

김치의 저장성 향상을 위한 염혼합물의 첨가

김우정 · 강근옥* · 경규항 · 신재익**

세종대학교 식품공학과, *안성농업전문대학 생활교양과, **(주)농심기술연구소

Addition of Salts and Their Mixtures for Improvement of Storage Stability of *Kimchi*

Woo-Jung Kim, Kun-Og Kang*, Kyu-Hang Kyung and Jae-Ik Shin**

Department of Food Science and Technology, King Sejong University

*Department of Cultural Learning, Anseong National Agricultural College

**Nong-Shim Technology Development Institute

Abstract

A study was carried out to investigate the control effect of sodium and potassium phosphates, sodium citrate and three different salts mixtures on *kimchi* fermentation when they were added into half-fermented *kimchi* in the concentration range of 0.001~0.01 M. The salts mixtures added were sodium phosphates mixture(CA-A), addition of NaNO_2 , Ca-EDTA and BHA to CA-A(CA-B) and substitution of BHA with sodium citrate in CA-B. The results showed that sodium phosphates and sodium citrate significantly inhibited the *kimchi* fermentation while potassium phosphate had little effect. The order of control effect was $\text{Na}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ -sodium citrate- $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$. Among the salts mixtures, CA-A showed the most reducing effect in the fermentation rate followed by CA-C and CA-A. The mixture of CA-C could extend the time of holding pH 4.2~4.4 by approximately 6 times at 4~25°C when it was compared to control. The microbial growth study of total and *Leuconostoc mesenteroides* also showed a very significant decrease in their numbers.

Key words : *kimchi*, pH change, salts addition, storage stability

서 론

배추김치는 배추를 주원료로 한 한국 고유의 야채류 발효식품으로서, 가정에서 주로 담가 섭취해 오던 것이 최근 주거환경 변화 및 주부들의 사회생활 참여로 부엌에서의 소비시간을 줄이려는 경향이 높아짐에 따라 김치의 시장구입 경향이 점차 높아지고 있다. 더우기 김치의 독특한 신선한 맛에 대한 외국인의 관심이 높아 가고 있어 국내소비와 수출을 위한 김치의 공업적 및 저장방법의 개발이 시급히 요망되고 있는 실정이다.

배추김치의 제조는 배추를 소금물 용액에 절임한 뒤 부재료를 넣고 발효시키면서 적당한 맛에 도달했을 때 섭취하는 것이 가정에서의 일반적인 제조방법이다. 김치류의 발효는 재료 중에 있는 자체 효소와 각종 미생물들의 번식에 의하여 이루어지며, 김치의 맛은 주재료와 양념 그리고 발효에 의한 분해산물 등에 의한다고 할 수 있다. 현재까지 김치에 관여하는 많은 연구와 조사 보고가 이루어져 왔음에도 불구하고, 김치를 장기간 저

장하기 위한 방법은 냉장방법 이외의 만족 할만한 방법이 제시되고 있지 못하고 있는 실정이다. 김치의 과숙현상은 내산성 발효미생물에 의하여 pH가 너무 낮아지면서 불쾌한 맛과 냄새가 생기고 배추 조직의 연화현상이 일어나게 되는 것이므로, 과숙현상을 억제하려면 무엇보다 이러한 현상을 일으키는 미생물의 번식 억제가 선결과제라고 믿어진다.

발효 말기에 번식하는 젖산균 등 내산성 미생물을 살균코저 할 때는 80~90°C에서 20~25분의 가열처리가 필요한 것으로 보고되어 있으나⁽¹⁻⁴⁾, 이러한 가열처리는 김치의 맛과 조직에 현저한 변화를 가져와 관능적 품질을 크게 감소시키는 단점이 있으며, 번식 억제를 위하여 sorbic acid, p-hydroxybutyl benzoate, sodium dehydroacetate 등이 검토된 바 있지만⁽⁵⁾, 소비자들의 방부제에 대한 부정적인 인식이 큰 제한요인으로 알려져 있다. 냉장온도(0~5°C)에서의 김치 저장은 신선미를 유지하면서 비교적 장기간 저장할 수 있는 방법으로 보고^(6,7) 되었으며, pH의 변화를 완화시키기 위한 완충제의 첨가가 검토된 바 있다⁽¹⁾. 방사선 조사에 의한 김치의 저장은 색을 변하게 하는 단점이 있으나 맛, 냄새, 조직을 비교적 장기간 유지시켜 준다고 발표된 바 있다⁽⁸⁻¹⁰⁾. 본 연구에서 검토한 인산염⁽¹¹⁻¹⁵⁾, BHT, BHA⁽¹²⁻¹⁶⁾, nitrite

