

## 배추김치 熟成 中一部 添加材料가 窒酸鹽, 亞磼酸鹽 및 Vitamin C 含量에 미치는 影響

李仙花·禹順子

고려대학교 식품공학과  
(1989년 4월 13일 접수)

## Effect of Some Materials on the Content of Nitrate, Nitrite and Vitamin C in Kimchi during Fermentation

Seon-Wha Lee and Soon-Ja Woo

Department of Food Technology, Korea University, Seoul

(Received April 13, 1989)

### Abstract

This study was intended to observe the changes of the nitrate, nitrite and vitamin C content during the fermentation of Kimchies by some added materials. Eight different types of Kimchi, were prepared with chinese cabbage and seasonings, to which added respectively materials such as soused anchovy, soused shrimp, garlic, mustard leaf, K-sorbate, ascorbic acid, radish. After they were prefermented at 18°C for 24 hours, stored 35 days at 4°C. Generally optimal maturity of Kimchi showed pH 4.4 to 4.6, lactic acid content 0.3 to 0.4% at salt content belows 2.5%. The content of total vitamin C in Kimchies was approximately 19.8-24.7 mg/100g at the initial stage of fermentation and then slightly decreased. When the process of the fermentation was active, the content of total vitamin C increased up to the same level or higher than that of the initial stage and then gradually decreased. In the case of Kimchi which added garlic, the content of vitamin C was relatively higher than the other samples. In the initial stage of fermentation, the nitrate and nitrite content in the Kimchi which added garlic and raddish were relatively highr than other samples. Nitrate content reached its minimum by the 21st day, at that time content was 290-342 ppm. At this time, the nitrite was not detected and total vitamin C content in all samples decreased.

**Key words:** Baichu Kimchi, Nitrate, Nitrite, Vitamin C

### I. 서 론

김치는 배추, 마늘, 고추가루 등 여러가지 식물성 재료와 양념에 경우에 따라 젓갈을 첨가하고, 젖산발효미생물 성장으로 영양적 가치가 높은 부식으로 높이 평가받고 있다.

김치의 주재료인 배추는 장암발생율을 낮추고 혈액중의 cholesterol 함량을 저하시키며<sup>1)</sup> 파와 마늘의 allicin은 강한 항생작용을 가지고 있어 antibiotic 대용으로 처방되기도 한다.<sup>1)</sup> 마늘은 또한 혈액의 fibrinolytic activity를 높혀 혈전증 위험을 막고<sup>2)</sup> 동

매경화예방작용을 나타내는 야리작용<sup>3)</sup>외에도 파, 마늘의 Alkylcystein sulfoxide는 thiamin의 흡수율을 높여준다.<sup>3)</sup> 그러나 배추와 무우에는 상당량의 질산염이 함유되어 있어<sup>4,5)</sup> 발효과정 중 미생물의 작용으로 아질산염으로 환원될 가능성이 있다. 이 아질산염은 첫 갈속의 2급 amine 류와 반응하여 발암성 nitrosamine의 생성이 가능하고, 신생아에게는 methemoglobinemia의 유발이 가능하다.<sup>6,7)</sup> 또, 체내에서는 vitamin A의 이용성을 저하시켜 갑상선기능을 저하시키기도 한다.<sup>3,4)</sup>

본 실험에서는 김치첨가 부재료들을 달리하여 가내제

조법에 따라 제조한 김치의 숙성과정 중 질산염, 아질산염과 vitamin C 함량변화를 조사하였다.

## II. 실험재료 및 방법

## 1. 실험재료

배추는 가락동 농수산물 공판장에서 멸치젓, 새우젓은 서울시내 S 배화점에서, 무우, 갓, 고추가루, 마늘, 파, 생강, 설탕, 소금은 서울 동대문시장에서 구입하였으며, 보존료로 K-sorbate와 vitamin C 강화제로, ascorbic acid는 보락향료회사 제품을 사용하였다.

