

김치가 가장 알맞게 熟成되었을때의 pH는 4.5 前後로 되는데 이같은 낮은 pH 하에서는 主로 김치의 醱酵初期에 關與하는 好氣性 細菌인 *Bacillus macerans*, *Pseudomonas* 屬의 孢子形成菌이 熟成期에 이르면 그들의 勢力을 거의 喪失하여 버리므로 (8) 김치통조림에서는 問題가 되지 않으며 一般中性食品에서 가장 문제가 되고 있는 *Clostridium botulinum* 이나 其他 嫌氣性 腐敗菌의 汚染이 있다해도 낮은 pH의 不適合한 生育條件으로 인해 이들이 김치 통조림의 酸敗의 要因이 될수 없다.

김치 통조림에서 문제가 되는 微生物은 熟成期

와 그以後에 나타나며 flora의 大部分을 차지하고 있는 *Lactobacillus plantarum*이나 *Lactobacillus brevis* 일것이고 (8) 통조림제조以後의 酸敗現象도 이들에 起因하므로 加熱殺菌의 對象을 이들에게 두는것이 김치 貯藏의 目的과 基準이 되겠다. 따라서 熟成 및 酸敗期에 達한 김치로부터 18個의 乳酸菌을 分離하고 이들中에서 強한 酸生成能力과 耐熱性인 菌株을 選別한 결과 表 2와 같이 強生酸性菌株로 k-2, k-3, k-4를 그리고 耐熱性細菌으로는 60°C에서 10分間의 加熱에 抵抗하는 菌株로서 k-2, k-3, k-10, 를 얻었다. (表 3)

이들中 k-2 k-3는 強力한 酸生産力과 耐熱性을 지닌 菌株들인데 그中 k-3를 김치통조림 殺菌의 對象菌株로 삼았다.

表 2 分離 乳酸菌의 酸生産能力

菌 株	酸生成量(ml. 0.1N-NaOH)	
	24時間	48時間
K-1	0.32	0.55
K-2	1.25	7.70
K-3	2.52	6.25
K-4	2.72	7.30
K-5	1.05	5.20
K-6	1.22	3.45
K-7	0.95	3.40
K-8	0.40	1.30
K-9	1.35	6.30
K-10	0.50	5.90
K-11	0.34	4.30
K-12	0.60	3.70
K-13	1.21	3.80
K-14	1.43	4.10
K-15	0.73	1.20
K-16	0.22	3.90
K-17	0.69	4.25
K-18	0.90	5.10

表 3. 分離 乳酸菌의 耐熱性

熱 處 理		生 存 菌 數
溫 度	時 間	
60(°C)	5(min)	k-2, k-3, k-5, k-12
60 "	10 "	k-2, k-3
60 "	20 "	—

(2) 耐熱性 乳酸菌의 同定

k-3 菌株의 形態的인 特徵은 0.5~0.7, 1.8~2.0 μ의 크기를 가진 Rod form으로서 孢子形成能力이 없었고 Gram 陽性이며 motility가 있었다. 한편 培養上의 特徵으로는 nutrient broth에서 表面에 film

과 色素를 生成치 않았으며 菌體의 生育으로 因한 混濁과 沈澱을 보였고 寒天穿刺培養에서 pappilate form으로 生育하여 gelatine을 溶解하지 못하였다. 그 밖에 生理的인 特徵으로는 Nitrite, Indole, H₂S, Catalase 및 Acetylmethylcarbinol을 生成치 않았고 Litmus milk에 對하여 酸性反應을 나타냈으며 Peptonization과 Reduction을 이르켰다.

한편 glucose, fructose, sucrose, lactose, xylose, arabinose, mannose, galactose, glycerol 및 mannitol을 醱酵하였으며 酸을 生成하였다. 이상의 여러가지 特徵으로 부터 k-3菌株을 *Lactobacillus plantarum*으로 同定하였다.