Corresponding author : Woo-Jung Kim, Department of Food Science and Technology, King Sejong University, Kunja-dong, Sungdong-gu, Seoul 133-747, Korea

Table 1. Concentration of various salts and salts mixtures added to half-fermented kimchi

Salts and their mixtures	Concentration and kind of salts
Na ₂ HPO ₄ , NaH ₂ PO ₄ , Na ₃ PO ₄	0.01 M
K ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄	0.01 M
Sodium citrate	0.01 M
CA-A	NaH ₂ PO ₄ 0.01 M, Na ₂ HPO ₄ 0.01 M, Na ₃ PO ₄ 0.01 M
CA-B	Na ₂ HPO ₄ 0.01 M, NaH ₂ PO ₄ 0.01 M, Na ₃ PO ₄ 0.01 M, NaNO ₂ 0.001 M, Ca-EDTA 0.001 M, BHA 50 ppm
CA-C	Na ₂ HPO ₄ 0.01 M, Na ₃ PO ₄ 0.01 M, NaNO ₂ 0.001 M, Ca-EDTA 0.01 M, sodium citrate 0.005 M

등(17)의 미생물 성장억제 효과에 대하여 육제품 또는 고지방 제품 등에 관하여는 많은 보고가 있었으나, 김치류와 같은 채소 발효식품에는 연구된 바가 거의 없다. 그리하여 본 연구에서는 여러 가지 인산염의 발효 억제 효과를 검토한 뒤 몇 가지 배합한 염을 혼합 첨가하여 김치의 발효에 영향을 비교 측정하므로써 과숙을 억제시키는 저장방법 개발에 기초적 자료가 되고자 하였다.

재료 및 방법

김치의 제조

본 연구에 사용한 배추는 실험 직전에 시장에서 신선한 것을 구입하여 깨끗히 씻고 2 cm×2 cm의 크기로 절단한 뒤 약 2 kg을 15% NaCl 용액에 1 : 2(w/w)되게 넣고 2시간 절입하였다. 절입배추는 2번 수돗물로 씻어 소금 농도가 약 3.1%된 절입배추에 양념인 마늘, 파, 생강을 각각 절입배추 무게의 2%, 2%, 1% 되게 첨가하고 잘 버무렸다. 양념과 잘 섞은 배추는 5l의 플라스틱 용기에 담아 4, 15, 25, 35°C에서 발효시켜 김치를 제조하였다.

인산염 및 염혼합물의 첨가

김치의 발효억제 효과를 비교하기 위하여 3종류의 인산염, sodium citrate 그리고 4가지의 염혼합물들을 Table 1과 같이 전체 절입배추 무게에 대한 농도로 가식 범위의 김치보다 약간 덜 발효된 김치(pH 4.7 내외)에 첨가하였다. 이들을 소량의 김치액에 용해시킨 다음 김치와 섞어 잘 버무린 뒤 4~35°C에 저장하면서 pH와 산도를 측정하였고, 결과는 4번 이상 반복실험한 평균 값으로 나타내었다.

pH 및 산도 측정

김치액의 pH는 실온에서 pH meter(TOA, Japan)로 측정하였고, 산도는 AOAC 방법(18)에 의하여 10 ml 김치액을 중화시키는데 소요된 알칼리의 양을 젖산의 %로

