

묵은 김치 제조과정에서의 이화학적 및 미생물학적 특성 변화

유맹자* · 김형량 · 정희종
송원대학 식품영양과* · 전남대학교 식품공학과
(2001년 10월 15일 접수)

Changes in Physicochemical and Microbiological Properties in Low-Temperature and Long-Term Fermented Kimchi during Fermentation

Maeng-Ja Yoo*, Hyung-Ryang Kim, and Hee-Jong Chung
Department of Food & Nutrition, Songwon College*
Department of Food Science and Technology, Chonnam National University
(Received October 15, 2001)

Abstract

To develop the low-temperature and long-term fermented kimchi, kimchi was prepared according to the recipe of a specific ratio of major and minor ingredients and adjusted its salinity to 3.7%. Prepared kimchi fermented at $15 \pm 1^\circ\text{C}$ for 24 hours and transferred and fermented in a refrigerator only used to make low-temperature and long-term fermented kimchi at $-1 \pm 1^\circ\text{C}$ for 30 weeks. During 30 weeks of fermentation the changes in physicochemical and microbiological properties of low-temperature and long-term fermented kimchi were studied. The initial pH of 6.47 decreased gradually and dropped to pH 4.0 after 14 weeks of fermentation, and then it maintained at same level. Acidity increased to 0.49% on 2 weeks of fermentation and kept at 0.47~0.50% during 2 to 30 weeks fermentation. Salinity was slightly increased at early stage and started to decrease on 4 weeks of fermentation, and then it did not change. The change of reducing sugar content was closely related to the trend of pH change with a very high correlation coefficient($r = 0.912$). Lactic acid, citric acid, malic acid, succinic acid and acetic acid were major organic acids contained in low-temperature and long-term fermented kimchi. Vitamin C content decreased at initial stage of fermentation and then slightly increased up to the maximum of 22.3 mg% on 8 weeks of fermentation. In color measurement, L value continued to increase during the fermentation and reached at the highest of 55.45 on 22 weeks of fermentation, and a and b values of 3.62 and 4.54 also increased to 31.26 and 37.32 on 30 weeks of fermentation, respectively. Total microbial count increased slowly from beginning and was the highest on 4 weeks of fermentation, and then began to decrease slowly. Count of *Lactobacillus* spp. was highest after 6 weeks, but count of *Leuconostoc* spp. was highest on 2 weeks of fermentation, and then both showed a slow decrease. Yeast count wasn't increased until 4 weeks of fermentation and then increased rapidly to get the highest on 10 weeks of fermentation.

Key Words : Kimch, low-temperature and long-term fermented kimchi, and physicochemical properties

I. 서론

김치는 시대, 지역, 계절 등에 따라 사용하는 재료나 제조 방법이 다양하여 지금까지 조사된 김치의 종류만 해도 190여종에 이르며¹⁾ 이들 김치의 맛도 절임 정도와 부재료의 혼합비율 등에 따라 크게 달라지기 때문에 김치의 종류에 따라 아주 다양하다. 최근에 김치를 이용한 요리도 50여종 이상이 개발되어 김치의 소비방법도 다양화되고 있다.

그러나 경제발전으로 힘입어 식생활 패턴이 변화되고 인구의 도시집중과 여성의 사회 진출 등으로 가정김치의 소비량은 감소한 반면에 공장김치의 소비량이 크게 증가되고 있는 경향이 나타나고 있다. 1인 1일당 김치소비량은 1975년에 150g이던 것이 2002년에는 90g이하로 감소할 것으로 예측되고 있고 연간 김치 총 수요량도 약 150만 톤 수준에서 정체 될 것으로 전망되고 있다²⁾.

최근까지 각 가정에서 제조하여 개인의 기호에 따라 숙성되기 이전의 생김치를 먹거나 적당히 발효시켜 상쾌한 신맛을 내는 숙성김치를 즐겨 먹었으나, 김치전용 냉장고가 상품화되면서 갓 담은 김치, 숙성 김치, 묵은 김치별로 소비자의 기호가 다양하게 차별화되었다. 실제로 김치를 담가 먹다보면 지나치게 숙성된 김치가 생기게 됨에 따라 과숙 김치를 선호하는 소비자들이 증가되면서 가정에서 뿐 만 아니라 김치공장에서라도 의도적으로 묵은 김치를 상품화하고 있는 실정이다.

그렇지만 일반적인 김치의 발효조건에서 김치를 장기 저장하는 경우 관련 미생물과 효소작용에 의해 불쾌한 휘발성 유기화합물의 생성으로 인하여 맛과 냄새가 변화되고 pectin 등 조직 구성분의 분해로 인한 조직의 연화 등에 의해 김치의 품질이 크게 떨어지게 된다. 이 때문에 김치를 장기간 보존하는 방법으로 pH 조절 및 일부 효소의 파괴³⁾, 방부제의 첨가⁴⁾, 방사선 조사⁵⁾ 등의 방법이 검토되기도 하였다. 그러나 비교적 저장기간이 긴 김장김치에 관한 몇 가지 조사나 연구⁶⁻⁹⁾는 이루어진 바 있으나 묵은 김치에 대한 연구는 이루어진 바 없으며 특히 일반가정에서 묵은 김치를 쉽게 만들어 먹을 수 있는 제조 방법이나 묵은 김치의 특성에 대한 연구는 아직까지 수행되지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 보통김치보다 약간 높은 염도에서 김장김치의 제조법에 따라 김치를 제조하여 -1±1℃의 김치전용냉장고에서 장기간 발효시키면서 묵은 김치가 되기까지의 숙성과정에서 기간별 김치의 물리화학적 특성 및 관능적 특성의 변화를 구명하여 묵은 김치의 규격화된 상품화를 확립하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

배추는 2000년 2월 광주 광산에서 생산된 중량 2.9kg 내외의 월동용 결구배추를 사용하였고 고추, 마늘, 멸치젓, 소금은 광주 농산물 도매시장에서 김치를 제조하는 당일 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) 묵은 김치의 제조

배추의 밑동을 다듬고 세로 방향으로 두 쪽으로 나누어 16%의 소금물에 침지한 후에 곧바로 꺼내 소금을 배추줄기에 골고루 뿌리는 절충법⁹⁾으로 배추 한쪽당 80 g의 소금을 뿌려 6시간 동안 절인 다음, 흐르는 물에 3번 수세하여 12시간 동안 방치하여 잔여 수분을 제거하여 염도 3.0의 절임배추를 제조하였다. 묵은 김치의 제조에 사용한 절임배추와 부 재료의 혼합비율은 <Table 1>과 같고 최종 염도는 3.7%로 조절하였다. 제조된 김치는 플라스틱통(30×20×25cm, 두께 2mm)에 8.0 kg씩 넣어 15±1℃에서 24시간 동안 발효시킨 후에 -1±1℃의 김치냉장고(ANAX, KC-070S)에 옮겨 30주 동안 숙성시켰다.

