

키토산과 유기산염 첨가가 배추김치의 저장성과 펙틴분획에 미치는 영향

이 지 선 · 이 혜 준*

풀무원 연구소, *신구대학 식품영양과

Effects of Chitosan and Organic Acid Salts on the Shelf-life and Pectin Fraction of *Kimchi* during Fermentation

Ji-Sun Lee and *Hye-June Lee

Pulmuone R&D Center, Seodaemun P.O. Box 146, Seodaemun-Gu, Seoul, 120-600, Korea,

**Dept. of Food and Nutrition, Shingu College, 2685 Geumgwang-2Dong, Jungwon-Gu,
Seongnam-Si, Gyonggi-Do, 462-743, Korea*

Abstract

This study was conducted to prolong the edible period of *Kimchi* by adding chitosan(0.25, 0.5%) and sodium salts of various organic acids(0.01~0.04M citrate, malate, lactate). The edible period was estimated by measuring changes in pH, titratable acidity(TA), pH/TA ratio, ascorbic acid content and pectin fraction during *Kimchi* fermentation at 20°C. The results were compared by estimating the maturity of *Kimchi* fermentation. *Kimchi* with the chitosan showed higher pH and titratable acidity throughout the fermentation period than that without chitosan. The pH decreased during the fermentation in the order of control, 0.25% chitosan, 0.5% chitosan, 0.5% chitosan+Na-citrate, 0.5% chitosan+Na-malate and 0.5% chitosan+Na-lactate. But the titratable acidity increased in the order of control, 0.5% chitosan+Na-malate, 0.25% chitosan, 0.5% chitosan+Na-citrate, 0.5% chitosan and 0.5% chitosan+Na-lactate. The pH/TA ratio decreased in the order of control, 0.25% chitosan, 0.5% chitosan+Na-malate, 0.5% chitosan, 0.5% chitosan+Na-citrate and 0.5% chitosan+Na-lactate. Ascorbic acid content in *Kimchi* was the highest at the 3rd day and then decreased during fermentation. Ascorbic acid content in *Kimchi* containing 0.5% chitosan and organic acid salts was higher than others. Alcohol insoluble solids(AIS) in *Kimchi* decreased during fermentation in the order of control, 0.25% chitosan, 0.5% chitosan, 0.5% chitosan+Na-malate, 0.5% chitosan+Na-lactate and 0.5% chitosan+Na-citrate. During fermentation, hot water soluble pectin(HWSP) of control increased, whereas HCl soluble pectin(HClSP) decreased. By addition of chitosan, however, the results became reverse. Chitosan addition appeared to be effective in improving preservation quality of *Kimchi* during fermentation. The edible period become extended by using chitosan plus organic acids instead of using chitosan only. Overall, addition of 0.5% chitosan+Na-lactate seemed most effective in prolonging the edible periods during *Kimchi* fermentation.

Key words : organic acid salts, *Kimchi*, fermentation, chitosan, pectin fraction, shelf-life.

서 론

우리 식생활에서 널리 이용되고 있는 김치는 배추 또는 무, 오이 등의 채소에 부재료와 향신료를 첨가하

고 소금과 젓갈로 염도를 조절한 후, 숙성 발효시킨 한국고유의 전통식품이다. 최근 주거양식의 변화와 해외 수출증가로 인하여 김치의 공업적 생산과 저장성 향상을 위한 연구가 활발해지고 있다.

* Corresponding author : Ji-Sun Lee

김치의 저장성 향상에 관한 연구로는 보존료¹⁾, 감마선 조사²⁾, 염 혼합물^{3,4)}, pH 조정제^{5~8)} 등의 첨가로 김치발효 중 숙성도 조절효과에 대한 연구들이 있다. 김치의 숙성정도는 발효온도에 따라 크게 영향을 받으며, 소금농도와 기질에 따라서도 유기산 생성량이 다르다. 김치의 숙성과정에서 가장 뚜렷하게 변하는 물리화학적 변수인자는 pH와 산도로서, 이들은 김치의 관능검사 결과와 상관성이 매우 높다⁹⁾. 김치의 독특한 맛과 상쾌한 산미의 조화는 김치재료들이 갖는 고유의 향미와 발효미생물들에 의한 분해산물들에 의하여 이루어지며, 신맛을 나타내는 주요 비휘발성 유기산들 중 lactic acid와 citric acid 함량은 발효가 진행되면서 점차로 증가하고, succinic acid는 발효 최적기까지 증가하다가 다시 감소하고, malic acid는 발효 초기에 높다가 점차 감소하는 것으로 보고¹⁰⁾되었다. 이 산들의 공통적 특징은 수용액에서 수소이온을 내며, 이 수소 이온에 의하여 신맛이 나는데, 이러한 신맛을 감소시킬 수 있는 완충제로서 0.3%의 Na-acetate와 Na-malate를 첨가한 김치가 초기발효의 pH를 조절하여 저장성을 향상시킨다는 것이 박 등⁵⁾에 의해 보고되었다. 또한 김 등^{6,7)}은 숙성도 조절을 목적으로 0.4%의 sodium malate buffer와 0.3%의 citric acid와 sodium citrate(1:9)를 첨가한 저염(2%) 김치의 가식기간이 연장되었다고 보고하였다.

김치가 과숙되어 물러지는 것은 펙틴질 변화로 인한 연화 때문인데, 이에 관여하는 효소로는 pectinesterase(PE)와 polygalacturonase(PG)가 있다¹¹⁾. PE는 pectin의 ester 부위만을 가수분해하여 pectin을 pectic acid와 alcohol로 분해시키며, 이때 생성된 pectic acid는 칼슘과 염가교(salt-bridge) 결합을 형성하여 채소 조직을 단단하게 한다. 반면, polymethylgalacturonase(PME)와 PG는 pectin의 기본구조인 polygalacturonic acid의 α -1,4 결합을 가수분해하여 조직을 연화시키는데, 이 중에서도 endo형인 PME가 연화에 더 큰 영향을 미친다¹²⁾. 또한 펙틴분해효소에 의한 절임류의 연화는 pH가 상승함에 따라 일어나기 쉽고 cellulase, hemicellulase 등과 같은 효소도 영향을 미치므로 PE만을 작용하게 하고 PG는 작용하지 못하게 하면 조직의 연화를 방지할 뿐만 아니라 더 단단한 조직을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다^{13~15)}.

