

김치발효 중 Mannitol 생성에 미치는 올리고당류의 영향

†강 선 철 · 윤 중 원 · *노 태 욱
대구대학교 생물공학과, *(주)아진종합식품

Effect of Oligosaccharides on Mannitol Accumulation during the Fermentation of *Kimchis*

Sun Chul Kang[†], Jong Won Yun, and Tae Wook Ro^{*}

Department of Biotechnology, Taegu University, Taegu 713-714, Korea

^{*}Ajin General Food Co., Ltd., Taegu 713-714, Korea

ABSTRACT

A considerable amounts of mannitol were accumulated during the fermentation of *Kimchis*. When several oligosaccharides including fructo-, soybean-, and isomaltooligosaccharides were added during the preparation of *Kimchi* as beneficial ingredient respectively, fructooligosaccharides (at 25°C) and soybean-oligosaccharides (at 35°C) significantly increased the amounts of mannitol accumulation, while isomalto-oligosaccharides exerted no effect at all fermentation conditions examined. This results were caused by no appearance of microorganisms which have the capability of utilizing isomalto-oligosaccharides during fermentation period. Isomalto-oligosaccharides can be recommended as an effective ingredient of *Kimchis* because both oligosaccharides and mannitol that have favorable functionalities were simultaneously contained. However, so as to enhance the cooling taste of *Kimchis* by increasing the content of mannitol, fructo- and soybean-oligosaccharides are rather favorable.

서 론

최근 장내 유용세균들을 증식시켜 줄 수 있는 새로운 식품소재의 개발이 활발히 진행되고 있는데, 특히 프락토(fructo-), 갈락토(galacto-), 이소말토(isomalto-), 대두올리고당(soybean-oligosaccharides) 등을 포함하는 올리고당류가 대표적이다(1-7). 이들 제품을 식품소재로 효과적으로 이용하기 위해서는 각 제품들이 갖고 있는 물리화학적 특성과 실제 식품소재로 활용하고자 하는 조건에서의 안정성 등의 실험적 검증이 필요하다. 지금까지 올리고

당류들이 지니고 있는 Bifidus 활성인자, 충치 및 당뇨예방 등의 여러 가지 유용성에도 불구하고 이들 제품의 다양한 용도개발이 뒤따르지 못하여 제품이 출시된 후 지금까지도 수요의 증가가 만족스럽지 못한 실정이다. 그 이유는 기존의 제품에 대한 올리고당류가 첨가된 응용제품의 가격경쟁력이 직접적인 원인일 수도 있으나, 물리화학적 특성의 상승효과, 기능성 등을 입증할 수 있는 자료가 부족해서 수요자들의 관심을 구체화시키지 못하고 있는 것이 더 중요한 원인으로 판단된다.

최근 이들 당류들을 여러 가지 식품에 첨가하여 그 식품이 갖고 있는 고유의 성질은 유지하면서, 특히 비피더스균의 활성을 증가시키는 등의 기능성을

† Corresponding Author

발휘하게 하려는 건강식품의 제조에 관해 관심이 증가되고 있다.

전통 발효식품 중의 하나인 김치는 부식으로서의 기능뿐만 아니라, 인체 내에서 유산균의 증식을 촉진하는 건강식품으로 인식되고 있다(8). 저자들은 김치에 이들 유용한 당류를 설탕 대신 첨가하여 부식의 개념에 머물러 있던 김치에 새로운 기능성을 부여함으로써 건강식품으로서의 김치를 개발하고자 하였다. 인체 내에서 가장 대표적인 유용미생물로 알려진 비피더스균은 유아의 경우는 풍부하지만 성인의 경우 이 미생물은 매우 낮은 분포를 나타내게 된다(9). 따라서 장의 상태를 좋게 유지시켜 주기 위해서 비피더스균의 증식물질을 섭취하는 것이 바람직하다.