2) 묵은 김치 제조과정에서의 이화학적 성분 변화

(1) 적정산도 및 pH

적정산도는 AOAC 법¹⁰⁾에 준하여 배추김치포기를 세로로 4등분하여 마쇄한 20 g의 시료에 증류수 180 ml를 가하여 4겹의 cheese cloth로 거친 고형분을 여과

<Table 1> Ingredient ratios for the preparation of low-temperature and long-term fermented kimchi

Ingredient	Quantity (g)
Korean cabbage	100.0
Powdered red pepper	4.2
Garlic	2.8
Ginger	0.7
Fermented anchovy sauce	5.6
Green onion	2.1
Sugar	0.7
Fermented shrimp sauce	3.5
Watercress	1.4
Welsh onion	1.4
Onion	2.8

하여 얻은 여과액에 phenolphthalein 지시약 3 방울을 떨어뜨리고 0.1N-NaOH로 적정하여 소요된 0.1N-NaOH의 양을 lactic acid(%)로 환산하여 산도로 나타내었다. pH는 앞에서 조제한 김치 여과액의 pH를 pH meter (Orion Model 520A, U.S.A)로 측정하였다.

(2) 염도

염도는 AOAC 법¹⁰⁾에 따라 적정산도에서와 동일한 방법으로 조제한 김치 여과액의 염도를 염도계 (Merbabu NS-3P)를 사용하여 측정하였다.

(3) 환원당 함량

김치의 환원당은 Somogyi-Nelson법¹¹⁾을 이용하여 520nm에서 흡광도(Hitachi, U-2000, Spectrophotometer)를 측정하였고 glucose 검량선으로 산출하였다.

(4) 유기산 함량

유기산은 김 등¹²⁾의 방법에 따라 김치시료 100 g을 취하여 분쇄기에 넣고 마쇄하여 4겹의 cheese cloth로 거친 고형분을 제거하고 여과지(Whatman No. 2)로 여과한 김치 여과액 0.1 mL, 3차 증류수 0.1 mL 및 acetonitrile 0.4 mL를 1.5 mL tube에 넣은 후 1분 동안 잘 흔들어 혼합하였다. 잘 혼합된 시료를 7,000×g에서 5분간 원심 분리시키고 0.45 µm millipore filter로 여과하여 HPLC(Waters, Milford, MA, USA)를 사용하여 분석하였다. HPLC의 분석 조건은 column은 Aminex HPX87H, mobile phase는 0.009N H₂SO₄, detector는 UV detector(210 nm), chart speed는 0.5 cm/min, injection volume은 10 µl로 하였다.

(5) 총 비타민 C 함량

총 비타민 C 함량은 2, 4-dinitrophenyl hydrazine (DNP)비색법¹³⁾으로 정량하였다.

(6) 색도

색도는 AOAC법¹⁰⁾에 따라 배추김치포기의 바깥쪽으로부터 4번째 잎을 선택하여 부착된 고춧가루 등의 양념을 종이타월로 잘 닦아내고 마쇄한 후 그 마쇄물을 Color & Color Difference meter(MINOLATA CM-3600d, Minolta Co., LTD, Japan)를 사용하여 Hunter color value(L, a, b)를 측정하였다.

(7) Pectin 함량

Pectin 함량은 AOAC법¹⁰⁾에 따라 우선 김치로부터 알코올불용성 펙틴(alcohol insoluble solid, AIS)을 분리하고 열수가용성 펙틴(hot water soluble pectin,

HWSP), 염가용성 펙틴(sodium hexametaphosphate soluble pectin, NaSP), 산가용성 펙틴(hydrochloric acid soluble pectin, HCISP)을 순차적으로 분별 추출하여 얻은 분획물을 Carbazole-sulfuric acid법¹⁴⁾으로 측정하였다.

3) 묵은 김치 제조과정에서의 미생물의 변화

미생물 수의 경시적인 변화를 측정하기 위해 총 균수, *Lactobacillus* spp. 및 *Leuconostoc* spp.의 젖산균수 및 효모수를 측정하였다.

(1) 총 균수

총 균수¹⁵⁾는 무균적으로 김치즙액 1 mL를 취하여 0.1% peptone water로 적당히 희석한 희석액 1 mL를 TGY(tryptone-glucose-yeast extract) agar 배지에 pouring culture method로 접종한 다음 30°C에서 48시간 배양한 후 형성된 colony수를 계수하였고 동일한 실험을 3번 반복하여 평균치를 산출하였다.

(2) *Lactobacillus* spp.와 *Leuconostoc* spp. 의 수

Lactobacillus spp. 및 *Leuconostoc* spp. 수¹⁵⁾는 *Lactobacilli* MRS broth(Difco)에 0.002% bromophenol blue를 첨가하여 미리 제조한 고체배지위에 김치즙액 희석액 0.1 mL를 도말하는 surface culture method로 접종한 다음 25°C에서 72시간 배양한 후에 형성된 colony수를 계수하였고 동일한 실험을 3번 반복하여 평균치를 산출하였다. 이때 *Leuconostoc* spp.는 colony가 전체적으로 암청색을 띄며 환이 없고 *Lactobacillus* spp.는 전체적으로 담청색이거나 중앙에 암청색의 환이 있고 또는 전체적으로 흰색인 것으로 구분되었다.

(3) 효모 수

효모의 수¹⁶⁾는 김치즙액 희석액 0.1 mL를 취하여 미리 10% tartaric acid로 배지의 pH를 3.5±0.1로 조절된 potato dextrose agar(Difco)에 도말하고 30±1°C에서 3일간 배양하여 형성된 colony수를 계수하였고 동일한 실험을 3번 반복하여 평균값으로 취하였다.

