

김치 성분에 관한 연구 (제 3 보)

동치미의 산화환원 전위에 대하여

건국대학교 공과대학 발효공학과

鄭 東 孝

(1970년 9월 3일 受理)

Studies on the Composition of Kimchi (Part 3) Oxidation-reduction Potential during Kimchi Fermentation

by

Dong Hyo Chung

Dept. of Fermentation Technology, College of Engineering, Konkuk University

(Received Sept. 3, 1970)

Abstract

The variation of acidity, pH and oxidation-reduction potentials of Dongchimi (a kind of large raddish pickle) during its fermentation was investigated.

Estimation of oxidation-reduction potentials was carried out by the electric method.

1. Acidity was increased—3.5% by lactic acid and pH was decreased 3.4 during Dongchimi fermentation.

2. In Dongchimi, oxidation-reduction potentials was comparatively high (rH above 10) in the earlier stage and then decreased rapidly from rH 15 to 2.0 but slightly increased rH 5.0 in the later stage of the fermentation.

3. It is suggested that the earlier stage of fermentation was more aerobic condition than the later stage.

서 론

한국의 유일한 식품인 김치의 학술적인 연구는 趙씨⁽¹⁾에 의한 일반성분과 효소활성의 연구를 시초로 하여 卞씨⁽²⁾에 의한 Gram 양성인 몇 종의 호기성 세균을 분리한 후 연구가 거의 없었다가, 韓씨, 金씨 등^(3,4)의 vitamin C의 연구, 李씨 등⁽⁵⁾의 vitamin 및 유기산에 대한 연구가 다시 시작되었다. 최근에 와서 특히 權씨, 金씨 등^(6,7,8,9)은 김치발효에 관계되는 미생물을 분리, 동정하였으며, 이에 때를 같이 하여 필자는^(10,11) 김치의 유기산 동정과 vitamin의 소장을 상세히 보고한 바 있었다. 더욱 김치 통조림의 필요성을 느끼게 되어 李씨⁽¹²⁾는 통조림 살균시간을 산출하였고, 鄭씨⁽¹³⁾는 방부

제의 사용으로 김치의 저장성 여부를 보고한 바 있다.

그러나 다른 발효품인 맥주⁽¹⁴⁾·포도주⁽¹⁵⁾·청주⁽¹⁶⁾·젖산발효⁽¹⁷⁾·acetone-butanol 발효⁽¹⁸⁾ 등의 혐기적 분해발효의 oxidation-reduction potential (이하 ORP) 연구는 많이 있으나 우리나라 김치에 대한 ORP의 연구는 전연 없었으므로 동치미 발효기간 동안에 이를 조사한 결과를 보고하는 바이다.

실험 방법

1. 김치의 조제

이 실험에 사용되는 김치는 Table 1의 원료로서⁽¹⁰⁾ 일반가정에서 담근 방법에 따라서 담그고 16°C의 항온

실에서 발효시키면서 김치국물을 9,000 rpm, 10 분간 원 침하여 그 상등액을 공시하였다.

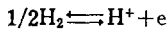
Table 1. Raw materials of Dongchimi

무우	3.3 kg	청각	20 g
파뿌리	110 g	통고추	2 개
마늘	15 g	소금	150 g
생강	4 g	물	1.8 l

2. ORP의 측정

ORP의 이론이나 측정법에 대하여서는 많은 저서나 (19, 20) 총설 (21, 22)이 있으므로 여기에서는 이 실험에 필요한 범위만을 약술한다.

ORP를 요약하면 산화환원계에서 발생하는 수소가스를 수소전극으로 하고 표준 수소전극을 상대로 하여 한 쪽에 전지를 구성시킬 때, 생기는 전위차인 것이다. 즉, 수소전극의 경우 어떤 분압의 상태로 수소가스가 녹아 있는 수용액 내에서는 수소분자와 수소가이온 electron 사이에는 다음의 평행이 성립된다.



