

배추의 절임과정 중 폐염수의 특성

윤혜현 · 전은재 · 성순정 · 김동만*
충남대학교 식품영양학과, *한국식품개발연구원

Characteristics of Waste Brine from the Salting Process of Chinese Cabbage

Hye-Hyun Yoon, Eun-Jae Jeon, Soon-Jung Sung and Dong-Man Kim*

Department of Food and Nutrition, Chungnam National University, *Korea Food Research Institute

Abstract

Major characteristics of waste brine from the repeated salting and rinsing processes of Chinese cabbage for Kimchi were investigated. Salt concentration of brine was increased with the number of successive salting steps from 12% after 1st salting step to 14% after 5th step. Total waste brine which is the representative of wastewater produced from salting process of cabbage showed 6-8% salt concentration. The pH values in all samples decreased with the number of reuse of brine and showed pH 5.9 and pH 5.2 for the mixture of brine for quarter-cut and small-cut cabbage, respectively, after 5th salting process. Soluble solid contents increased with repetition and resulted in 14-16 °Brix. Total brine showed increased COD values with the number of reuse of brine and 40-50 ppm of COD values for both quarter-cut and small-cut cabbages.

Key words : salting process, waste brine, Kimchi, salinity, COD

서 론

김치는 계절에 따라 생산되는 각종 채소가 주원료인 전통 발효음식으로서, 우리나라의 식탁에서 빼놓을 수 없는 부식으로 이용되고 있다. 이러한 김치는 여성의 사회참여의 증가에 따라 가정에서 담그던 김치가 공장에서 대량 생산되어 대체되는 경향이 나타나, 1996년 우리나라의 김치제조산업체는 총 253개로써 연간 생산량은 17만톤 이상으로 보고되어 있으며 증가 추세이다.⁽¹⁾

김치의 주된 재료는 배추이고, 제조공정은 크게 절임과정, 세척과정과 탈수과정을 거치게 되며, 별도의 공정에서 제조된 양념과 합쳐진 후 발효과정을 거친다.⁽²⁾ 이러한 과정 중에서 김치의 품질에 가장 크게 영향을 미치는 요인은 배추의 절임공정으로 보고되어 있다.^(3,4) 김치의 절임과정에서 발생하는 폐염수는 배추를 절이고 난 후 배출되는 염적수와 절임을 마친 배추의

세척과정에서 발생하는 세척수로 분류된다. 설문조사 결과, 배추의 절임시 사용된 염수의 재사용 빈도는 조사업체 가운데 3회가 가장 많았고, 겨울철에는 5회까지 반복 사용하는 것으로 조사되었는데, 반복 사용할 때 적절한 처리를 하지 않는 경우가 대부분으로 조사되어, 반복 사용된 염수에 존재하는 당류 등의 가용성 물질 및 미생물 등이 배추에 영향을 줄 뿐만 아니라 이 절임배추로 제조한 김치의 맛, 향, 조직감, 저장성 등에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

배추의 절임과정에 대한 많은 연구보고가 있는데, 이들 대부분의 연구는 주로 절임조건에 관한 것⁽⁵⁻⁹⁾으로 절임조건에 따른 배추의 조직감⁽¹⁰⁻¹²⁾, 염도⁽¹³⁾, 미세구조⁽¹⁴⁾에 대한 연구들으로써 절임과정 후 발생한 폐수의 특성에 대한 연구는 전무하다.

따라서, 본 연구에서는 폐염수 방출에 의한 환경오염의 방지 및 천일염과 공업용수 등의 재활용을 위한 절임염수 처리기술 및 폐수처리 기술 개발의 기초 연구로서, 고랭지배추를 통배추와 세절배추의 형태로 절이는 과정 중에 생성된 폐염적수와 폐세척수의 특성을 절임공정의 단계별로 비교 조사하였다.

Corresponding author : Hye-Hyun Yoon, Department of Food and Nutrition, Chungnam National University, 220 Kung-Dong, Yuseong-Ku, Taejon 305-764, Korea

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에서 사용한 배추는 1998년 8월 유성 소재 한화스토아에서 구입한 강원도 둔내산 고행지배추이며 소금은 (주)동양소금의 천일염(NaCl 80%이상)을 구입하여 사용하였다.

