

소금절임시 키토산 첨가가 김치의 보존성에 미치는 효과

노홍균[†] · 박인경 · 김순동
대구효성가톨릭대학교 식품공학과

Extension of Shelf-Life of Kimchi by Addition of Chitosan during Salting

Hong-Kyoon No[†], In-Kyung Park and Soon-Dong Kim

Dept. of Food Science and Technology, Catholic University of Taegu-Hyosung, Hayang 712-702, Korea

Abstract

The effect of chitosan in a salting step on the shelf-life of kimchi was investigated. Kimchi, prepared by using Chinese cabbages soaked in 10% salt solutions containing 0, 5, 10, 20 or 30% of 0.5% chitosan solution, was examined for taste and texture by sensory and instrumental evaluation during fermentation at 10°C for 20 days. Sensory tests of the control kimchi revealed a strong sour taste with poor crispness and overall taste after 10 days of fermentation. In comparison, the chitosan-supplemented kimchi, especially that treated with 20 and 30% of a chitosan solution, revealed a sour taste only after 20 days of fermentation, while still maintaining good crispness and overall taste. Properties of hardness and gumminess of kimchi measured instrumentally were higher for the chitosan-added kimchi than for the control products. This increased with increasing volumes of chitosan solution throughout the fermentation periods. These results suggest that the shelf-life of kimchi can be extended approximately 10 days using Chinese cabbages soaked in 10% salt solutions containing 20 or 30% of a 0.5% chitosan solution.

Key words : kimchi, chitosan, salting, shelf-life

서 론

김치는 배추를 주원료로 하여 발효시킨 우리나라의 전통적인 부식으로서, 지금까지는 주로 각 가정에서 담그어 먹었으나 최근에는 여성의 사회 진출과 핵가족화에 따라 공장김치에 대한 수요가 점차 늘어나고 있다(1). 또한 '88 올림픽 이후 김치가 국제적 식품으로 부각됨에 따라 공장김치에 대한 수요와 관심은 더욱 증가하고 있는 실정이다. 그러나 김치는 배추를 가열하지 않고 담금하여 숙성시키므로 수송, 판매 등 유통기간 중에 시어지고 조직이 연화되며 불쾌취가 생성되어 결국은 먹기 곤란한 상태로 된다. 따라서 김치가 상업성이 있는 제품으로 발전하기 위해서는 보존성을 연장시킬 수 있는 방법의 개발이 절실하다.

지금까지 김치의 저장성을 유지 또는 향상시킬 수 있는 방법으로 gamma선 조사(2), 방부제 첨가(3) 등의 연

구가 있었으나 소비자가 이를 기피하며, pH 변화를 조절하기 위한 염혼합물 첨가(4)는 김치 본래의 맛과 향미에 문제가 있고 효과도 미흡하다. 이외에 보존료를 첨가하는 방법(5), 열처리를 이용한 방법(6) 등 다양한 연구가 진행되어 왔으나 김치의 속도조절과 산패 방지에는 큰 효과를 얻지 못하고 있는 실정이다. 최근에는 천연 항균물질 및 천연물을 사용하여 김치의 발효, 숙성 및 변패 전 과정에 걸쳐 미생물의 생육을 억제하여 김치의 선도를 유지시키고자 하는 연구가 보고되고 있다(7). 또한 셀룰로스와 유사한 천연 고분자물질인 키틴(chitin)을 고온에서 강알칼리로 처리하여 탈아세틸화시킨 키토산(chitosan)이 항균력이 있어 식품보존제로써 이용이 가능하다는 연구 결과가 발표되고 있다(8-10). 그러나 지금까지 김치와 관련된 키토산의 연구로서는, 김과 강(11)의 깍두기의 보존성에 미치는 효과와 이와 이(12)의 무의 염장과정 중의 조직감 변화에 대한 효과, 김 등(13)의 저분자 키토산이 배추김치 모델시스템의 보존성에 미치는 영향 등 몇 편의 연구가 있을 뿐

[†]To whom all correspondence should be addressed

이다.

