

Chitosan과 다른 보존제 첨가에 따른 김치의 저장성 향상

손유미 · 김광옥 · 전동원* · 경규항**

이화여자대학교 식품영양학과, *이화여자대학교 의류직물학과, **세종대학교 식품공학과

The Effect of Low Molecular Weight Chitosan with and without Other Preservatives on the Characteristics of *Kimchi* during Fermentation

Yu Mee Son, Kwang Ok Kim, Dong Won Jeon* and Kyu Hang Kyung**

Department of Foods and Nutrition, Ewha Womans University

*Department of Clothing and Textiles, Ewha Womans University

**Department of Food Engineering, Sejong University

Abstract

This study was conducted to investigate the preservative effects of low molecular weight chitosan with and without other preservatives on *kimchi* at 10°C during 12 days of fermentation. The pH and titratable acidity of *kimchis* with preservatives (PSV) were higher and lower, respectively, than those of control *kimchi* (CON). The decrease in reducing sugar content was more remarkable in CON than in PSV as the fermentation proceeded. Contents of lactic acid and acetic acid were lower in PSV, especially in *kimchi* with chitosan dissolved in acetic acid (CH-B) and in the one containing both chitosan and Na-benzoate (CHS) than those in CON. The numbers of total viable cells, *Leuconostoc* sp. and *Lactobacillus plantarum* were higher in CON than those in PSV. Sensory firmness and green flavor were significantly lower in CON than in CH-B and CHS. Sourness and staled flavor of CH-B and CHS tended to be lower than those of other *kimchi* samples.

Key words: *kimchi*, chitosan, preservatives

서 론

최근 들어 김치의 산업화가 요구됨에 따라 효과적인 저장 방법의 개발이 절실해지고 있다. 현재까지 연구된 저장방법으로는 염 및 염혼합물의 첨가⁽¹⁻⁵⁾, 보존료 첨가⁽⁶⁻⁸⁾, 완충제 첨가^(9,10), 겨자유 첨가⁽¹¹⁾, 산초유, 계피유, 호프 추출물 첨가⁽¹²⁾ 등을 들 수 있으나, 김치의 보존성을 연장시키는 방법에 대한 연구는 아직도 매우 미흡한 실정이다.

Chitosan은 갑각류의 껍질, 곤충류의 cuticle 층에 함유된 chitin을 탈아세틸화하여 제조한 것으로 미생물의 성장을 억제하여 식품보존제로서 이용이 가능하다는 연구가 보고되었다⁽¹³⁾. 특히 분자량이 큰 chitosan에 비해 분자량 10,000~40,000의 저분자 chitosan의 항균력이 크다고 알려져 있으며^(14,16), 저분자 chitosan을 acetic acid와 같은 산에 용해시켜 김치에 첨가하는 경

우, 김치의 보존성이 더욱 향상될 수 있다고 보고되었다⁽¹⁵⁾. 이⁽¹⁷⁾는 ethyl alcohol, glycine 및 monoglyceride와 함께 산에 녹인 chitosan을 김치에 첨가했을 때 김치의 향미를 그대로 유지하고 숙성도가 적당히 조절되는 방법을 제시하였다.

김치에서 chitosan의 용해제로 사용될 수 있다고 보고된^(15,17) acetic acid는 미생물 세포 내부의 pH를 강하시키고, 물질의 이동을 방해하여 그 자체로도 미생물의 생육을 저해하는 역할을 한다⁽¹⁸⁾. 그러나 김치에 있어서 acetic acid 자체의 보존 효과 유무를 확인한 연구는 없는 실정이다. 서양에서는 많은 합성 보존료들이 식품산업에서 이용되어 왔으며^(19,20), 그 중 Na-benzoate는 식품산업에서 널리 이용되는 보존료 중의 하나로서 pH 4.5 이하의 식품 또는 음료에 사용하는 것이 적당하다고 보고되었으나⁽¹⁸⁾, 아직 Na-benzoate를 이용한 김치의 저장성 향상에 관한 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 배추김치에 항균력이 큰 저분자의 chitosan, acetic acid 및 Na-benzoate를 단독 또는 병용하거나, chitosan을 acetic acid에 용해시켜 첨가한 후

Corresponding author: Kwang Ok Kim, Department of Foods and Nutrition, Ewha Woman's University, Seodaemungu, Seoul 120-750, Korea

발효시키면서 김치의 여러가지 화학적 특성과 미생물 수의 변화 및 관능적 특성을 조사함으로써 보존제의 종류, 혼합효과 및 chitosan의 첨가방법이 김치의 보존성에 미치는 영향을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

배추는 1994년에 생산된 가을 배추로 서울시 대현시장에서 파, 마늘, 생강 등의 양념과 함께 김치를 제조하는 당일에 구입하였고 고추 가루는 태양초 고추 가루로 한꺼번에 구입하여 사용하였다. 소금은 99% 정제염(주식회사 한주)을 사용하였고 chitosan은 수산가공시 버려지는 게(*Chionoecetes opilio*) 껍질을 사용하여 Hackman method⁽²¹⁾로 제조하였다. 제조된 chitosan은 전보⁽¹⁴⁾에서 항균력이 큰 저분자의 chitosan 중에서 가장 바람직한 보존 효과를 지니는 것으로 나타난 점도 7.7 cps의 것으로 분자량은 25,000으로 추정된다⁽²²⁾.

김치의 제조

배추를 3×4 cm의 크기로 썰고 배추 무게(원료 배추 300 g)의 1.5배에 해당하는 소금물(10% w/w)에 넣어 20°C에서 3시간 절인 후, 건져서 배추 무게의 1.5배에 해당하는 증류수로 2회 행구고 체에 받쳐 30분간 물기를 제거하였다⁽²³⁾. 배추의 염 농도는 Mohr⁽²⁴⁾의 방법을 사용하여 측정된 결과, 1.5%로 나타났으며 김치의 최종 소금농도가 2%가 되도록 소금을 첨가하였다. 양념으로는 고추가루 4.5 g, 파 4.5 g, 마늘 4.5 g, 생강 1.5 g을 첨가하였다. 이와 같은 재료를 모두 혼합한 후, 각 김치 시료별로 다른 보존제를 혼합한 용액을 첨가하여 섞은 후, 유리용기(700 ml)에 담아 직경 8 cm, 높이 4 cm, 무게가 약 120 g되는 유리 용기로 김치를 누른 후, 끓는 물에 넣어 가열한 뚜껑을 덮어 10°C에서 12일간 발효시켰다. 각 실험군에 사용한 첨가물의 조성은 Table 1과 같다.

