*Food Engineering Progress*
*Vol. 3, No. 4, pp. 199~204 (1999)*

# 봄배추절임공정 중 재사용 염수의 화학적 특성 변화

**윤혜현 · 진수경 · 최희경 · 최숙경 · 김동만***
충남대학교 가정대학 식품영양학과, *한국식품개발연구원

# Changes of Chemical Characteristics in Reused Brines During Salting Process of Spring Chinese Cabbage

Hye-Hyun Yoon, Soo-Kyung Jin, Hee-Kyung Choi, Suk-Kyung Choi and Dong-Man Kim*
*Department of Food and Nutrition, Chungnam National University,*
**Korea Food Research Institute*

**Abstract**

The characteristics of salinity, pH, soluble solid content, chemical oxygen demand (COD), and microbial changes of wastewater from the 5-repeated salting and washing processes of spring Chinese cabbage for Kimchi were investigated. The salinities of salting brines were decreased from the initial brine as the salting processes repeated, and resulted 7.5% of salinity for total waste water. The pH values were decreased with the number of reuse of brines, and showed below pH 6.0 after five-times repetition. Soluble-solids contents of total waste water were about 8~9 °Brix and were increased as the salting processes repeated. All samples except washing water showed above 50 ppm of COD values. Both COD values and total microbial counts of brines were increased as the salting process repeated.

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

## 서 론

김치는 전통식품의 하나로서 우리의 식생활에서 빼놓을 수 없는 기본 부식으로 배추, 무 등 계절에 따라 생산되는 각종 채소를 원료로 하여, 소금에 절이고 각종양념을 첨가하여 제조한 발효식품이다. 가정이나 기업에서 일반적인 배추김치 제조공정은 배추선별, 다듬기, 절단, 절임, 탈염 및 세척, 탈수, 양념속 넣기, 숙성으로 행하여지고 있다(임득열, 1991; 이인선 등, 1994; 박완수 등, 1994).

김치의 산업화로 김치 제조의 규모가 방대해지면서 대두되는 문제의 하나는 김치제조 과정 중 발생하는 엄청난 양의 염수가 재활용 없이 처리되고 있으며, 폐염수의 배출로 인한 농지와 하천 등의 환경오염을 발생시킨다는 점이다. 1996년의 우리나라 김치제조산업체는 총 253개로 연간 김치 출하량은 178,631톤에 이르며 (통계청, 1996), 70%정도의 업체가 자본규모 2억원 이하의 영세업체이고, 현대화된 시설을 일부 갖추고 수출하는 업체는 30-40개소 정도이다.

김치의 제조를 위해서는 배추의 절임 및 세척이 필수적인 처리공정인데 특히 배추를 소금으로 절이는 과정은 맛에 있어 매우 중요한 역할을 한다(한기영과 노봉수, 1996). 배추 1톤을 절이기 위해서는 대략적으로 70 kg의 소금이 사용되고 있으며, 절임 후 세척 등을 위하여 필요로 하는 용수의 양은 배추 1톤당 10톤 정도가 사용되는 것으로 추정되어, 폐염수는 여름에는 주당 약 120 $m^3$(겨울-약 50 $m^3$)가 발생하며 폐세척수는 여름에 주당 약 540 $m^3$(겨울-약 300 $m^3$)가 발생한다 (이정학 등, 1997). 또한 김치 제조공장에서의 염수 재사용 횟수는 평균적으로 봄, 가을에는 1.6회, 여름 1.1회, 겨울 2.2회로(한응수와 석문식, 1996) 비교적 낮았고, 절임배추의 세척횟수는 3회가 가장 많은데, overflow 방식으로 세척하기도 하여 용수의 낭비가 많은 것으로 추정된다.