절임공정

통배추는 세로로 4등분하고 세절배추는 4×5 cm의 크기로 잘라서⁽¹⁵⁾ 준비한 후 10 kg의 배추를 초기 염농도 16.7%⁽¹⁶⁾(천일염 5 kg, 물 25 kg)의 염수에 물간법으로 절였다. 상온에서 통배추는 2시간마다 한번씩 뒤집어 주면서 6시간을 절였고, 세절배추는 2시간 염치하였다. 절인 통배추와 세절배추를 각 10 kg의 물에 3회 연이어 세척한 후 채반에 18시간동안 탈수하였다.⁽¹⁷⁾ 이 과정에서 초기염수, 절임염수, 각 세척수와 탈수액 및 혼합수(절임염수+각 세척수+탈수액의 부피비율 혼합액)의 시료를 채취하였고, 1회 절임후 염수에 천일염을 첨가하여 염도를 맞추는 뒤 2회 절임의 염수로 재사용하는 방식으로 절임공정을 5회 반복한 후 각각의 절임염수 및 세척수 등의 시료를 취하였다.

염도, 가용성 고형물, pH 측정

배추 절임 공정에서 채취한 각 시료의 염도, 가용성 고형물 및 pH를 각각 염도계(salometer, Atago S-28E, Japan), 굴절당도계(refractometer, Atago N-1E, Japan) 및 pH meter(Hanna 8521, USA)를 사용하여 3회 반복 측정하였다.

COD

일반적으로 해수 또는 염소이온이 다량 함유된 시료에 적용하는 알칼리성 산화-환원 적정법⁽¹⁸⁾을 채택하여 화학적 산소요구량을 측정하였다. 각 시료 염수 30 ml에 20% NaOH 1 ml를 넣어 알칼리성으로 하고, 0.025 N KMnO₄ 10 ml를 넣어 80°C에서 60분간 가열한 후, 10% KI 1 ml를 넣고 방냉한 다음, 10% H₂SO₄ 5 ml와 지시약으로 전분용액 2 ml를 넣고 0.025 N Na₂S₂O₃ 용액으로 적정하여 COD값을 구하였다.

미생물 총균수

각 시료 염수를 1 ml 취하여 단계적으로 희석한 후 tryptone glucose extract agar 배지를 이용하여 각 희석액 0.1 ml를 도말하여 30°C에서 24시간 평판배양한 후, 생균수를 계측하였다.

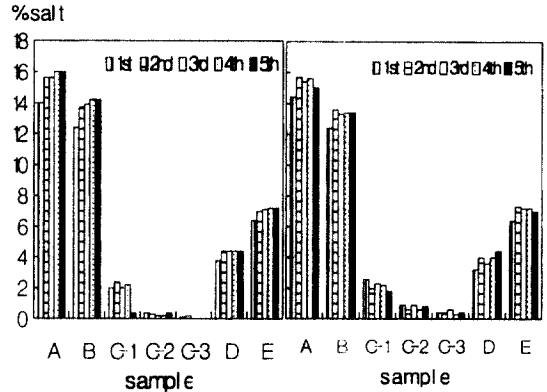


Fig. 1. Changes in salinity of brines during 5 successive salting process of quarter(left) & small cut(right) Chinese cabbage.

A: Initial brine, B: salting brine, C1-C3: washing water, D: drained water, E: total wastewater (B+C1~C3+D)

결과 및 고찰

염도

통배추와 세절배추의 5회 절임염수 반복재사용 절임공정을 실시한 후 생성되는 폐염수, 폐세척수의 염도를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 초기염수, 절임염수, 탈수액의 염도는 절임공정을 반복할수록 점차 증가하였고 세척수의 염도는 세척반복에 따라 낮아졌다. 초기염수는 14~16%, 절임 후 염수는 12~14%, 세척수는 1회 약 2~2.6%, 2회 세척 후 약 0.2~0.9%, 3회 세척 후 약 0~0.4%로 낮았고, 탈수용액의 염도는 약 3.2~4.4% 정도로 1회 절임과정에서 통배추와 세절배추 사이에 큰 차이가 없었다. 혼합수의 염수는 통배추와 세절배추에서 모두 약 7%의 염도를 나타내어 김치제조 공장에서 배출되는 폐수의 염도가 매우 높음을 확인할 수 있었다. 초기염수의 염도 측정값은 각각 14%와 14.4%로 낮게 나타났는데, 이것은 실험에서 사용한 천일염의 NaCl 함량이 100%가 아니고 80% 이상의 순도이기 때문이다. 통배추 절임후의 염수의 염도가 세절배추보다 더 높게 나타났는데, 이것은 세절배추에서 많은 양의 수분이 빠져나왔기 때문이라고 생각된다. 한 등⁽¹⁹⁾에 의하면 절단방법을 각기 달리한 배추를 10°C, 15% 염수로 15시간 절인후 배추의 부위별 염도를 측정된 결과 각 그룹별 배추에 있어서 통배추군 보다 반절배추군이 평균과 각 부위별 염도에서 더 높은 값을 나타내어 절단할수록 염분 흡수가 많이 됨을 보고하였다. 세척수의 염도는 0~2.6% 이하로 매우 낮은 값을 나타내어 간단한 처리과정을 거친다면 재