한편, 식물조직의 연화를 방지하기 위한 연구로 최근 chitosan의 첨가에 의한 효과들이 연구되어지고 있다. 무의 염장과정 중 chitosan의 첨가로 발효과정 중 일어나는 무의 연화를 어느 정도 억제할 수 있으며, chitosan이 깍두기의 숙성 중 보존성을 약간 증가시키

고, 배추김치의 발효 중 chitosan첨가가 조직감과 저장성을 향상시켰다는 보고들^{16~21)}도 있다.

Chitosan^{22~28)}은 게나 새우 등 갑각류의 껍질, 곤충류의 cuticle층에 함유된 chitin(poly- β -[1,4-N-acetyl-D-glucosamine])을 탈아세틸화하여 제조한 것으로 중금속제거 및 음료수 청정효과, 색소흡착효과가 있고, 식이섬유, 식품포장재, 단백질응고제로서 사용이 가능하며, 이외에도 chitosan은 미생물 성장억제기능과 식물 병원성곰팡이인 *Fusarium solari*의 생육억제효과와 유산균 발효유의 보존중 산도 상승억제효과가 있으며, 장내 bifidobacteria의 증식에 도움을 준다는 보고가 있다.

지금까지 김치실험에서 chitosan을 단독으로 첨가하거나, 보존료를 병용첨가하여 수행된 연구는 보고되어 있으나, chitosan과 함께 김치에 첨가된 유기산염이 김치의 저장성에 미치는 영향을 확인한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 배추김치에 저분자의 chitosan(점도 10cps)을 단독, 혹은 pH 조정제인 Na-malate, Na-lactate, Na-citrate와 병용첨가한 후, 20°C에서 발효시키면서 김치숙성과정 중 pH, 산도, pH/TA ratio, ascorbic acid 함량의 변화를 살펴보고, pectin질을 분획한 후 정량하여 각 김치시료간의 숙성정도의 차이를 비교하였다.

재료 및 방법

1. 김치의 제조

김치 원료 중 배추, 파, 고춧가루 및 생강은 서울시 성북구 보문 시장에서 제조당일에 신선한 것을 구입하여 사용하였으며, 소금은 99% 정제염(주식회사 한주)을 사용하였다. 배추의 절임 과정은 배추의 외엽과 근부를 제거하여 반절하고, 10% 소금물에 3시간 동안 절인 후, 3번 수세하여 물기를 완전히 빼고 적당한 크기(3×4cm)로 자른 다음 Table 1과 같은 양념배합비율로 김치를 제조하였다.

Chitosan과 pH 조정제로 사용된 유기산염들은 Table 2와 같은 비율로 김치 100g에 대한 각각의 농도로 첨가하였다. 제조한 김치시료는 멸균한 250ml 유리병에 1회용 시료 200g씩 담아서 20°C에서 15일간 발효시키면서 매 실험마다 임의로 한 병씩 취하여 사용하였다.

본 실험에 사용된 chitosan은 주식회사 Bio tech사(전남 목포)에서 제공한 것으로 점도는 10 cps로 저분자 chitosan(Mw. 25,000)으로 추정된다. Na-malate,

Table 1. Composition of basal ingredients in Kimchi

Ingredients (Scientific name)	Ratio (%)
Salted cabbage (<i>Brassica pekinensis</i>)	50
Garlic (<i>Allium sativum</i>)	2
Red pepper powder (<i>Capsicum annuum</i>)	2
Ginger (<i>Zingiber officinale</i>)	0.5
Green onion (<i>Allium fistulosum</i>)	5
Sugar	0.5
Water	40

Table 2. Amount of additives to Kimchi sample

Additives	Conc./100g Kimchi
Control	no additives
Chito.	0.25% chitosan
Chito.1	0.5% chitosan
Mal.1	0.5% chitosan + 0.04M Na-malate
Lact.1	0.5% chitosan + 0.04M Na-lactate
Citr.1	0.5% chitosan + 0.01M Na-citrate

Na-lactate, Na-citrate 등의 유기산염들은 일본의 Hayashi Pure Chemical Industries의 특급제품을 사용하였다.

2. pH, 산도, 염도의 측정

pH는 마쇄한 김치 시료 20g을 취하여 증류수 180ml로 희석한 후, 여과지(Whatman filter paper No.1)로 걸러서 그 여액을 시료액으로 사용하였다. 시료액의 pH는 pH meter(ORION model 720A)로 실온에서 측정하였다. 산도는 김치 여과액 10ml를 취하여 1% phenolphthalein을 지시약으로 하여 NaOH로 중화적정 하였다. 핑크 색이 나타나는 시기를 종말점으로 하여 소요된 NaOH 용액을 lactic acid(%) 함량으로 환산하여 나타내었다²⁰⁾. 식염의 농도는 Mohr의 방법²⁹⁾에 따라 측정하였다.

3. 비타민 C의 정량

총 비타민 C 함량과 환원형 ascorbic acid 함량은 2,4-dinitrophenylhydrazin 비색법²⁹⁾에 의하여 측정하였다. 김치시료 중에 들어 있는 ascorbic acid를 indophenol로 산화시키고, 시료 중의 dehydroascorbic acid와 함께 정량하여 총 비타민 C 함량을 구하였다. 한편, 시료 중에 처음부터 산화형으로 존재하던 dehydroascorbic acid만을 정량하여 총 비타민 C 함량으

로부터 백 값을 환원형 ascorbic acid 함량으로 계산하였다. 표준품 L-ascorbic acid(화광 제약) 5mg/ml 용액으로 표준곡선을 작성한 후, 총 비타민 C와 동일한 방법으로 조작하여 시료의 농도를 계산하였다.