## 2. 시료 및 저장조건

시료는 배추를 1/2로 쪼개어 10% 소금물에 15시간 절인 후 수도물로 3번 씻어 약 3×4cm로 세절한 후 Table 1과 같은 배합비율로 8가지 시료김치를 제조하였다. 저장은 김장용 비닐봉지 (30×40cm)로 두겹 쌓아 다음 플라스틱통에 넣어 봉한 후, 김치의 초기 발효 적정온도인 18°C에서 24시간 예비 발효시킨 다음 4°C에 냉장하면서 7일 주기로 실험조사하였다. 소금의 농도는 새우젓구가 3%, 멸치젓과 ascorbic acid 첨가구가 2.5%, 기타가 2, 2% 수준이었다.

### 3. 실험방법

### 1) pH, 산도 및 염도

pH는 마쇄김치를 1/5로 희석하여 정치한 후 여과하여 그 여액을 pH meter (Metrohm Swiss Model 632)로 측정하였고, 산도는 같은 김치액즙을 사용하여 phenolphthalein을 지시약으로 0.1N NaOH로 적정하고 % Lactic acid로 환산하였으며, 염도는 Mohr 법에 따라 측정하였다.

## 2) Vitamin C

2, 4-Dinitrophenylhydrazine 법<sup>8)</sup>에 따라 총 vita-min C와 화워형 ascorbic acid로 분별 정량하였다.

### 3) 질산염 및 아질산염

질산염( $\text{NO}_3\text{-N}$ )은 森一雄 등의 방법을 변형한 cd 환원법<sup>9)</sup>에 따라, 아질산염( $\text{NO}_2\text{-N}$ )은 河端俊治 등<sup>10)</sup>의 방법에 의하여 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

## 1. pH와 산도의 변화

대조구인 control 김치를 기준으로 멸치젓, 새우젓, 마늘, 갓, K-sorbate, ascorbic acid와 무우를 각각 첨가한 김치시료들의 pH와 산도의 경시적 변화는 Fig. 1과 같다.

pH는 담금 직후 새우젓첨가 김치에서 6.38로 가장 높았고, ascorbic acid(AS. A) 첨가구가 5.17로 가장 낮았다. 다른 시료김치들의 pH는 6.0-6.2 정도였다. 김치숙성 초기에는 18°C 예비발효로 인하여 전반적

**Table 1** proportion of Kimchi ingredients

(Distribution % by weight)

으로 pH가 급격히 떨어졌으나 그 후 4°C 냉장으로 인하여 pH 하강은 비교적 완만하였으며, 숙성 5주에는 전 시료의 pH가 4.5 이하였다. 특히, 마늘과 K-sorbate 첨가구의 pH는 전기간을 통해 그 변화가 가장 완만하였다. K-sorbate는 산성조건하에서의 항균작용이 김치의 숙성을 지연시키는 것으로 알려져 있고, 마늘은 김치의 숙성을 촉진한다는 安<sup>11</sup>)의 보고와 적숙기를 연장한다는 全<sup>12</sup>)의 보고가 있다. 본 실험에서도 3% 마늘첨가 김치의 숙성이 초기에는 빨랐으며, pH 5 이하에서는 K-sorbate 와 같은 수준의 숙성지연 효과를 나타내고 있다.

실상, 마늘의 Allicin은 병원성 미생물의 성장을 억제하며 25g의 마늘이 7500IE의 penicillin에 상응하는 작용을 나타낸다는 Michahelles(1974)의 *vitro* 실험결과<sup>11</sup>를 생각할 때, 마늘은 발효초기에 호기성 잡균의 번식을 억제하므로 젓산균 발효를 우세하게하나, 3%의 높은 수준에서는 모든 균의 활성을 전반적으로 압제하는 효과를 나타내는 것 같다.