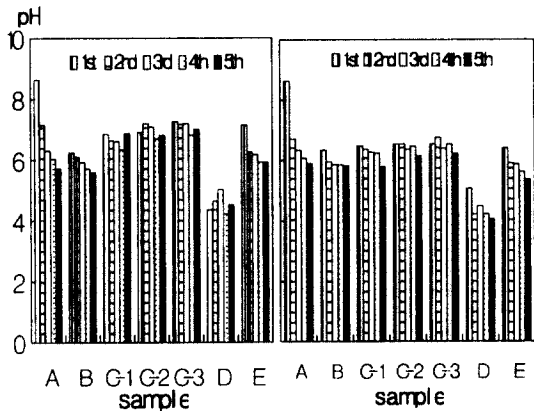


Fig. 2. Changes in pH of brines during 5 successive salting process of quarter(left) & small cut(right) Chinese cabbage.

A: initial brine, B: salting brine, C1~C3: washing water, D: drained water, E: total waste water (B+C1~C3+D)

활용할 수 있는 수자원으로서의 가능성을 보여주었다.

pH

통배추와 세절배추의 절임과정중의 pH 변화는 Fig. 2와 같으며, 절단방법에 따른 pH변화의 큰 차이는 보이지 않아서, 1회 초기염수의 pH가 8.63으로 높았고 초기염수, 절입염수, 혼합수의 pH는 절입공정을 반복할수록 낮아졌다.

1회 초기염수는 배추를 절이기 전의 염수로 해수의 pH와 비슷한 수치를 나타냈으며, 절입반복횟수가 증가함에 따라 배추로부터 용출되는 가용성 고형물, 유기산 및 염류 등의 증가 및 누적으로 절입수가 산성화됨을 보여주었다. 또한, 절입과정을 반복함에 따라 발효가 진행되어 pH가 낮아지는 것으로 추정된다. 통배추와 세절배추 모두 세척을 3번 반복할수록 pH는 중성에 가까워졌고, 탈수액에서는 절입배추 자체의 미생물에 의한 발효 생성물과 유기산이 용출되었기 때문에 pH는 4~5의 범위내에서 가장 낮은 수치를 나타내었다. 한(3)의 연구에 의하면 고랭지 배추의 염장저장 중에도 pH가 3주 저장까지 계속 저하함을 나타내었다. 혼합수는 절입횟수를 반복할수록 낮아져 pH 5~6을 나타냈는데, 일반적으로 수질환경기준에 따르면(20), 하천의 경우 상수원수나 농업용수의 pH 기준이 5.8~8.6 범위이므로 김치제조 공장에서 폐수처리 과정없이 그대로 배출한다면 수질오염의 원인이 될 수 있을 것으로 사료된다.

가용성 고형물

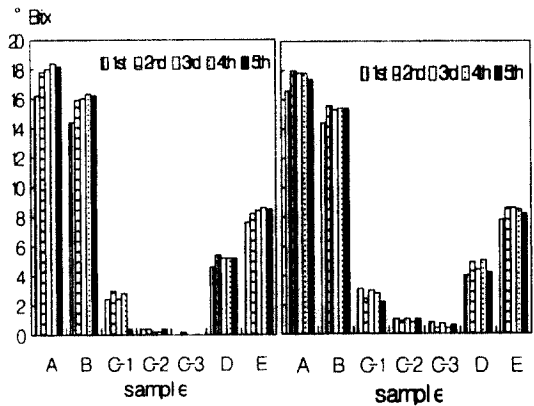


Fig. 3. Changes in soluble solids content of brines during 5 successive salting process of quarter(left) & small cut(right) Chinese cabbage.