4. 펙틴질의 분획

1) 알코올 불용성 물질(Alcohol Insoluble Solid, AIS)

펙틴질은 알코올에 불용성이므로 A.O.A.C.³⁰⁾와 Manabe³¹⁾의 방법에 준하여 알코올 불용성 물질을 추출하였다. 추출 시 당이 존재하면 pectin질 함량을 측정할 때 흡광도에 영향을 주므로 알코올로 여러 번 씻어주었다. 즉 김치 50g을 칭량하여 95% ethanol 250ml를 가하고 blender에서 2분 동안 마쇄하였다. 마쇄물을 100°C 수조에서 15분 동안 방치시킨 후 냉각시키고 Büchner funnel에서 흡인 여과하였다. 잔여물을 95% ethanol에 1시간 동안 담가 놓은 후 다시 Büchner funnel에서 흡인 여과하였다. 잔사를 95% ethanol로 2번 세척한 후 acetone으로 세척하였다. 이렇게 하여 얻은 AIS를 50°C 건조기에서 48시간 건조하였다.

2) 열수 가용성 펙틴질(Hot Water Soluble Pectin, HWSP)

AIS 0.5g에 증류수 100ml를 가하여 100°C 수조에서 1시간 가열한 후 냉각하였다. 이 시료액을 여과지로 거르고 그 여액을 취하여 열수 가용성 펙틴질 분획으로 하였다.

3) 인산 가용성 펙틴질(Sodium Hexametaphosphate Soluble Pectin, HXSP)

HWSP 분획을 취하고 남은 잔사를 비이커에 옮기고 0.4% sodium hexametaphosphate 수용액 100ml를 첨가한 후 실온에서 4시간 방치하였다. 이 혼합물을 여과지로 걸러서 여과된 용액을 인산 가용성 펙틴질 분획으로 사용하였다.

4) 염산 가용성 펙틴질(HCl Soluble Pectin, HCISP)

HXSP 분획을 취하고 남은 잔사를 비이커에 옮긴 후 여기에 0.05N HCl 100ml를 첨가하여 100°C 수조에서 1시간 동안 가열한 후, 냉각하였다. 이 시료액을 여과지로 걸러 여과된 용액을 염산 가용성 펙틴질 분획으로 사용하였다.

5. 펙틴질 분획의 정량 분석

McComb와 McCready³²⁾의 방법에 따라 펙틴질을 다음과 같이 정량하였다. HWSP, HXSP, HCISP의 분획물을 각각 1ml씩 시험관에 취하여 얼음 수조에서 진한 황산 6ml를 첨가하고 vortex mixer로 잘 혼합한 후 100°C 수조에서 15분간 가열하였다. 이것을 얼음 수조에서 냉각시킨 후 각 시험관에 carbazole reagent (0.15g carbazole을 100ml의 absolute ethanol에 녹인 것)를 0.5ml씩 가하고 vortex mixer로 잘 혼합하였다. 이와 같이 준비한 각 용액을 실온에서 25분간 방치한 후, spectrophotometer(Hewlett Packard, U.S.A.)를 사용하여 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때, blank는 시료대신 1ml의 absolute ethanol을 사용하여 펙틴과 동일조건으로 실험하였다. 위와 같은 조건에서 monohydrogalacturonic acid 0.01~0.2 mg/ml 용액의 흡광도를 측정하고 매 실험마다 표준곡선을 작성하여 시료의 펙틴 분획물 함량을 구하였다.

6. 실험결과와 통계처리

본 실험의 모든 결과는 one way analysis of variance에 의해 분산분석 되었으며, 3번 반복한 실험의 평균으로, 유의성 검정은 statistical analysis system(SAS Co, 1986)의 Duncan's multiple range test로 실시하였고, 유의수준 $p < 0.05$ 에서 비교하였다.

결과 및 고찰

1. pH와 산도의 변화

Chitosan과 여러 가지 유기산염을 첨가한 김치시료를 20°C에서 발효시키면서 pH와 산도의 경시적 변화를 살펴 본 결과는 Fig. 1 및 2와 같다. 김치 담금 직후 pH는 6.06~6.67 범위였고, 산도는 0.15~0.24로써 시료간에 약간의 차이를 보였다. 관능검사결과, 발효 적속기로 추정되는 발효 3일째의 pH(산도)는 대조군 4.03(0.79), 0.25% chitosan 4.17(0.72), 0.5% chitosan 4.29(0.69), 0.5% chitosan+Na-malate 4.55(0.72), 0.5% chitosan+Na-lactate 4.51(0.57), 0.5% chitosan+Na-citrate 4.46(0.66)으로, pH가 4.03~4.55, 산도는 0.57~0.79의 범위를 나타내었다.

발효말기인 7일째의 pH는 대조군이 가장 낮고, 0.25% chitosan, 0.5% chitosan, 0.5% chitosan+Na-citrate, 0.5% chitosan+Na-lactate, 0.5% chitosan+Na-malate의 순으로 높게 나타났으며, pH는 3.83~4.41의 범위로서, 시료간에 숙성정도가 현저한 차이를 보였다. 우 등¹⁾의 보고와 같이 pH 4.0까지를 가식기간이라 가정할 때, pH 4.1 이하로 떨어지는 시기는 대조

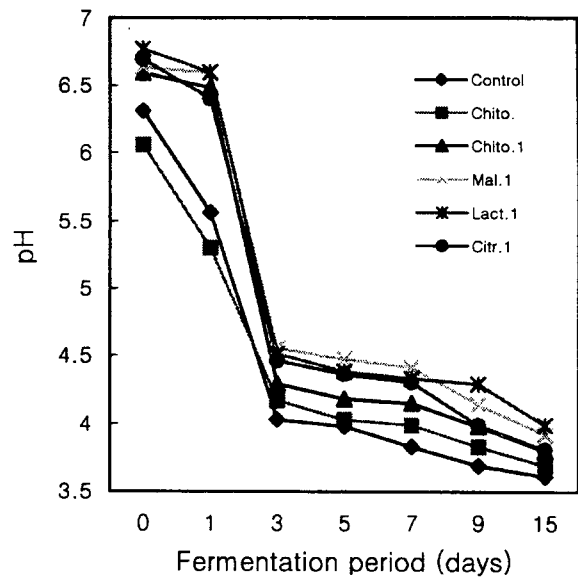


Fig. 1. Changes in pH of various *Kimchi* samples during fermentation at 20°C. Control : no additives Chito. : 0.25% chitosan Chito. 1 : 0.5% chitosan Mal. 1 : 0.5% chitosan +Na-malate Citr. 1 : 0.5% chitosan+Na-citrate Lact. 1 : 0.5% chitosan+Na-lactate