(3) 耐熱性 乳酸菌 *Lactobacillus plantarum* k-3의 加熱致死速度

耐熱性 乳酸菌을 김치 통조림內에서 完全殺菌을 위한 加熱條件을 算定하기에 앞서 一定溫度에서의 加熱에 의한 致死速度를 보면 그림 2에서 보는 바와같이 60°C, 18分間의 加熱處理로 完全히 死滅하였으며 加熱致死曲線으로 부터 D-Value가 3分임을 알수 있었다.

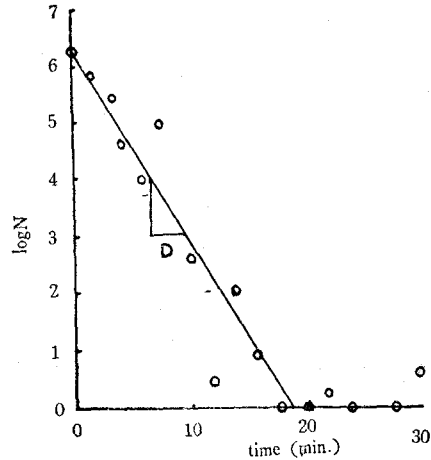


그림 2. *L. plantarum* K-3의 加熱致死曲線
N: Number of Organism

(4) 김치 통조림의 熱傳導

김치통조림의 熱傳導 樣相은 罐의 種類, 內容物의 量 殺菌溫度 및 김치의 熟成 程度에 따라 影響을 받음을 알게 되었다.

a. 內容物量과 熱傳導: 本實驗에서는 便宜上 缶의 種類를 携帶缶徑 77.0mm高 51.0mm 內容積 (198.8cc)에 限하여 실험 하였으며 그림 3에서 보는 바와 같이 김치 固形物對液體의 비율이 커질수록 熱傳導는 容易하였으며 殺菌時間의 短縮이 可能하였다.

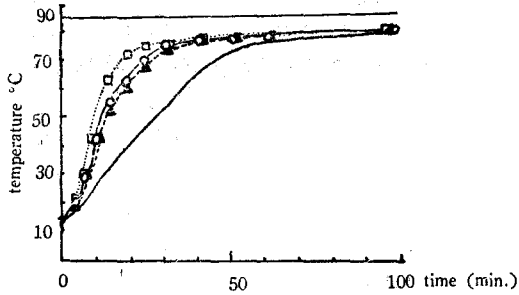


그림 3. 内容物の 量과 熱傳度

罐內 김치 固形物對液體의 量 :
 ...□... 140:30, —○— 120:50,
 ...▲... 110:60, — 170: 0.

그러나 實際로 熟成김치의 液體의 量을 考慮할 때 120g : 50g의 比率로 罐內 内容物을 充塡하는 것이 가장 적합하였다.

b. 殺菌槽의 溫度와 熱傳度

김치통조림의 殺菌은 맛, 빛갈 및 組織에 對하여 最少限의 變化를 가져오는 低溫에서 行하여야 하는데 缶內冷點에 있는 耐熱性 乳酸菌量을 死滅할 수 있는 最低溫度인 60°C에 到達하는데 短時間이 걸 릴려면 殺菌水槽의 溫度와 目的하는 60°C 사이에는 相當한 溫度의 差異를 줄수 있는 온도 이어야 한다. 그러나 殺菌槽의 溫度를 95-100°C로 할 경우 김치의 新鮮味에 큰 損傷을 주었다. 따라서 殺菌槽의 溫度를 90°, 85°, 80°C 하였으며 이때 缶內 冷點의 中心 溫度가 60°C에 이르는 時間은 그

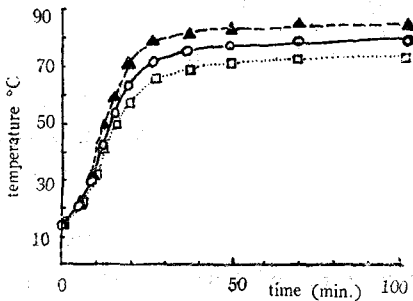


그림 4. 殺菌溫度와 熱傳導

...▲... 90°C, ...○... 85°C
 ...□... 80°C.