4) 통계분석

묵은 김치 제조과정에서의 이화학적 성분 변화는 각각 3회 반복하여 측정하였고 분석 data에 대한 통계 처리는 SAS PC+ 프로그램을 이용하여 평균값과 표준편차를 산출하였고 One-way ANOVA 및 Duncan's multiple range test에 의하여 유의성을 분석하였다¹⁷⁾.

III. 결과 및 고찰

1. 묵은 김치의 제조과정에서의 이화학적 성분 변화

1) pH와 적정산도의 변화

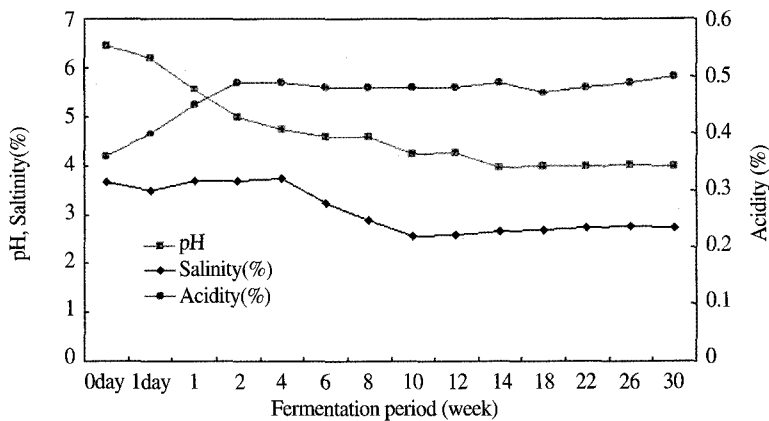
묵은 김치 발효과정에서의 pH와 적정산도의 변화는 <Fig. 1>에 나타낸 바와 같다. pH는 담근 직후부터 서서히 감소하여 10주 후에 가장 맛있는 pH인 4.2가 되었고 14주 째에 3.97까지 감소하다가 18주 후부터는 크게 변하지 않고 pH 3.97~4.01로 가식범위가 유지되었다. 이는 최 등¹⁸⁾이 15±1°C에서 제조한 김치를 젖산 함량이 0.43%에 이를 때까지 숙성시킨 후 포장하여 -1±1°C 저장하였을 경우 저장 80일에 pH 4.2 정도가 되었다는 결과와 거의 일치하였다.

적정산도는 제조당일 0.36%이던 것이 저장 2주 째

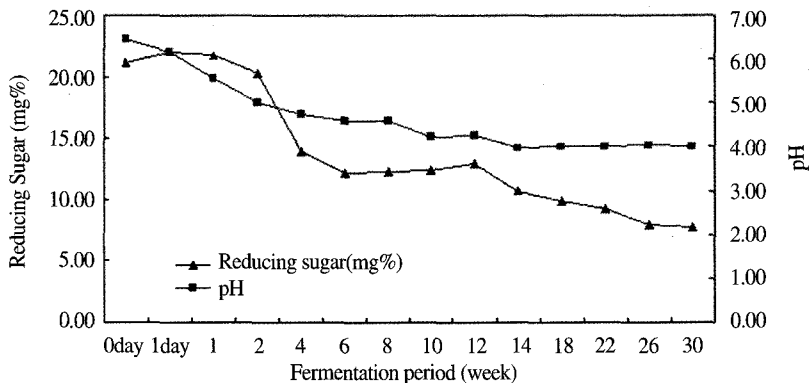
에 0.49%로 증가하였다가 그 후부터 30주 사이에는 0.47~0.50%로 거의 변화가 없어 pH 변화에 비하여 다소 그 폭이 낮았는데 이것은 본 실험에서 전라도 김치의 특성을 살려 멸치액젓과 새우젓의 첨가량을 높여 젓갈에 함유된 칼슘이 생성된 산을 부분적으로 중화시키고 발효온도가 -1±1°C로 일반김치에 비하여 낮았기 때문에 사료되며 최 등¹⁸⁾도 -1±1°C에 저장한 김치는 pH의 변화와는 달리 산도는 큰 변화가 없었다고 보고한 바 있다.

2) 염도의 변화

묵은 김치 제조과정에서의 초기 염도는 <Fig. 1>에서와 같이 일반 김치의 적정 염농도인 3.0%¹⁹⁾보다 높은 3.67%이었고 발효초기부터 4주 째까지는 오히려 약간 증가하다가 10주 째에는 2.57%로 감소하였고 그 이후



<Fig. 1> Changes in pH, titratable acidity, and salinity of low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation.



<Fig. 2> Changes of reducing sugar content in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation.

<Table 2> Correlation coefficients¹⁾ between pH, acidity, malic acid, Hunter's color values, and reducing sugar content in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation

	Reducing sugar
pH	0.912 ***
Acidity	-0.468 *
Malic acid	0.964 ***
L	-0.853 ***
a	-0.756 ***
b	-0.964 ***

1) Significant at the level of $p < 0.05^*$, $p < 0.001^{***}$

부터는 다시 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 김치의 염도 변화는 배추 내외의 삼투압 현상이 크게 영향을 미치는 것으로 사료되며 일단 어느 정도 평형이 이루어지면 염도의 감소는 크게 둔화되는 것으로 추정된다.

3) 환원당 함량의 변화

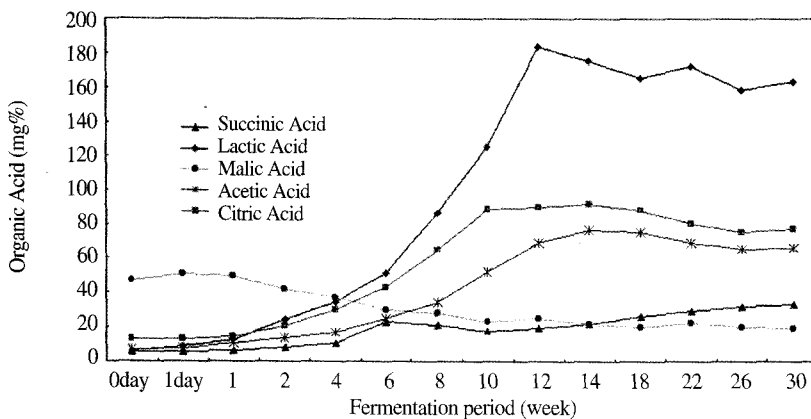
환원당 함량의 변화는 <Fig. 2>에 나타난 바와 같이 담금 직후에 21.15 mg%이던 것이 발효 4주 째까지는 13.84 mg%로 급격히 감소하다가 12주 째까지는 12.89 mg%로 서서히 감소하다가 그 후에 다시 크게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 환원당의 감소 시기는 pH 감소나 총 산생산량의 증가가 일어나는 시기와 일치하였다는 김 등¹²⁾의 보고와도 일치하였고 이들의 상관관계를 분석한 결과 <Table 2>와 같이 환원당과 pH는 $r=0.912$, 환원당과 malic acid는 $r=0.964$ 의 높은 상관관계를 나타냈다.