pH 및 적정산도 측정

제조한 김치시료 한 병의 내용물 전부를 분쇄기(GFM-350B, 금성사)로 2분간 분쇄하고 이 중 20 g을 취하여 증류수 180 ml로 희석한 후, 여과지(Whatman filter paper No. 4)로 걸러서 그 여액을 분석에 사용하였다. 시료액의 pH는 pH meter (Corning pH meter 220)로 실온에서 측정하였다. 적정산도는 시료액 50 ml를 취하여 시료액의 pH가 0.1% phenolphthalein 지시약의 색이 변화되는 pH인 pH 8.2가 되도록 0.1 N NaOH로 적정하고, 이 때 소요된 NaOH 용액을 lactic acid (% w/w)로 환산하여 나타내었다⁽²⁾.

환원당 함량 측정

김치의 환원당은 분쇄한 김치 시료를 거르로 걸러서⁽²⁵⁾ 그 여액을 1 ml씩 취해 냉동고에 얼려 두고, 측정시 얼린 시료액을 냉장고에서 2시간 방치하여 해동한 후, Somogyi-Nelson법⁽²⁶⁾을 이용하여 정량하였다. 즉, 시료액을 희석한 후, Somogyi 시약과 Nelson 시약을 일정한 간격으로 가하여 520 nm에서 흡광도를 측정하고 glucose standard curve를 이용, glucose의 양으로 계산하여 이것을 김치에 대한 환원당 함량 (mg/ml)으로 나타내었다.

유기산 함량 측정

환원당 함량 측정시와 같이 냉동고에 보관하였다가 해동한 김치 시료액 100 μ l, 3차 증류수 100 μ l 및 acetonitrile 400 μ l를 1.5 ml tube에 넣은 후 1분간 혼든 다음, 이것을 7000×g에서 5분간 원심분리시켰다. 이것을 Millipore filter (0.45 μ m)로 여과시켜 2248 pump, 2141 variable wavelength monitor, 2155 column oven으로 구성된 고속액체크로마토그래피(HPLC, LKB, Sweden)를 사용하여 분석하였다. 분석시의 조건⁽²⁷⁾은 Table 2와 같다. 표준유기산으로는 citric acid, malic acid, succinic acid, lactic acid, acetic acid 및 propionic acid를 사용하였다.

Table 1. Composition of preservatives in kimchi (unit; g)

Type of kimchi	Water	Salt	Acetic acid	Na-benzoate	Chitosan
CON (Control)	73.5	1.5	-	-	-
CH-A (CON + chitosan)	73.5	1.5	-	-	1.5
CH-B (CON + chitosan + 0.3% acetic acid) ¹⁾	73.5	1.5	0.22	-	1.5
CH-B (CON + chitosan + 0.3% acetic acid) ²⁾	73.5	1.5	0.22	-	1.5
AA (CON + 0.3% acetic acid)	73.5	1.5	0.22	-	-
CHS (CON + chitosan + 0.05% Na-benzoate)	73.5	1.5	-	0.15	1.5
SB (CON + 0.05% Na-benzoate)	73.5	1.5	-	0.15	-

¹⁾Chitosan was added after being dissolved in acetic acid

²⁾Chitosan was added separately without being dissolved in acetic acid

Table 2. Conditions for HPLC analysis of organic acids in kimchi

Column	Aminex HPX-87H, 300 mm × 7.8 mm (Biorad, Richmond, CA, U.S.A.)
Mobile phase	0.009 N H ₂ SO ₄
Flow rate	0.7 ml/min
Detector	UV detector (at 220 nm)
Column temperature	35°C

미생물 수의 변화 측정

김치 즙액 1 ml씩을 무균적으로 취해 적절히 희석하고 희석액 50 μ l를 취해 총생균수는 TGY (tryptone-glucose-yeast extract) 고체배지⁽²⁸⁾에, 그리고 *Leuconostoc*속 미생물 수는 sodium azide sucrose 고체배지⁽²⁹⁾에 평판주거법에 의해 접종하고 30°C에서 48시간 배양한 후, standard plate count 방법을 이용, 균수를 측정하여 CFU/ml로 표시하였다. *Lactobacillus plantarum*의 수는 Rogosa SL 액체배지에 에탄올이 7% (v/v) 포함된 modified Rogosa SL 액체배지^(30,31)를 이용하여 30°C에서 48시간 배양한 후, 최확수 (most probable number, MPN)법으로 측정하였다.

관능적 특성 평가

대조군과 6개의 보존제 첨가균을 발효기간(3, 6, 9, 12일)별로 제조한 28종 류의 김치에 대해 관능 검사를 실시하였다. 관능검사요원은 식품영양학을 전공하는 대학원생 7명이었으며 이들은 평가할 특성에 대한 식별력과 특성의 강도에 대한 안정된 판단기준 및 재현성을 확립한 후 관능검사에 임하였다. 투명한 유리용기에 배추 중류 부분의 김치를 3조각씩 담고 약 5 ml의 국물을 부은 후, 랩을 씌워 칸막이가 설치된 검사대에서 관능검사요원에게 3가지 시료씩 제공하였다. 무작위로 추출한 3자리 숫자를 각 용기에 표시하였고 동일 숫자에 의한 편견을 방지하도록 매 평가시마다 시료의 숫자를 변화시켰으며 새 시료에 임하기 전에 입안을 가실 수 있는 증류수와 식빵을 함께 제공하였다. 평가 특성은 경도(firmness), 짠맛(saltiness), 신맛(sourness), 배추 풋내(green flavor), 궁덕내(staled flavor), 이취(off-flavor)였으며 각 특성 평가 시에는 15 cm 선척도(unstructured line scale)를 이용하여 특성의 강도가 약한 것을 왼쪽에, 강한 것을 오른쪽에 나타내도록 하였다.