림 -4에서 보는바와 같이 各各 12, 18, 22分이 所要 되었다. 그리고 김치조직의 新鮮度를 考慮할때 殺菌槽의 溫度는 85°C에서 行하는 것이 가장 적합하였다.

c. 김치의 熟成程度와 熱傳導

김치가 熟成함에 따라서 pH는 降下되므로 김치의 pH는 熟成의 한 基準을 이루고 있다.

지금 熟成程度가 相異한 pH 5.0와 pH, 4.0의 김치에 人爲的으로 乳酸을 添加하여 pH를 3.0으로 내린세가지 김치에 對한 熱傳導는 그림 5에서 보는바와 같이 pH가 낮을 수록 熱傳導率의 增大를 나타내었다.

그러나 pH. 4.0~5.0에서는 殺菌溫度인 60°C에 이르는 時間이 不過 1分程度의 微微한 差異밖에 보이지 않았다. 이와 같은 結果로 보아 김치통조림 殺菌에 있어서 熟成程度의 影響은 別로 重要한 要因이 아님을 알수 있다.

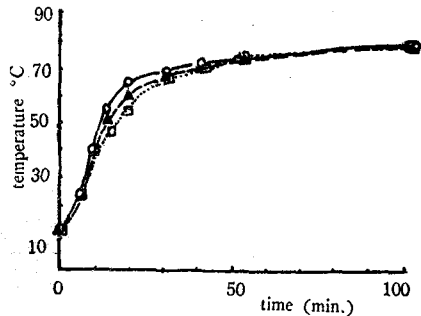


그림 5. 김치의 熟成程度와 熱傳導

...○... pH3.2, ...▲... pH4.0,
 ...□... pH5.0.

(5) 김치통조림의 殺菌時間의 算出(7)

携帶罐에 알맞게 熟成된 김치(pH 5.0)를 固形物 120g과 液汁 50g을 세로(縱)充塡한 김치 통조림을 初期中心 溫度를 15°C로 殺菌水槽의 온도를 85°C로 하였을 때 求한 熱傳導 曲統으로(그림 4)부터 그림 6을 作圖하여 Ball의 方法(7)에 의하여 이 Graph로부터 罐中心溫度와 外部溫度와의 差異가 1/10로 감소 하는데 要하는 時間 fh를 求하고 Olson De Stevenson(9)의 式에 의하여 j值를 求하였다. 즉

1) $fh = 32分$

2) $j = \frac{\theta e - P_s I T}{\theta e - I} \quad I = \theta e - \theta_0$

여기서

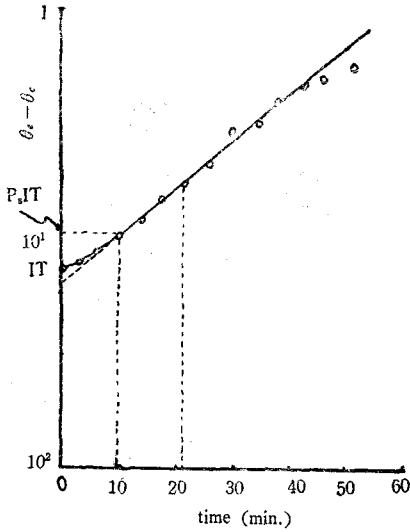


그림 6. 김치 통조림의 理論的加熱曲線

θ_e殺菌水槽의 溫度 85°C (185°F)

θ_0 $t=0$ 일 때 罐中心 온도 15° (59°F)

P, J, I, T그림 6으로부터 90

$$\therefore j = 1.62$$

Ball의 式에 의하여

$$De - \theta_c = (\theta_e - \theta_0) j e^{-\frac{I}{hf}}$$

여기서 θ_c 는 微生物의 殺菌溫度이다.

$$\log(\theta_e - \theta_c) = \log(\theta_e - \theta_0) + \log j - \frac{I}{th}$$