4) 유기산 함량의 변화

묵은 김치 제조과정에서의 주요 유기산은 lactic acid, citric acid, malic acid, succinic acid, 및 acetic acid이었으며 발효과정에서 이들 유기산의 함량 변화는 <Fig. 3>에서와 같다. 김치 숙성과정에서 가장 많이 생성되는 lactic acid는 담글 때 6.2 mg%이던 것이 발효 4주 째에 34.3 mg%, 12주 째에 184.3 mg%로 각각 급격하게 증가되었고 그 후에는 서서히 감소하였으나 큰 변화는 없었다. Citric acid는 젓산에 비하여 생성된 양은 적었으나 그 변화 경향은 비슷하였고 발효 초기에 많이 형성되는 malic acid는 초기 47.4 mg%이던 것이 4주 째에는 37.1 mg%, 14주 째에는 21.9 mg%로 크게 감소하였으나 그 이후부터 저장 30주 째까지는 아주 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이러한 감소현상은 김치 중의 lactic acid bacteria에 의해 malic acid가 lactic acid와 acetic acid로 전환되기 때문으로 보여진다²⁰⁾. Acetic acid는 담금 당일 6.9 mg%로 그 양이 적었으나 발효가 진행되면서 계속 증가하여 14주 째에 76.4 mg%로 최고치를 보인 후에 다시 서서히 감소하였다. 김치의 상쾌한 신맛을 주는 succinic acid는 담금 당일 5.4 mg%이던 것이 6주 째에 23.4 mg%로 급격하게 증가를 보인 후에 10주 째까지 다시 감소하다가 14주 째부터는 서서히 증가하는 것으로 나타났다.

김치는 주로 젓산균에 의해 생성된 젓산에 의해 숙성되지만 그 외에도 여러 가지 유기산을 생성하여 상큼한 맛을 내게 된다²¹⁾.

김치중의 유기산과 pH, 산도, 염도, 환원당 함량, Hunter's color values와의 상관관계를 분석하였는데 <Table 3>에 나타난 바와 같이 산도를 제외한 모든 값들과 높은 상관관계가 있는 것으로 나타났다. Malic



<Fig. 3> Changes of organic acids content in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation.

<Table 3> Correlation coefficients¹⁾ between organic acids content and pH, acidity, salinity, reducing sugar content, Hunter's color values in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation

	Acetic	Succinic	Lactic	Malic	Citric
pH	-0.851***	-0.855***	-0.866***	0.942***	-0.833***
Acidity	0.476**	0.490**	0.435**	-0.496***	0.477***
Salinity	-0.716***	-0.613***	-0.753***	0.750***	-0.819***
Reducing sugar	-0.843***	-0.939***	-0.849***	0.964***	-0.854***
L	0.924***	0.899***	0.885***	-0.861***	0.800***
a	0.798***	0.843***	0.800***	-0.888***	0.820***
b	0.903***	0.919***	0.889***	-0.870***	0.814***

1) Significant at the level of p<0.05*, p<0.01**, p<0.001***

acid와 환원당(r=0.964)이 가장 높은 상관관계를 보인 반면에 lactic acid와 환원당(r=-0.849), succinic acid와 환원당(r=-0.939)은 높은 역의 상관관계를 나타낸 것으로 보아 발효과정에서 김치가 숙성되면서 미생물이 환원당을 lactic acid, succinic acid 등으로 분해하는 것으로 사료된다.

5) 총 비타민 C 함량의 변화

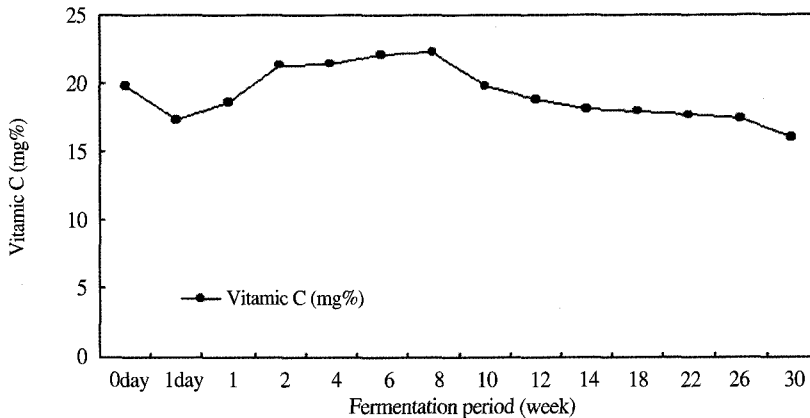
총 비타민 C 함량의 변화는 <Fig. 4>에서와 같이 담금 당일 19.8 mg%이던 것이 24시간 발효후에 17.2 mg%, 1주일 째에는 18.6 mg%로 감소하다가 2주일 째 부터는 오히려 약간씩 증가하여 8주 후에 최고치인 22.3 mg%에 달하였으며 그 이후에는 다시 점차 감소하였다. 이 같은 결과는 25°C와 15°C의 발효온도에서는 거의 같은 경향을 보여 그 함량이 각각 19 mg%와 19.5 mg%였으나 5°C에서는 발효 20일 후에 23 mg%로 최고에 도달하고 그 이후에는 감소하였다는 보고¹⁶⁾와

일치하였다. 또한 본 실험에서는 30주 동안의 묵은 김치 발효과정에서 모든 시료김치에 16.0~22.3 mg%의 비타민 C가 함유된 것으로 분석되었다.