지금까지의 많은 관찰결과 pH 5-4.5와 산도 0.3-0.5

를 적숙기간으로 가정하고, Fig. 1에서 pH 와 산도가 만나는 점이 빠를수록 숙성도가 빠른 것으로 볼 수 있다. 이에 따라 초기숙성이 빠른 실험구부터 나열하면 새우젓>멸치, 갓, 마늘>control, 무우>ascorbic acid>K-Sorbate 첨가구 순으로 나타났다. 그러나, 35일 저장 후 pH를 기준으로 볼 때 모두 pH 4.5 이하로 그 숙성도는 control>갓, 무우>ascorbic acid>멸치젓>새우젓>K-Sorbate>마늘 첨가구 순으로 나타났고, 산도 기준으로는 갓>ascorbic acid, 멸치>control>무우, 새우젓>K-Sorbate>마늘 순으로 그 숙성도가 적은 것을 보여주고 있다. 염도 함량은 김치 저장기간 중 거의 변화가 없었다.

## 2. 총 Vitamin C 와 환원형 ascorbic acid

대조구에 각기 다른 부재료를 첨가한 김치의 총 vitamin C 와 환원형 ascorbic acid 함량변화는 Fig. 2, 3에 제시하였다.

총 vitamin C 함량은 최적숙기로 예상되는 숙성 2주 째에 ascorbic acid 첨가구를 제외한 모든 시료구에서 18, 2-26, 4 mg%로 담금 직후와 비슷한 수준이거나 약간 증가하는 수치를 나타내었다. 그 후 모든 시료의 총 vitamin C 함량은 서서히 감소하여 저장 35일에는 그 잔존율이 담금직후의 약 70%로 아직 적숙기 연장 상태임을 보여주었다. 마늘, K-sorbate 와 갓 첨가구들의 총 vitamin C 함량은 비교적 높게 유지되었는데, 그 중 마늘이 가장 높게 나타난 것은 任<sup>14</sup>)의 보고와 일치하고 있다.

환원형 ascorbic acid는 총 vitamin C 함량이 가장 높게 유지된 숙성 2주째에 마늘, 새우젓, K-sorbate 첨가구에서 그 함량이 11-12 mg%로 높게 유지되었고, 나머지 시료구는 그 숙성도의 차이로 인해 최대함량의 시기가 다소 달랐다.

숙성기간 중 총 vit. C 와 환원형 AS. A 함량의 증감은 禹<sup>15</sup>)의 보고와 같이 미생물의 활성과 관계가 있는 것 같다.

환원형 ascorbic acid의 함량은 갓, K-sorbate, 마늘 첨가구에서 비교적 잘 유지되었다. 그리고, 숙성 3주째에는 AS. A 함량이 8개 시료구에서 모두 낮게 나타났다.

## 3. 질산염질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )와 아질산염질소( $\text{NO}_2\text{-N}$ )의 함량변화

원료인 멸치액젓, 새우젓, 호럼, 정제염 중의 질산염과 아질산염의 함량은 Table 2와 같다. 예비실험을 위해 시중 판매김치 5종에 대하여 본 실험의 방법과 같이 실험한 결과는 Table 3과 같다. 어느 것이나 질산염의

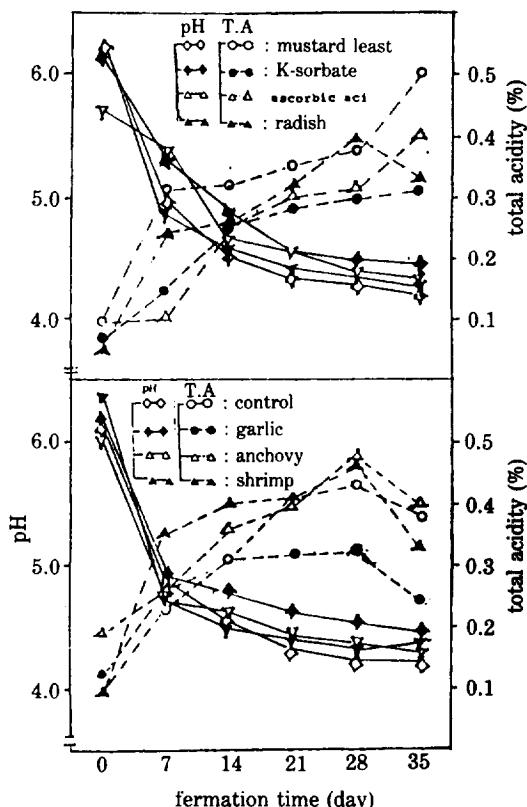


Fig. 1. Changes of pH and total acidity during the fermentation of various formulated Kimchi at 4°C. (18°C/24 hr → 4°C)