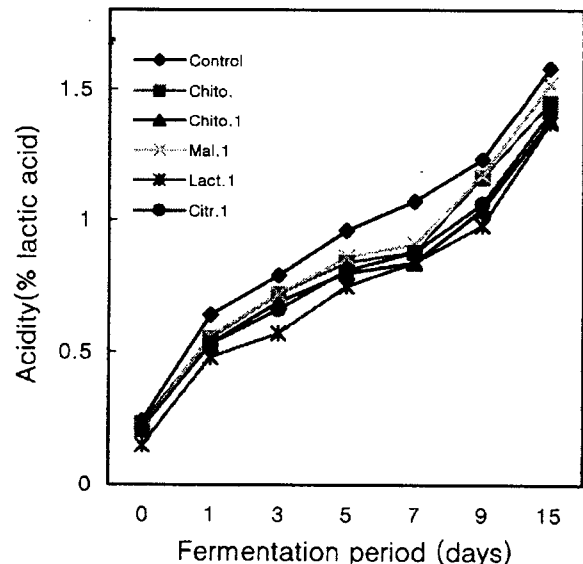


Fig. 2. Changes in titratable acidity of various *kimchi* samples during fermentation at 20°C. Control : no additives Chito. : 0.25% chitosan Chito. 1 : 0.5% chitosan Mal. 1 : 0.5% chitosan +Na-malate Citr. 1 : 0.5% chitosan+Na-citrate Lact. 1 : 0.5% chitosan+Na-lactate

군이 발효 3일, 0.25%와 0.5% chitosan 첨가군은 각각 5일과 7일, 유기산염+0.5% chitosan 첨가군은 발효 9

일까지도 pH 4.0 이상을 유지하고 있음을 확인하였다.

대조군과 비교하여 보면, chitosan 첨가군들의 가식 기간이 모두 연장되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 손 등¹⁷⁾의 보고와도 일치하였다. Chitosan 첨가군의 경우 chitosan 첨가농도가 증가할수록 pH의 하강속도가 지연되었고, 병용첨가된 유기산염의 완충작용도 유의성 있게 나타났는데, 그 중에서도 Na-lactate 첨가군이 가장 효과적인 pH 감소 억제효과를 보였다.

산도를 동일 발효기간 내에서 비교하여 보면 담금 직후의 산도는 0.1~0.2%로 모든 처리군에서 거의 비슷하였으나, 발효가 진행될수록 대조군 > 0.25% chitosan 첨가군 > 0.5% chitosan 첨가군 > 유기산염 병용첨가군의 순으로 산도가 증가하는 것으로 나타났다. 적숙기인 발효 제 3일째의 산도는 대조군이 0.79%로 가장 높게 나타났으며, chitosan 첨가농도가 높을수록 산도가 낮게 나타나 숙성이 지연되는 것으로 보였으며, 유기산염 병용첨가군 중에서는 0.5% chitosan+Na-lactate가 0.57%로 가장 낮은 산도를 나타내었다. 그러나 발효말기인 7일째의 산도(pH)는 대조군 1.07(3.83) > 0.5% chitosan+Na-malate 0.91(4.41) > 0.25% chitosan 0.88(3.99) > 0.5% chitosan+Na-citrate 0.88(4.30) > 0.5% chitosan 0.84(4.15) > 0.5% chitosan+Na-lactate 0.84(4.33)의 순으로 나타났는데, chitosan 단독 첨가군보다 유기산염 병용첨가군의 pH는 높게 나타난 반면, 산도가 증가하는 현상을 보이는 것은 유기산염인 pH 조정제가 초기발효의 pH를 조절하여 과도하게 생성된 산의 일부를 완충액에 흡수하는 완충작용의 결과인 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 김치에 pH 조정제를 첨가했을 때 대조군보다 pH는 높지만, 산도가 오히려 높게 나타났다고 보고한 김 등^{6,7)}의 연구결과와 일치하였다. 김치시료들간의 산도의 변화도 pH에서와 마찬가지로 0.5% chitosan과 Na-lactate 병용첨가군이 가장 낮은 산도를 나타내어 높은 숙성지연 효과를 보였다.

2. pH/TA ratio의 변화

김치숙성 중 pH와 산도(titratable acidity, TA)는 발효온도 뿐만 아니라 첨가재료의 성분에 따라서도 다양하게 변하므로 pH와 산도와의 관계를 pH/TA ratio를 통해 관찰하여 보면 Fig. 3과 같다. 일반김치의 관능검사 결과에서 최적숙기의 pH/TA ratio는 8~12 사이에 위치하며, pH/TA ratio가 pH와 총 산도보다도 관능검사 결과와 더 상관성이 높은 것으로 우 등¹⁾에 의해 보고되었다. 또한 적숙기의 pH/TA ratio는