6) 색도의 변화

묵은 김치의 숙성기간에 따른 김치의 색도 변화를 측정된 결과는 <Table 4>와 같은데 L값은 초기에 7.97 이던 것이 4주 째에 이르러 17.35로 적속기에 이르러 김치의 색깔이 밝아지고 있음을 시사하였고 그 이후에도 명도는 계속 높아져 22주 째에 55.45로 최고치를 나타냈다. 그러나 a값은 초기의 3.62에서 2주 째에 20.53으로 급격히 증가하여 14주 째에 28.24로 최고치를 보인 후에는 거의 비슷하였고, b값은 초기에 4.54이던 것이 14주 째에는 27.82로 높아져 숙성기간이 길어질수록 더 증가되는 경향을 보였다.

신 등¹⁵⁾은 김치를 온도별로 저장하면서 색상을 관찰하였는데 온도가 높을수록 변화의 정도가 심하고 특히



<Fig. 4> Changes of total vitamin C content in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation.

적숙기까지 L값이 상승하고 적색도와 황색도도 크게 증가하는 경향이었으나, 5°C에서는 그 변화가 극히 완만한 증가를 나타내 본 실험결과와 거의 일치하였다.

김치즙액의 색상으로 김치의 숙성정도를 평가하기 위해서는 a와 b값을 지표로 삼을 수 있는데²²⁾ 본 실험 결과 a와 b값으로만 적숙기를 판정한다면 숙성 4주에서 8주 사이가 적숙기라 할 수 있고 14주부터는 과숙기에 이른 것으로 판정되었다. 또 김치의 적숙기를 예측하는 한 방법으로 a와 b의 비(a/b)를 이용할 수 있는데 노²²⁾는 a/b의 값이 1.0이상 혹은 1.0에 가까울 때는 미숙기, 0.8부근 일 때는 적숙기, 0.8보다 작아질수록

적숙기에서 과숙기로 옮겨감을 알 수 있다고 하였다. 그러나 본 연구 결과에서는 0.8이상 혹은 1.0에 가까울 때에 미숙기, 1.5부근일 때 적숙기, 그 후 a/b 값이 낮아지면서 과숙기로 접어드는 차이점을 보였다.

목은 김치의 숙성기간 중 김치 마쇄물의 색도와 pH, 산도, 비타민 C 함량, 및 유기산 함량과의 상관관계는 <Table 5>와 같다. pH와 Hunter's color values와는 상당히 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있는데 pH가 감소함에 따라 L, a, b값은 전반적으로 증가하는 경향이 나타났고 적색도인 a값과 pH는 높은 역의 상관관계($r = -0.960$)가 있었다. 반면에 비타민 C 함량은 숙성기간 중 증폭이 심하여 상관관계가 나타나지 않았고 유기산은 밀접한 상관관계를 나타냈는데 그 중 malic acid만 역의 상관관계를 보여 김치가 숙성됨에 따라 L, a, b값이 증가하면 malic acid 함량은 감소하는 상관관계를 보였으며 나머지 유기산과의 관계는 모두 높은 상관관계를 나타냈다.

<Table 5> Correlation coefficients¹⁾ between Hunter's color values and pH, acidity, vitamin C content, malic acid content in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation

	L	a	b
pH	-0.80***	-0.960***	-0.859***
Acidity	0.432**	0.786***	0.589***
Vitamin C	-0.321**	-0.132*	-0.222**
Malic acid	-0.861***	-0.888***	-0.871***

1) Significant at the level of $p < 0.05^*$, $p < 0.01^{**}$, $p < 0.001^{***}$

7) Pectin 함량의 변화

목은 김치 발효과정에서의 알코올불용성 고형물(AIS) 함량의 변화는 <Fig. 5>에 나타난 바와 같이 12주 쯤까지는 상당량 감소하였으나 그 이후에는 완만한 감소를 보였다. 이와 이²³⁾도 AIS의 함량은 김치의 숙

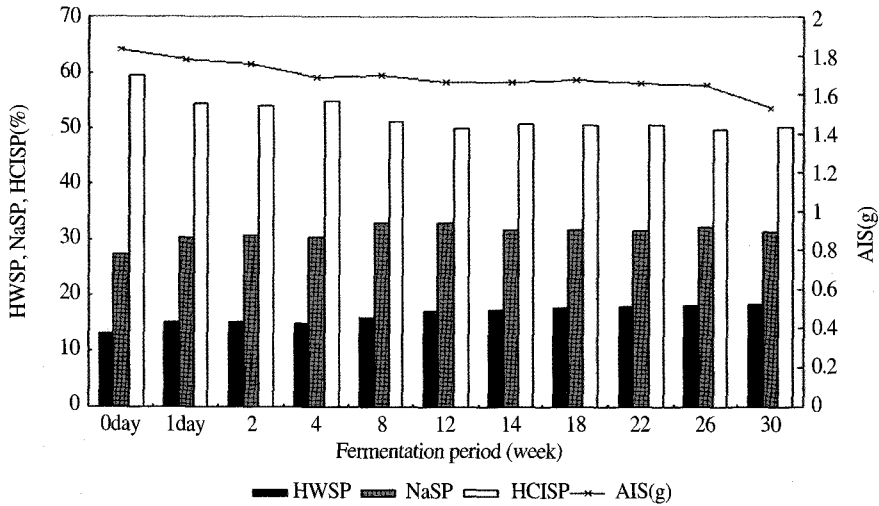
<Table 4> Changes of Hunter's color values in low-temperature and long-term fermented kimchi during fermentation