통계 분석

pH, 적정산도, 환원당 함량, 유기산 함량에 대해서는 김치 제조부터 측정까지의 전 과정을 3회 반복 측정하였으며, 관능적 특성은 균형된 불완전 블록 계획

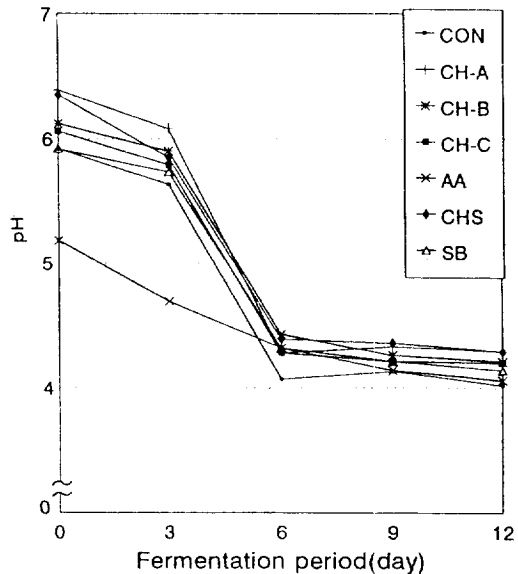


Fig. 1. Change in pH of various kimchi samples during fermentation at 10°C See Table 1 for abbreviation

(balanced incomplete block design)에 의해 6회 반복 평가한 후, 결과를 각각 분산분석하고 Duncan의 방법⁽³²⁾으로 평균간의 다중 비교를 하였고, 미생물 수의 변화에 대해서는 3회 반복 계수한 후 평균을 계산하였다.

결과 및 고찰

pH 및 적정산도

실험군들 간의 pH를 비교하면(Fig. 1) 발효 6일 이전에는 acetic acid만을 첨가한 AA만이 다른 군들에 비해 유의적으로 낮았고 6일 이후에는 보존제 첨가균들이 대조군에 비해 비교적 높은 값을 나타내 발효 12일까지도 pH 4.06-4.29의 범위에 속하여 대조군의 발효 6일에 해당하는 수치보다 더 높았다. 이는 glycerine 및 ethyl alcohol과 함께 acetic acid에 녹인 chitosan 0.5%를 김치에 첨가한 군에서 pH 4.0에 도달하는 기간이 대조군보다 2배 정도 연장되었다는 조⁽¹³⁾의 보고와 마찬가지로 김치의 숙성을 지연시킨 것으로 볼 수 있다. 그러나 chitosan의 아미노기(NH₂)가 NH₃로 전환됨에 따라 나타나는 buffer 작용을 고려해 볼 때 pH의 변화로 발효정도를 판단하는 것은 적절치 못하다고 본다⁽¹⁴⁾. Chitosan 첨가군들에 있어서 chitosan과 함께 acetic acid를 첨가한 CH-C가 가장 낮은 수치를 보인 반면, chitosan과 Na-benzoate를 첨가한 CHS가 가장 높은 pH를 나타내었다. 또한 CHS는 Na-benzoate만을 첨가한 SB군보다 높은 값을 보여 주었다.

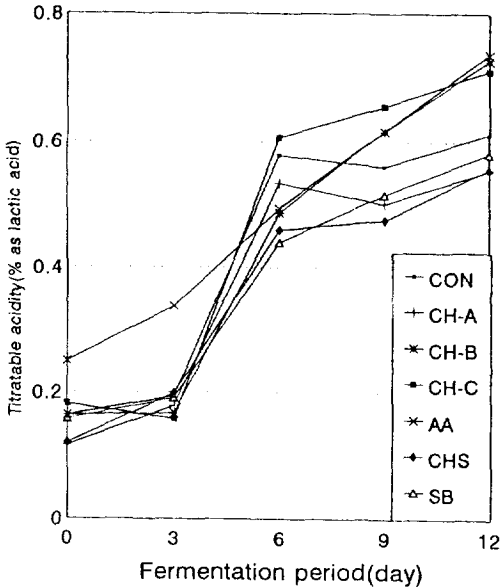


Fig. 2. Change in titratable acidity of various kimchi samples during fermentation at 10°C See Table 1 for abbreviation

적정산도에 있어서는(Fig. 2) AA를 제외한 다른 군들에서 발효 3일까지 유의적 차이를 보이지 않았으나, 발효 6일째에 급격한 증가가 있었으며, 발효 9일 이후에는 대조군과 acetic acid를 첨가한 CH-B, CH-C, AA의 적정산도가 다른 군들에 비해 약간 높게 나타났다. 보존제를 병용한 경우에는 chitosan에 acetic acid가 첨가된 군들이 Na-benzoate가 첨가된 군보다 산도가 높게 나타났는데 이는 acetic acid 자체의 산도에 의한 것과 Na-benzoate의 항균 작용에 의한 것으로 일부 설명될 수 있다고 본다.

환원당 함량

환원당 함량에서는(Fig. 3) 김치를 담근 직후에는 대조군이 보존제 첨가군들에 비해 적은 경향이였으며 chitosan이 산에 용해된 CH-B에 비해 유의적으로 낮게 나타났다. 발효기간이 경과되면서 모든 실험군에서 환원당 함량은 감소하였는데 이는 김치 발효시 미생물들에 의해 당이 분해되었기 때문이다^(33,35). 발효 6일째까지는 모든 실험군에서 환원당 함량이 크게 감소하는 경향이었는데 이 현상은 대조군과 CH-A, CH-B, CH-C군에서 두드러지게 나타났다. AA군과 SB군은 환원당 함량의 감소가 비교적 완만하게 일어났으며 발효 전 기간동안 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 6일 이후에는 다른 군들에 있어서도 감소속도가 둔화되었는데 환원당의 이러한 감소속도 둔화시키는 pH의 감소나

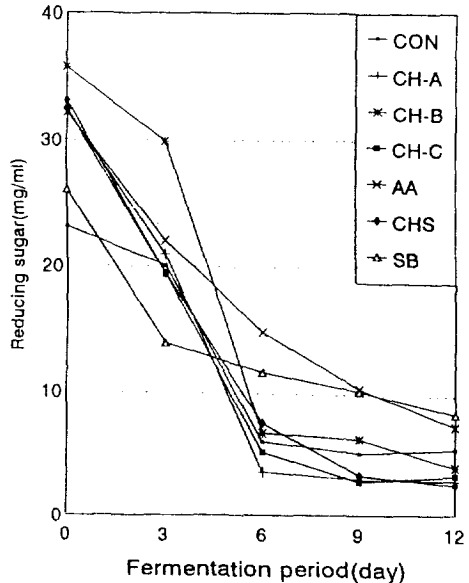


Fig. 3. Change of reducing sugar content in various kimchi samples during fermentation at 10°C See Table 1 for abbreviation

적정산도의 증가가 느려지는 시기와 일치하였다.