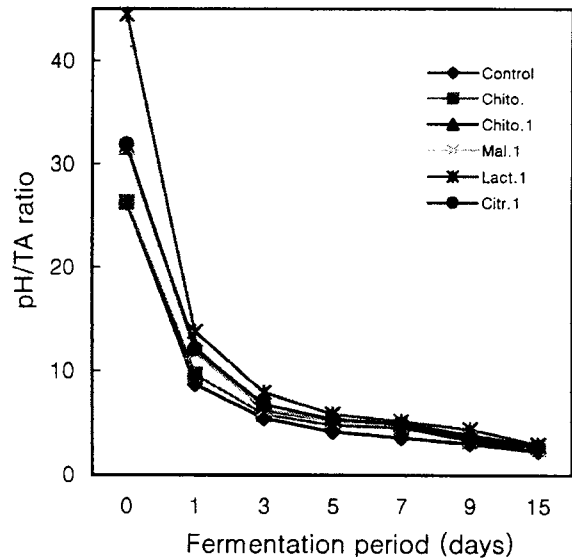


Fig. 3. Changes in pH/TA ratio of various *Kimchi* samples during fermentation at 20°C. Control : no additives Chito. : 0.25% chitosan Chito. 1 : 0.5% chitosan Mal. 1 : 0.5% chitosan +Na-malate Citr. 1 : 0.5% chitosan+Na-citrate Lact. 1 : chitosan+Na-lactate

김치발효온도에 따라 달라지며 발효온도가 낮을수록 pH/TA ratio는 높아진다고 하였다. 본 실험결과(Fig. 3)에 의하면 0.25% chitosan 첨가군과 0.5% chitosan 첨가군의 pH/TA ratio는 모두 대조군보다 높은 수치를 보였고, chitosan 첨가량이 많을수록 pH/TA ratio는 높게 나타났다. 따라서 그 수치가 높을수록 숙성지연효과가 있음을 시사하는 것으로 볼 때, chitosan 단독첨가군보다 유기산염 병용첨가군이 발효 전 기간에 걸쳐서 숙성지연 효과가 높은 것으로 나타났으며, 유기산염 중 Na-lactate가 숙성지연에 가장 효과적인 것으로 보인다.

발효기간 중 김치의 염도는 2.7%로 시료간에 거의 차이가 없었고, 숙성 전과정을 통해서 볼 때, 약간의 측정오차만을 나타내었다.

3. Ascorbic acid 함량의 변화

Chitosan과 유기산염을 첨가한 김치시료들과 대조군의 숙성과정 중 ascorbic acid 함량의 변화는 Fig. 4와 같다. 김치 담금 직후의 ascorbic acid 함량은 5.8~13.1mg%의 범위에 있었으나, 적숙기인 발효 3일째에 11.4~28.2mg% 범위로 그 함량이 최고치를 나타내었다. 김치시료 중 0.5% chitosan+Na-malate 첨가군의 ascorbic acid 함량이 가장 높았고, 0.5% chitosan-

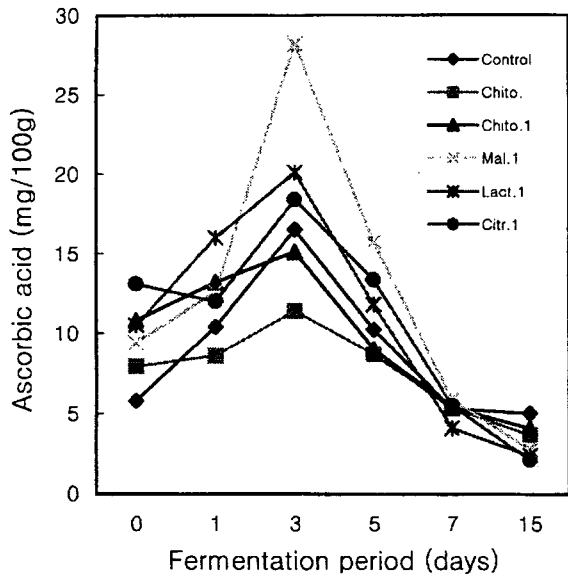


Fig. 4. Changes in ascorbic acid content of various *Kimchi* samples during fermentation at 20°C. Control : no additives Chito. : 0.25% chitosan Chito. 1 : 0.5% chitosan Mal. 1 : 0.5% chitosan+Na-malate Citr. 1 : 0.5% chitosan+Na-citrate Lact. 1 : 0.5% chitosan+Na-lactate

+Na-lactate > 0.5% chitosan+Na-citrate>대조군 > 0.5% chitosan > 0.25% chitosan의 순으로 유기산염과 chitosan의 병용첨가군의 ascorbic acid 함량이 높게 나타났다. 숙성 말기인 발효 7일째에 모든 처리군은 ascorbic acid 수준이 4~8mg% 수준으로 담금 직후에 비하여 낮게 나타났다.

김치숙성 중 비타민 C 함량은 발효온도가 낮을 때 높은 함량을 보이며, 4°C 저장 시 적숙기인 2주에 30~35mg%, 25°C 저장 시 적숙기인 2일에 21~24mg%로 최고치를 나타냈다고 우 등⁹⁾은 보고하였다.

발효기간 중 일시적으로 비타민 C의 함량이 증가하는 것은 김치의 주재료인 배추의 pectin이 호기적으로 효모, 곰팡이에 의해 분비되는 polygalacturonase로 분해되어 생성된 galacturonic acid가 기질이 되어 비타민 C의 생합성을 촉진시키는데 이러한 생합성은 김치 재료 중의 효소작용에 기인하는 것이라고 이 등³³⁾은 보고하였다. 본 실험에서도 펙틴함량이 발효 3일째에 최고의 수준에 이른 결과는 이상의 내용과 관계가 있는 것으로 추정된다.

4. 알코올 불용성 물질(Alcohol insoluble solids, AIS) 함량의 변화

김치 담금 직후의 AIS 함량은 김치 100g당 3.02g에

서 숙성기간이 경과할수록 점차로 감소하여 발효말기인 7일째, 대조군이 2.18g으로 감소하였으며, chitosan 첨가군이 2.54~2.66g, 유기산염 병용첨가군이 2.78~2.86g의 잔존률을 보였다(Fig. 5). 이 결과는 chitosan 첨가군이 대조군보다 AIS 함량이 높게 유지된다고 안 등²⁰⁾이 보고한 것과 일치하고 있다. AIS 함량이 김치 숙성과 더불어 감소하는 현상은 세포벽 구성성분인 pectin, cellulose, hemicellulose 등이 김치발효 중 여러 요인들에 의해 분해되어 물이나 알코올에 용해되기 쉬운 물질로 변하여 나타난 것으로 보인다.