최근 Ha 등(10)은 김치발효과정에서 각종 당류들을 정량적으로 분석해 본 결과, 과당, 포도당, mannose 등이 김치의 유리당임을 밝혔고, 특히 이들 당류들이 발효과정에서 여러 종류의 미생물군에 의해 상당량이 mannitol로 전환된다는 결과를 보고하였다.

Mannitol은 버섯, 포도 등의 과일이나 해조류 등에 광범위하게 존재하는 6탄소 당알콜(pentitol)로서(11), 설탕의 30~40% 정도의 감미도를 가지고 있어 설탕의 사용이 제한되는 식품제조에서 대용감미료로 사용되고 있을 뿐 아니라, 냉음미(cooling taste), 저흡습성(low hygroscopicity) 등의 우수한 특성을 갖고 있으므로 껌, 캔디 등의 제과류의 제조에 많이 사용되고 있다. 저자들은 유용한 감미료로서 인정되는 mannitol이 김치발효 중에 상당량 생성된다는 사실에 주목하고, mannitol의 생성에 상승효과를 나타내는 몇 가지 기능성 감미료를 선택하여 김치의 기능성을 강화시키고자 하였다.

본 연구에서는 김치제조시에 일정량 첨가되는 설탕대신 여러 가지 올리고당류를 사용할 경우, 첨가된 올리고당이 mannitol의 생성량을 증가시키는 역할을 해 줌으로써, mannitol에 의해 냉음미가 증가되는 등 김치의 기능성에 있어서 상승효과를 가져올 수 있기 때문에 첨가된 올리고당류가 김치발효 중에 생성되는 mannitol에 어떤 영향을 미치는가를 고찰하고자 하였다.

재료 및 방법

올리고당첨가 김치의 제조

잘 정선된 배추 및 무우 각각 380g을 적당한 크기

로 절단하여 넣고 20%(w/v) 소금물에 염도를 알맞게 조절하여 10~15시간 정도 침치시킨 후 수세 과정을 그친 뒤 탈수시켰다. 마늘 8g, 생강 2g, 젓갈류 6g, 고춧가루 15g 등을 포함한 부재료들을 첨가하는 시점에서 김치의 중량비 기준으로 프락토올리고당(58% 순도, 제일제당) 2.5%, 이소말토올리고당(56% 순도, 두산종합식품) 2.5%, 대두올리고당(33% 순도, 일본 칼피스식품) 5%를 각각 첨가하여 김치를 제조한 후 유리병에 넣어 밀봉하였다.

김치발효

제조된 김치를 밀봉된 84개(각 올리고당 첨가군에 대해 배추김치 및 무우김치 각각 42개)의 유리용기 중에 각각 380g씩 넣고 4, 10, 25, 37°C에서 각각 3주간 저장 또는 발효시켰다. 일정시간이 경과한 후, 김치용액 중의 잔류당류 및 mannitol의 농도를 HPLC를 이용하여 분석하였다.

분석방법

김치 중에 존재하는 당류의 분석은 Aminex HPX-42C(300mm×7.8mm, Bio-rad, 미국) 컬럼이 장착된 HPLC(Varian, 미국)를 사용하였고, 검출기는 RI-4 refractive index detector, 이동상으로 초순수를 0.6ml/min 유속으로 통과시켰고, 컬럼온도는 85°C로 일정하게 유지해 주었다.

결과 및 고찰

프락토올리고당첨가에 따른 김치발효 중 mannitol 생성

김치제조시 사용된 프락토올리고당은 설탕 1분자(GF)에 과당(F)이 1-3분자 결합된 1-kestose(GF₂), nystose(GF₃), 1^F-fructofuranosyl nystose(GF₄)가 총 58%, 그외 설탕 15%, 포도당 27%로 구성되어 있는 혼합당류이다(1-2). 만약 프락토올리고당이 김치발효 중 미생물에 의해 기질로 이용될 경우, 프락토올리고당을 구성하는 모든 당류가 포도당과 과당으로 유리되게 되므로, mannitol 생성에 관여하는 주 미생물(*Lactobacillus*속, *Leuconostoc*속 등)에 의해 이들 유리당이 mannitol로 전환될 수 있어, mannitol의 생성량이 김치발효 기간 중에 증가할 것이라는 것을 예측할 수 있다. 김치발효에 관여하는 젖산균들은 보통 2M의 과당과 1M의 포도당을 사용하여 2M의 mannitol을 생성하고 젖산과 아세트산을 각각 1M 생성하는 발효경로를 따른다(12-13). Fig. 1

