

김치류의 貯藏중 pH 및 窒酸鹽과 亞窒酸鹽 含量의 變化

南 宮 錫 · 趙 鍾 厚

서울보건전문대학 식품영양과

申 光 淳

서울大學校 獸醫科大學

Effect of Storage on pH and the Contents of Nitrate and Nitrite of Various Kimchi

Sok Namkung, Jonghoo Cho

Department of Nutrition and Food Science, Seoul Health Junior College

Kwang Soon Shin

College of Veterinary Medicine, Seoul National University

=ABSTRACT=

Nitrate accumulated in vegetables can, via NO_2 , during storage and after their ingestion, cause the formation of methemoglobin and many of which are carcinogenic in human body. Especially such vegetables with the highest consumption in Korea as chinese cabbage and radish frequently showed that high contents of nitrate and nitrite could accumulate. Therefore, pH and the content of nitrate and nitrite of Korean pickles made of upper vegetables, viz, Baiechu Kimchi, Yulmookimchi and Kakdooki were estimated during storage at the conditions of 5°C and 25°C. Storage at 25°C generally led to the more rapidly than that at 5°C. But changes of nitrite level showed very low variation in all tested Kimchi.

緒論

野菜中에는 窒酸鹽을 多量 含有하고 있으며 질 소비료의 過多施肥는 窒酸鹽 蓄積의 原因이 될 수 있

는 것으로 알려져 있다^{1) 2)}. 이때 蓄積된 窒酸鹽은 無害할지라도 亞窒酸鹽으로 쉽게還元하여 이 亞窒酸鹽은 生體內에서 hemoglobin과結合하여 methemoglobin을 形成하므로 酸素와結合能力을 상실하여 酸素運搬을 阻害하며 따라서 酸素缺乏症을

초래하여 代謝障礙를 일으키거나 심하면 질식하게 된다^{3) 4)}.

亞窒酸鹽에 의한 酸素缺乏症은 특히 3個月齡이 하의 유아에서는 매우 敏感한것으로 알려졌는데 유아는 胃液分泌가 적어 소화관중에서 pH가 높아 還元細菌의 增殖이 빨라 窒酸鹽이 亞窒酸鹽으로 빨리 환원되는 것이 그 原因으로 알려졌다^{3) 4)}. 家畜에서도 소, 양과 같은 草食動物은 窒酸鹽을 多量攝取할 기회가 많으며 따라서 methemoglobin血症을 일으켰다는 많은 報告가 있다⁴⁾.

生體內에서 亞窒酸鹽에 의한 또 다른 주요한 毒性의 하나는 亞窒酸鹽과 生體에存在하는 amine류와結合하여 發癌性 物質인 nitrosamine의 形成이다^{4) 5)} 따라서 亞窒酸鹽에 의한 毒性은 아닐지라도

매우 致命的인 結果로 유도될 수 있기 때문에 이미 美國에서도 食品中 亞窒酸鹽의 사용을 금지시키고 있다.

우리 나라에서 副食으로 가장 많이 摄取하고 있는 김치의 原料인 배추와 무우는 특히 窒酸鹽을 大量蓄積할 수 있는 野菜로 申파 南宮⁶⁾에 의하여 確認된바 있으며 이러한 사실은 Kenny와 Walshe⁷⁾, Miyazaki의⁸⁾ 보고에서도一致된 結果를 보여주고 있다.

따라서 本實驗에서는 이들 배추와 무우를 原料로하는 우리나라의 가장 보편적인 부식인 배추김치, 깍두기, 열무김치를 製造하여 保存中の 窒酸鹽 및 亞窒酸鹽의 徑時的의 變化를 調査하여 窒酸鹽 및 亞窒酸鹽으로 인한 有害性을 규명하기 위한 기초