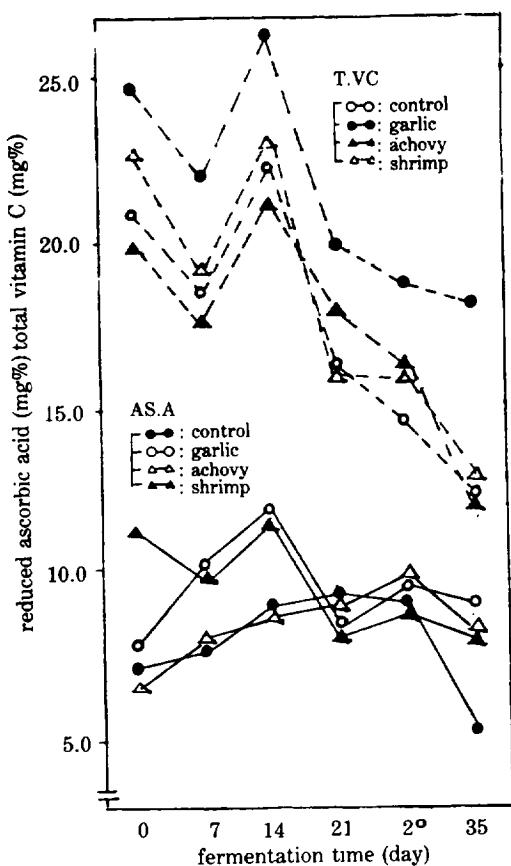


Fig. 2. Changes of reduced ascorbic acid and total vitamin C content during the fermentation of various formulated Kimchi at 4°C (18°C/24 hr → 4°C)

존재는 인정되나, 아질산염은 2종에서만 검출되었고 나머지는 혼적내지는 검출되지 않았다.

시료김치 저장 중의 질산염질소의 함량변화는 Fig. 4와 같이 담금직후 8개 시료구에서 260~455 ppm 이었고, 그 중 마늘, 무우 첨가구가 가장 높았다. 숙성 3주째에는 그 질산염 함량이 모든 시료에서 290~340 ppm 으로 시료간에 별 차이가 없었다. 특히, 무우, 마늘, ascorbic acid 첨가구의 질산염 함량 증감폭은 150 ppm 이상인데 비해 그의 시료들의 질산염 증감폭은 80 ppm 미만이었다. 전 숙성기간 중 총평균 질산염 함량은 마늘 첨가구가 가장 높았고, 갓 첨가구가 가장 낮았다. 또, 멸치액젓과 새우젓 첨가구의 총평균 질산염 함량은 대조구에 비해 오히려 낮은 편이었다.

김치 저장 중의 아질산염의 함량변화는, 마늘 첨가구에서만 담금직후 1 ppm 수준으로 가장 높았고 그밖의 시료구에서는 그 이하로 미량 함유되어 있었다. 그리고, pH와 질산염 및 아질산염의 관계는 분명치 않았고,