$\theta_e - \theta_c = g, \theta_e - \theta_0 = I$ 로 代置

하고 T에 관하여 풀면 $T = fh[\log j + \log I - \log g]$

여기에 fh, j, I, g 의 값을 代入하면 耐熱性 乳酸菌의 致死溫度가 60°C 인 것으로 $g=45$

$$\therefore T = 32[\log 126 + \log 1.62 - \log 45]$$

$$= 21$$

여기에 20% 安全率을 加算할 경우

$$T = 21(1 + 0.2)$$

$$= 25.2(\text{分})$$

以上과 같이 김치 통조림 內에 存在하는 耐熱性 乳酸菌을 85°C 에서 加熱할 때 完全殺菌을 爲하여는 理論的으로 25分의 時間이 必要함을 알게 되었다.

그런데 實際로 25分間 加熱處理할 때에는 어느 정도 味覺과 組織의 新鮮度에 損傷을 가져오므로 김치의 長期貯藏方法으로 加熱殺菌에 依한 통조림 製

造法을 適用할 때는 어느 정도의 品質低下를 必然的으로 招來함을 뜻하게 된다.

本 實驗 結果에 依하면 85°C 에서 殺菌時間이 15分을 超過치 않는 것이 良好한 結果를 얻었다.

따라서 fh 値를 減少시킬 수 있는 即 廻轉式殺菌法 같은 製造方法을 選擇하면 어느 정도 殺菌時間을 短縮시킬 수 있으리라 믿으며 廻轉 速度와 殺菌效果에 對하여는 追試을 要할만한 問題로 생각 된다.

(6) 85°C 에서 15分間 加熱殺菌에 依한 김치 통조림의 製造

15分이라는 時間은 完全 殺菌을 爲하여 未及한 것으로 Cold point의 溫度가 60°C 로 되는데 所要되는 時間에 不過하다. 그러나 그림 2로 부터 D의 値는 3分이 있으므로 罐內 乳酸菌의 相當한 量의 菌은 減少시키는데 至大한 影響을 줄 수 있을 것이기 때문이다.

따라서 김치 통조림을 80°C 에서 8分間 脫氣하고 곧 眞空卷締機로 卷締後 85°C 의 廻轉式 殺菌水槽中에서 15分間 加熱處理하여 製造한 통조림을 37°C 에서 20日間 그리고 室溫에서 50日間 貯藏後 통조림의 狀態를 調査한 結果 前者에서는 約 5%의 膨脹罐이 생겼으며 正常罐에서의 殘在生菌數는 汁液 1ml當 製造即時의 $4 \times 10^2 \sim 2.7 \times 10^3$ 에서 $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ 로 增加되었으며 後者의 경우 2.8×10^4 의 生菌數의 增加를 보였다.

이와 같은 菌의 量은 熟成김치中에 存在하는 $2.7 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^8$ 에 比하면 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 배의 生菌數의 감소를 가져오는 效果를 보였다.

그러나 이와 같은 乳酸菌의 완만하지만 계속적인 增加는 6個月以上の 長期間의 貯藏에 對하여는 相當한 品質低下가 따를것 같다.

7. 防腐劑의 混用과 김치 통조림

以上の 實驗結果들은 김치 통조림의 品質을 考慮할 때 加熱 殺菌 만으로는 優良한 品質의 製品을 얻기 곤란함을 의미한다.

防腐劑 混用은 이같은 短點을 補充해줄 수 있으리라 생각되어 現在 널리 使用되고 있는 各種의 防腐劑中(表 4 參照) 김치에 適用이 可能하리라고 생각되는 酸性防腐劑인 Sorbic acid와 Dehydroacetic acid의 sodium salt와 Ester類 防腐劑인 p-hydroxybutylbenzoate(POBA)의 混用을 試圖하여 보았다.