키토산은 초산 등의 묽은 산용액에 용해되며 분자내 유리아미노기가 존재하여 화학, 의학 및 식품산업 분야 등에 다양한 용도로 이용될 수 있다(14). 특히 식품분야에서 키토산은 결합제, 안정제 및 식이섬유로써 이용(15)할 수 있을 뿐만 아니라 식품의 식용 wrap으로 이용될 수 있기 때문에 포장재로써도 사용이 가능하며(16) 안정성 실험결과 인체에 무해하다고 보고되었다(17).

본 연구에서는 배추 소금절임시 키토산 첨가가 차후 김치의 보존성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 관능적 검사와 기계적 조직감을 중심으로 실험한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

배추 및 담금재료

본 실험에 사용된 배추는 1994년 1월 경산시 하양읍 시장에서 시판되고 있는 겨울 통배추로써 포기당 중량이 3kg 내외의 것을 사용하였다. 고춧가루, 짓갈(하선정 멸치액젓), 마늘 및 생강은 김치제조 당일에 신선한 것을 구입하여 사용하였고, 소금은 김장용 호염(주식회사 태화)을 사용하였다.

키토산 및 키토산 용액의 제조

키토산은 No와 Meyers(18)의 방법에 따라 상업용 키티탄(from crab shell, 금호화성)을 50% NaOH[solids : solvent=1 : 15(w/v)]로 100°C에서 3시간 동안 탈아세틸화시켜 제조하였다. 키토산용액은 실험 직전에 1% 초산에 5g/L의 농도로 용해시켜 사용하였다.

담금 및 숙성

김치의 담금은 먼저 배추를 수도물로 깨끗이 씻은 다음 6등분 하여 0.5% 키토산용액을 0%(대조군)와 5, 10, 20, 30%(키토산 첨가군) 첨가한 10% 소금물(배추의 1.5배)에 실온에서 24시간 절인 후 흐르는 수도물에 세번 세척하고 4°C의 냉장실에서 약 10시간 탈수시켰다. 탈수된 배추는 300g씩을 Table 1의 비율에 따라 부재료와

함께 잘 버무려 polyethylene bag에 넣은 후 밀봉하였다. 밀봉된 김치는 10°C의 냉장고에서 20일 동안 숙성시켰다.

관능검사

관능검사는 김치의 신맛(sour taste), 아삭아삭한 정도(crispness), 종합적인 맛(overall taste)에 대하여 훈련된 10명의 관능요원에 의해 7점 채점법으로 행하였다. 즉, 1점=대단히 약하다 또는 나쁘다, 2점=보통 약하다, 3점=약간 약하다, 4점=약하지도 강하지도 않다, 5점=약간 강하다, 6점=보통 강하다, 7점=대단히 강하다 또는 좋다고 하였다.

조직감 측정

김치조직의 조직감은 Rheometer(Yamaden, Japan)를 사용하여 측정하였다. 측정용 시료(배추의 중간잎의 줄기부분)의 크기는 4×4cm(가로×세로)였으며, 직경이 5mm인 plunger를 사용하였다.

통계처리

모든 data는 3반복 실험평균치로 표시하였으며, 관능검사의 평균치간의 유의성은 SAS package를 이용하여 Duncan's multiple range test에 의하여 검증하였다.

결과 및 고찰

관능검사

0.5% 키토산용액을 0(대조군), 5, 10, 20, 30%(키토산 첨가군) 첨가한 10% 소금용액에 배추를 24시간 절인 후 제조한 김치를 10°C에서 20일간 숙성시키면서 신맛, 아삭아삭한 정도, 종합적인 맛의 변화를 관능검사를 통해 얻은 결과는 Table 2와 같다.

신맛은 전반적으로 숙성기간에 따라 증가하였으며 키토산 첨가량이 많을수록 낮았다. 모든 관능요원들은 평가점수가 4점 이상일 때 부터 김치가 신맛을 나타낸다고 평가했는데, 숙성 5일 까지는 대조군과 키토산 첨가군 모두 신맛은 거의 나타나지 않았다. 숙성 10일째는 처리군간에 차이를 나타내어 대조군은 신맛이 강하였으며 키토산 5% 첨가군도 다소 신맛을 나타내었다. 그러나 키토산을 20와 30% 첨가한 군은 숙성 20일째 평가점수 4 정도를 나타내어 대조군에 비해 보존기간이 10일 이상 연장될 수 있음을 시사하였다.