다른 연구³⁸⁾에서도 김치가 숙성됨에 따라 AIS 함량은 감소한다고 보고되었으며, AIS는 과일이나 채소에서 경도를 유지하는데 큰 영향을 미치고, AIS 함량이 높을수록 경도가 높은 것으로 유 등³⁹⁾은 보고하였다.

따라서 본 실험결과를 통하여 볼 때, AIS 함량은 발효가 진행될수록 모든 김치시료들 중 대조군이 가장 급격하게 감소하여, 발효 7일째의 잔존률이 가장 낮게 나타났으며, 0.25% chitosan < 0.5% chitosan < 0.5% chitosan+Na-malate < 0.5% chitosan+Na-lactate < 0.5% chitosan+Na-citrate의 순으로 나타나, chitosan 첨가농도가 높을수록, 그리고 chitosan 단독 첨가군보다는 유기산염 병용첨가군이 경도유지효과가 높은 것

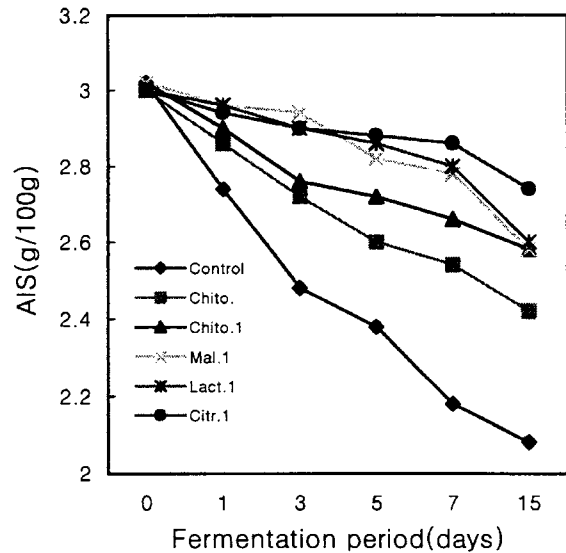


Fig. 5. Changes in alcohol insoluble solids (AIS) content of various *Kimchi* samples during fermentation at 20°C. Control : no additives Chito. : 0.25% chitosan Chito. 1 : 0.5% chitosan Mal. 1 : 0.5% chitosan+Na-malate Citr. 1 : 0.5% chitosan+Na-citrate Lact. 1 : 0.5% chitosan+Na-lactate

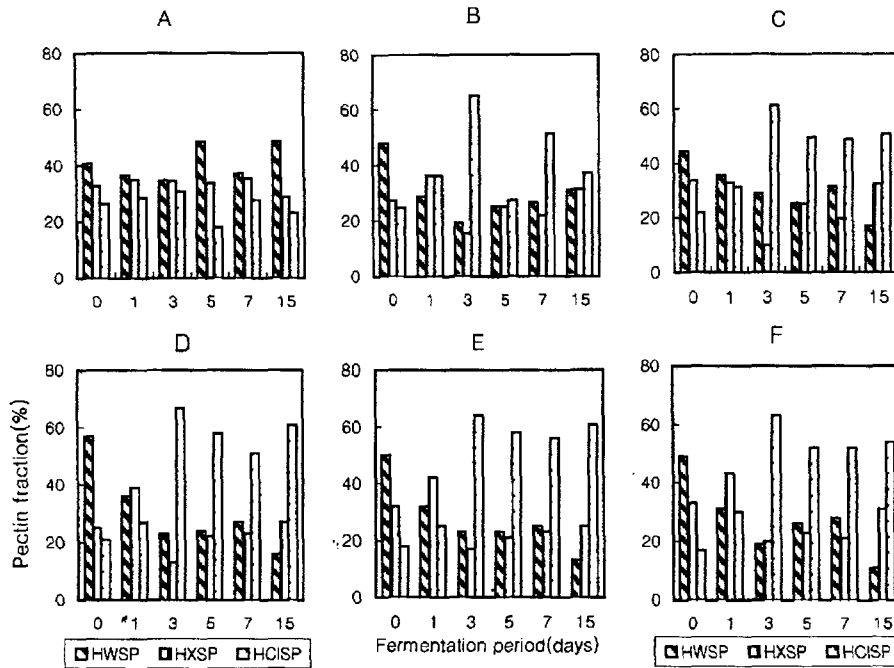


Fig. 6. Changes in soluble pectin contents of AIS from *Kimchi* added chitosan samples during fermentation at 20°C. (A) Control : no additives (B) Chito : 0.25% chitosan (C) Chito. 1 : 0.5% chitosan (D) Mal. 1 : 0.5% chitosan+Na-malate (E) Lact. 1 : 0.5% chitosan+Na-lactate (F) Citr. 1 : 0.5% chitosan+Na-citrate HWSP : Hot Water Soluble Pectin HCISP : 0.5N HCl Soluble Pectin HXSP : Sodium Hexameta phosphate Soluble Pectin

으로 나타나 김치의 숙성지연에 효과가 있음을 보여 주고 있다.

5. Pectin질의 변화

김치발효 중 AIS로부터 분리해낸 열수 가용성 펙틴질(HWSP), 인산 가용성 펙틴질(HXSP), 염산 가용성 펙틴질(HCISP)의 함량과 비율은 Fig. 6에 제시되었다. 대조군의 김치발효 중 pectin질의 변화는 발효초기에 HWSP : HXSP : HCISP = 41 : 33 : 26에서 발효 3일에 35 : 34 : 31로 고른 분포를 보이다가 발효 7일째에 37 : 35 : 28로 열수 가용성 펙틴의 비율이 점차 높아진 것으로 나타났다. 0.25% chitosan 첨가군은 발효초기 HWSP : HXSP : HCISP = 48 : 27 : 25에서 발효 3일에 19 : 16 : 65로 열수 가용성 펙틴함량은 많이 감소하고, 염산 가용성 펙틴함량은 급증하였다. 발효 7일에는 27 : 22 : 51로 나타나, 염산 가용성 펙틴함량이 점차 감소하는 경향이었으나, 다른 분획보다 높은 값을 유지하였다.