한편 표준수소전극(수소 1 기압, 수소가이온농도 1 Mol (pH=0)의 기전력을 0 volt로 정할 때, 이 2개의 수소전극간의 전위 차는 다음과 같다. 즉,

$$E_h = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

단, R: 기체의 항수 1.986 cal/degree, F: Faraday 항수 23,074 cal/volt, T: 절대온도, [H⁺]: 수소가이온의 농도, [H₂]: 기압으로 나타낸 수소의 분압 따라서 30°C의 경우는 다음과 같이 된다.

$$E_h = 0.03 \log \frac{1}{(H_2)} - 0.06 \text{ pH}$$

용액의 pH가 일정하면 산화환원계의 산화능 혹은 환원능은 $-\log[H_2]$ (수소분압의 대수의 역수)로 나타내게 되므로 Clark (23)에 의하여 이것이 $\text{pH}(-\log[H^+])$ 와 같게 rH로 정의 되었다. 따라서,

$$E_h = 0.03 \text{ OH} - 0.06 \text{ pH} \text{ 혹은}$$

$rH = \frac{E_h}{0.03} + 2 \text{ pH}$ 로 되어 평행수소압이 높고 환원능이 강한 계는 rH 값이 낮고, 반대로 산화능이 강한 계는 rH 값이 높다.

여기에서 rH 측정은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 주로 Michaelis vessel (50ml 들이)을 사용하였다. 즉, 여기에 발효과정에 있는 김치 국물을 20ml 정도 넣고, 백금전극/배양액/포화염화칼륨 한천 bridge/포화염화칼륨 용액/포화감홍전극(비교전극)의 전지를 만들고 Michaelis vessel에 순도가 높은 질소가스를 기포가 나게 통하면 potentiometer로 측정될 전위차는 서서히 하강하여 어느 시간 후에 평행에 달한다. 이것을 종점전위(end

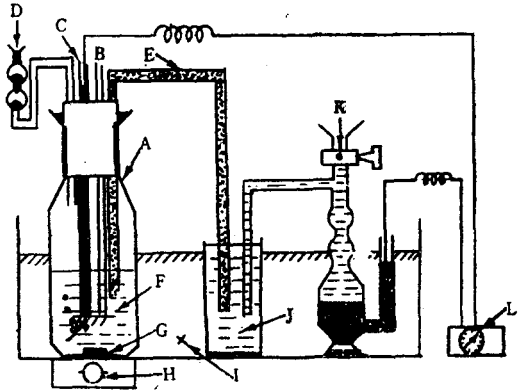


Fig. 1. Diagram showing the entire apparatus for the measurement of oxidation-reduction potential

potential)라 부르는 바, 이 값에서 포화감홍 전극 대신에 표준수소전극과 조합시킬 때의 값을 계산하여 Eh값으로 하고, 달리 pH를 측정하여 상식에 따라 rH 값을 산출하였다.

이 실험에 있어서 Eh 측정은 상기의 측정법에 따라 행하였으나 비교전극용 포화감홍전극을 자작하여 검정 후 사용하였다 (24).

3. pH 측정 : pH 측정은 Hitachi pH meter를 사용하였다.

4. 산도 측정 : 일정량의 김치국물을 N/100 NaOH로 측정하여 젖산으로 환산하였다.

결과 및 고찰

1. 산도변화 : Fig.1과 같이 산도는 침지후, 7일까지

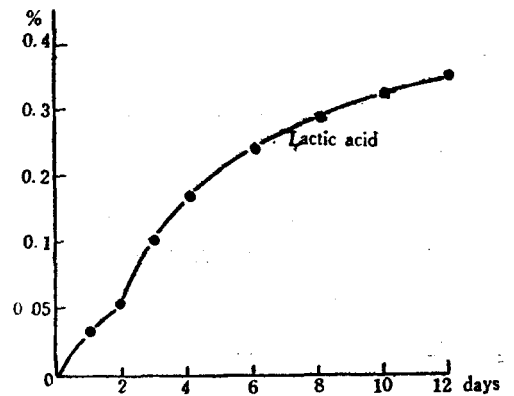


Fig. 2. Changes of acidity during Kimchi fermentation

는 점진적으로 증가하여 젖산으로서 0.31%까지 이르러 그 후는 거의 일정하였다.

2. pH 변화 : Fig. 2와 같이 pH는 담근 후, 2~4 일 간에 급격히 떨어지나 10일까지는 일정한 값을 유지하다가 그 후는 산패와 더불어 약간 하강하였다.