김치에 관한 연구는 김치의 성분 변화(김우정 등, 1988; 김주봉 등, 1990), 미생물 및 발효양상에 대한 연구(심선택, 1990; 신동화, 1994; 심동화 등, 1996; 정

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

장호 등, 1997), 김치의 보존성 연구(김중만 등, 1987; 최신양 등, 1990; 고하영 등, 1993; 한재숙 등, 1996), 김치 부재료인 양념에 관한 연구(박혜진과 한영실, 1994; 조은주 등, 1998)등이 있다. 특히 절임에 관한 연구로는 절임과정중 성분변화에 대한 연구(이희섭 등, 1987; 우경자와 고경희, 1989; 김주봉 등, 1990; 송은주 등, 1995; 한기영과 노봉수, 1996), 염장저장에 관한 연구(한응수, 1993; 이인선 등, 1994)와 절임배추의 포장방법에 관한 연구(한응수, 1994; 한응수 등 1996; 한응수 등, 1998a)등 많이 발표되어 있으나 배추를 절이고 난 후의 폐염수의 특성에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서, 본 실험에서는 봄배추로 염수를 5회 반복 재사용하는 절임과정을 통해 생성된 각 단계 폐염수 시료들의 염도, 당도, pH, COD 등의 이화학적인 특성과 총균수를 조사하여, 수자원, 소금 등의 자원 낭비를 줄이고 환경오염을 방지하는 방법 모색의 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

배추는 경남 하동의 봄배추(명가)를 1997년 3월에 유성 시장에서 구입하여 이용하였고, 소금은 (주)동양 소금의 천일염(NaCl 80%)을 사용하였다.

### 배추의 절임공정

10 kg의 배추를 세로로 4등분하여 물 25 kg에 천일염 5 kg을 녹인 절임염수(약 16.7%)에 잠기도록 한 후 2시간 마다 한번씩 뒤집어주어 6시간을 절였다. 이것을 각 10 kg의 물통에 3단계 연이어 세척한 다음 다공의 채반에 절단면을 밑으로 하여 18시간을 탈수하였다. 남은 염수를 초기염수와 같은 염도로 맞춘 뒤 위와같은 절임과정을 총 5회 반복하였다.

### 염도, 가용성 고형물, pH

염도, 가용성 고형물, pH를 각각 염도계 (S-28E, Atago, Japan), 당도계 (2412-WO4, Atago, Japan), pH meter (HI8521, Hanna Istr., USA)를 이용하여 각 3회 반복 측정하였다.

### COD

폐염수에 대한 화학적 산소요구량을 측정하여 폐염수의 허용기준치와 비교하기 위하여 알칼리분해 산화법에 의해 COD를 다음과 같이 측정하였다(김남천. 1989).

환저플라스크에 시료 25~30 mL를 취하고 20% NaOH 1 mL를 넣어 알칼리성으로 한 다음 여기에 0.025N $KMnO_4$ 10 mL를 넣어 끓는 수욕 중에서 가열한 후 방냉한 뒤 10% $H_2SO_4$ 5 mL, 전분용액 2 mL를 넣어 0.025 N 표준 $Na_2C_2O_3$으로 무색이 될 때까지 적정하였다.

$$COD(ppm) = (a-b)\times f\times\frac{1000}{V}\times 0.2$$

a: 공시험적정에 소비된 0.025 N 티오황산나트륨용액 (mL)
b: 본시험적정에 소비된 0.025 N 티오황산나트륨용액 (mL)
f: 0.025 N 티오황산나트륨용액의 역가(factor)
V: 시료의 양(mL)

### 미생물 생균수

시료액을 취하여 적절히 희석한 후 생균수는 trypton glucose extract agar 고체 배지에 평판 주가법으로 접종하여 30°C의 항온기에서 24시간 배양한 후 생성된 집락수를 조사하였다.