Fermentation period (week)	Color value			
	L	a	b	a/b
0 day	7.97 ± 0.50 ^h	3.62 ± 0.04 ^f	4.54 ± 0.04 ^j	0.80
1 day	7.97 ± 0.50 ^h	5.36 ± 0.10 ^f	6.65 ± 0.05 ^{ij}	0.81
1	9.23 ± 0.67 ^h	4.27 ± 0.16 ^c	11.63 ± 1.52 ^{ih}	1.23
2	11.78 ± 0.82 ^g	20.53 ± 1.75 ^d	13.54 ± 1.43 ^h	1.52
4	17.35 ± 0.60 ^f	23.41 ± 2.71 ^{cd}	13.56 ± 1.39 ^g	1.73
6	18.10 ± 0.68 ^f	25.40 ± 3.26 ^{bc}	15.70 ± 1.46 ^f	1.62
8	21.81 ± 0.83 ^e	24.98 ± 3.28 ^{bc}	16.34 ± 2.12 ^c	1.53
10	22.74 ± 1.70 ^e	26.32 ± 3.32 ^{bc}	20.18 ± 2.40 ^d	1.30
12	26.98 ± 1.87 ^d	27.96 ± 3.74 ^{abc}	23.24 ± 2.36 ^b	1.20
14	48.56 ± 2.00 ^c	28.24 ± 1.30 ^{abc}	27.82 ± 1.92 ^a	1.02
18	52.37 ± 1.30 ^f	28.23 ± 2.81 ^{abc}	28.60 ± 3.49 ^a	0.99
22	55.45 ± 1.44 ^a	29.27 ± 2.19 ^{ab}	32.89 ± 2.66 ^b	0.89
26	53.48 ± 1.44 ^{ab}	31.94 ± 2.70 ^a	37.25 ± 2.26 ^c	0.86
30	54.23 ± 1.27 ^{ab}	31.26 ± 1.29 ^a	37.32 ± 2.34 ^{bc}	0.84
F-value	96.81***	42.59***	84.46***	

Data were presented as means ± standard deviation.

Significant at the level of $p < 0.05^*$, $p < 0.01^{**}$, $p < 0.001^{***}$

Means with the same letter are not significantly different at $p < 0.05$.



<Fig. 5> Changes of pectin content in low-temperature and long-term fermented kimchi during Fermentation

성기간이 경과할수록 감소하고 숙성온도가 높을 경우 짧은 발효기간에 더 많은 양이 감소한다고 하였다.

AIS로부터 분리해 낸 HWSP, NaSP, HCISP의 함량비는 <Fig. 5>와 같다. 즉, 담금당일 HWSP는 13.1%, NaSP는 27.3%, HCISP는 59.6%로 각각 나타나 이와 이²³⁾의 12.6%, 27.8%, 59.6%와는 비슷하였으나 안과 이²⁴⁾의 23.7%, 38.9%, 41.4%와는 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. 이것은 염 절임 시간과 시료 선택에서 오는 차이로 생각되었다. HWSP는 김치가 숙성됨에 따라 다소 차이는 있으나 완만히 증가하다가 12주 째에 17.1%를 나타낸 후에는 거의 변화가 없었다. Low methoxyl group을 갖고 있는 펙틴질인 NaSP는 12주 째에 32.9%까지 증가하다가 14주 후부터는 거의 동일한 함량을 나타냈고 protopectin의 양으로 표시되는 HCISP는 제조당일 함량이 가장 높았고 24시간 발효후에 가장 크게 감소하였으며, 그 후에도 서서히 감소하다가 14주 째부터는 거의 변화가 없었다(p<0.05).

본 실험에서 김치가 숙성이 진행됨에 따라 methoxyl group이 비교적 많은 펙틴인 HWSP는 증가하고 HCISP, 즉 protopectin은 감소하였는데 류 등²⁵⁾은 AIS로부터 분리한 펙틴성분들은 숙성기간이 경과함에 따라 수용성 펙틴질은 증가하고 low methoxyl pectin과 protopectin은 감소하였는데 멸치젓을 첨가한 김치의 경우 펙틴의 분해를 다소 억제한다고 하였다. 안과 이²⁴⁾도 멸치젓이나 새우젓을 첨가한 김치의 경우 methoxyl group이 비교적 많은 pectin분획인 HWSP는 증가하고 HCISP는 감소하는 경향을 보였다고 보고하였다.

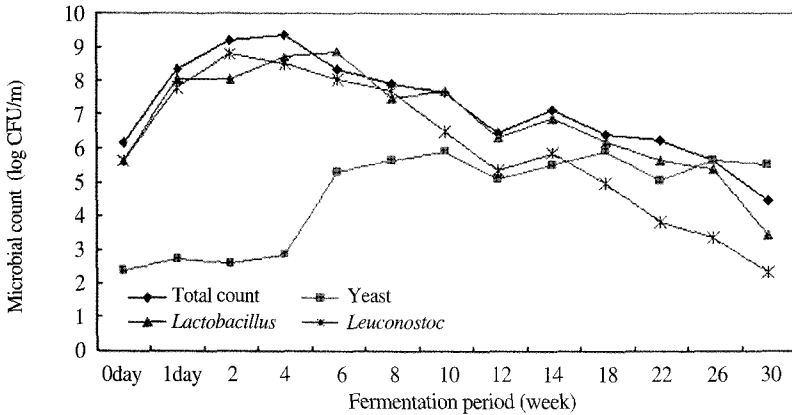
2. 묵은 김치 제조과정에서의 미생물의 변화

1) 총 균수의 변화

묵은 김치 제조과정에서의 총 균수의 변화는 <Fig. 6>과 같다. 총 균수는 사용 원료와 제조 조건에 따라 다르지만 보통 $1 \times 10^8 \sim 10^{10}$ cell/ml인데¹⁶⁾ 본 실험에서는 제조당일 1.58×10^6 이던 총 균수가 발효 4주 째에 최대 균수인 2.30×10^9 에 도달하였고 그 이후에는 서서히 감소하는 경향을 보였다. 본 실험에서 숙성온도가 저온인데도 높은 균수를 보인 것은 첨가한 멸치액젓과 새우젓이 좋은 단백질 급원으로 젖산균의 생육에 영향을 준 것으로 판단되는데 이는 4°C에서 생멸치 첨가군이 다른 군들에 비해 적숙기인 숙성 2주 째에 젖산균수가 최고치를 보였다는 류 등²⁴⁾의 결과에서 설명될 수 있다.

2) *Lactobacillus* spp.와 *Leuconostoc* spp.의 변화

Lactobacillus spp.는 제조당일 4.40×10^5 이던 것이 계속 증가되어 6주 째에 8.09×10^8 으로 최고치를 보였고 그 이후에는 서서히 감소하였는데 그 경향은 *Leuconostoc* spp.와 비슷한 것으로 관찰되었다(Fig. 6). *Lactobacillus* spp.는 5°C에서 발효시킨 경우 총균수가 먼저 최고치에 도달하고 4일 후에 최고치를 나타내 저온에서는 활발하게 증식하지 못한다고 보고한 신¹⁶⁾의 결과와도 일치하였다. 일반적으로 *Lactobacillus* spp.는 채소류 발효에서 산패균으로 알려져 있고²⁶⁾ 전 기간을 통하여 높은 분포를 나타내지만 pH가 3.8이하로 떨어지면 약간 감소하는 경향을 보인다.