유기산 함량

발효기간 중 유기산 함량은 Table 3과 같다. Citric acid의 경우, 대조군이 보존제 첨가군들에 비해 높은 경향을 나타냈으나 보존제의 종류에 따른 일정한 경향은 나타나지 않았다. 발효기간이 지속되면서 전 실험군에서 citric acid 함량이 감소하는 경향을 보였는데 보존제 첨가군들은 대조군에 비해 감소현상이 느리게 일어났다.

Malic acid 함량은 전 실험군에서 발효가 지속되면서 감소했는데 이러한 감소 현상은 생배추에 많이 들어있던 malic acid가 발효 중에 김치의 젖산균에 의해 lactic acid와 acetic acid로 전환되기 때문으로 보여진다^(36,37). 발효 6일까지는 대조군이 보존제 첨가군에 비해 높은 함량을 나타냈으나 발효가 진행되면서 대조군이 다른 군들에 비해 빠른 감소현상을 보였다.

Succinic acid 함량은 전 실험군에서 발효가 지속되면서 감소하는 경향을 보였는데 발효 6일까지는 대조군이 다른 군들에 비해 많았으나, 그 후 발효기간이 지속됨에 따라 빠른 감소가 일어나 다른 실험군들에 비해 낮은 함량을 나타냈으며 발효 6일 이후 CH-B는 다른 군들에 비해 많은 경향을 보였다. 이는 CH-B가 다른 군들에 비해 발효기간의 경과에 따른 감소 현상이 더디게 일어난 것으로 보인다.

Table 3. Organic acids content¹⁾ of various kimchi samples during fermentation at 10°C (unit: mg/ml)

Type of kimchi ²⁾	Citric acid	Malic acid	Succinic acid	Lactic acid	Acetic acid
CON-0	0.405 ^a	0.583 ^a	2.789 ^a	—	—
CHA-0	0.381 ^a	0.460 ^{abc}	2.332 ^{abc}	—	—
CHB-0	0.342 ^{ab}	0.304 ^{bcd}	2.010 ^{abcd}	—	0.145 ^{cde}
CHC-0	0.269 ^{abcde}	0.405 ^{abcd}	1.717 ^{abcd}	—	0.143 ^{cde}
AA-0	0.343 ^{ab}	0.611 ^a	0.833 ^{cd}	—	0.162 ^{bcd}
CHS-0	0.293 ^{abcd}	0.412 ^{abcd}	1.994 ^{abcd}	—	—
SB-0	0.328 ^{abc}	0.535 ^{ab}	1.072 ^{bcd}	—	—
CON-3	0.138 ^{bcdef}	0.425 ^{abcd}	2.556 ^{ab}	—	—
CHA-3	0.185 ^{abcdef}	0.287 ^{bcd}	1.789 ^{abcd}	—	—
CHB-3	0.225 ^{abcdef}	0.386 ^{abcd}	1.889 ^{abcd}	—	0.139 ^{cde}
CHC-3	0.108 ^{cdef}	0.304 ^{bcd}	1.169 ^{abcd}	—	0.146 ^{cde}
AA-3	0.217 ^{abcdef}	0.427 ^{abcd}	0.673 ^{cd}	—	0.164 ^{bcd}
CHS-3	0.111 ^{cdef}	0.252 ^{cdefg}	1.056 ^{bcd}	—	—
SB-3	0.182 ^{abcdef}	0.431 ^{abcd}	1.027 ^{bcd}	—	—
CON-6	0.106 ^{cdef}	0.084 ^{efg}	1.036 ^{bcd}	0.863 ^{defghi}	0.246 ^{abcde}
CHA-6	0.041 ^{ef}	0.112 ^{efg}	1.334 ^{abcd}	0.768 ^{efghi}	0.236 ^{abcde}
CHB-6	0.035 ^{ef}	0.050 ^{efg}	1.268 ^{abcd}	0.855 ^{defghi}	0.121 ^{de}
CHC-6	0.041 ^{ef}	0.023 ^{fg}	1.111 ^{bcd}	1.096 ^{bcd}	0.262 ^{abcde}
AA-6	0.051 ^{ef}	0.188 ^{defg}	0.669 ^{cd}	0.714 ^{fghi}	0.165 ^{bcd}
CHS-6	0.016 ^f	0.033 ^{fg}	0.844 ^{cd}	0.945 ^{bcd}	0.135 ^{cde}
SB-6	0.066 ^{def}	0.026 ^{fg}	0.942 ^{bcd}	0.455 ^{ghi}	0.150 ^{bcd}
CON-9	0.073 ^{def}	0.058 ^{efg}	0.893 ^{bcd}	2.417 ^a	0.557 ^a
CHA-9	0.039 ^{ef}	0.067 ^{efg}	0.988 ^{bcd}	1.515 ^{abc}	0.497 ^{ab}
CHB-9	0.029 ^f	0.050 ^{efg}	1.529 ^{abcd}	1.019 ^{bcd}	0.237 ^{abcde}
CHC-9	0.022 ^f	0.056 ^{efg}	0.845 ^{cd}	1.825 ^{ab}	0.266 ^{abcde}
AA-9	0.039 ^f	0.042 ^{efg}	1.755 ^{cd}	1.134 ^{bcd}	0.285 ^{bcd}
CHS-9	—	0.030 ^{fg}	0.895 ^{bcd}	0.923 ^{cd}	0.261 ^{abcde}
SB-9	0.032 ^f	0.022 ^{fg}	0.986 ^{bcd}	1.506 ^{abc}	0.295 ^{abcde}
CON-12	0.076 ^{def}	0.031 ^{fg}	0.553 ^d	2.813 ^a	0.589 ^a
CHA-12	—	0.071 ^{efg}	0.636 ^{cd}	1.543 ^{abc}	0.437 ^{abcd}
CHB-12	—	0.056 ^{efg}	1.328 ^{abcd}	1.793 ^{abc}	0.350 ^{abcde}
CHC-12	—	0.062 ^{efg}	0.580 ^d	1.708 ^{abcd}	0.386 ^{abcd}
AA-12	—	0.020 ^{fg}	0.748 ^{cd}	1.509 ^{abc}	0.426 ^{abcd}
CHS-12	—	0.038 ^{fg}	0.843 ^{cd}	1.602 ^{abc}	0.381 ^{abc}
SB-12	0.111 ^{cdef}	0.049 ^{efg}	0.920 ^{bcd}	1.112 ^{bcd}	0.367 ^{abcde}