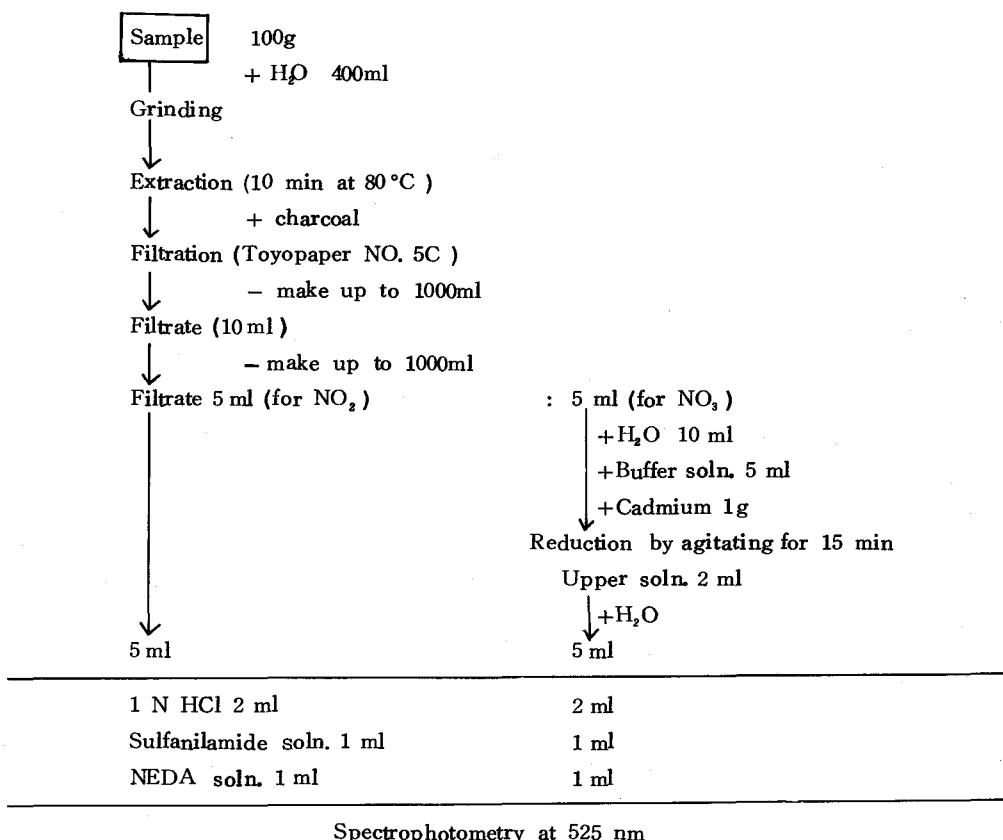


Fig. 1. Schematic procedure for the determination of nitrate and nitrite in Kimchi.

조사의 일환으로 실험을 실시하였다.

材料 및 方法

1) 供試材料

材料는 1981년 8월초순 서울시내 市場에서 市販되는 新鮮한 배추, 무우, 열무등을 購入하여 각각 10 Kg 씩을 常法⁹⁾에 따라 김치를 製造하였는데 각 김치제조시 첨가한 양념으로는 마늘 110 g, 생강 60 g, 파 900 g, 고추 300 g, 소금 350 g 등을 사용하였다. 각 김치는 100 g 씩 稱量하여 40個의 유리병에 분병한 다음 이 중 20個는 5°C 冷藏고에 保存하면서 2일 간격으로, 나머지 20개는 25°C 室溫에 保存하면서 1일 간격으로 실험을 실시하였다.

2) 試驗方法

김치 중 pH測定은 각시료 100 g 씩을 취하여 均質하게 마쇄한 후 증류수 400 ml를 가하여 振盪抽出한 濾過液에 대하여 pH meter (CORNING-EEL Model 5)를 사용하여 pH를 测定하고, 나머지抽出液을 취하여 Elliot 와 Porter의 카드미움환원법¹⁰⁾과 Kenny 와 Walshe¹¹⁾의 硝酸鹽 및 亞硝酸鹽의 测定

을 응용한 申과 南宮⁶⁾에 의한 Fig. 1과 같은 方法으로 硝酸鹽과 亞硝酸鹽의 含量을 测定하였다. 이 때 比色測定에 사용한 分析機器는 Junior Coleman Type Spectrophotometer이며 吸光度의 测定波長은 525nm였다.

結果 및 考察

1) 冷藏 및 室溫貯藏時 pH의 變化

5°C冷藏 및 25°C室溫貯藏時의 pH의 變化는 Fig. 2, 3과 같다.