<Fig. 6> Changes of total, *Lactobacillus* and *Leuconostoc*, and yeast counts in low-temperature and long-term fermented kimchi during Fermentation.

Leuconostoc spp.는 담금당일 4.65×10^5 이던 것이 2주 째에 6.17×10^8 으로 최고에 도달하였고 그 이후에는 점차 감소하여 30주 째에 2.20×10^2 까지 감소하였다. 일반적으로 김치의 발효 온도가 낮은 경우 총 균수도 낮아지고 출현 빈도가 높은 균들도 달라지는데 *Leuconostoc* spp.는 초기부터 급속하게 증가하다가 적숙기 pH에 도달하면 감소하게 되고 저장 온도가 낮을수록 높은 분포상태를 더 지속적으로 나타내는 경향이 있다. 주 발효균인 *Leu. mesenteroids*는 CO_2 를 생성하여²⁷⁾ 김치의 맛과 냄새에 좋은 효과를 주고 김치의 적숙기에 그 수가 최대로 되며 *Leu. mesenteroids*의 수가 감소하는 시기에는 김치의 산패를 야기시키는 *Lac. plantarum*이 증식하는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾.

3) 효모수의 변화

효모는 김치 제조당일 2.27×10^2 이던 것이 4주 째까지는 아주 느리게 증식하여 그 수가 7.27×10^2 이었으나 4~10주 째에는 빠른 속도로 증가하여 8.41×10^5 으로 최고치에 도달하였고 그 이후에는 $1.20 \times 10^5 \sim 8.43 \times 10^5$ 의 범위에서 거의 변하지 않았다(Fig. 6). 이처럼 김치의 발효후기에 효모수가 총균수보다 높거나 거의 같은 것은 발효과정에서 생성된 산에 의한 pH의 감소에도 잘 적응하고 발효온도가 $-1 \pm 1^\circ C$ 로 낮은 영향인 것으로 사료되었고, 김치 발효가 젖산균에 의해서 주도된다고 알려져 있으나 발효 말기에 김치조직이 연화되거나 부패되는 것은 효모와 깊은 관계가 있다²⁸⁾.

최²⁹⁾는 김치를 $1 \sim 8^\circ C$ 의 온도에서 숙성시켰을 때 효모가 50일까지는 완만하게 증가하였고 그 이후에는 급격히 증가하여 120일 후에는 4.5×10^5 에 달했으며 김치

원료 자체에도 1.0×10^3 수준의 효모가 존재한다고 보고하였다. 또 신 등³⁰⁾은 발효온도가 높을수록 효모의 발현이 빠르고 그 검출수준도 높았으며 $5^\circ C$ 에서 발효시킬 경우 발효 20일 쯤까지 효모수는 감소하였고 발효 48일 쯤부터는 증가하였는데 이때 pH가 최저인 4.0에 접근하였다고 하였다. 따라서 효모의 출현과 김치의 품질과는 밀접한 관계가 있으며 초기 김치 발효에서는 거의 효모 증식이 없다가 발효 말기에 나타났다고 보고한 효모수의 변화 경향과 본 연구 결과는 그 경향이 같음을 알 수 있었다.

이상의 실험결과를 고려해 볼 때 김치의 발효에 관여하는 미생물 집단의 증식양상은 배추의 품종과 발효 온도, 염분 등의 영향을 상당히 받지만 온도에 의한 영향도 상당히 클 것으로 사료되었다.

IV. 결 론

일반 가정에서 제조한 김치가 지나치게 숙성된 것이나 일부 김치공장에서 저온장기 발효시킨 김치를 소위 '묵은 김치'라 하여 즐겨 먹고 있고 상품화되어 유통되고 있으면서도 학술적인 연구는 거의 수행되지 않은 묵은 김치를 묵은 김치 제조에 적합한 염도 및 주·부 재료의 혼합비율로 김치를 담가 $15 \pm 1^\circ C$ 에서 1일 동안 예비 숙성시킨 후에 $-1 \pm 1^\circ C$ 의 김치전용냉고에서 30주 동안 발효시키는 과정에서 김치의 이화학적 및 미생물학적 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

pH의 변화는 제조 당일 pH 6.47이던 것이 발효 10주 후에는 pH 4.2~4.3로 떨어지고 14주 째에는 pH 3.97까

지 감소하였다. 산도는 제조당일 0.36%이던 것이 저장 2주 후 0.49%로 급격히 증가한 후 그 후부터 30주 사이에는 0.47~0.50%로 거의 비슷한 수준을 유지하였다. 염도는 발효초기에 약간 증가하다가 4주째부터 서서히 감소하다가 발효 10주 후부터는 거의 변화가 없었다. 환원당 함량의 변화는 pH와 높은 상관관계($r=0.912$)를 나타내 pH의 변화경향과 일치하였다. 묵은 김치중의 주요 유기산은 lactic acid, citric acid, malic acid, succinic acid, 및 acetic acid로 밝혀졌다. 비타민 C의 함량은 초기에는 크게 감소하였다가 서서히 증가하여 8주째에 22.3 mg%로 최고치에 이른 후 다시 점차 감소하였다.

색도에서 L값은 발효과정에서 계속적으로 증가하여 22주째에 55.45로 가장 높은 값을 보였고 그 이후에는 큰 변화가 없었다. a와 b값은 초기에 3.62와 4.54이던 것이 계속 증가하여 30주째에는 각각 31.26과 37.32를 나타냈다.

Pectin 함량에서 알코올불용성고형물(AIS)함량은 초기에 1.83 g이던 것이 1.53 g으로 감소하였고 AIS를 구성하는 열수가용성펙틴(HWSP), 염가용성펙틴(NaSP) 및 산가용성펙틴(HCSP)의 함량은 HWSP와 NaSP는 약간씩 증가하였으나 HCSP는 점점 감소하는 경향을 나타냈다.

총 균수는 담근 후부터 서서히 증가하여 4주째에 최고치에 도달하였고 그 이후에는 아주 서서히 감소하는 경향을 보였다. *Lactobacillus* spp.는 초기부터 증가하여 6주째에 최고치를 나타낸 후 서서히 감소하였고 *Leucanostoc* spp.는 2주째에 최고치를 나타낸 후 점점 감소하였다. 효모는 초기 4주째까지는 증가하지 않다가 4주째부터 급격하게 증가하여 10주째에 최고치에 도달한 후에는 큰 변화가 없었다.