김치의 조직감 중에서 아삭아삭한 정도는 대조군의 경우 숙성이 진행되면서 상당히 감소하였다. 그러나 키

Table 1. Ratio of ingredients used for preparation of kimchi

Ingredient	Ratio
Salted Chinese cabbage	100.0
Garlic	1.8
Ginger	0.4
Red pepper powder	4.5
Fermented anchovy juice	4.5

Table 2. Results¹⁾ for sensory evaluation of kimchi²⁾ during fermentation at 10° C

Attribute	0.5% Chitosan solution added (%)	Fermentation period (days)				
		0	5	10	15	20
Sour taste	0 (Control)	1.3 ^b	2.2 ^a	5.7 ^a	6.0 ^a	6.0 ^a
	5	1.2 ^b	2.2 ^a	4.6 ^a	5.0 ^b	5.0 ^b
	10	1.8 ^a	2.1 ^a	3.6 ^a	4.9 ^b	4.9 ^b
	20	1.8 ^a	1.5 ^b	3.0 ^a	3.8 ^a	4.0 ^a
	30	1.9 ^a	1.3 ^b	2.8 ^a	2.9 ^a	3.9 ^a
Crispness	0 (Control)	4.6 ^b	4.1	3.5 ^c	2.5 ^b	2.3 ^b
	5	5.1 ^b	4.2	4.0 ^{b,c}	4.3 ^b	4.2 ^b
	10	6.1 ^a	4.7	4.4 ^b	4.5 ^b	4.3 ^b
	20	6.3 ^a	5.0	4.6 ^{b,c}	4.6 ^a	4.5 ^a
	30	6.3 ^a	5.1	5.1 ^a	5.0 ^a	5.0 ^a
Overall taste	0 (Control)	3.0 ^b	4.8 ^a	5.1	2.8 ^b	2.3 ^b
	5	5.2 ^a	5.4 ^a	5.7	5.2 ^a	5.1 ^a
	10	4.0 ^b	5.3 ^a	5.5	5.2 ^a	5.1 ^a
	20	3.1 ^b	5.1 ^a	5.1	5.3 ^a	5.0 ^a
	30	3.1 ^b	4.5 ^b	5.0	5.3 ^a	5.0 ^a

¹⁾Means of n=10 based on 7 points score (1 : very weak or poor, 2 : weak, 3 : slightly weak, 4 : proper, 5 : slightly strong, 6 : strong, 7 : very strong or good)

²⁾Kimchi was prepared by using Chinese cabbages soaked in 10% salt solutions containing 0, 5, 10, 20 or 30% of 0.5% chitosan solution

^{a-b}Different superscripts within a column indicate significant differences ($p < 0.05$)

토산 첨가군은 숙성 5일까지는 아삭아삭함이 다소 감소하였으나 그 이후로는 숙성기간에 따라 큰 증감이 없이 보통 이상(평가점수 4.0 이상)으로 평가되어 대조군보다 산뜻한 조직감이 있는 김치로 유지되었다. 키토산 첨가군간에는 담금시와 숙성 10일째를 제외하고는 유의적인 차이가 없었으나 ($p > 0.05$), 관능요원은 키토산이 20와 30% 첨가된 군이 보다 조직감이 좋은 것으로 평가하였다.

종합적인 맛의 변화에서, 대조군은 숙성 10일째 가장 높은 평가점수 5.1(보통 보다 맛있다)를 나타내었고 그 이후로는 맛이 급격히 떨어졌다. 한편 키토산 첨가군은 숙성 5일까지는 첨가량이 적을수록 종합적인 맛은 좋은 편이었으나 숙성 10일 이후로는 첨가군들간에 유의적인 차이가 없이 ($p > 0.05$) 모두 평가점수 5점 이상을 유지하였다. 따라서 종합적인 맛의 관점에서 키토산 첨가에 의한 가식기간의 연장 효과는 뚜렷하였다.

이상의 관능검사 결과는 소금절임시 키토산 첨가가 김치의 보존성을 연장시킬 수 있음을 시사하였으며, 특히 키토산을 20% 또는 30% 첨가한 군이 대조군에 비해 보존기간이 10일 이상 연장될 수 있음을 나타내었다.