0.5% chitosan 첨가군은 발효초기 HWSP : HXSP : HCISP = 44 : 34 : 22에서 발효 3일에 29 : 10 : 61로 염산 가용성 펙틴함량이 급증하다가 발효 7일에 31 :

20 : 49로 발효기간이 지남에 따라 염산 가용성 펙틴 함량이 감소하였으나 다른 분획보다 높은 값을 유지하였다. 0.5% chitosan 첨가군과 유기산염 병용첨가군에서도 0.5% chitosan 첨가군과 동일한 양상을 나타내어 발효 3일에 염산 가용성 분획이 각 분획 중 최고치를 보이다가 발효기간이 지날수록 점차 감소하는 경향을 나타냈으나, 각 분획 중 염산 가용성 분획은 여전히 높은 값을 유지하였다. 유기산염 병용첨가군 중 숙성 전기간을 통해 염산 가용성 펙틴은 Na-malate 첨가군이 가장 높았고, 그 다음으로 Na-lactate, Na-citrate 첨가군 순이었다.

대조군은 김치에서 숙성이 진행됨에 따라 methoxyl group이 비교적 많은 pectin 분획인 HWSP가 증가하고 HCISP 즉, protopectin은 감소하는 경향을 보였다. 반면에 chitosan 첨가군들은 HWSP는 감소하고, HCISP가 증가하는 경향을 보였다. 관능검사결과, 대조군에 비하여 chitosan 첨가군들은 단단한 정도와 아삭아삭한 정도가 오래 유지되었으며, 숙성정도를 평가하는 기준인 pH와 산도와의 비교하여 볼 때, 결과가 일치하고 있음이 확인되었다.

숙성기간에 따른 무김치의 texture, cellulose, hemi-

cellulose, pectin질의 함량변화에 관한 연구에서 고 등³⁴⁾은 숙성이 진행됨에 따라 염산 가용성인 protopectin은 감소하고 수용성 pectin은 증가하는데, 이것은 식물조직의 세포막 사이에 존재하는 protopectinase, polygalacturonase, pectin methyl esterase 등의 효소 작용으로 불용성 pectin이 수용성 pectin으로 바뀌며 조직이 물러지는 것이라고 보고하였다.

본 실험에서 chitosan 첨가군의 HWSP는 감소하고 HCISP가 증가하는 경향을 나타낸 것은 chitosan 첨가에 의해 발효초기 pectin의 탈메틸화에 의해 생성된 유리 카르복실기가 Ca^{2+} 과 결합함으로써 pectin 분자 내 분자간의 가교결합이 강화된 결과, 세포벽을 강하게 하여 세포사이의 점착성을 높이기 때문에 조직전체가 경화하는 것으로 보여진다³⁵⁾.

요 약

배추김치에 0.25% chitosan, 0.5% chitosan, 0.5% chitosan+0.04M Na-malate, 0.5% chitosan+0.04M Na-lactate, 0.5% chitosan+0.01M Na-citrate를 첨가하여 김치의 숙성 과정 중 pH, 산도, pH/TA ratio, ascorbic acid 함량 및 pectin질의 변화에 대한 영향을 알아보았다.

그 결과는 다음과 같다.

1. 김치의 숙성과정 중 pH는 감소하는 경향을 보였으며, 대조군, 0.25% chitosan 첨가군, 0.5% chitosan 첨가군, 0.5% chitosan+Na-citrate 첨가군, 0.5% chitosan+Na-malate 첨가군, 0.5% chitosan+Na-lactate 첨가군의 순으로 감소하였다.
2. 김치의 숙성과정 중 산도는 증가하는 경향을 보였으며, 대조군, 0.5% chitosan+Na-malate 첨가군, 0.25% chitosan 첨가군, 0.5% chitosan+Na-citrate 첨가군, 0.5% chitosan 첨가군, 0.5% chitosan+Na-lactate 첨가군의 순으로 증가하였다. pH/TA ratio는 김치의 숙성 중 감소하는 경향을 보였으며, 대조군, 0.25% chitosan 첨가군, 0.5% chitosan+Na-malate 첨가군, 0.5% chitosan+Na-citrate 첨가군, 0.5% chitosan+Na-lactate 첨가군의 순으로 감소하였다.
3. Ascorbic acid 함량은 3일째에 가장 높은 함량을 보였으며, 0.5% chitosan에 유기산염 병용첨가군이 다른 군들보다 월등히 높았다. 그 후 숙성기간이 경과할수록 감소하였다.
4. AIS 함량의 변화는 숙성기간이 지날수록 모두

감소하는 경향을 보였으며, 대조군, 0.25% chitosan 첨가군, 0.5% chitosan 첨가군, 0.5% chitosan+Na-citrate 첨가군, 0.5% chitosan+Na-lactate 첨가군, 0.5% chitosan+Na-citrate 첨가군의 순으로 감소하였다.

5. AIS로부터 펙틴을 추출하여 HWSP, HXSP, HCISP로 분획한 함량비는 대조군이 숙성이 진행됨에 따라 HWSP가 증가하고 HCISP는 감소하는 경향을 보인 반면, chitosan 첨가군은 숙성이 진행됨에 따라 HWSP가 감소하고 HCISP는 증가하는 경향을 나타내었다.

위와 같은 결과로부터 chitosan의 첨가는 김치의 보존성 향상에 효과를 보였으며, 유기산염과 병용첨가군이 단독첨가군보다 더욱 효과적이었다. 유기산염의 종류에 따른 병용에 있어서는 Na-lactate 첨가군이 Na-citrate와 Na-malate 첨가군보다 효과적으로 나타났다.