A: initial brine, B: salting brine, C1~C3: washing water, D: drained water, E: total waste water (B+C1~C3+D)

통배추와 세절배추의 절입과정 중의 초기염수, 절입후염수, 세척수, 혼합수의 5회 반복에 따른 가용성 고형물 함량변화는 Fig. 3와 같다. 가용성 고형물의 함량은 두 시료 모두에서 절입횟수를 반복할수록 배추의 당류, 유기산 등이 용출되어서 증가하였고, 세척을 3회 반복함에 따라서는 감소하여 0에 가까워졌다. 절입염수, 탈수액, 혼합수의 가용성 고형물의 함량은 통배추 시료가 세절배추 시료보다 높았으나, 각 세척수의 가용성 고형물 함량은 세절배추에서 통배추보다 더 높았다. 이는 세절배추를 2시간 절이는 동안 가용성 고형물보다 수분이 먼저 용출되었기 때문에 절입염수에서 가용성 고형물의 함량이 낮았고, 세척을 함에 있어서는 세절배추가 통배추보다 표면적이 크기 때문에 더 많은 가용성 고형물이 용출되었을 것으로 추측된다.

통배추와 세절배추 절입염수의 pH와 가용성 고형물의 함량을 비교하여 살펴보면 절입을 반복할수록 절입염수의 유기산 및 당류, 염류의 증가로 pH는 낮아지면서 가용성 고형물의 함량은 점차 증가함을 알 수 있었다.

COD

배추의 절입과정 중에 발생하는 폐염수의 오염정도를 알아보기 위하여 5회 반복절입 공정중의 통배추, 세절배추 시료들의 화학적 산소요구량을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 절입횟수를 반복함에 따라 통배추의 시료에서는 초기염수, 절입염수, 혼합수의 COD가 반복에 따라 증가하였으나, 세절배추에서는 5회 반복함에 따라 일정한 변화의 경향성은 보이지 않았다.

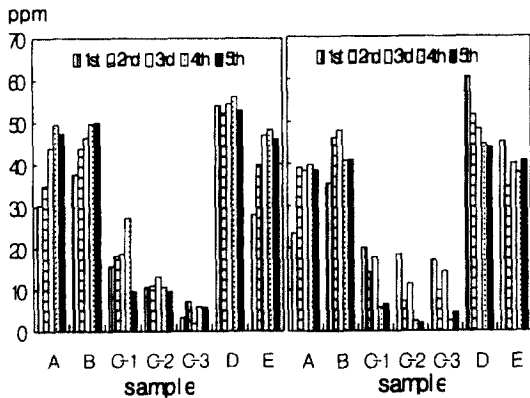


Fig. 4. Changes in COD (Chemical Oxygen Demand) of brines during 5 successive salting process of quarter(left) & small cut(right) Chinese cabbage.

A : initial brine, B : salting brine, C1~C3 : washing water, D : drained water, E : total waste water (B+C1~C3+D)

1회 절임과정의 초기염수 COD값이 24 ppm이상이므로 이것은 천일염의 염류이온등의 환원성 물질에 의한 것으로 추측된다. 또한 절임과정에서 초기염수와 절임염수간의 COD값의 차이를 보면 절임을 반복할수록 통배추는 7.5 ppm(1회 반복 후), 9 ppm(2회 반복 후), 2.6 ppm(3회 반복 후)만큼씩 증가하였고, 세절배추에서는 11.9 ppm(1회 반복 후), 7 ppm(2회 반복 후), 9.4 ppm(3회 반복 후)만큼 증가하였다. 이는 배추에서 용출된 환원성 물질의 증가에 의한 것으로 생각되며 통배추보다 세절배추에 의한 증가폭이 더 큰 것을 알 수 있다.

초기염수와 절임염수의 COD값은 Fig. 3의 가용성 고형물의 함량변화와 절임 반복에 따라 대체로 비례적인 상관관계를 갖는 것으로 나타났다.

청정지역에서 폐수의 COD 배출 허용기준을 보면, 1일 배출량이 50 ppm 이하인데⁽²⁰⁾, Fig. 4의 COD값을 보면 통배추와 세절배추의 5회 연속 절임공정 후의 혼합액에서는 50 ppm 이상의 COD값을 나타내어 적합한 처리 없이는 비교적 높은 오염도의 폐수가 방출될 수 있음을 시사하였다.