5°C의 冷藏貯藏時에는 담근직후의 pH는 깍두기 6.5, 배추김치 6.2, 열무김치 6.1이었던 것이 28일째에 가서는 대체로 완만한 pH의 감소를 나타내어 각각 5.25, 5.6, 5.6으로 떨어졌다. 그러나 이 중 깍두기는 비교적 pH의 變化가 예민하여 貯藏 12일째의 pH는 5.6으로 떨어졌다가 그후 서서히 감소하여 28일째 5.25에 달하였다.

25°C의 室溫貯藏時에는 담근직후 급격하게 pH가 떨어져 貯藏 1일째에 깍두기, 배추김치, 열무김치의 pH는 각각 4.65, 4.90, 5.10에 달하였으며, 이후부터는 각각 貯藏期間이 경과함에 따라 pH가

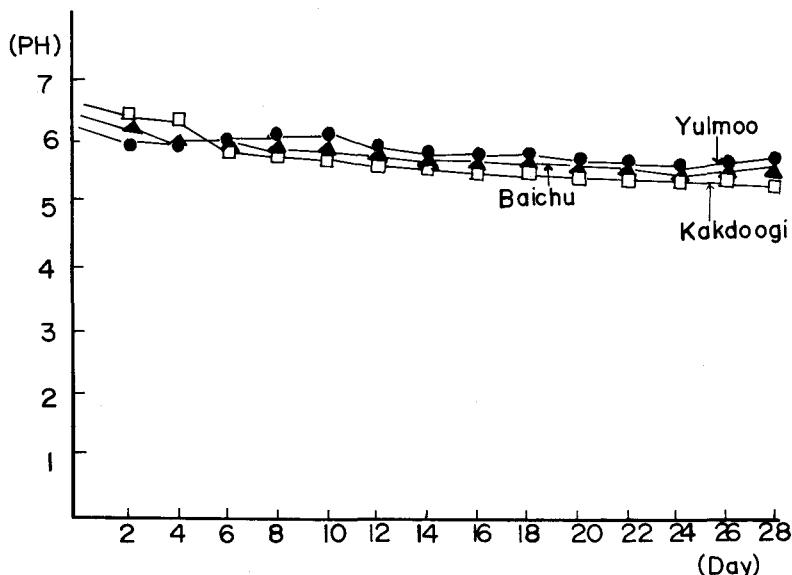


Fig. 2. Changes of pH during the storage of Kimchi at 5°C

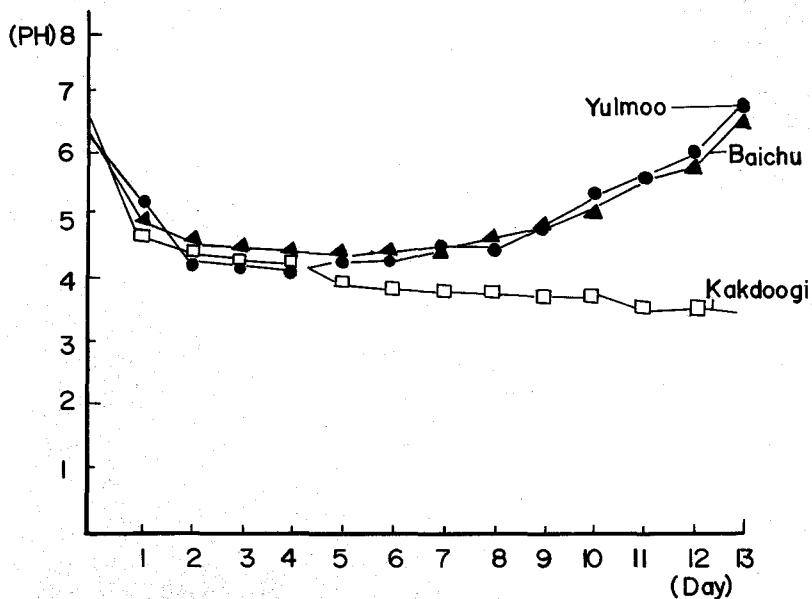


Fig. 3. Changes of pH during the storage of Kimchi at 25 °C.

서서히 떨어져 깍두기는 13일째에 3.45에 달하였으며, 배추김치는 5일째에 4.2까지 떨어졌다가 이후 다시 서서히 증가하여 13일째에 4.25까지 떨어지다가 13일째에 다시增加하여 6.7로 올라갔다.