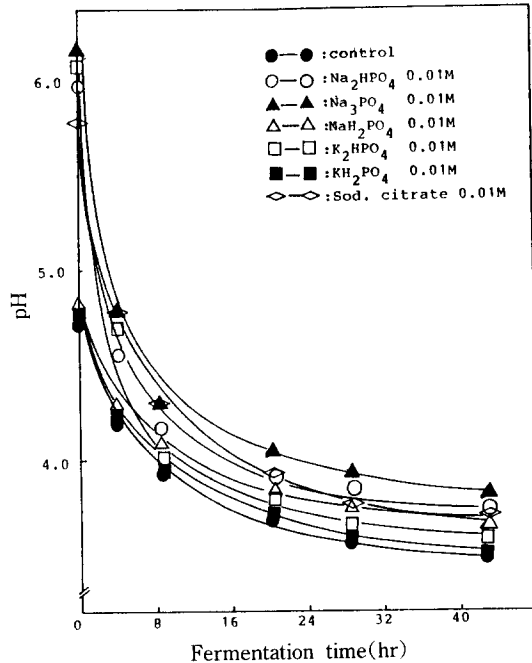


Fig. 1. Effect of addition of sodium phosphates on pH changes of kimchi during fermentation at 35°C

환산하였다.

총균수 및 Leuconostoc속 균수의 측정

김치액 1 ml를 취하여 적절히 희석한 후 총균은 plate count agar(Difco Laboratories, Detroit, MI)에 평판주 가법에 의해 접종하여 30°C에서 24~48시간 배양한 후 나타난 colony 수를 계수하였고, Leuconostoc 속 젖산균은 sodium azide-sucrose 배지에 총균수 측정시와 같은 방법(19)으로 접종 배양하며 나타난 거대 colony를 계수하여 그 수로 하였다.

결과 및 고찰

인산염의 효과

여러 가지 인산염 중 어느 것이 김치발효 억제에 더 큰 효과가 있는지 밝히고저 Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, Na₃PO₄ 등 3종류의 sodium orthophosphate를 발효 중반기(pH 4.7)에 첨가하여 pH를 비교하였다. 그 결과 Fig. 1과 같이 0.01 M 농도로 첨가한 3가지 인산염 모두가 과숙 억제의 효과가 있었으며 그 중 Na₃PO₄가 가장 높은 억제효과를 보여주었다. 이들 인산염을 첨가하였을 때 이들 자체가 갖는 알칼리성 pH로 인하여 pH가 0.3~0.4 정도 높아 짐을 볼 수 있었다. 0.01 M의 Na₃PO₄를 첨가한 경우 pH 4에 도달하는 시간은 대조구에 비하여 약 3배가 연장 되었다. 특히, 대조구는 pH 4.0 이하에서도 저장기간에

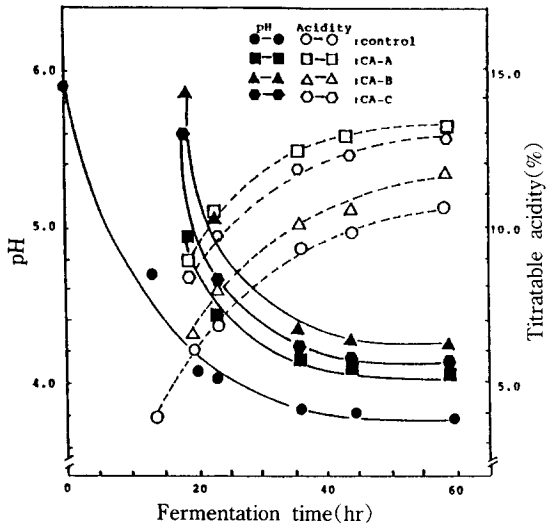


Fig. 2. Effect of combined additives on pH and titratable acidity of kimchi during fermentation at 35°C

따라 계속 pH가 감소한 반면 인산염의 첨가구는 발효 말기의 감소에 둔화현상을 보였으며, pH 3.9~4.1을 비교적 오랜 시간 유지할 수 있음을 알 수 있었다. 인산염을 이용한 실험으로서 조 등⁽¹¹⁾이 김치의 산패방지를 위해 완충액을 첨가할 때 인산염을 주성분으로 하여 하절 김치의 산패가 억제되었다는 보고와 관계가 있음을 보여주었다.