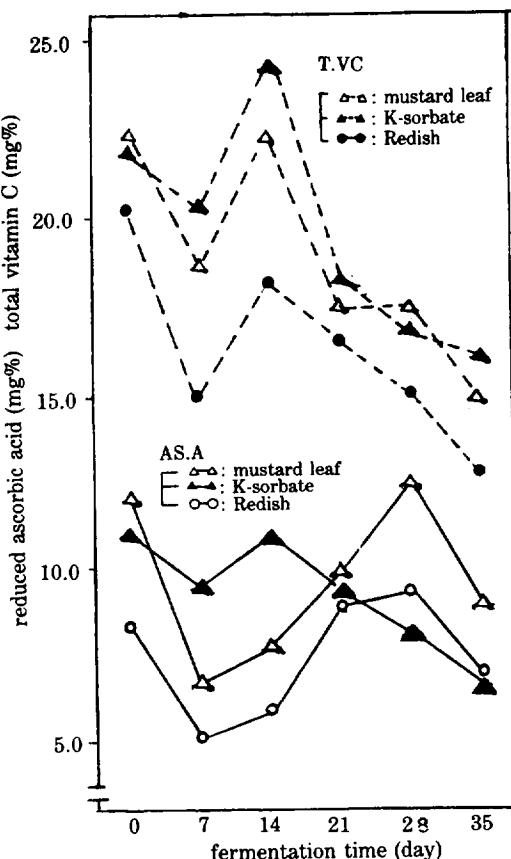


Fig. 3. Changes of reduced ascorbic acid and total vitamin C content during the fermentation of various formulated Kimchi at 4°C (18°C/24 hr → 4°C)

Table 2. Content of  $\text{NO}_3\text{-N}$  and  $\text{NO}_2\text{-N}$  in materials (ppm)

Types of Analysis	materials			
	liquid anchovy	shrimp	refined salt	salt
$\text{NO}_3\text{-N}$	3.23	5.24	-	0.80
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.09	0.23	-	0.45

-: not detected

지만, 아질산염의 함량은 숙성이 진행될수록 감소되어 갔다. 이 결과는 pH 4.5 이하의 산성에서는 질산염으로부터 아질산염이 생성되지 않는다는 Kübler 등<sup>6)</sup>의 보고와 일치하고 있다. 한편, 본 실험에서는 숙성 3주 째에 질산염의 함량이 감소되었는데도 불구하고 아질산염의 함량은 증가하지 않았는데, 이 때 환원형 ascorbic acid 함량도 감소하였다. 이러한 결과는 산성 조건 하에서 ascorbic acid가 존재하면 ascorbic

Table 3. Content of Nitrate and Nitrite in marketing Kimchi

kind of kimchies	Nitrate (ppm)	Nitrite (ppm)	pH	Acidity (%)
I. Tong Baichu Kimchi	286.3	-	4.05	0.72
II. Bachu kimchi	190.1	2.64	5.29	0.29
III. Pogi kimchi	179.1	0.19	4.17	0.43
IV. Pogi kimchi	186.7	-	4.17	0.25
V. Tong Bachu kimchi	230.4	trace	4.17	0.72

- : not detected trace: below 0.1 ppm

acid 가 NO<sub>2</sub>-N 을 환원시켜서 nitroso 화 반응을 방해한다는 Archer<sup>16</sup>의 보고와 유사한 경향을 나타내고 있다.

본 실험결과로 미루어, 일반적으로 김치의 질산염과

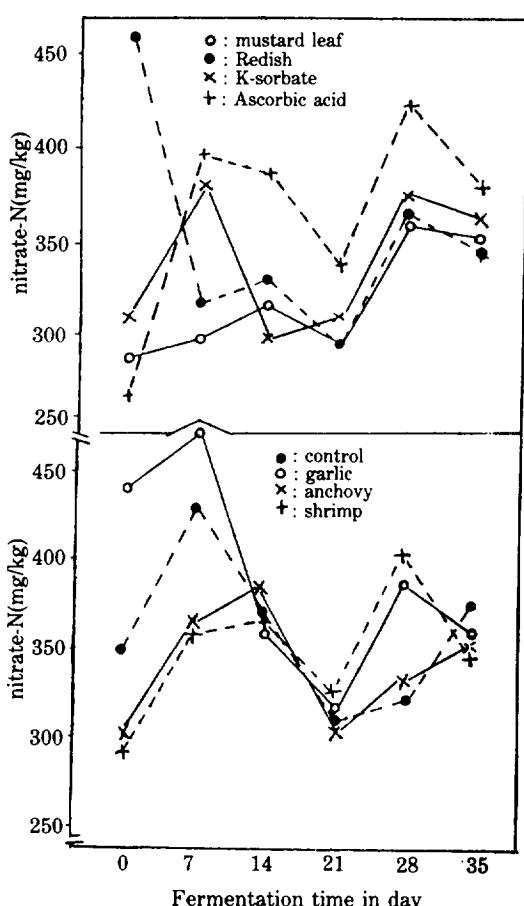


Fig. 4. Changes of nitrate content during the Fermentation of various formulated Kimchi at 4°C (18°C/ 24 hr → 4°C)