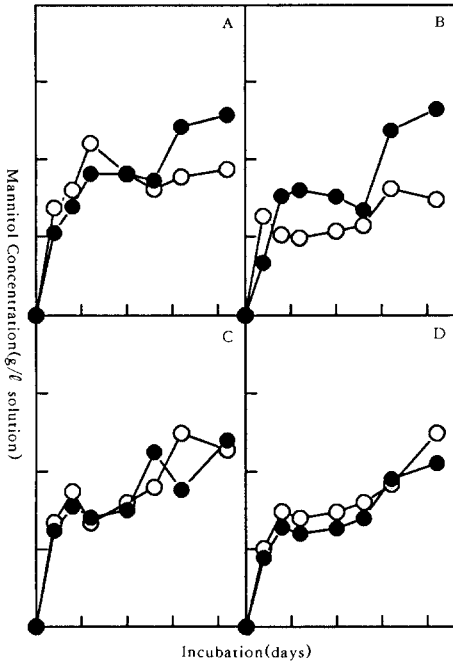


Fig. 1. Effect of fructooligosaccharide addition on mannitol accumulation during the fermentation of *Kimchis*: (A) 25°C radish *Kimchi*, (B) 25°C cabbage *Kimchi*, (C) 35°C radish *Kimchi*, (D) 35°C cabbage *Kimchi*. Symbols: (●) with 2.5% fructooligosaccharides, (○) without fructooligosaccharides.

은 무우김치와 배추김치를 각각 25°C, 35°C에서 21 일 동안 발효시키면서 mannitol 생성량 변화에 대해 프락토올리고당을 김치 중량비로 2.5% 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교한 결과이다. 35°C의 경우, mannitol 생성량은 프락토올리고당의 첨가가 아무런 영향을 나타내지 않았으나, 25°C에서는 프락토올리고당을 첨가할 경우, mannitol 생성량이 증가하는 결과가 나타났다. 이것은 김치제조시 첨가된 프락토올리고당이 김치발효에 관여하는 미생물에 의해 일정량이 분해되어 mannitol 생성의 기질로 이용될 수 있으나, 이 미생물은 mannitol dehydrogenase를 포함한 mannitol 생성에 관여하는 일련의 oxidoreductase들을 induction하는 온도조건이 25°C 전후인 것으로 추정할 수 있다. 왜냐하면 김치의 종류와 프락토올리고당의 첨가유무에 관계없이 35

°C보다 25°C에서 mannitol 생성량이 많게 나타났기 때문이다.

대두올리고당 첨가에 따른 김치발효 중 mannitol 생성

실험에서 사용된 대두올리고당의 조성은 stachyose 14%, raffinose 19%, 설탕 34%, 포도당 17%, 과당 15%로써 다른 올리고당류에 비해 전체당류 중 올리고당류의 함량이 낮은 편이다(6). 따라서 통상 대두올리고당의 주성분인 stachyose 및 raffinose에 의한 효과를 정량적으로 고찰하기 어려운 점이 있으나, 실제로 시판되고 있는 대두올리고당의 첨가효과를 간접적으로 평가하기 위해 5% 중량비로 첨가한 후 발효실험을 수행하였다. Fig. 2에서 보여주는 바와 같이, 결과는 프락토올리고당의 경우와 매우 다른 양상을 나타내었다. 즉 25°C에서는 대두올리고당의 첨가효과가 미세하게 관찰되었으나, 35°C의 경우, 특히 배추김치의 발효과정에서 대두올리고당의 첨가가 mannitol 생성량을 2배 이상 증가시킨 것으로 나타났다. 프락토올리고당 첨가김치의 경우 25°C에서 mannitol 생성이 증가된 결과와 비교할 때, mannitol의 생성량 증가가 35°C에서 나타난 것은 첨가된 올리고당의 종류가 다를 경우, 이를 이용하여 mannitol을 생성하는데 관여하는 미생물의 종류와 활성온도가 다른 것으로 추정할 수 있고, 이 결과로부터, 김치발효과정에서 mannitol 생성에 관여하는 미생물의 종류는 저자들이 발견한 *Lactobacillus* 속과 *Leuconostoc*속 이외에도 몇 종의 미생물이 더 존재하는 것으로 판단할 수 있다.