## 결과 및 고찰

### 염도

봄배추의 5회 절임과정중의 각 단계의 염수시료들

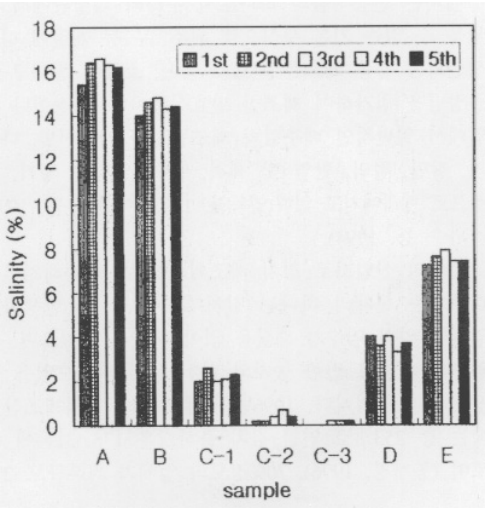


**Fig. 1. Changes of salinity in brines during the salting process of sping Chinese cabbage.** A: initial brine, B: salting brine, C1~3 : washing water, D: drained water, E: total waste water (B+C1~C3+D).

의 염도는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 초기염수는 약 16%로 일정한 수치를 나타내었고, 절인 후 염수는 약 14%로 염도가 낮아졌다. 염도가 절임염수에서 초기염수보다 낮은 이유는 삼투압으로 인해서 소금이 배추 속으로 침투하고 배추의 물이 빠져나와 염도가 낮아졌기 때문으로 생각된다. 세척과정에서는 1회 세척수의 염도는 약 2% 정도를 나타내다가 3회 세척수는 염도가 거의 0%로 낮아졌다. 탈수액의 염도는 배추에서 소금기가 용출되어 약 4%의 염도를 나타내었다. 김치 절임공정에서 배출되는 혼합된 폐염수를 나타내는 혼합수 염도는 약 7.5%를 나타내었다.

한응수 등(1998a)은 고랭지 배추는 절임횟수에 따른 염수의 염도를 측정한 결과, 12% 염수에서는 매회 약 0.4%씩, 24% 염수에서는 0.9%씩 낮아졌다고 보고하여 비슷한 경향을 나타내었다.

절임염수의 경우 염도가 매우 높기 때문에 그대로 방출한다면 하천수의 염도 상승의 원인이 될 수 있고 생태계의 파괴를 야기시킬 수 있으며, 주변 토지의 염분 증가에 의한 황폐화도 일어날 수 있다. 따라서 절임염수나 세척수를 처리하여 재활용한다면 자원의 재활용 및 환경보존에 효과적일 것이라 생각된다.

## pH

염수의 5회 절임반복에 따른 pH변화를 Fig. 2에 나타내었다. 초기 염수를 16.7%로 제조하여 pH를 측정했을 때, 해수의 pH와 비슷한 pH 8.3이었고, 두번째 절임염수부터는 pH 6.2~6.5로 낮아져 염수 반복사용시 처음 염수보다 낮은 pH의 염수를 사용하게 됨을 알 수 있었다. 절임횟수의 반복에 따라 염수의 pH가 6.4에서 5.8까지 낮아지는데 이는 절임동안 배추내의 유기산이 빠져나오고, 4, 5회 이상의 반복절임에 의해서는 젖산발효도 일어나 염수가 산성으로 변화되는 것으로 생각된다. 3회 세척과정동안 pH가 다시 중성화되어 3회 세척수는 pH 6.9~7.3을 나타내었다. 그러나, 탈수액의 pH는 5.7~6.0이며, 절임이 반복됨에 따라 낮아지는 경향을 보여주었고, 혼합된 폐염수도 pH가 약 6.0의 값으로 약산성을 나타내었다.