아질산염의 함량은 유해한 정도는 아닌 것으로 보이며, 특히 아질산염의 섭취를 피하기 위해선 pH 가 4.5 이하로 완숙된 김치를 먹는 것이 좋을 것으로 생각된다.

#### IV. 요 약

첨가 부재료를 달리한 김치를 18°C에서 24시간 예비 발효 시킨 후, 4°C에서 35일간 저장하면서 질산염, 아질산염 및 vitamin C의 함량변화를 살펴보았다.

염도가 2.5% 수준인 김치 숙성도를 pH 와 산도로 판정해 볼 때, 초기 숙성속도는 새우젓>멸치, 갓, 마늘>대조구, 무우>ascorbic acid>K-sorbate 순이었고 35일 후 pH 기준으로, 그 숙성도는 대조구>갓>무우>ascorbic acid, 멸치젓>새우젓>K-sorbate>마늘 첨가구 순이었다.

총 vitamin C 함량은 적숙기인 2주에 ascorbic acid 첨가구를 제외한 시료들에서 18.2-26.4 mg%로 담금직후와 같은 수준이었다. 그 중 환원형 ascorbic acid 보존율은 마늘, 갓, K-sorbate 첨가구에서 비교적 좋았다.

질산염, 아질산염의 함량은 숙성초기에 마늘, 무우첨가 김치에서 비교적 높았으며, 숙성기간 중 질산염의 함량범위는 260-490 ppm 이었고, 숙성 3주째에 최소량을 나타내었으며 이때 아질산염은 검출되지 않았다. 그리고, 총 vitamin C 함량도 이때 가장 낮았다.

#### V. 사 의

본 연구는 한국과학재단의 1986년도 연구비지원에 의하여 수행된 연구의 일부이므로, 깊은 사의를 표한다.

#### 참고문헌

1. Jakobey, H., Habogger, R., Fritz, D.: *Ernährungs-Umschau*, 35, 250(1988).
2. Ernst, E.: *München med. Wschr.* 123, 1537(1981).
3. Lutomski, J.: *Pharmazie in unserer zeit*, 9, 40(1980).
4. 신광순, 남궁석: 한국영양학회지, 10(4), 111(1977).
5. 이웅호, 김세권, 전중건, 정숙현, 차영준: 한국수산학회지, 15(2), 147(1982).
6. Kubler, W. und Hüppé, R.: *Ernährungs-Umschau*, 32 (10), 328(1985).
7. 宮崎昭: 食品衛生研究, 27(7), 45(1978).
8. 日本藥學會(編): 衛生試驗法注解。金原出版社, 東京, p. 216(1980).
9. 森一雄, 山本泰男: 日本水產學會誌, 38(12), 1373 (1972).
10. 河端俊治, 石橋亨: 水產生物化學 食品學 實驗書, 恒星社厚生閣版, 東京, p. 315(1975).
11. 안승요: 국립공업연구소 연구보고서, 20, 61(1970).

12. 전재근, 서정식, 이남진 : 농촌진흥청 보고서, 76-6(1979).
13. 小川敏男, 青木睦夫, 清遠光夫 : 月刊食品, 16(9), 63(1972).
14. 임양순 : 대한가정학회지, 12(1), 14(1974).
15. 우경자 : 서울대학교 석사학위논문(1968).
16. Archer, M.C., Tannenbaum, S.R., Fan, T.Y., Weisman, M.: *J. National Cancer Institute*, 54(5), 1203(1975).