한편, 완충 효과가 있는 인산칼륨염인 KH_2PO_4 및 K_2HPO_4 를 발효된 김치(pH 4.7)에 첨가하여 비교하였을 때 첨가 즉시 이들 염도 알칼리성 특성에 의하여 pH가 상당히 높아졌으나 숙성시간이 길어짐에 따라 두 가지 경우 모두 대조구와 비슷하여져 발효억제 효과가 거의 없음을 알 수 있었다. 반면 sodium citrate염은 가식 범위의 pH 4.0~4.4에 도달하는 시간이 현저히 길어졌으며 pH 4.2에 도달하는 시간은 대조구에 비하여 약 2배 정도 지연됨을 보여주었다.

염혼합물의 첨가

Fig. 2는 3가지의 인산염 혼합물만의 CA-A와 BHA, $NaNO_2$, Ca-EDTA⁽¹²⁻¹⁷⁾를 인산염과 혼합한 CA-B, CA-C의 BHA대신 sodium citrate로 대체한 CA-C를 김치에 첨가 하여 비교한 결과이다. 35°C에서 60시간 동안 저장하면서 pH와 총산도를 측정된 결과 먹기에 가능한 pH범위인 pH 4.0~4.4를 유지한 시간은 대조구에서 14시간, phosphate 염만을 첨가한 CA-A는 25시간 그리고 CA-B와 CA-C는 60시간으로 약 4.3배 정도의 가식범위 기간을 갖고 있어 상당히 효과적임이 밝혀졌다. 한편, 총산도의 변화는 pH 감소속도가 가장 빨랐던 대조구가 기대와는 달리 산도의 증가가 가장 적었으며, CA-A는 가장 많은 산이 측정되었다. 이들 혼합물의 첨가구 중

Table 2. Time required to reach certain pH of kimchi liquid

Temperature (°C)	Fermentation time(hr)					
	pH 4.6			pH 4.0		
	R	CA-A	CA-C	R	CA-A	CA-C
4	192	264	324	264	384	672
15	48	67	74	72	144	240
25	26	36	41	36	55	84
35	16	21	24	24	33	40

Table 3. Fermentation time required to maintain the pH range of 4.2~4.4

Temperature (°C)	Fementation time(hr)		
	Control	CA-A	CA-C
4	48	96	288
15	19	67	137
25	5	12	29
35	4	7	8

인산염만으로 조성된 CA-A가 첨가 초기부터 가장 높아 인산염이 주로 높은 산도에 영향을 주었으리라고 믿어지며, 염혼합물을 첨가하였을 때 pH 급상승이 측정되었던 것은 첨가된 염혼합물 특히, 인산염 등의 알칼리 특성에 기인한 것이라고 믿어진다. 또한 CA-C의 발효 억제 효과는 pH의 변화를 기준할 때 CA-A보다는 높고, CA-B보다는 약간 낮게 나타났으나, 항산화제를 제외시켰다는 점에서 바람직하겠다고 하겠다.