¹⁾Means of 3 replications; means not followed by the same letter in the same column differ significantly each other (p<0.05)

²⁾See Table 1 for abbreviation; numbers following the type of kimchi are the fermentation periods (days)

Lactic acid는 전 실험군에서 발효 6일이후에 나타났으며 발효기간이 지속되면서 증가하였다. 대조군은 보존제 첨가군들에 비해 높은 함량을 나타내 발효 9일째에는 CH-B, AA 및 CHS와, 그리고 발효 12일째에는 SB와 유의적 차이를 보였다. CH-C는 전 발효기간 동안 대조군 다음으로 높은 함량을 나타냈으며 보존제가 병용된 다른 군들에 비해서도 높게 나타나 이들에 비해 보존효과가 적음을 알 수 있다. Na-benzoate가 첨가된 군들인 CHS, SB, 그리고 acetic acid만 첨가된 AA는 다른 보존제 첨가군들에 비해 낮은 경향을 나타냈다.

Acetic acid는 기대한 바와 같이 acetic acid가 첨가된 군인 CH-B, CH-C 및 AA들의 경우에 김치를 담근 날부터 측정되었다. 대조군 및 다른 보존제 첨가군들은

발효 6일째부터 나타났으며 발효가 진행되면서 그 함량이 증가했는데 대조군은 발효 9일부터 다른 보존제 첨가군들에 비해 높게 나타났다. 또한 보존제가 병용된 군들이 그렇지 않은 군들보다 낮은 함량을 보였고 chitosan을 acetic acid에 용해시켜 첨가한 CH-B가 가장 낮았으며, CHS는 그 다음으로 낮은 경향을 나타냈다. AA와 SB는 CH-B나 CHS보다는 높게 나타났으나 대조군이나 CH-A보다 매우 낮은 값을 보여 Na-benzoate는 물론 acetic acid의 보존효과가 나타남을 알 수 있다.

미생물 수의 변화

실험군들 간의 총 생균수를 비교해 보면(Fig. 4) 전 발효기간을 통해 대조군이 가장 많았으며, chitosan 첨가군 중에서는 발효 6일까지 CH-B에서 가장 적었고

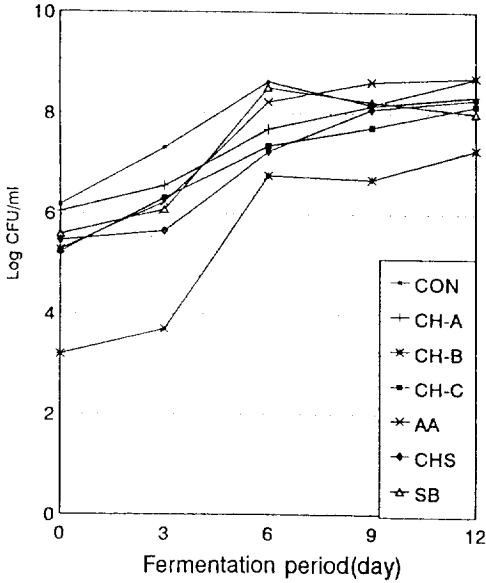


Fig. 4. Change of the number of total viable cells in various kimchi samples during fermentation at 10°C See Table 1 for abbreviation

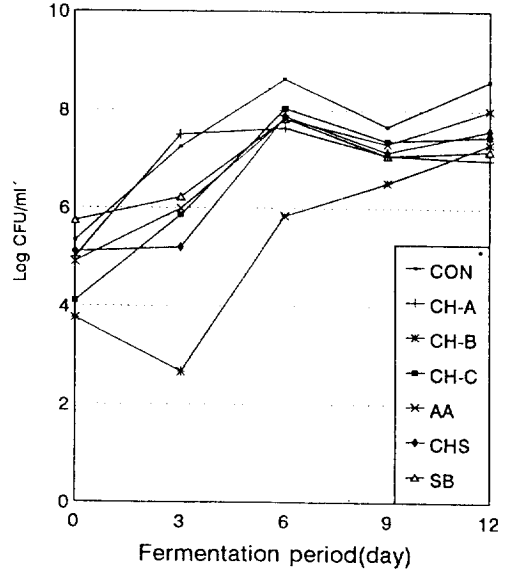


Fig. 5. Change of the number of *Leuconostoc* sp. in various kimchi samples during fermentation at 10°C See Table 1 for abbreviation

CHS, CH-C, CH-A순으로 적게 나타났다. Acetic acid 첨가균들의 경우, chitosan이 산에 용해된 CH-B가 chitosan과 산을 따로 첨가한 CH-C보다 적었으며, chitosan이 첨가되지 않은 AA의 총 생균수가 가장 많았다. Na-benzoate가 첨가된 두 균을 비교하면 chitosan이 함께 첨가된 CHS가 더 낮은 총 생균수를 나타내어 항균성이 큰 저분자 chitosan의 첨가로 인하여 젖산균을 비롯한 여러 균체의 생육이 억제되는 것으로 생각된다. 그러나 chitosan에 의한 유기성분의 응집, 침전 효과에 대한 보고^(13,38)가 있어 실제로 생균수는 이보다 더 많을 수 있을 것으로 예상된다.

*Leuconostoc*속 미생물은(Fig. 5) 전 발효기간 동안 대조군의 미생물 수가 가장 많았고 CH-B는 다른 균들에 비해 김치의 주 발효균인 *Leuconostoc*속 미생물의 생육을 크게 억제시켜 김치의 숙성을 저해하는 것으로 나타났다. 발효 6일 이전에 보존제의 종류에 따른 억제 효과의 차이가 두드러졌는데 CH-B, CHS, CH-C, AA, SB, CH-A순으로 *Leuconostoc*속 미생물에 대한 생육억제 효과가 컸으며 이는 보존제의 첨가조건에 따른 차이로서 chitosan, acetic acid, Na-benzoate가 병용되었을 때, 병용된 보존제가 유기산일 경우라도 chitosan을 유기산에 용해시켜 첨가했을 때 더 큰 항균력이 나타남을 알 수 있다.