김치貯藏中 pH變化는 冷藏溫度에서는 완만한變化를 나타냈고, 室溫에서는 急變한 후 比較的 완만한變化를維持했지만 이중 깍두기가 가장 pH가 낮았는바 이는 무우중의 糖度가 높아 젓산발효가 촉진된 것¹¹⁾으로 보인다. 배추김치와 열무김치는 貯藏 10일째부터 pH가 올라갔는데 이는 배추나 무우의 pectin質이 연부균의增殖¹²⁾에 의한軟腐現像이 아닌가 생각된다. 연부현상은 김치貯藏말기에 pH가 둔화되어 일어나는 것으로 宋⁹⁾ 등이 報告한바와 같다. 한편 김치의 맛이 좋다고 하는 狀態의 pH를 李¹³⁾ 등은 4.3으로 報告했는데 본 실험에서는 貯藏 2일째 pH 4.3의 수준에 달하였다.

2) 貯藏溫度에 따른 窒酸根 및 亞窒酸根의 含量變化

김치류의 冷藏貯藏中의 窒酸根 및 亞窒酸根의 含量變化는 Fig. 4와 같다.

깍두기, 배추김치, 열무김치의 담근직후의 窒酸根은 각각 409.5 ppm, 1174.6 ppm, 1056 ppm이었

던 것이 경시적인 변화를 일으켜 깍두기는 貯藏 20일째 最高濃度인 743.5 ppm으로增加했으며, 이 후 감소되어 24일째는 161.6 ppm에 달하였다가 다시 올라가는 傾向이었고, 배추김치는 貯藏 4일째에 1191.6 ppm의 最高濃度로 올라갔다가 다시 떨어져 貯藏 24일째에 528.0 ppm의 最低濃度에 달하였다가 다시 상승하는 傾向이었으며, 열무김치는 貯藏 6일째에 1180.3 ppm의 최고농도로 상승했다가 다시 貯藏 24일째에 452.6 ppm의 最低濃度로 떨어지다가 다시 上昇하는 傾向을 나타냈다.

한편 亞窒酸根은 담근직후 깍두기, 배추김치, 열무김치 각각 7.24 ppm, 2.60 ppm, 5.40 ppm이었던 것이 貯藏 2일째 급격히 감소한 후 거의 낮은 상태로 지속하다 20일경 전후로 깍두기 3.90 ppm, 배추김치 3.70 ppm, 열무김치 4.10 ppm으로 다시 上昇하다가 그후 떨어지는 傾向을 나타냈다.

烟과 緒方¹⁴⁾에 의하면 무우를 冷藏貯藏했을 때 窒酸鹽의 含量은 처음에는 감소하다가 다시 上昇하였으며 시간이 경과함에 따라서 감소되었고, 亞窒酸鹽은 처음부터 서서히 減少되었으며, 濟物加工時에도 비슷한 結果를 나타냈다고 보고하였는바, 본 실험에서도 이와 유사한 結果를 나타냈는데 窒酸根

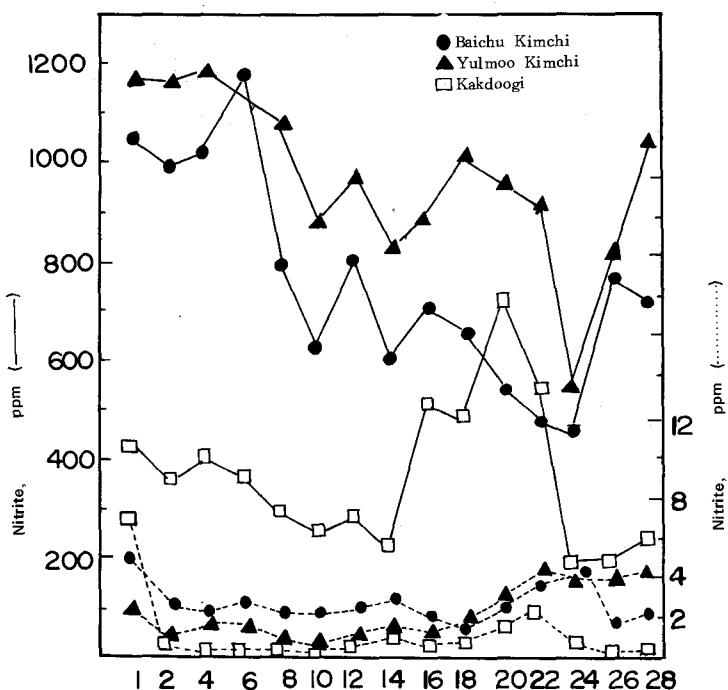


Fig. 4. Changes of nitrate and nitrite level during storage of Kimchi at 5 °C.