미생물 총균수

배추 절임공정 후 생성되는 폐염적수의 미생물 오염도를 추정하기 위하여 절임단계에 따른 시료의 생균수를 측정한 결과는 Table 1, 2와 같다.

통배추와 세절배추의 절임공정 중 미생물 생균수는 탈수액과 혼합수에서 특히 높게 나타났다. 1회 초기염수의 미생물 생균수를 보면 통배추에서는 전혀 측정

Table 1. Variations in the count of microorganisms in 5 repeated salting process of quarter-cut Highland Chinese cabbage.
(× 10⁴ CFU/ml)

salting process	samples						
	A	B	C1	C2	C3	D	E
1st	0	11	46	4	0	1892	8
2nd	5	9	7	1	0	269	200
3rd	33	12	92	0	0	780	284
4th	41	16	22	0	0	2133	151
5th	15	51	33	0	0	4228	156

Table 2. Variations in the count of microorganisms in 5 repeated salting process of small-cut Highland Chinese cabbage.
(× 10⁴ CFU/ml)

salting process	samples						
	A*	B	C1	C2	C3	D	E
1st	33	151	169	80	48	442	272
2nd	51	64	120	39	34	1754	206
3rd	43	78	41	27	3	1967	335
4th	67	50	25	30	17	2081	403
5th	69	32	40	30	5	4848	448

*A : initial brine, B : salting water, C1~C3 : washing water, D : drained water, E : total waste water (B+C1~C3+D)

되지 않았고, 세절배추에서는 33×10⁴CFU/ml로 나타났으며 통배추의 2, 3회 세척수에서도 거의 미생물 생균이 나타나지 않았는데, 세절배추의 2, 3회 세척수에서는 3~80×10⁴ CFU/ml로 나타났다. 그리고 통배추와 세절배추 모두 탈수액에서의 미생물 생균수는 2×10⁶~5×10⁷ CFU/ml로 가장 높게 나타났는데, 이것은 배추 내 젖산균의 발효에 의한 것으로 생각된다. 통배추와 세절배추의 절임염수의 미생물 생균수는 절임을 5회 반복할수록 크게 증가하지 않았는데 이는 절임염수의 염도가 높아 번식하지 못한 것으로 생각되며, 이 결과로 보아, 절임염수를 재활용함에 있어서 미생물의 오염은 크게 문제가 되지 않으리라고 생각된다. 김치 절임공정중 생성된 폐염수에 관한 보고⁽¹⁷⁾에 의하면 절임횟수를 10회 반복하여 절임염수 내의 미생물 변화를 관찰하였을때, 미생물의 종류는 대부분 젖산균이고, 미생물의 숫자는 절임횟수 8회(16×10⁶ CFU/ml)이후부터 급격하게 증가하였다.

김치공장에서는 대체로 절임염수를 5회 이하 재사용한 후 폐수로써 처리하는데, 본 실험결과 5회 이내의 염수 반복 재사용에서는 미생물에 의한 문제는 크지 않을 것으로 사료된다. 그러나, 절임염수에서의 미생물 증식이 어렵다는 것은 이 염수를 그대로 배출할 경우, 강이나 하천의 미생물 및 생명체의 정상적인 성장에 영향을 미치게 된다는 것으로 환경오염 방지를 위해서는 폐염수의 처리가 매우 중요하다고 생각된다.

요 약

김치 제조과정 중에 발생하는 고농도 염적수에 의한 환경오염방지 및 수자원과 천일염 재활용연구의 기초연구로서, 통배추와 세절배추의 절임과정 중에 발생하는 폐염수의 염도, pH, 가용성 고형물, 미생물 생균수를 측정하여 절임공정의 단계별로 비교 조사하였다. 염도는 초기염수와 절임염수에서 14~16%, 세척과정후에는 0~2%이며 탈수액은 4%정도이고 절임공정에서 배출되는 혼합수는 6~8%의 염도를 나타내고 있다. 초기염수, 절임염수, 탈수액 그리고 혼합수는 절임공정 횟수를 반복할수록 염도가 증가하였고, pH는 점점 낮아졌다. 가용성 고형물의 함량은 혼합수가 8°Brix이며 초기염수와 절임염수에서 15°Brix를 넘는 높은 경향을 보였고, 절임횟수를 반복함에 따라 증가하였으며 통배추의 폐염수가 세절배추보다 전반적으로 높게 나타났다. COD는 탈수액에서 약 50 ppm, 혼합수는 초기염수와 절임염수와 비슷한 약 40 ppm의 수치를 보였고 절임횟수 간에 큰 폭의 차이를 보였으며 통배추보다 세절배추의 폐염수의 COD가 높은 수치를 나타내었다. 미생물 총균수는 탈수액을 제외한 폐염수에서 4×10^6 CFU/ml이하의 수치를 나타내었고, 전체적으로 세절배추의 시료에서 통배추보다 더 높았다.