본 실험에서 김치의 신맛은 이와 김(19)이 보고한 바와 같이 숙성기간이 길어질수록 증가하였으나 대조군에 비해 키토산 첨가군이 훨씬 약하게 평가되었다. 이러한 현상은 분자량이 다른 4종류의 저분자 키토산을

직접 배추김치에 첨가(0.5%)하여 보존성을 조사한 김등(13)의 연구에서도 보고된 바 있다. 또한 김등(13)은 키토산 첨가군들간에는 숙성 2일과 4일에는 신맛에 유의적인 차이가 없었으나 숙성 6일째에는 분자량이 가장 큰 것이 다른 3종류에 비해 약간 강하였다고 보고하였다. 그러나 김과 강(11)은 키토산 첨가(1%)가 각두기의 보존성에 미치는 영향을 조사한 연구에서 pH 및 적정산도의 관점에서는 키토산 첨가군과 무첨가군 사이에 유의적인 차이가 없음을 보고하였다.

한편 김치의 아삭아삭한 정도는 본 실험의 대조군에서 보는 바와 같이 숙성기간에 따라 감소(20)하나, 절임시 키토산을 첨가함으로써 현저히 향상되었다. 이러한 결과는 이와 이(12)의 키토산을 첨가하여 염장시킨 무의 조직감에 대한 관능검사 결과와 잘 일치하고 있다.

기계적 조직감

김치의 숙성과정 중 조직감의 변화를 기계적으로 측정된 결과는 Table 3과 같다. 배추잎의 조직감은 배추의 품종, 잎의 부위, 재배시기 등에 따라 크게 달라지므로(21) 일정한 폭을 가진 배추의 중간잎의 줄기부분을 시료로 사용하였다.

Hardness는 키토산 첨가군이 대조군 보다 전 숙성기간 동안 높았으며, 키토산 첨가군들간에는 첨가량이 증가함에 따라 hardness도 증가하는 경향이였다. 특히 숙

Table 3. Changes in texture¹⁾ of kimchi²⁾ during fermentation at 10° C

Texture	0.5% Chitosan solution added (%)	Fermentation period (days)				
		0	5	10	15	20
Hardness (×10 ² dyne/cm ²)	0	3.35±0.37	2.95±0.38	2.75±0.45	2.85±0.33	2.70±0.18
	5	3.65±0.05	3.83±0.02	3.79±0.11	3.10±0.07	3.10±0.08
	10	3.80±0.01	3.86±0.05	3.84±0.19	3.15±0.31	3.10±0.30
	20	4.15±1.32	4.37±0.79	4.15±0.60	3.45±0.82	3.15±0.32
Gumminess (×10 ² dyne/cm ²)	0	6.70±1.75	3.70±0.28	3.40±0.04	3.35±0.26	1.40±1.12
	5	6.40±1.46	6.70±0.41	6.20±0.36	6.10±0.33	4.00±0.80
	10	7.10±0.14	7.40±0.76	5.90±0.00	5.50±0.33	4.90±0.07
	20	7.45±0.72	7.40±0.70	7.40±0.76	6.70±0.74	5.45±0.37
Adhesiveness (×10 ² dyne/cm ²)	0	1.20±0.25	0.76±0.06	1.00±0.25	1.40±0.32	0.48±0.20
	5	1.55±0.12	0.70±0.16	0.76±0.09	1.80±0.22	0.51±0.06
	10	1.90±0.49	1.50±0.59	0.86±0.11	1.47±0.51	1.11±0.33
	20	1.95±0.76	1.65±0.45	2.60±0.42	1.00±0.07	3.05±0.94
Cohesiveness (×10 ² dyne/cm ²)	0	1.95±0.37	0.98±0.08	1.66±0.67	1.85±0.16	1.39±0.21
	5	2.60±0.42	1.95±0.04	2.10±0.51	1.85±0.62	1.83±0.28
	10	2.75±0.46	1.35±0.11	1.16±0.29	1.90±0.14	2.03±0.30
	20	1.65±0.19	1.95±0.20	2.70±0.25	2.55±0.45	2.50±0.38
Brittleness (×10 ² dyne/cm ²)	0	0.16±0.13	4.35±0.53	1.80±2.45	1.65±0.20	-0.40±6.28
	5	2.60±3.76	3.08±2.12	2.05±1.65	3.20±2.60	0.00±0.00
	10	0.65±2.25	10.30±3.41	4.40±3.58	-1.40±0.02	0.00±0.00
	20	0.36±0.29	6.55±0.90	0.35±0.53	-0.83±0.04	-0.50±6.04
	30	5.56±2.86	10.35±1.82	0.80±0.64	0.00±0.00	-1.00±0.80