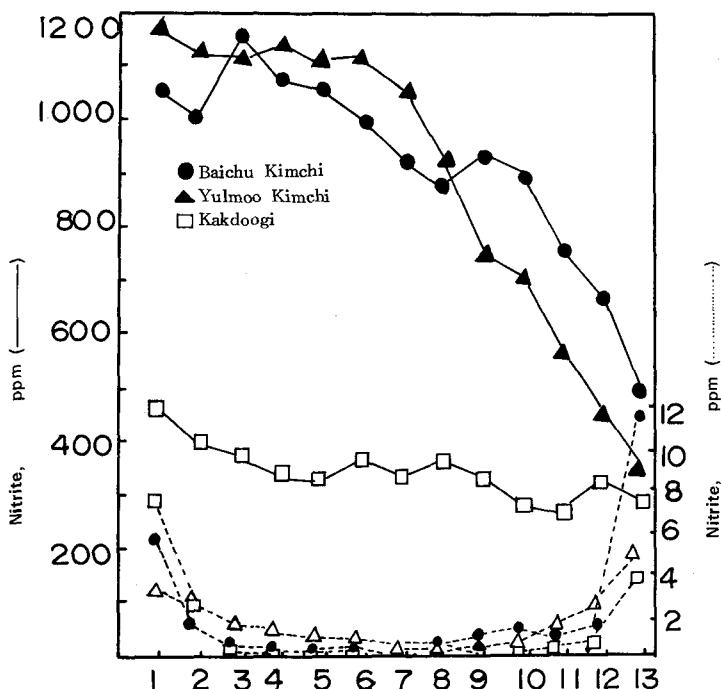


Fig. 5. Changes of nitrate and nitrite level during storage of Kimchi at 25 °C.

이增加된 상태에서는 亞塗酸根이 감소되었고 塗酸根이減少된 상태에서는 亞塗酸根이增加된 것은 塗酸鹽이 還元酵素가 반응하여 생기는 것으로 사료된다.

室溫貯藏時 각 김치류의 塗酸根 및 亞塗酸根含量의 徑時的變化는 Fig. 5와 같다.

깍두기, 배추김치, 열무김치의 塗酸根의含量은 담근직후 각각 1174.6 ppm, 1056.0 ppm, 409.0 ppm이었던 것이 貯藏期間이 경과됨에 따라 減少되어 13일째에는 300.0 ppm, 350.0 ppm, 510.0 ppm으로 最低水準을 나타냈다.

亞塗酸根含量은 담근후 1일째부터 減少되어 낮은 水準을 나타내다가 11일째부터 다소增加現像이 나타나 13일째는 깍두기, 배추김치, 열무김치는 각각 4.0 ppm, 6.0 ppm, 12.0 ppm으로增加하기 시작했다. 그러나 배추김치, 열무김치는 貯藏 11일째에 연부현상이 나타나食用으로 부적당한 狀態였는데 이것은 室溫狀態에서 時間이 경과함에 따라 乳酸菌等必要한 微生物이외의 雜菌이나 塗酸鹽還元酵素등이 塗酸鹽을 還元시켜 亞塗酸鹽으로 전환시켰기 때문으로 생각된다.

烟과 緒方¹⁴⁾, 永井¹⁵⁾, 岡部¹⁶⁾ 등은 야채류에 있어 20°C 貯藏中 塗酸鹽의含量은 대체적으로 減少하고 亞塗酸鹽含量도 서서히 減少한다고 하였으며, 또한 亞塗酸鹽含量은一般的으로 野菜類의 部位에 따라 달라서 根部보다 葉身部에서 그含量이 현저하게增加되었으며, 특히 배추의 경우에는 先端部와 基部에 상당한 差가 있음을 보고했는데, 이러한 현상은 植物의 부위에 따른 塗酸鹽還元酵素의 分布差에 기인하는 것으로 사료된다.