한응수 등(1998a)은 고랭지 배추를 염수에서 6회 반복하여 절이는 동안 초기 pH 8.0에서 절임에 따라 점차 낮아졌다고 보고하여 비슷한 결과를 나타내었고, 또한, Han *et al.*(1996)은 염수순환 횟수를 달리함에 따라, 배추부위별에 따라, 절단방법에 따라 pH변화를 조사한 결과, 염수 순환에 따라서는 절임조 상·하부간의 pH는 거의 차이를 보이지 않았으며, 배추부위별에 따른 변화는 절임조 상부에서는 엽신부가 낮았으나, 하부에서는 차이를 보이지 않았고, 절단방법별 변화는 절단면이 넓을수록 소금의 침투가 빨라서 pH가 낮아졌다고 보고하였다. 이인선 등(1994)은 품종별 절임가을 배추의 저장 중의 pH를 조사한 결과, 0°C와 10°C 저

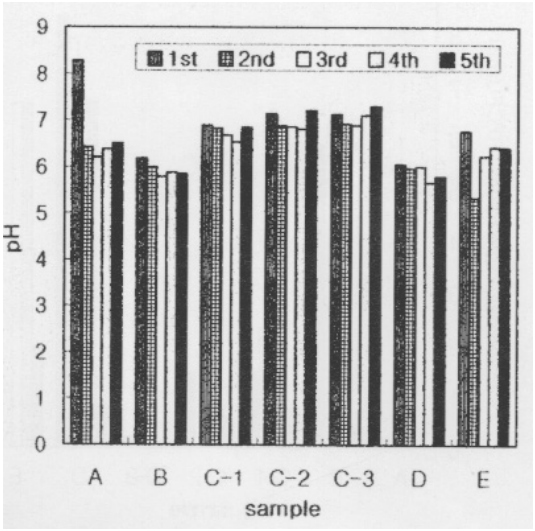


**Fig. 2. Changes of pH in brines during the salting process of spring Chinese cabbages.** A: initial brine, B: salting brine, C1~3: washing water, D: drained water, E: total waste water (B+C1~C3+D).

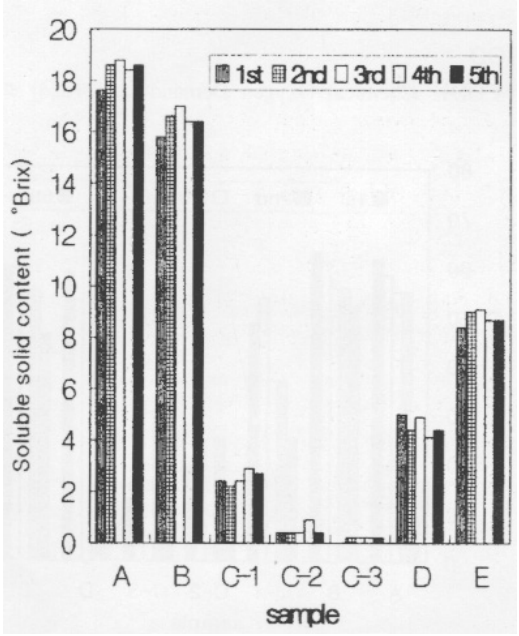


**Fig. 3. Changes of soluble solid contents in brines during the salting process of spring Chinese cabbages.** A: initial brine, B: salting brine, C1~3: washing water, D: drained water, E: total waste water (B+C1~C3+D).

장초기에는 약 5.9~6.2를 나타내다 시간이 지남에 따라 10℃에서는 급격하게 저하됨을 보고하여, 본 실험과 같이 절임염수 반복사용에 의해서도 누적되는 젖산균과 당에 의해 pH가 빠르게 저하될 것을 예측할 수 있었다.

### 가용성 고형물

봄배추를 5회 절이면서 생성된 염수의 가용성 고형물을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 초기염수의 가용성 고형물 함량은 17.6~18.8°brix이며, 절임염수는 15.8~16.4°brix의 범위를 나타내고, 세척수는 0.0~2.9°brix로 낮았으며 탈수액은 4.1~5.0°brix, 혼합수에서는 8.4~9.1°brix를 나타내었다. 절임염수에서 절임 횟수가 증가함에 따라 가용성고형물이 증가하였는데 이는 배추로부터 반복 절임과정 동안 지속적으로 당류 등이 염수로 용출되기 때문으로 생각된다. 이희성 등(1987)에 의하면 배추의 절임과정 동안 배추내의 Na함량이 현저히 증가하는 반면, Ca, Mg, 및 K는 감소하였다고 하였으며, Kentaro *et al.*(1983)은 이것이 배추의 펙틴질에 있던 염류들이 염수의 Na에 의해 치환되어 용출되기 때문이라고 하였다. 또한, 박혜진과 한영실(1994)은 배추의 절임 전후의 배추내의 환원당 함량을 조사한 결과 품종에 따라 증가하거나 감소하였는데, 이는 품종마다 다른 농축효과 때문으로 추정하였다.