¹⁾Mean±S.E. of three groups for each treatment. Triplicate determinations for each group with a rheometer (Yamaden, Japan)

²⁾See Table 2

성 초기에는 대조군에 비해 키토산 첨가에 의한 hardness의 향상은 뚜렷하였으며 그 효과는 숙성기간을 통해 점차 감소하였다. Gumminess는 전 숙성기간 동안 키토산 첨가군이 대조군 보다 훨씬 크게 나타났으며, 키토산 첨가량이 증가함에 따라 gumminess도 전반적으로 증가하는 경향이었다. 그러나 adhesiveness와 cohesiveness, brittleness는 대조군과 키토산 첨가군 사이 그리고 키토산 첨가군간에 일정한 경향을 찾아볼 수 없었다. 이상의 기계적 조직감 측정 결과는 대조군에 비해 키토산 첨가량이 증가할수록 김치 조직의 hardness와 gumminess는 향상됨을 나타내 주고 있다.

김치는 저장기간이 경과함에 따라 조직이 연화되어 hardness는 점차 감소하는데 이러한 연화 현상은 pectinase, polygalacturonase, pectin methyl esterase 등의 효소의 작용에 의해 펙틴질의 성상변화가 주요인으로 알려져 있다(22). 이와 이(12)는 열장과정 중 키토산의 첨가가 무의 조직감에 미치는 영향을 알아보기 위하여 압착력, 침투관통력 및 절단력을 측정한 결과, 키토산 첨가는 모두 무의 조직감을 향상시킴을 발견하였다.

또한 Kuwahara 등(23)도 키토산이 오이파클의 조직감(firmness)을 향상시킴을 발견하였으며 이것은 -NH₃⁺ 존 재료 polycationic한 키토산 분자와 polyanionic한 펙틴 분자가 복합체를 형성하기 때문이라고 보고하였다. 그러나, 김 등(13)의 연구에서는 키토산을 첨가한 김치 시료에 대해 관능점사를 실시한 결과, 경도에 있어서는 전 발효기간을 통해 대조군과 키토산 첨가군간에 유의적인 차이가 없었다고 보고하였다.

결론적으로, 본 연구는 소금절임시 키토산을 첨가함으로써 김치의 보존성을 어느 정도 연장시킬 수 있음을 나타내었다. 그러나, 키토산은 제조방법 및 원료 등에 따라 물리화학적 성질이 다르고 이에 따른 기능성도 차이가 있으므로 앞으로 보다 폭넓은 연구가 요구된다.

요 약

김치의 보존성 향상을 위하여 0.5% 키토산용액을 0 (대조군), 5, 10, 20 혹은 30% (키토산 첨가군) 첨가한 10% 소금용액에 배추를 절인 후 김치를 담구어 10°C에