감사의 글

본 논문은 농림부에서 시행된 농림기술개발사업의 연구 결과로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. National Statistical Office 1996's (Local) Number of establishments, quantity and value of shipments of products by province. p.447 (1996)
2. Kim, B.G. Research Report Reuse of brining wastewater in Kimchi industry (in Korean). The Institute of Environmental Science and Engineering, Ministry of Environment, Seoul, Korea, pp. 14-45 (1997)
3. Han, E.S. and Seok, M.S. The development of salting-process of Chinese cabbage for Kimchi processing plant (in Korean). Food Industry and Nutrition. 1(1) 50-70 (1996)
4. Han, E.S. Salting storage effects of Chinese cabbage for the Kimchi processing plant. Cooperative Review 14: 148-155 (1993)
5. Rhee, H.S., Lee, C.H. and Lee, G.J. Changes in the chemical composition and textural properties of Korean cabbage during salting (in Korean). Korean J. Soc. Food Sci. 3(1): 64-70 (1987)

6. Kim, W.J., Ku, K.H. and Cho, H.O. Changes in some physical properties of Kimchi during salting and fermentation (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 20(4): 483-487 (1988)
7. Park, W.S., Lee, I.S., Han, Y.S. and Koo, Y. J. Kimchi preparation with brined Chinese cabbage and seasoning mixture stored separately (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 26: 231-237 (1994)
8. Kim, K.O., Moon, H.A. and Jeon, D.W. The effect of low molecular weight chitosans on the characteristics of Kimchi during fermentation (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 27(3): 420-427 (1995)
9. Han, K.Y. and Noh, B.S. Characterization of Chinese cabbage during soaking in sodium chloride solution (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 28(4): 707-713 (1996)
10. Woo, K.J. and Koh, K.H. A study on the texture and taste of Kimchi in various saltings (in Korean). Korean J. Soc. Food Sci. 5(1): 31-41 (1989)
11. Kim, J.B., Yoo, M.S., Cho, H.Y., Choi, D.W. and Pyun, Y.R. Changes of physical characteristics of Chinese cabbage during salting and blanching (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 22: 445-448 (1990)
12. Lee, C.H. and Hwang, I.J. Comparison of cutting and compression tests for the texture measurement of Chinese cabbage leaves (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 20(6): 749-754 (1988)
13. Choi, S.Y., Kim, Y.B., Yoo, J.Y., Lee, I.S., Chung, K.S. and Koo, Y.J. Effect of temperature and salts concentration of Kimchi manufacturing on storage (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 22(6): 707-710 (1990)
14. Yoo, M.S., Kim, J.B. and Pyun, Y.R. Change in tissue structure and pectins of Chinese cabbage during salting and heating (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 23(4): 420-427 (1991)
15. Lee, N.S. and Kyung, K.H. Single cell protein production from Chinese cabbage juice (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 23(5): 646-648 (1991)
16. Lee, I.S., Park, W.S., Koo, Y.J. and Kang, K.H. Changes of some characteristics of brined Chinese cabbage of fall cultivars during storage (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 26(3): 239-245 (1994)
17. Lee, J.H. Research Report: Reuse of brining wastewater in Kimchi industry (in Korean). The Institute of Environmental Science and Engineering, Ministry of Environment, Seoul, Korea, pp. 15-19 (1997)
18. Kim, J.T. Environmental pollution analysis method (water), Sinkwang Press, Seoul, pp.75-76 (1991)
19. Han, E.S., Seok, M.S., Chun, J.K. and Jo, J.S.: Effects of cutting methods on the yield, salinity and pH of salted Chinese cabbage. Foods and Biotechnol., 5, 1-6 (1996)
20. Kang, Y.S., Kim, J.O., So D.W., Jun, B.Y., Chung, Y.T., and Yoo, Y.J. Hygiene regulation, Hyungsul Press, Seoul, pp. 427-428 (1988)