3. ORP와 rH 변화 : Fig. 3, Fig. 4와 같이 미생물의 증식기라 생각되는 초기에서는 Eh와 rH가 높으나 그 후 점차 내려가 발효 최성기에는 $Eh = -100 \pm 50$, $rH = 6 \sim 2$ 로 나타낸다. 그러다가 발효의 말기에는 다시 상승되는 경향을 볼 수 있었다.

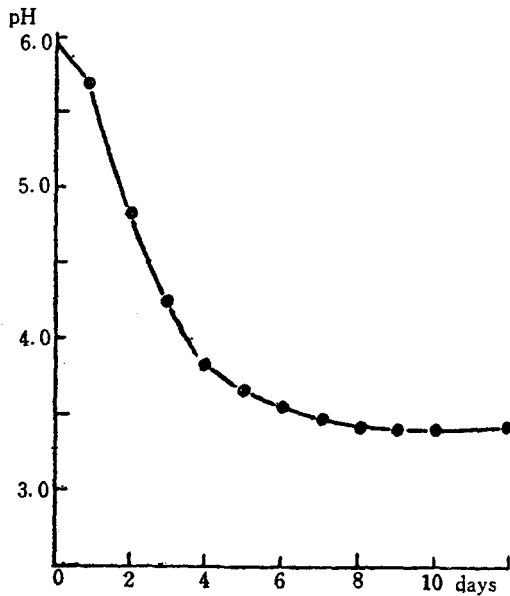


Fig. 3. pH change during Kimchi fermentation

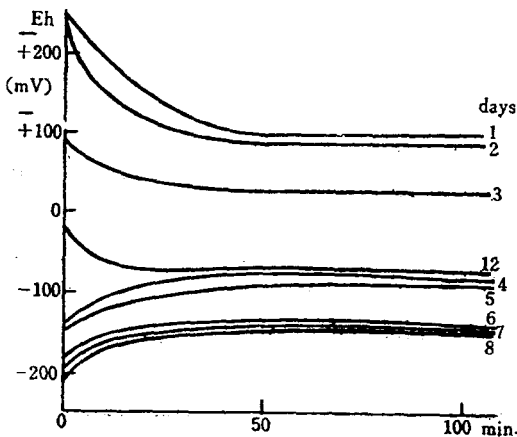


Fig. 4. Change of oxidation-reduction potential during Kimchi fermentation

여기에서 rH가 저하되는 것은 무우 속에 존재하는 ascorbic acid와 같은 환원성 물질이 용출되거나 김치

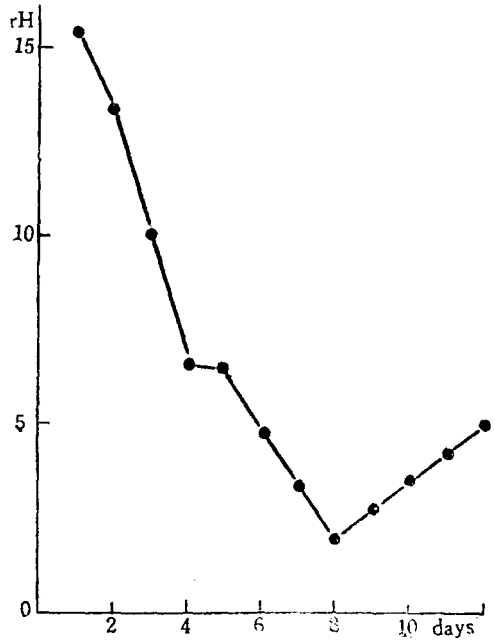


Fig. 5. rH change during during Kimchi fermentation

발효에 관계되는 혐기성 미생물의 발육이 왕성함으로써 일어날 수 있다. 그러다가 환원성 물질인 ascorbic acid가 소실되고 김치 저장중 산막효모의 발육으로나 rH가 상승되는 것으로 생각된다.