Table 2는 앞의 결과에서 CA-B를 제외한 CA-A와 CA-C를 첨가한 뒤 온도별(4, 15, 25, 35°C) 김치를 저장하면서 일정 pH(4.6 및 4.0)에 도달하는 시간을 발효온도에 따라 비교한 것이다. 그 결과 CA-A와 CA-C 첨가구는 저장온도와 관계없이 대조구(R)보다 목적하는 pH에 도달하는데 걸리는 시간이 현저히 연장되었으며 이 중 CA-C가 더 효과적이었다. 즉, CA-A의 경우 pH 4.6에 도달하는 시간이 대조구보다 약 1.5배의 시간이 소요되었고 pH 4.0에는 발효온도에 따라 1.7~3.3배의 시간이 필요하였다. 이 결과는 적당히 익은 김치의 저장기간을 연장하는데 염혼합물의 첨가 효과를 잘 보여준다고 하겠다. 관능적으로 냄새나 맛을 검토하였을 때 발효가 되면서 약간의 신냄새와 신맛이 나기 시작한 때의 pH 4.6~4.8 범위였으며 김치의 맛이 가장 맛있다고 느꼈을 때의 pH는 4.2~4.4의 범위였고, pH 4.0 이하부터는 군덕 냄새가 나기 시작하면 신맛이 강하여 먹기가 불편하였다. 그리하여 먹기에 적당한 김치의 pH 범위인 4.2~4.4를 유지하는 저장기간을 온도별로 비교한 결과는 Table 3과 같다. 4°C의 경우 대조구(R)는 48시간 동안 적당한 맛의 김치를 유지할 수 있었음에 비하여 CA-A 첨가구는 96시간, CA-C 첨가구는 288시간이었다. 그러나 저장온도가 상승하면서 그 시간은 현저히 줄어 25°C에서 대조구는

Table 4. Effect of addition of combined additives of CA-B on microbial growth during kimchi fermentation at 25°C

Fermentation time(hr)	Total		<i>Leuc. mesenteroides</i>	
	Control	CA-B	Control	CA-B
0	3.5×10 ⁶	3.5×10 ⁶	2.0×10 ⁵	2.0×10 ⁵
42	4.6×10 ⁷	6.2×10 ⁶	5.9×10 ⁵	9.1×10 ⁴
70	4.7×10 ⁷	5.0×10 ⁶	7.0×10 ⁵	9.0×10 ⁴

5시간, CA-A는 12시간, 그리고 CA-C는 29시간이 되어 CA-C 첨가구가 CA-A 보다 훨씬 효과적임을 알 수 있었다. 따라서 김치의 잘 익은 맛을 유지하는데 15~25°C 범위에서 인산염 계통만 첨가한 CA-A는 2.4~3.5배, CA-C는 5.8~7.2배의 저장기간 연장효과가 있음을 알 수 있었다. 이러한 염혼합물의 첨가효과는 사용된 염들의 산발효 미생물을 성장억제와 항산화 작용에 의한 것이라고 믿어진다.

미생물에서의 영향

이상의 실험결과에서 인산염 등 첨가물들이 김치의 과숙억제에 효과가 있었다고 밝혀져서 이들의 첨가가 김치의 숙성과정 중 미생물의 증식에는 어떤 영향을 주는지 알기 위하여 총 생균수와 *Leuc. mesenteroides*의 변화를 측정하였다. Table 4는 앞의 CA-A와 CA-B를 첨가한 결과(Fig. 2)중 발효억제 능력이 가장 컸던 CA-B와 대조구를 택하여 발효시간 별로 미생물 생균수를 측정한 것으로 김치를 담근 즉시의 총균수는 3.5×10⁶이었던 것이 발효가 진행되면서 대조구는 발효 42시간에 4.6×10⁷이 되어 10배 이상의 증가를 보였으나 CA-B를 첨가한 김치는 총균수가 2배 정도 증가하였고 70시간 되었을 때는 5.0×10⁶이 측정되어 거의 변화가 없었다. 한편, *Leuc. mesenteroides*는 김치 담근 즉시 2.0×10⁵이었던 *Leuc. mesenteroides*가 발효가 계속되면서 지속적으로 서서히 증가한 반면, CA-B의 첨가는 발효 42시간 부터 현저한 감소를 보여주었다. 따라서 이들 미생물에 의하여 발효 후반기에 일어나는 유기산의 생성과 pH의 감소가 크게 억제됨을 알 수 있었다.