서 숙성하는 동안 관능검사(신맛, 아삭아삭한 정도, 종합적인 맛)와 기계적인 조직감의 변화를 측정하였다. 관능검사에서 대조군은 숙성 10일 이후 신맛이 강하고 아삭아삭한 정도와 종합적인 맛은 크게 감소하였다. 반면 키토산 첨가군, 특히 20%와 30% 첨가한 군은 숙성 20일째 비로소 신맛을 나타내었으며, 아삭아삭한 정도와 종합적인 맛도 숙성 20일까지 조직감이 있고 맛이 있는 김치로 유지되었다. 한편 김치의 조직감을 기계적으로 측정할 hardness와 gumminess는 키토산 첨가군이 대조군 보다 전 숙성기간 동안 높았으며, 키토산 첨가군 사이에서는 첨가량이 증가함에 따라 hardness와 gumminess도 증가하는 경향이였다. 이상의 결과는 소금절임 시 키토산 첨가가 김치의 보존성을 연장시킬 수 있음을 시사하였으며, 특히 키토산을 20% 혹은 30% 첨가한 군은 대조군에 비해 보존기간을 10일 이상 연장시킬 수 있음을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 과학기술처 선도기술개발과제 연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 이재성, 류진준, 노홍균 : 경상북도 농수산물 가공산업 육성을 위한 조사연구. 영남대학교 부설 자원문제연구소, p. 365 (1991)
2. 차보숙, 김우정, 변명우, 권중호, 조한옥 : 김치의 저장성 연장을 위한 gamma선 조사. 한국식품과학회지, 21, 109 (1989)
3. 박경자, 우순자 : Na-acetate 및 K-sorbate가 김치 발효중 pH, 산도 및 산미에 미치는 효과. 한국식품과학회지, 20, 40 (1988)
4. 김우정, 강근옥, 경규향, 신재익 : 김치의 저장성 향상을 위한 염혼합물의 첨가. 한국식품과학회지, 23, 188 (1991)
5. 안숙자 : 김치에서 분리한 유산균의 생육에 미치는 식염과 식품보존료의 영향. 한국조리학회지, 4, 39 (1988)
6. 강근옥, 구경형, 이형재, 김우정 : 효소 및 염의 첨가와 순간 열처리가 김치발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 23, 183 (1991)

7. 문광덕, 변정아, 김석중, 한대석 : 김치의 선도 유지를 위한 천연보존제의 탐색. 한국식품과학회지, 27, 257 (1995)
8. 内田 泰 : キチン, キトサン の抗菌性. フードケミカル, 2, 22 (1988)
9. 菅原久春 : 淺漬におけるキトサン及び銀ゼオライトの抗菌效果. 食品工業, 36, 34 (1993)
10. Wang, G. H. : Inhibition and inactivation of five species of foodborne pathogens by chitosan. *J. Food Protection*, 55, 916 (1992)
11. 김광옥, 강현전 : 제조조건이 다른 새우껍질 chitosan의 물리 화학적 성질 및 깎두기의 보존성에 미치는 영향. 한국식생활문화학회지, 9, 71 (1994)
12. 이희섭, 이귀주 : 무의 염장과정 중 조직감의 변화에 대한 예열처리 및 chitosan 첨가 효과. 한국식생활문화학회지, 9, 53 (1994)
13. 김광옥, 문형아, 전동원 : 저분자 chitosan이 배추김치 모델시스템의 보존성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 27, 420 (1995)
14. 노홍균, 이문이 : 개가공 폐기물로부터 키틴의 분리. 한국영양식량학회지, 24, 105 (1995)
15. Knorr, D. : Use of chitinous polymers in food-A challenge for food research and development. *Food Technol.*, 38, 85 (1984)
16. Kienzie-Sterzer, C. A., Rodriguez-Sanchez, D. and Rha, C. K. : Mechanical properties of chitosan films : Effect of solvent acid. *Makromol. Chem.*, 183, 1353 (1982)
17. Bough, W. A. and Landes, D. R. : Recovery and nutritional evaluation of proteinaceous solids separated from whey by coagulation with chitosan. *J. Dairy Sci.*, 59, 1874 (1976)
18. No, H. K. and Meyers, S. P. : Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from sea-food processing streams. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 580 (1989)
19. 이종미, 김희정 : 전통적 통배추김치 제조시 최적절임 조건 및 저장기간 설정에 관한 연구. 한국식생활문화학회지, 9, 87 (1994)
20. 강근옥, 손현주, 김우정 : 동치미의 발효중 화학적 및 관능적 성질의 변화. 한국식품과학회지, 23, 267 (1991)
21. 이철호 : 김치제조과정 중 배추의 조직감 변화와 그 측정방법. 김치의 과학, 한국식품과학회, p.289 (1994)
22. 이용호, 이해수 : 김치의 숙성과정에 따른 펙틴질의 변화. 한국조리과학회지, 2, 54 (1986)
23. Kuwahara, Y., Otsuka, N. and Manabe, M. : Effects of pectin, pullulan, chitosan on texture and pectin components of cucumber pickles. *Nippon Shokuhin Gogyo Gakkaishi*, 35, 776 (1988)

(1995년 9월 6일 접수)