이중 Dehydro-acetic acid는 김치의 色素를 脫色시킬 뿐 아니라 刺戟味를 나타내어 適當하지 않았으며 sodium sorbate(10)와 POBA는 效果的으로 乳酸菌의 生育을 抑制하였으므로 適合한 防腐劑로 選拔하

表 4. 食品防腐劑의 種類와 二使用

防腐劑의 種類	發育抵止最少濃度	使用基準許用濃度	使用食品名
Benzoic acid	<0.61g/l	0.6g/kg	清涼飲料水
Sodium benzoate	29 "	0.6 "	"
Salicylic acid	>0.62 "	0.25 "	清酒, 合成清酒果實酒
Sorbic acid	>1.1 "	2.0 "	食肉製品, 實果, 介練製品 pea nut. butter
Sodium Sorbate	>27 "	2.0 "	"
Dehydroacetic acid	10 "	2.0 "	butter magarin
Sodium dehydroacetate	10 "	0.05 "	清涼飲料水
Nitrofurfuralsemicarbazone	0.05 "	0.005 "	魚, 介練製品
Nitrofurfuryloacylamide	0.0046 "	0.001~0.02 "	"
p-oxy benzoic acid ethyl ester	0.83 "	0.25g/l	醬油
" butylester	>0.17 "	0.12 g/kg	酢
" propylester	0.18 "	0.10 "	果實의 表皮
methyl napthoquinone	0.21 "	0.05~0.1	jam

※ 櫻井芳人 編 食料工業(1965) p. 658

였으나 Sodium sorbate는 0.10% 以上の 高濃度使用으로 因한 微微한 刺戟性과 POBA의 경우는 溶解度가 적은 關係로 lactic acid 같은 有機酸이나 有機溶媒의 使用없이는 均一한 混合이 困難한 點등 不完全한 防腐劑의 効力을 觀察하였다.

한편 抗生物質의 混用(11)이 報告되어 있으나 김치가 韓國人의 代表的인 嗜好食品인 關係로 平均一日當 約 300g의 多量을 섭취하게 되는데 抗生物質을 김치에 使用할 경우 腸內 微生物 flora의 미치는 影響이 적지 않을 것으로 생각된다.

이와 같이 防腐劑의 混用에 의한 김치 통조림의 製造에 對하여는 앞으로 많은 研究가 기대 된다.

本 研究는 文敎部에서 支給하는 研究助成費에 依하여 遂行되었다.

4. 要 約

- (1) 熟成된 김치로 부터 강한 酸生成能과 耐熱性을 갖인 乳酸菌을 分離하고 *Lactobacillus plantarum* 으로 同定하였다.
- (2) 耐熱性 乳酸菌 *L. plantarum* k-3 菌株에 對한 熱低抗性을 觀察하였고 60°C에서의 加熱致死曲線으로 부터 D=3의 값을 얻었다.
- (3) 김치 통조림 제조시 內容物의 量 殺菌溫度 및 김치의 熟成度가 熱傳導에 미치는 影響을 조사하였

으며

- (4) 김치 통조림의 完全 殺菌時間을 算定하였으며 그시간은 殺菌溫度 85°C에서 25.2분이 있다.
- (5) 食品 防腐劑로 Sodium sorbate와 p-hydroxybutyl benzoate를 使用하여 김치 통조림을 제조 하였다.

5. 參 考 文 獻

1. 晉寅鉉: 朝鮮醫界 92(1939)
2. 權肅鉉: 中央化學研究報告 4, 42~46(1952)
3. 金洪植 高圭贊: 科研彙報 56(1959)
4. 金浩植, 鄭允秀: 韓國農化學會誌 3, 19(1962)
5. Society of American Bacteriologist: Manual of Microbiological Methods(1957) p. 140
6. R.S. Breed: Bergey's Manual of Determinative Bacteriology 7th, ed. (1957)
7. Ball: Bull Natl, Research Council 17, part 1, No.37(1923)
8. 金浩植, 全在根: 原子力院 論文集 6, 112~118 (1966)
9. Olson and d Stevenson: Food Research 4, 1-20(1939)
10. 金晚助: 未發表(1967)
11. 鄭孝權: 未發表(1967)