본 실험에서도 根部를 이용한 깍두기의 경우 담근직후 亞塗酸根의含量은 많았으나 貯藏期間이 경과함에 따라 減少되었고, 배추김치나 열무김치는 처음은 적었지만 貯藏期間이 경과함에 따라 깍두기보다 훨씬增加되었다.

그리고 pH에 따른 塗酸鹽과 亞塗酸鹽의含量變化는 분명하지 않으나 永井¹⁵⁾ 등은 야채 貯藏時 新鮮物은 pH 5.0 ~ 6.6 범위를 유지하고 부패된 상태에서는 pH 8.0 이상으로 上昇하는데 반하여 塗酸鹽과 亞塗酸鹽의含量에는 별다른變化가 없는 것

으로 보고한 바 있다. 본 실험에서도 冷藏 및 室溫貯藏時의 pH變化는 塗酸根과 亞塗酸根의含量變化와는 아무런 관계가 없는 것으로 나타났다.

그러나 예외적으로 室溫貯藏의 경우 pH가 上昇함에 따라 塗酸根의 減少가 현저했고 반대로 亞塗酸根의含量은增加되었는바 그原因是 塗酸鹽이細菌이나 還元酵素에 의해 亞塗酸鹽으로 전환된 것으로 본다.

보통 절임 식품 중에서는 塗酸鹽 및 亞塗酸鹽이 大량含有되어 있는데, 엽채류에서는 亞塗酸鹽이 서서히 減少된 후增加하며, 塗酸鹽은 대체적으로 減少되며, 특히 배추절임류에서는 亞塗酸鹽은 葉部位에 많고 塗酸鹽은 줄기에 많으며, 무우의 경우에는 장기간 절임시 亞塗酸鹽의 현저한增加를 인정할 수 없었다는 報告¹⁷⁾가 있다.

따라서 본 실험에서는 전체적으로 보아 貯藏中 塗酸根은 減少되었으며, 다만 室溫貯藏時 초기에는 亞塗酸根의含量은 減少하나 貯藏 후기에增加하는 傾向을 나타냈는데 이는 上記 문헌들과 비슷한 결과를 나타내었다.

본 실험에서 塗酸根의濃度는 열무김치, 배추김치가 최고 1174.6 ppm, 1191.6 ppm으로 Kenny와 Walshe¹⁸⁾에 의해 추천된 塗酸根의 最大許用濃度인 1328 ppm에 매우近接하여 있으며 따라서 多量攝取에 의하여 毒性을 초래할 수 있을 것으로 추정된다.

한편 미국 Public Health Service에 의하면 음료수의 질산성 질소 함량은 10 ppm以下로 규정하고 있으며 이에 준하면 본 실험에서 측정된 야채 중 질산성 질소의含量은 매우 높은 수준으로 주의를 요한다.

結論

깍두기, 배추김치, 열무김치의 冷藏 및 室溫貯藏 중 pH와 塗酸根 및 亞塗酸根含量의變化를 調査하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) pH의變化는 담근직후 깍두기 6.5, 배추김치 6.2, 열무김치 6.1이었으나 5°C冷藏貯藏時의 pH變化는 상당히 완만하게 떨어져 28일에 각

각 6.25, 5.60, 5.60에 달하였다.

2) 25°C 室溫貯藏時에는 1일 경과후 각각 4.65 4.90, 5.10으로 급격하게 감소하였으나 시간이 경과함에 따라 pH의 増減傾向이 달라져, 깍두기는 계속 떨어졌으나 배추김치와 열무김치는 각각 5일에 4.2, 4일 4.1까지 달하였다가 다시 13일째에 각각 6.5, 6.7로 상승하였다.