그런데 혐기성 균은 ORP가 저하되어야만 생육하거나 전위를 저하시키는 물질인 ascorbic acid를 첨가하면 김치의 ORP가 내려가니까 소위 호기적인 상태에서도 생육은 절대 가능하니 김치발효에서 ascorbic acid의 역할은 더욱 큰 의의를 가지게 된다. 일반적으로 호기성 균과 혐기성균과의 구별은 엄밀하게 말하기 어려우나 생육검시하는 한계전위에 달려 있어 호기성균은 보통 배지의 ORP level인 +200mV ~ +300mV (pH 7.0)로 생육하나, 혐기성균은 -200mV의 시발 Eh를 요하는 바 김치발효에 관여되는 미생물은 단일의 미생물이 아니기 때문에 문제가 되나 여하간 김치 발효의 최성기 (맛이 좋을 때)에는 혐기성균이 자라기에 거의 알맞은 전위를 나타내는 것은 흥미있는 사실이다.

양질의 포도주 제품은 rH 16.0~21.5이고 변질(불량)된 것은 rH 25로 상승된다. 따라서 ORP를 낮추기 위하여 주발효 후에 ascorbic acid 20 ~ 100 mg/l를 가하면 알맞은 ORP가 되어 향미좋은 포도주를 생산할 수 있다는 보고도 있다(25).

이렇게 ORP 를 조절하여 맛을 좋게 할 수 있다면 김치에서도 ORP 를 저하시키는 물질인 ascorbic acid 를 첨가하면 어느 정도 저장에 가능할 것도 같다. 따라서 김치중에 있는 ascorbic acid 가 파괴되지 않게 다른 방법이 강구 된다면 ORP 적으로 김치의 장기저장도 가능할 것 같다. 그리고 김치가 공기와 접촉되면 ORP 가 급격히 낮아지며 함유된 ascorbic acid 도 산화되니까 가능한 공기의 접촉을 피하여야 할 것 같다.

여하간 김치의 보장책은 방부제 등 갖가지 방법이 있으나 ORP 로도 가능성을 암시해 준다.

요 약

김치(동치미) 발효기간 중 산도 pH 및 산화환원전위를 측정된 결과 다음의 사실을 얻었다.

1. 산도는 젖산으로서 3.5%에 달하고 pH는 3.4까지 저하되었다.

2. 산화환원전위는 발효초기에는 상당히 높은 값인 10 이상을 나타내고 발효최성기에는 15에서 2까지 저하되며 말기에서는 도리어 약간 상승하는 경향이였다.

3. 산화환원전위를 보아 김치발효 초기가 말기보다 호기적 상태임을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. 조백현; 미발표(1928)
2. 진인현; 조만약약제, 92, (1932)

3. 한구동; 조선의약지, 21 (1941)
4. 김재욱; 서울대 농대 논문집(50주년기념), 216 (1955)
5. 이석갑·권석근; 조선화, 9, 146 (1938)
6. 권숙표; 중앙화학연구보고, 4, 42(1952)
7. 김호식·황규찬; 과연휘보
8. 김호식·정윤수; 농화, 3, 19(1962)
9. 김호식·전재근; 원자력원 논문집, 6, 112(1966)
10. 김정식·김일석·정동효; 과연휘보, 4, 35 (1959)
11. 이태녕·김점식·정동효·김호식; 과연휘보, 5, 43 (1960)
12. 이춘녕·김호식·전재근; 농화, 10, 33(1968)
13. 정호권; 농화, 12, 57(1969)
14. Siebel, E.P., Singruen, E.; *Ind. Eng. Chem.* 27, 1042 (1935)
15. Joslyn, M.A.; *Fruit Products J.*, 20, 277, 288, 294 (1941)
16. 宮地 昇, 栢原 建二; 日農化, 37, 287 (1963)
17. Williams, V.R.; *J. Biol. Chem.*, 170, 399 (1947)
18. 本江 元吉; 日農化, 32, 155(1958)
19. Michaelis, L.; *Oxidation-reduction Potentials*(1930)
20. 久保 秀雄; 酸化還元電位(南條書院)(1947)
21. 本江 元吉; 日農化, 32, A101 (1958)
22. 宮地昇; 醸協, 17, 521 (1959)
23. Clark, W.M.; *U.S. Pub. Health Reports*, 38, 443 (1923)
24. 吉村壽人; pHの理論と測定法(丸善)(1954)
25. Cerutte, G.; *C.A.*, 50, 1417 (1956)