*L. plantarum*의 수를 비교해 보면(Fig. 6), 전 발효기간을 통해 대조군의 수가 가장 많았고 특히 acetic acid

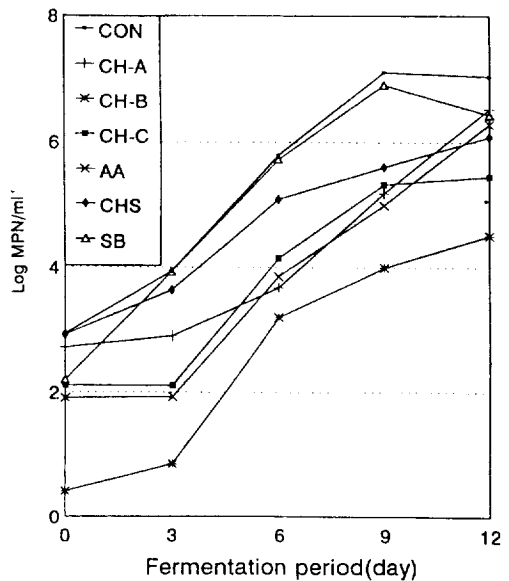


Fig. 6. Change of the number of *Lactobacillus plantarum* in various kimchi samples during fermentation at 10°C See Table 1 for abbreviation

가 첨가된 CH-B, CH-C, AA의 균수가 대조군에 비해 훨씬 더 적은 경향을 나타냈다. 이와 같은 결과는 오이 pickle 제조시 acetic acid를 첨가한 처리군에서 acetic acid를 첨가하지 않은 대조군보다 *L. plantarum*의 수가

적었다는 보고⁽⁹⁾와, K-sorbate에 acetic acid를 첨가함으로써 김치의 *L. plantarum*에 대한 생육 저해 작용을 강화시켰다는 박과 우⁽²⁾의 보고들에서도 찾아볼 수 있다. 이처럼 보존제 첨가군들의 *Leuconostoc*속 미생물 수와 *L. plantarum*의 수가 대조군에 비해 더 적은 결과는 총생균수의 결과와 일치하였다. 그러나, 숙성보다는 산패에 관여하는 것으로 알려진 *L. plantarum*의 생육을 크게 억제시킨 CH-B, CH-C, AA 중에서 CH-B는 숙성균인 *Leuconostoc*속 미생물의 생육마저 크게 저해한 점으로 보아 CH-B는 *L. plantarum*에 대하여 선택적으로 작용하지 않고 *Leuconostoc*속 미생물에도 마찬가지로 번식 저해작용을 나타내는 것으로 판단된다.

관능적 특성

김치 시료에 대해 관능 검사를 실시한 결과는 Table 4와 같다. 경도에 있어서는 전 발효기간을 통해 대조군이 보존제 첨가군들에 비해 대체로 낮은 값을 나타냈으며 발효 3일째에 대조군은 CH-C에 비해, 발효 6일에는 CH-B와, CHS에 비해 경도가 유의적으로

약했으며 발효 6일까지 보존제가 병용되고, chitosan이 산에 용해된 경우 높은 수치를 보였다.

짠맛은 전 발효기간과 실험군을 통해 유의적 차이가 없었다. 신맛은 발효 6일째에 대조군에 있어서 크게 증가했으나, 보존제 첨가군들에서는 CH-C를 제외하고는 비교적 낮은 점수분포를 보여 대조군과 유의적 차이를 나타냈다. 발효기간이 경과할수록 대조군과 보존제 첨가군들의 신맛의 차이는 점점 감소하였으나 CHS는 발효 12일까지도 대조군에 비해 유의적으로 낮았다. Lactic acid와 acetic acid 함량에 있어서 다른 군들에 비해 낮은 경향을 보였던 AA, CHS, SB들은 신맛에서도 낮은 값을 나타내 유기산의 경우와 일치된 결과를 보였다. 또한 발효 9일까지 Na-benzoate가 첨가된 군들이 다른 군들에 비해 신맛이 낮게 나타났으며 chitosan과 Na-benzoate가 병용된 CHS는 발효 말기까지 보존제 첨가군 중에서 가장 낮은 값을 나타냈다.