이소말토올리고당첨가에 따른 김치발효 중 mannitol 생성

올리고당류를 첨가한 김치의 기능성 측면에서, 첨가된 올리고당류가 발효 중에 전혀 분해되지 않을 경우, 올리고당이 갖고 있는 좋은 기능성들을 이용할 수 있기 때문에 좋을 것이고, 대신 mannitol을 김치의 기능성 강화소재로 이용하는 데는 첨가된 올리고당이 mannitol 생성량에 아무런 영향을 나타내지 못할 것이므로 불리할 것이다.

이소말토올리고당은 전체당류 중 올리고당류의 함량이 56%이고, 그의 포도당과 맥아당이 혼존되어 있는 포도당만을 결합단위로 구성된 당류로서 앞의 두 올리고당과 비교할 때, 과당단위(fructose unit)가 전혀 포함되어 있지 않은 것이 특징이다(14). 따라서 과당으로부터 직접환원(direct reduction)되어

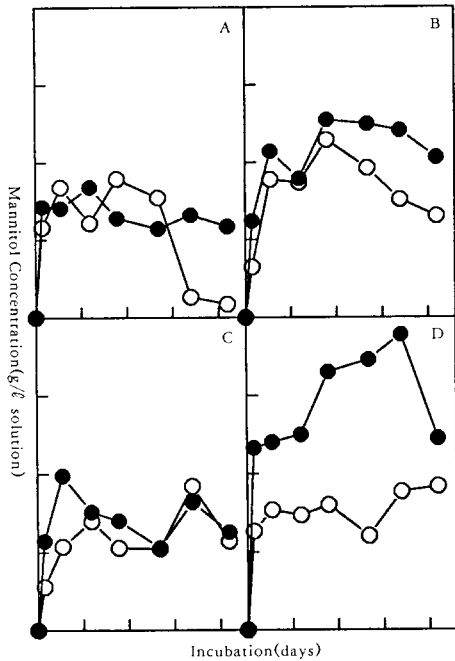


Fig. 2. Effect of soybean-oligosaccharide addition on mannitol accumulation during the fermentation of *Kimchis*: (A) 25°C radish *Kimchi*, (B) 25°C cabbage *Kimchi* (C) 35°C radish *Kimchi*, (D) 35°C cabbage *Kimchi* Symbols: (●) with 5% soybean-oligosaccharides, (○) without soybean-oligosaccharides.

mannitol이 생성되는 효소반응계가 김치발효 중의 지배적인 mannitol 생성경로인 것으로 추정되기 때문에, 이소말토올리고당의 첨가가 mannitol 생성에 큰 영향을 미치지 않을 것이라는 추정이 가능하였다. Fig. 3의 실험결과는 이러한 예측을 잘 설명해주고 있는데, 25°C, 35°C에서는 이소말토올리고당의 첨가효과는 발견되지 않았다.