### COD

COD는 Chemical Oxygen Demand의 약자로서 화학적 산소요구량이다. 수중의 피산화성 물질(주로 유기물)을 산화제($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$)을 이용하여 화학적으로 산화시킬 때 소비되는 산소량을 보통 ppm, mg/l 단위로 표시한다.

봄배추의 5회 절임과정 동안의 COD 변화는 Fig. 4와 같다. 초기염수에서 절임횟수가 증가할수록 COD값은 9.5 ppm(1차)에서 61.6 ppm(5차)으로 매우 높아졌고, 절임염수에서도 반복에 따라 COD값이 계속 증가함을 보였다. 김병기 등(1997)도 절임횟수가 1회에서 5회로 갈수록 절임염수의 환원당의 함량이 증가하였다고 보고하여 본 실험결과와 같은 경향을 보고하였다. 절임염수의 COD값이 반복에 따라 높아지는 것은 배추를 절이는 동안 환원성 물질이 절임수로 유출되었기 때문으로 추정된다. 세척수에서도 반복에 따라 COD값이 증가하지만, 2단계와 3단계 세척수에서는 40 ppm 이하로 감소하였다. 탈수액에서는 높은(55-65 ppm) 수치를 나타냈는데, 탈수과정 중 배추로부터 환원당과 염류들이 빠져 나왔기 때문으로 생각된다. 혼합수에서는 절임염수와 탈수액의 절임횟수에 따른 증가경향이 반영되어 반복에 따라 COD값이 높아졌다. 청정지역의 COD 배출허용기준치가 50 mg/l임을 고려할 때 세척수 외의 절임염수, 탈수액 등의 폐염수는 처리과정을 거친 후 방출되거나 재사용 되어야 할 것으로 사료된다.

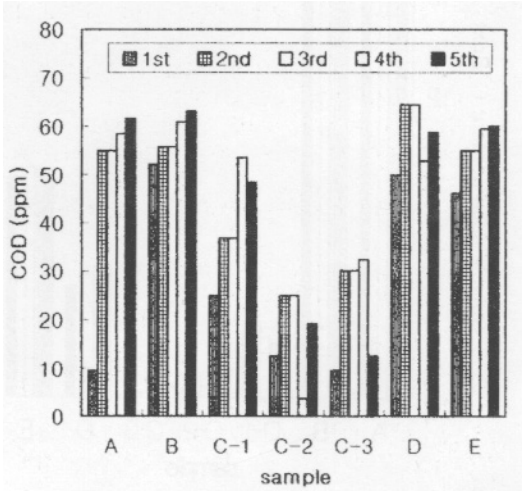


**Fig. 4. Changes of COD in brines during the salting process of spring Chinese cabbages.** A: initial brine, B: salting brine, C1~3: washing water, D: drained water, E: total waste water (B+C1~C3+D).