배추 풋내의 경우 발효 6일째에 대조군과 CH-B 및 CHS간에 유의적인 차이를 보였고 발효 후반기에는

Table 4. Sensory scores¹⁾ of various kimchi samples during fermentation at 10°C

Type of kimchi ²⁾	Firmness	Saltiness	Sourness	Green flavor	Staled flavor	Off-flavor
CON-3	8.62 ^{ghcdefg}	6.40 ^{abc}	3.32 ^h	8.38 ^b	1.20 ^{ef}	1.83 ^{ab}
CHA-3	11.27 ^{abc}	6.33 ^{abc}	1.07 ^h	12.02 ^a	0.53 ^f	1.57 ^{ab}
CHB-3	10.53 ^{abcde}	5.58 ^{abc}	0.90 ^h	11.68 ^a	0.67 ^f	3.47 ^{ab}
CHC-3	12.57 ^a	6.18 ^{abc}	1.73 ^h	11.30 ^{ab}	0.90 ^f	3.12 ^{ab}
AA-3	11.00 ^{abcd}	5.87 ^{abc}	1.37 ^h	10.18 ^{ab}	2.03 ^{def}	3.37 ^{ab}
CHS-3	11.68 ^{ab}	5.38 ^{bc}	1.03 ^h	10.20 ^{ab}	0.87 ^{ef}	1.73 ^{ab}
SB-3	11.80 ^{ab}	5.18 ^c	1.63 ^h	10.45 ^{ab}		1.10 ^b
CON-6	6.73 ^{gh}	8.05 ^{ab}	10.82 ^{abc}	1.07 ^{ef}	2.57 ^{cdef}	1.78 ^{ab}
CHA-6	8.82 ^{ghcdefg}	7.40 ^{abc}	7.85 ^{efg}	2.77 ^{cdef}	2.98 ^{cdef}	2.58 ^{ab}
CHB-6	10.38 ^{abcdef}	7.97 ^{abc}	7.35 ^{efg}	5.50 ^c	1.80 ^{def}	2.45 ^{ab}
CHC-6	7.22 ^{efgh}	7.87 ^{abc}	10.12 ^{ghcde}	1.93 ^{def}	2.22 ^{def}	2.32 ^{ab}
AA-6	8.90 ^{cdefg}	7.12 ^{abc}	7.95 ^{defg}	3.13 ^{cdef}	1.93 ^{def}	4.00 ^a
CHS-6	11.10 ^{abc}	7.45 ^{abc}	7.08 ^{fg}	4.98 ^{cd}	1.68 ^{def}	2.28 ^{ab}
SB-6	9.40 ^{ghcdefg}	6.87 ^{abc}	5.80 ^g	4.30 ^{cde}	1.32 ^{ef}	1.82 ^{ab}
CON-9	8.42 ^{ghcdefg}	7.88 ^{abc}	11.90 ^a	1.20 ^{ef}	3.83 ^{bcde}	1.58 ^{ab}
CHA-9	8.87 ^{ghcdefg}	7.03 ^{abc}	12.02 ^a	1.28 ^{ef}	4.33 ^{bcde}	1.43 ^{ab}
CHB-9	6.93 ^{efgh}	7.12 ^{abc}	10.17 ^{ghcde}	1.55 ^{ef}	2.65 ^{cdef}	2.05 ^{ab}
CHC-9	7.33 ^{cdefgh}	7.23 ^{abc}	10.08 ^{ghcde}	1.62 ^{ef}	3.35 ^{bcdef}	2.18 ^{ab}
AA-9	7.43 ^{defgh}	7.35 ^{abc}	10.63 ^{ghcde}	2.15 ^{def}	2.78 ^{cdef}	1.93 ^{ab}
CHS-9	6.85 ^{efgh}	7.12 ^{abc}	8.50 ^{ghcdef}	2.13 ^{def}	1.90 ^{def}	2.08 ^{ab}
SB-9	10.40 ^{abcdef}	8.22 ^a	8.25 ^{cdefg}	3.15 ^{cdef}	1.53 ^{def}	3.17 ^{ab}
CON-12	4.53 ^h	8.05 ^{ab}	12.48 ^a	0.82 ^f	8.62 ^a	1.45 ^{ab}
CHA-12	4.53 ^h	6.82 ^{abc}	11.30 ^{ab}	0.95 ^f	5.23 ^{bc}	2.73 ^{ab}
CHB-12	6.70 ^{gh}	7.02 ^{abc}	12.03 ^a	1.12 ^{ef}	6.10 ^b	1.12 ^b
CHC-12	6.48 ^{gh}	7.55 ^{abc}	10.67 ^{ghcde}	2.05 ^{def}	3.08 ^{cdef}	2.27 ^{ab}
AA-12	6.53 ^{gh}	7.25 ^{abc}	10.27 ^{ghcde}	1.48 ^{ef}	3.77 ^{bcde}	1.72 ^{ab}
CHS-12	7.00 ^{efgh}	6.03 ^{abc}	8.53 ^{ghcdef}	1.67 ^{ef}	2.08 ^{def}	2.52 ^{ab}
SB-12	7.20 ^{efgh}	7.45 ^{abc}	10.85 ^{abc}	1.37 ^{ef}	2.70 ^{cdef}	1.95 ^{ab}

¹⁾Means of 6 replications; means not followed by the same letter in the same column differ significantly from one another (p < 0.05); as the intensity of sensory characteristics increases, the value increases (0~15)

²⁾See Table 1 for abbreviation; numbers following the type of kimchi are the fermentation periods (days)

실험군들간에 유의적인 차이는 없었으나, 대조군이 보존제 첨가군들에 비해 낮게 나타났다. 군데내는 발효 전반기에는 대조군과 보존제 첨가군 간에 유의적인 차이가 없었지만, 발효기간이 경과할수록 증가하여 발효 12일째에는 대조군이 보존제 첨가군들과 현저한 차이를 나타냈다. 또한 보존제 첨가군 간에도 전 발효기간동안 유의적 차이는 없었으나, 발효 9일까지 CH-B, AA, CHS, SB에서 낮은 경향을 보였으며 보존제가 병용된 경우에는 신맛에서와 마찬가지로 CHS의 점수가 가장 낮게 나타났다. 또한 SB 역시 군데내가 약한 것으로 보아 Na-benzoate의 보존 효과가 큰 것으로 판단된다. 이취는 전 발효기간의 모든 실험군에서 매우 미약하게 나타났다. 따라서 본 실험에서 사용된 보존제에 의한 이취의 유발은 무시할 수 있다고 본다.

요 약

보존제의 종류와 chitosan의 첨가방법이 김치의 보존성에 미치는 영향을 조사하기 위해 chitosan, acetic acid, Na-benzoate를 단독 또는 병용하거나, chitosan을 acetic acid에 용해시켜 배추김치에 첨가하여 10°C에서 12일간 발효시키면서 김치의 특성변화를 알아보았다. 발효가 진행되면서 보존제 첨가군들은 대조군보다 pH는 높고 적정산도는 낮게 나타났으며 환원당 함량의 감소가 대조군보다 느리게 일어났다. 보존제 첨가군들은 발효가 지속되면서 증가하는 lactic acid와 acetic acid의 함량이 대조군에 비해 매우 낮았으며 보존제 병용군 중 특히 chitosan을 산에 용해시킨 CH-B와 chitosan과 Na-benzoate를 병용한 CHS에서 낮게 나타났다. 총균수, *Leuconostoc*속 미생물 수, *L. plantarum*의 수는 CH-B, CHS, CH-C, AA, SB, CH-A 순으로 적었다. 따라서 보존제가 병용되고, 병용된 보존제가 산일 경우에는 chitosan이 산에 용해되어 더 큰 항균력이 나타남을 알 수 있었다. 보존제 첨가군들은 발효후기까지 바람직한 김치의 관능적 특성을 유지했는데 보존제가 병용된 군들이 더 효과적이었으며 CHS가 CH-B와 CH-C보다 낮은 신맛과 군데내를 나타냈다. 앞으로 김치 본래의 특성을 효과적으로 유지할 수 있도록 발효에 관여하는 적산균의 생육을 적절히 조절하는 보존제의 종류, 혼합사용 및 첨가수준 효과에 대한 연구가 계속되어야 할 것으로 본다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 이화여자대학교 교내연구비에