참고문헌

1. 우순자, 이혜준 : 김치의 첨가물들이 김치숙성도에 미치는 영향, *고려대학교 농과대학 농림논집*, 31, 141~150 (1991).
2. 차보숙, 김우정, 변명우, 권중호, 조한옥 : 김치의 저장성 향상을 위한 Gamma선 조사, *한국식품과학회지*, 21(1), 109~119 (1989).
3. 구경형, 강근욱, 장영상, 김우정 : 염혼합물의 첨가가 김치의 물리적 및 관능적 특성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 23(2), 123~128 (1991).
4. 김우정, 강근욱, 경규향, 신재익 : 김치의 저장성 향상을 위한 염혼합물의 첨가, *한국식품과학회지*, 23(2), 198~191 (1991).
5. 박경자, 우순자 : Na-Malate와 K-Sorbate가 김치발효 중 pH, 산도, 및 산미에 미치는 효과, *한국식품과학회지*, 19(1), 40~44 (1988).
6. 김순동 : 김치숙성에 미치는 pH 조정제의 영향, *한국영양식품학회지*, 14(3), 259~264 (1985).
7. 김순동, 이신호 : pH 조정제 sodium malate buffer의 첨가가 김치의 숙성에 미치는 효과, *한국식품영양학회지*, 17, 358~364 (1987).
8. 이갑상, 김동한, 백승화 : 양념류와 pH 조절제가 김치미생물의 생육에 미치는 영향, *원광대논문집*, 24, 507~519 (1990).
9. 우순자, 이혜준 : 김치숙성도 판정기준을 위한 신속 검사법 Resazurin-test에 관한 연구, *한국식품과학회지*, 19(3), 250~256 (1987).
10. 한국식품과학회 : 김치의 과학, 심포지움 발표 논문집, 165~170 (1994).

11. Bell, T. A. and Ethells, J. L. : Influence of salt on pectinolytic softening of cucumber, *J. Food Sci.*, 25, 84~90 (1960).
12. Fleming, H. P., Thomson, R. S., Bell, T.A. and Honz, L.T. : Controlled fermentation of sliced cucumber, *J. Food Sci.*, 43, 888~891 (1978).
13. Batolome, L. G. and Hoff, J. E. : Firming of potatoes : Biochemical effects of preheating, *J. Agr. Food. Chem.*, 20, 266~270 (1972).
14. Kienzie-Sterzer, C. A., Rodriguez-Sanchez, D., Kralec-tas, D. and Rha, C. : Stress relaxation of a polyele-trolyte network as affected by ionic strength, *Macro-molecules.*, 15, 631~634 (1982).
15. 김현정, 이정진, 정건섭, 최신양 : 김치재료의 펙틴 가수 분해 효소활성, *한국식품과학회지*, 31(1), 263~266 (1999).
16. 김광옥, 문형아, 신동원 : 저분자 chitosan이 배추김치 모델시스템의 보존성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 27(3), 420~427 (1995).
17. 손유미, 김광옥, 전동원, 정규향 : Chitosan과 다른 보존제 첨가에 따른 김치의 저장성 향상, *한국식품과학회지*, 28(5), 888~896 (1996).
18. 이신호, 조옥기 : 김치의 보존성 증진을 위한 자초·감초의 혼합 첨가와 Chitosan 침지 효과, *한국식품과학회지*, 30(6), 1367~1372 (1998).
19. 조학래 : 저분자 chitosan의 항균성 및 식품보존효과에 관한 연구, 부산수산대학 박사학위논문 (1989).
20. 안선정 : 젓갈 및 키토산 첨가에 의한 김치의 발효과정 중 조직감의 변화에 관한 연구, 고려대학교 석사학위논문 (1994).
21. 이희섭, 이귀주 : 염장과정 중 무의 조직감과 이와 관련된 화학적 효소활성변화, *한국식품화학회지*, 8(3), 267~274 (1993).
22. 이우진, 한범구, 박인호, 박승현, 오훈일, 조도현 : 키토산 제조시 반응 온도와 시간 및 입자크기가 키토산의 물리화학적 특성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 27(6), 997~1002 (1995).
23. 박정옥, 강성국, 오시원, 박선영, 정순택, 박양균, 임종환, 함경식 : 건조김 제조시 키토산 처리가 품질에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 31(4), 1115~1119 (1999).
24. 홍상필 : 키토산/키토산의 생체활성과 기능성 식품으로서의 이용, *식품기술*, 12(3), 8~13 (1999).
25. Knorr, D. : Use of chitinous polymers in food, *Food Technol.*, 38, 85~97 (1984).
26. 조정숙, 한정준, 이철호 : 꽃게 껍질에서 분리 제조한 키토산 필름의 물성에 관한 연구, *한국식품과학회지*, 24(6), 574~580 (1992).
27. Imeri, A. G. and Knorr, D. : Effects of chitosan on yield and compositional data of carrot and apple juice, *J. Food Sci.*, 53, 1707~1709 (1988).
28. Knorr, D. : Dye binding properties of chitin and chitosan, *J. Food Sci.*, 48, 36~41 (1983).
29. 日本藥學會編 : 衛生試驗法註解, 金原出版社 (1980).
30. A.O.A.C. : Official Methods of Analysis, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C. 538 (1980).
31. Manabe, M. and Naohara, J. : Properties of pectin in satsuma mandarin fruits(Citrus Unshiu Marc.) *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkishi.*, 33, 602~608 (1986).
32. McComb, E. A. and McCready, R. M. : Colorimetric determination of pectic substances, *Anal. Chem.*, 24, 1630~1632 (1952).
33. 이태녕, 이정원 : 김치숙성 중의 Vitamin C 함량의 소장 및 galacturonic acid의 첨가효과, *한국농화학회지*, 24(2), 139~144 (1981).
34. 고연환, 박관화 : 배추 펙틴 에스테라제의 정제 및 특성, *한국식품과학회지*, 16(2), 235~241 (1984).
35. Kaneko, K., Kurosaka, M. and Maeda, Y. : Effects of Mg and Ca salts on changes of pectic substance during salting of radish root and its crisps palatability, *Nippon Shokuhin kogyo Gakkaishi*, 29, 665~671 (1982).

(2000년 7월 26일 접수)