3) 硝酸根含量은 담근 직후에 깍두기 409.5 ppm 배추김치 1174.6 ppm, 열무김치 1056 ppm 이었으나 5°C 貯藏의 경우 깍두기는 20일에 최고로 上昇하여 743.5 ppm에 달하였다가 그후 減少하여 24일에最低 161.6 ppm까지 떨어지다가 24일째 다시 上昇하는 경향이었고, 배추김치는 4일에 최고 1191.6 ppm으로 약간 上昇하다가 계속 떨어져 24일에 최저 528.0 ppm까지 떨어졌다가 다시 上昇하는倾向이었으며, 열무김치는 6일째 最高 1180.3 ppm까지 달하였다가 계속 떨어져 24일에 최저 452.6 ppm이 되었다가 다시 상승하였다.

그리고 25°C 경우는 전반적으로 서서히 減少하여 13일에 각각 344.8 ppm, 400.0 ppm, 350.0 ppm으로 계속 떨어지는倾向을 보였다.

4) 亞硝酸根含量은 담근직후 깍두기 7.24 ppm, 배추김치 2.60 ppm, 열무김치 5.40 ppm이었으나, 5°C 貯藏의 경우 2일째 급격히 감소한후 아주 낮은 상태로 지속되다가 20일을 전후하여 깍두기 3.9 ppm, 배추김치 3.7 ppm, 열무김치 4.1 ppm으로 다시 上昇하다가 그후 떨어지는 경향을 나타냈다.

그리고 25°C 貯藏의 경우는 전반적으로 서서히 감소하여 13일에 각각 344.8 ppm, 400.0 ppm, 350.0 ppm으로 계속 떨어지는 경향을 보였다.

参考文獻

- 1) Baker, A. V., N. H. Peck and G. E. MacDonald : *Nitrate accumulation in vegetables. I. spinach grown in upland soils*. Agro. J. 63: 126-129 (1971).
- 2) Brown, J. R. and G. E. Smith : *Soil fertilization and nitrate accumulation in vegetables*. Agron. J. 58 : 209-212 (1966).
- 3) Committee on nitrate accumulation, Agricultural Board, Division of Biology and Agriculture, National Research Council : *Hazards of nitrate, nitrite, and nitrosamines to man and livestock in "Accumulation of Nitrate," p. 46-69, National Academy of Science, Washington, D. C (1972).*
- 4) Wolff, I. A. and A. E. Wasserman : *Nitrates, nitrites, and nitrosamines*. Science. 177: 15-19 (1972).
- 5) Shank, R. C. : *Toxicology of N-nitrosocompounds*. Toxicol. Appl. Pharmacol. 31: 361-368 (1975).
- 6) 신풍순·남궁석 : 채소 및 과실중 질산염과 아질산염의 축적에 관한 연구. 한국영양학회지, 10(4) : 111-115 (1977).
- 7) Kenny, T. A. and P. E. Walshe : *Nitrate and Nitrite contents of vegetables and fruit in Ireland*. Ir. J. Agric. Res. 14: 349-355 (1975).
- 8) Miyazaki, A. : *Nitrate problems in foods. Studies on food Hygiene*, 27(7) : 45-58 (1977).
- 9) 송석훈·조재선·김권 : 김치 보존에 관한 연구 (제 1 보) 기술연구소보. 5: 5 (1966).
- 10) Elliott, R. J. and A. G. Porter : *A rapid Cadmium reduction method for the determination of nitrate in bacon and curing brines*. Analyst. 96: 522-527 (1971).
- 11) 노완섭 : 한국산 침채류의 발효숙성에 관여하는 효모에 관한 연구. 동대박사학위논문, 16 (1980).
- 12) 윤혜정 : 김치에 대한 생물학적 연구, 이태 70 주년기념논문집, 349 (1956).

- 13) 이태령·정동효·김점식·김호석: 김치성분에
관한 연구(제2보) 과연후 1보, 5, 43(1960).
- 14) 畠明美·緒方邦安: ダイユソの生育貯蔵 なうび
に漬け物加工時における硝酸-亜硝酸塩含量の
消長について, 日本食品工業學會誌, 25, 5,
30-36(1978).
- 15) 永井恭三: 生葉根菜類の貯蔵にとる硝酸, 亜硝
酸含量と pH 値の變化について, 茨大農學術報
告, 25, 27-33(1977).
- 16) 岡部昭二: 野菜おとび食品中の硝酸塩をめぐ
つて化學と生物, 15, 6, 352-359(1978).
- 17) 夕門木國雄他: 日本食品衛生學會, 第32回 학술
강연요지 p 10(1976).