의해 수행된 것으로 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. 김우정, 강근욱, 경규향, 신재익 : 김치의 저장성 향상을 위한 염 혼합물의 첨가. 한국식품과학회지, **23**, 188 (1991)
2. 박경자, 우순자 : Na-acetate 및 Na-malate와 K-sorbate가 김치 발효 중 pH, 산도 및 산미에 미치는 효과. 한국식품과학회지, **20**, 40 (1988)
3. 강근욱, 구경형, 이형재, 김우정 : 효소 및 염의 첨가와 순간열처리가 김치발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **23**, 183 (1991)
4. 구경형, 강근욱, 장영상, 김우정 : 염혼합물의 첨가가 김치의 물리적 및 관능적 특성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **23**, 123 (1991)
5. 김종균, 윤정원, 이정근, 김우정 : 깍두기의 저장성 향상을 위한 순간열 처리 및 혼합염 첨가의 병용 효과. 한국농화학회지, **34**, 225 (1991)
6. 권숙표, 최진우 : 김치의 산패방지 보존방법. 한국특허, 305 (1967)
7. 안숙자 : Sorbic acid가 김치발효와 ascorbic acid의 안정도에 미치는 영향. 한국조리과학회지, **1**, 18 (1985)
8. 안숙자 : 김치에서 분리한 유산균의 생육에 미치는 식염과 식품보존료의 영향. 한국조리과학회지, **4**, 39 (1988)
9. 김순동, 이신호 : pH 조정제 sodium malate buffer의 첨가가 김치의 숙성에 미치는 효과. 한국영양식량학회지, **17**, 358 (1988)
10. 김순동 : 김치숙성에 미치는 pH 조정제의 영향. 한국영양식량학회지, **14**, 259 (1985)
11. 홍완수, 윤 선 : 열처리 및 겨자유의 첨가가 김치발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **21**, 331 (1989)
12. 문광덕, 변성아, 김석중, 한대석 : 김치의 선도 유지를 위한 천연 보존제 탐색. 한국식품과학회지, **27**, 257 (1995)
13. Knorr, D. : Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. *Food Technol.*, **45**, 114 (1991)
14. 김광옥, 문형아, 전동원 : 저분자 chitosan이 배추김치 모델시스템의 보존성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **27**, 420 (1995)
15. 조학래 : 저분자 chitosan의 항균성 및 식품보존효과에 관한 연구. 부산수산대학 박사학위논문 (1989)
16. 김광옥, 강현전 : 제조조건이 다른 새우깍질 chitosan의 물리·화학적 성질 및 깍두기의 보존성에 미치는 영향. 한국식생활문화학회지, **9**, 71 (1994)
17. 이진섭 : 김치의 보존기간 연장방법. 한국특허, 91-6614 (1991)
18. Beuchat, L.R. and Golden, D.A. : Antimicrobials occurring naturally in foods. *Food Technol.*, **43**, 13 (1989)
19. Corral, L.G., Post, L.S. and Montville, T.J. : Antimicrobial activity of sodium bicarbonate. *J. Food Sci.*, **53**, 981 (1988)
20. Parish, M.E. and Carrol, D.E. : Effects of combined antimicrobial agents on fermentation initiation by *Saccharomyces cerevisiae* in a model broth system. *J. Food Sci.*, **53**, 240 (1988)
21. Hackman, R.H. : Studies on chitin I. Enzyme degradation of chitin and chitin-ester. *Aust. J. Biol.*, **7**, 168

- (1954)
22. 矢吹 稔: 키친, 키토산의應用. 키텐, 키토산研究會編. 技報堂出版, p.71 (1990)
 23. 김광옥, 김원희: 젓갈의 종류 및 첨가 수준에 따른 배추 김치의 발효기간 중 특성 변화. 한국식품과학회지, **26**, 324 (1994)
 24. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. (1970)
 25. 민태익, 권태환: 김치발효에 미치는 온도 및 식염농도의 영향. 한국식품과학회지, **16**, 443 (1984)
 26. Nelson, N.: A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. *J. Biol. Chem.*, **153**, 375 (1944)
 27. Marsili, R.T., Ostapenko, H., Sommons, R.E. and Green, D.E.: High performance liquid chromatographic determination of organic acids in dairy products. *J. Food Sci.*, **46**, 52 (1981)
 28. Pederson, C.S. and Albury, M.H.: The sauerkraut fermentation. New York State Agr. Exp. Station. Geneva, Cornell Univ. Bulletin No. 824 (1969)
 29. Mayeux, J.V. and Colmer, A.R.: Selective medium for *Leuconostoc* detection. *J. Bacteriol.*, **81**, 1009 (1961)
 30. Mundt, J.O. and Hammer, J.L.: Suppression of *Leuconostoc mesenteroides* during isolation of Lactobacilli. *Appl. Microbiol.*, **14**, 1044 (1966)
 31. Mundt, J.O. and Hammer, J.L.: Lactobacilli on plants. *Appl. Microbiol.*, **16**, 1326 (1968)
 32. Zar, J.H.: *Biostatistic Analysis*. 2nd edition, Prentice-Hall International Edition, p.188 (1984)
 33. 김우정, 구경형, 조한옥: 김치의 절입 및 숙성과정 중의 물리적 변화. 한국식품과학회지, **20**, 483 (1988)
 34. 조영, 이혜수: 김치의 맛성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, **11**, 26 (1979)
 35. 하재호, 허우덕, 김영진, 남영중: 김치발효 중의 유리당의 변화. 한국식품과학회지, **21**, 633 (1989)
 36. 윤진숙, 이혜수: 김치의 휘발성 향미성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, **9**, 116 (1977)
 37. 김현옥, 이혜수: 숙성온도에 따른 김치의 비휘발성 유기산에 관한 연구. 한국식품과학회지, **7**, 74 (1978)
 38. 장동석, 조학래, 구효영, 최위경: 개 가공폐기물을 이용한 식품보존료의 개발에 관한 연구. 한국수산학회지, **22**, 70 (1989)
 39. McDonald, L.C., Fleming, H.P. and Daeschell, M.A.: Acidification effects on microbial populations during initiation of cucumber fermentation. *J. Food Sci.*, **56**, 1353 (1991)

(1996년 4월 15일 접수)