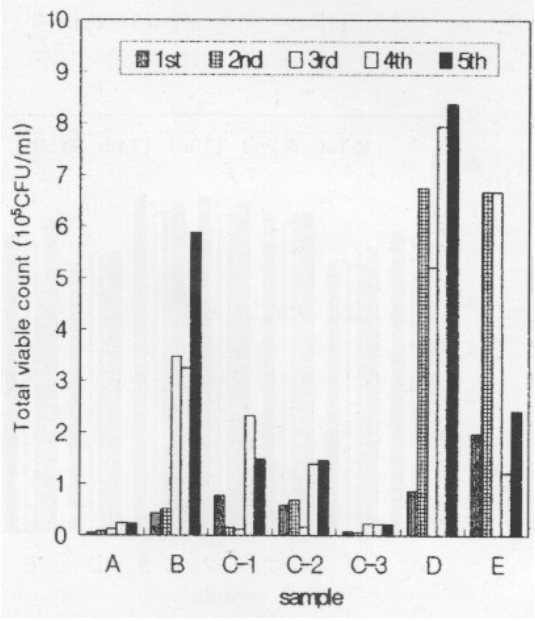


**Fig. 5. Changes of total viable count in brines during the salting process of spring Chinese cabbages.** A: initial brine, B: salting brine, C1~3: washing water, D: drained water, E: total waste water (B+C1~C3+D).

### 총생균수

봄배추 5회 염수 재사용 절임 중의 절임염수와 세척수 및 탈수액의 미생물 오염도를 조사하기 위하여 총생균수를 측정한 결과는 Fig. 5와 같다. 절임염수의 경우 절임횟수가 늘어날수록 미생물의 수가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 배추에 함유되었던 미생물이 절임수 반복사용에 따라 염수에 누적되고 절임시간이 진행됨에 따라 미생물 번식이 일어났기 때문으로 생각된다. 그러나, 일반적으로 16%정도의 높은 염도에서는 미생물이 잘 생육하지 못한다고 알려져 있는데 본 실험에서도 고염도의 절임염수 보다, 탈수액에서 미생물이 많이 측정되었고, 혼합수에서도 2회와 3회째 많이 측정되어 대체로 반복횟수에 따라 폐염수의 미생물수가 증가 추세임을 알 수 있었다.

## 요 약

봄배추를 16.5%의 염수로 5회 반복사용하여 절이는 과정에서 초기염수, 절임염수, 세척수, 탈수액, 혼합수 등 폐염수들의 염도, pH, 가용성 고형물, COD 및 총균수를 조사하였다. 초기염수에서 절임후 염도는 전체적으로 약 2%정도 감소됨을 알 수 있었고, 혼합폐염수는 약 7.5%였다. 절임에 따라 염수의 pH가 낮아졌고 탈수액의 pH도 절임반복에 따라 낮아져 pH 6.0 이하를 나타내었다. 절임염수의 가용성 고형물은 반복 횟수가 증가함에 따라 증가하였고 혼합 폐염수의 고형물도 약 8~9 °brix로 반복에 따라 조금씩 증가하였다. COD값은 세척수를 제외하면 모든 시료에서 청정지역의 배출허용기준인 50 ppm이상이었고, 반복횟수에 따라 증가하는 추세를 나타내었다. 총균수도 반복에 따라 누적효과에 의해 증가하는 경향을 보였고 탈수액 시료에서 가장 높은 값을 나타내었다.

## 감사의 글

본 논문은 농림부에서 시행된 농림기술개발사업의 연구 결과로 이에 감사드립니다.

## 문 헌

김남천. 1989. 환경공학실험(수질편). 동아기술, 서울, 대한민국. pp220-234

김병기. 1997. 김치산업에서의 염수 재이용 기술 (제 1차년도 연차보고서). 환경부

김우정, 구경형, 조한옥. 1988. 김치의 절임 및 숙성과정 중 물리적 성질의 변화. 한국식품과학회지 **20**: 483-487

김주봉, 유명식, 조형용, 최동원, 변유량. 1990. 염절임 및 Blanching시 배추의 물리적 특성의 변화. 한국식품과학회지 **22**: 440-445