이상의 실험결과를 종합해볼 때 3.7% 염도로 제조한 묵은 김치는 $15\pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 1일 동안 예비 숙성시키고 $-1\pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 김치전용냉장고에서 18주 동안 발효시켰을 때 가장 품질이 우수한 묵은 김치를 제조할 수 있는 것으로 사료되었다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부·한국과학재단이 지정한 목포대학교 지역협력연구센터(RRC)의 2000년도 위탁연구사업비에 의해 수행되었으므로, 이에 감사드립니다.

■ 참고문헌

- 1) Son KH, Classification of Kimchi and Its Use. Korean J Dietary Culture. 6(4): 503, 1991
- 2) Agricultural and Fishery Marketing Cooperation. Consumption and Trade of Korean Agricultural Products at Foreign Countries, 2000
- 3) Kim SD. Effect of pH Adjuster on the Fermentation of Kimchi. J Korean Soc. Food Nutr. 14(3): 259~264, 1985
- 4) Song SH, Jo JS, Kim K. Studies on the Storage of Kimchi: (The 1st report) Effect of the Preservatives on the Fermentation of Kimchi. Technical Report 5, 1966
- 5) Byun MW, Cha BS, Kwon JH, Cho HO, Kim WJ. The Combined Effect of Heat Treatment and Irradiation on the Inactivation of Major Lactic Acid Bacteria Associated with Kimchi Fermentation. Korean J Food Sci. Technol. Vol. 21(2): 185~191, 1989
- 6) Park WP, Kim JH, Jo JS. The Quality Characteristics of chinese Cabbage Kimchi around Masan Area. J Korean Soc. Food Nutr. 25(3): 533~538, 1996
- 7) Yoon SS. The Study on the Patterns of the Consumption of Kimchi for the Winter in Seoul. Home Economics Report of Jung-Ang University 4: 5, 1967
- 8) Rhee YS. Studies on Kimchi Consumption for the Winter. Repotr of Yesan Agricultural Junior College, 283, 1985
- 9) Kang OK, Lee HJ, Cha BS. A Survey on the Preparation Methods of Kimchi for the winter. Korean J Food & Nutrition 8(4): 289~292, 1995
- 10) AOAC. Official Methods of Analysis, 14th ed. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, Virginia, 413, 1984
- 11) Nelson N. A Photometric Adaptation of the Somogyi Method for the Determination of Glucose. J Biol. Chem. 153, 1944
- 12) Kim KO, Kim WH. Changes in Properties of Kimchi Prepared with Different Kinds and Levels of Salted and Fermented Seafoods during Fermentation. Korean J Food Sci. Technol. 26(3): 324~330, 1994
- 13) Korea Food and Drug Administration. Food Code, Chapter 7. General Experiment Method. 278~282, 1999
- 14) McComb EA, McCready RM. Colorimetric Determination of Pectic Substances. Analytical Chem. 24(10): 1630, 1952
- 15) Shin DH, Kim MS, Han JS, Lim DK. Changes of Chemical Composition and Microflora in Bottled

- Vacuum Packed Kimchi during Storage at Different Temperature. *Korean J Food Sci. Technol.* 28(1): 127~136, 1996
- 16) Shin DH. Physicochemical and Microbial Properties of Market Kimchi during Fermentation in Different Containers. *Kimchi Science* 8: 2~136, 1994
 - 17) SAS, SAS/STAT Guide for Personal Computers. Version 6 Edition. SAS Institute Inc., Cary, NC, 1985
 - 18) Choi SY, Kim YB, Yoo JY, Lee IS, Chung KS, Koo YJ. Effect of Temperature and Salts Concentration. *Korean J Food Sci. Technol.* 22(6): 707~710, 1990
 - 19) Mheen TI, Kwon TW. Effect of Temperature and Salt Concentration on Kimchi Fermentation. *Korean J Food Sci. Technol.* 16(4): 443~450, 1984
 - 20) Wood JB. *Microbiology of Fermented Foods*. Elsevier Applied Science Publishers. 1: 65~72, 1985
 - 21) Hawer WD, Ha JH, Seog HM, Nam YJ, Shin DW. Changes in the Taste and Flavor Compounds of Kimchi during Fermentation. *Korean J Food Sci. Techno.* 20(4): 511~517, 1988
 - 22) No HK. Quality Evaluation of Korean Cabbage Kimchi By Instrumentally Measured Color Values of Kimchi Juice. *The Research Report of Miwon Research Institute of Korean Food & Dietary Culture* 5: 275~284, 1994
 - 23) Lee YH, Rhee HS. The Changes of Pectic Substances During the Fermentation of Kimchi. *Korean J Food Sci.* 2(1): 54~58, 1986
 - 24) Ahn SC, Lee GJ. Effects of Salt-fermented Fish and Chitosan Addition on the Pectic Substance and the Texture Changes of Kimchi during Fermentation. *Korean J Food Sci Technol.* 11(3): 309~315, 1995
 - 25) Ryu BM, Jeon YS, Song YS, Moon GS. Physicochemical and Sensory Characteristics of Anchovy Added Kimchi. *J Korean Soc. Food Nutr.* 25(3): 460~469, 1996
 - 26) Steinkraus KH. *Acid Fermented Vegetables In Handbook of Indigenous Fermented Foods*. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 99, 1983
 - 27) Chyun JH, Rhee HS. Studies on the Volatile Fatty Acids and Carbon Dioxide Produced in Different Kimchis. *Korean J Food Sci Technol.* 8(2): 90~94, 1976
 - 28) Lim CR, Han HU, Park HG. Reevaluation of Isolation and Identification of Gram-Positive Bacteria in Kimchi. *Korean J Micro.* 27: 404, 1989
 - 29) Choi KC. A Study on Amylase Activities During Germination of Maize Seeds. *Korean J Micro.* 16(1): 1~10, 1978
 - 30) Shin DH, Kim MS, Han JS, Lim DK, Bak WS. Change of Chemical Composition and Microflora in Commercial Kimchi. *Korean J Food Sci Technol.* 28(1): 137~145, 1996