요 약

김치를 장기간 저장할 수 있는 방법을 찾고자 인산나트륨과 칼륨, 구연산염, 그리고 인산염 혼합물(CA-A), 인산염에 NaNO₂, BHA를 첨가한 혼합물(CA-B), CA-B의 BHA를 구연산염으로 대체한 혼합물(CA-C) 등 3가지 염의 혼합물을 김치발효 중반기에 첨가하여 이들의 발효억제 효과를 조사하였다. 이들 염의 첨가농도는 0.001~0.01 M 범위였으며 김치의 발효는 4~35°C에서 하였다. 그 결과 인산나트륨과 구연산염은 발효억제 효과가 뚜렷하였으나 인산칼륨은 별로 없었으며, 발효억제 효과의 순

위는 Na₃PO₄-Na₂HPO₄-sodium citrate-NaH₂PO₄-K₂HPO₄-KH₂PO₄이었다. 한편, 염혼합물들의 효과는 CA-B-CA-C-CA-A의 순으로 CA-B가 가장 높았다. 항산화제를 제외 시켰던 CA-C는 김치의 pH 4.2~4.4 범위를 유지할 수 있었던 시간은 4~25°C 온도범위에서 대조구에 비하여 약 6배의 연장효과가 있었다. 미생물 성장실험에서 총균수와 *Leuconostoc mesenteroides*의 번식이 현저히 감소함을 보여주었다.

문 헌

1. 김순동: 김치의 숙성에 미치는 pH 조정제의 영향. 한국영양식량학회지, 14, 259(1985)
2. 이시자: 김치 통조림 제조법. 한국특허, 485(1965)
3. 정호권: 김치 통조림의 간헐적 열처리 방법. 한국특허, 273(1967)
4. 천영해: 김치 통조림의 살균법. 한국특허, 348(1967)
5. 이춘영, 전재근, 김호식: 김치 통조림 제조에 관한 연구. 한국농화학회지, 10, 33(1968)
6. 이양희, 양익환: 우리나라 김치의 포장과 저장방법에 관한 연구. 한국농화학회지, 13, 207(1970)
7. 신동화, 김기성: 기업적 생산을 위한 김치제조에 관한 연구. 농어촌 개발공사, 식품연구소 보고서, p.201(1975)
8. 김창식: Co₆₀ 방사선 조사에 의한 한국 김치의 저장. 원자력 연구 논문집, 2, 139(1962)
9. 차보숙, 김우정, 변명우, 권중호, 조한옥: 김치의 저장성 연장을 위한 Gamma선 조사. 한국식품과학회지, 21, 109(1989)
10. 변명우, 차보숙, 권중호, 조한옥, 김우정: 김치의 숙성 관련 주요 젖산균 살균에 대한 가열처리와 방사선 조사의 병용효과. 한국식품과학회지, 21, 185(1989)
11. 조 영, 이혜수: 김치맛 성분과 관련한 연구; 유리아미노산에 관하여. 한국영양식량학회지, 11, 25(1979)
12. Sofos, J.N.: Use of phosphates in low-sodium meat product. *Food Technol.*, 40, 52(1986)
13. Sofos, J.N. and Busta, F.F.: Alternatives to the use of nitrite as an antibotullinal agent. *Food Technol.*, 34, 244(1980)
14. Tompkin, R.B.: Indirect antimicrobial effects in foods: Phosphates. *J. Food Safty*, 6, 13(1984)
15. 임춘미, 경규향, 유양자: Butylated hydroxyanisole (BHA) 및 butylated hydroxytoluene(BHT)의 미생물 성장억제 효과. 한국식품과학회지, 19, 54(1987)
16. Ayaz, M., Luedecke, L.D. and Branen, A.L.: Antimicrobial effect of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene on *Staphylococcus aureus*. *J. Food Prot.*, 43, 4(1980)
17. Tompkin, R.B.: Nitrite, In *Antimicrobials in Foods*. Branen, A.L. and Davidson, P.M. (ed), Marcel Dekker, Inc., New York, p.205(1983)
18. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., No.22-058(1984)
19. 김경제, 경규향, 명원경, 심선택, 김현구: 김치류의 저장기간 연장을 위한 무우품종 선발에 있어서 발효성 당함량의 역할. 한국식품과학회지, 21, 100(1989)

(1990년 12월 29일 접수)