김중만, 김인숙, 양희천. 1987. 김치의 간절임 배추의 저장에 관한 연구. 한국식품영양과학회지 **16**: 75-82

고하영, 이현, 양희천. 1993. 절임배추 및 김치의 동결저장에 따른 품질변화. 한국영양식량학회지 **22**: 62-67

박완수, 이인선, 한영숙, 구영조. 1994. 분리 저장한 절임배추와 김치속을 이용한 김치의 제조. 한국식품과학회지 **26**: 231-238

박혜진, 한영실. 1994. 갓의 첨가가 김치의 품질과 관능적 특성에 미치는 영향. 한국영양학회지 **23**: 618-624

송은주, 김명선, 한재숙. 1995. 배추 절임 방법이 김치의 맛과 숙성에 미치는 영향. 한국조리과학회지 **11**: 14-20

신동화. 1994. 공장김치의 발효온도 및 포장방법별 성분과 미생물의 변화. 한국식품과학 심포지움 발표논문집. pp 82-136

신동화, 김문숙, 한지숙, 임대관, 박완수. 1996. 시판 김치의 발효 온도별 성분과 미생물 변화. 한국식품과학회지. **28**: 137-284

심선택, 김경제, 김규항. 1990. 배추의 가용성 고형물 함량이 김치의 발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지 **22**: 278-284

우경자, 고경희. 1989. 절임정도에 따른 배추김치의 질감과 맛에 관한 연구. 한국조리학회지. **5**: 31-41

이정학. 1997. 김치산업에서의 염수 재이용 기술 (제 2차년도 연차보고서). 환경부

이인선, 박완수, 구영조, 강국희. 1994. 품종별 가을배추로 제조한 절임배추의 저장중 특성변화. 한국식품과학회지 **26**: 239-245

이희섭, 이철호, 이귀주. 1987. 배추의 염장과정중 성분변화와 조직감의 변화. 한국식품과학회지 **3**: 64-70

임득열. 1991. 김치 산업의 현황과 문제점. 식품과학과 산업. **24**: 54-56

정장호, 김연순, 유양자, 경규항. 1997. 김치 발효중 대장균군의 소장과 억제에 관한 연구. 한국식품과학회지 **29**: 999-1005

조은주, 이선미, 이숙희, 박건영. 1998. 배추김치의 표준화연구. 한국식품과학회지 **30**: 324-332

최신양, 김영봉, 유진영, 이인선, 정건섭, 구영조. 1990. 김치 제조시의 온도 및 염농도에 따른 저장효과. 한국식품과학회지 **22**: 707-710

통계청. 1996. 1996년 지역구 품목별 시 · 도별 사업체수 출하량 및 출하액. p447

한기영, 노봉수. 1996. 통배추의 염절임 방법에 따른 특성변화. 한국식품과학회지 **28**: 707-713

한응수. 1993. 김치제조용 고랭지 배추의 염장 저장방법. 한국식품과학회지 **25**: 118-122

한응수. 1994. 포장방법에 따른 절임배추의 저장중 품질변화. 한국식품과학회지 **26**: 283-287

한응수, 석문식, 박지현, 이호재. 1996. 절임배추의 포장압력 및 저장온도에 따른 품질변화 . 한국식품과학회지 **28**: 650-656

한응수, 석문식, 박지현. 1998a. 포장방법을 달리한 절임배추의 장기저장 중 품질변화. 한국식품과학회지 **30**: 1307-1311

한옹수, 석문식, 박지현, 조재선, 이호재. 1998b. 고랭지 배추의 염수절임 중 염수의 품질변화. 산업식품공학 **2**: 85-89

한재숙, 김명선, 송주은. 1996. 맛 있는 김치의 조리 및 저장 방법의 확립. 한국식생활문화학회지 **11**: 207-215

Han, E.S., M.S. Seok, J.K. Chun and J.S. Jo. 1996. Effect of cutting methods on the yield, salinity and pH of salted Chinese cabbage. Foods and biotechnol **5**: 1-6

Kentaro. K., Mitsue, K., Yasuhiro, M. 1983. Changes of Na-, Ca-, and Mg- content in pectin fraction of radish root during soaking in sodium chloride solution. 日食工誌 **3**: 483-487