요 약

김치의 기능성을 향상시키기 위하여 김치제조 중에 프락토올리고당, 대두올리고당, 이소말토올리고당을 각각 첨가하여 발효과정에서 이들 올리고당류가 mannitol의 생성에 미치는 영향을 고찰하였다. 프락토올리고당을 첨가한 김치의 경우, 25°C

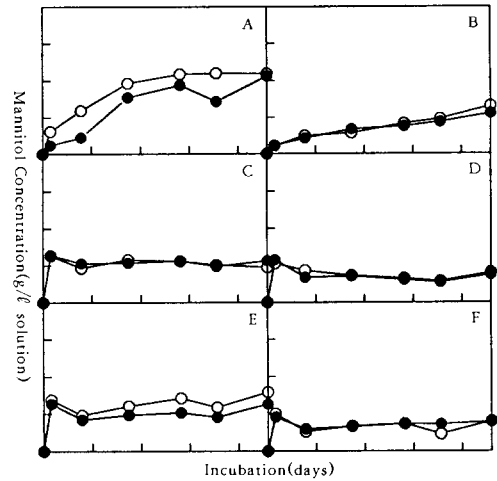


Fig. 3. Effect of isomaltooligosaccharide addition on mannitol accumulation during the fermentation of *Kimchis*: (A) 10°C radish *Kimchi*, (B) 10°C cabbage *Kimchi*, (C) 25°C radish *Kimchi*, (D) 25°C cabbage *Kimchi*, (E) 35°C radish *Kimchi*, (F) 35°C cabbage *Kimchi* Symbols: (●) with 2.5% isomaltooligosaccharides, (○) without isomaltooligosaccharides.

에서 첨가된 올리고당이 mannitol의 생성량을 증가시키는데 비해, 대두올리고당의 경우는 35°C에서 증가효과가 관찰되었다. 그러나 이소말토올리고당의 첨가영향은 모든 실험조건에서 나타나지 않았다. 따라서 프락토올리고당과 대두올리고당은 조건에 따라 김치발효 중에 mannitol의 생성량을 증가시키는 효과를 나타내므로 냉음미와 기능성이 동시에 강화된 김치제조에 효과적인 첨가제로 인정되었다.

감 사

본 연구는 아진종합식품(주)의 연구비지원에 의해 수행된 것으로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. W. Yun, K. H. Jung, J. W. Oh, and J. H. Lee(1990), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **24/25**, 299.

2. J. W. Yun, K. H. Jung, Y. J. Jeon, and J. H. Lee(1992), *J. Microbiol. Biotechnol.*, **2**, 98.
3. J. W. Yun, M. G. Lee, and S. K. Song(1994), *J. Ferment. Bioeng.*, **77**, 159.
4. J. W. Yun, M. G. Lee, and S. K. Song(1994), *Biotechnol. Lett.*, **16**, 1145.
5. T. Kuriki, M. Tsuda, and T. Imanaka(1992), *J. Ferment. Bioeng.*, **73**, 198.
6. K. Wada, J. Watanabe, J. Mizutani, M. Tomoda, H. Suzuki, and Y. Saitoh(1992), *Nippon Nogeikagaku Kaishi.*, **66**, 127.
7. H. Hidaka, T. Eida, and Y. Saitoh(1987), *Nippon Nogeikagaku Kaishi.*, **61**, 915.
8. 이성우(1987), *식품과영양*, **8**, 17.
9. H. Hidaka, T. Eida, T. Takizawa, T. Tokunaga, and Y. Tashiro(1986), *Bifidobacteria Microflora*, **5**, 37.
10. J. H. Ha, W. S. Hawer, Y. J. Kim, and Y. J. Nam(1989), *Korean J. Food Sci. Technol.*, **21**, 633.
11. D. H. Lewis and D. C. Smith(1967), *New Phytol.*, **66**, 143.
12. par Wim Soetaert, K. Buchholz, and E. J. Vandamme(1994), *Comptes Rendus de l'Academie d'Agriculture de France*, **80**, 119.
13. I. Yoshikuni et al.(1991), *European Patent Application*, No. 486024.
14. 윤종원, 노지선, 송주영, 송승구(1994), *한국생물공학회지*, **9**, 122.