

Cocoon Silk Fibroin 분해물의 첨가에 따른 김치의 저장성 향상

*이성갑 · 김동수¹ · 오세욱¹

안성산업대학교 식품공학과, ¹한국식품개발연구원

초 록 : Cocoon silk fibroin hydrolyzate(CSFH)를 이용하여 김치의 저장성 연장 시험을 실시하였다. CSFH를 김치 중량에 대하여 0.3%(w/w), 0.6%, 0.9%의 농도로 첨가하여 제조한 김치는 무첨가한 대조구에 비하여 pH가 높게 나타났으며 산도는 낮게 나타나 김치의 숙성 지연 효과가 있음을 알 수 있었다. CSFH를 첨가한 김치의 경우 젖산균의 수가 무첨가 처리구에 비하여 약간 감소된 경향을 나타내어 젖산균의 생육을 억제하는 효과가 있음을 알 수 있었다. 김치를 첨가한 model system 조건에서 CSFH를 첨가하여 젖산균의 성장을 측정하였을 때 CSFH를 첨가한 처리구의 젖산균 성장 억제 효과가 확실히 나타났다. 따라서 CSFH는 김치 숙성에 관여하고 있는 젖산균의 성장을 억제하여 김치 숙성 지연 효과가 있을 것이라고 사료되었다.(1997년 10월 29일 접수, 1997년 11월 26일 수리)

서 론

우리나라 대표적인 전통식품인 김치는 조미료, 향신료 등이 가미된 식품으로서 야채류의 신선한 맛, 소금의 짠 맛, 젖산 발효에 의한 상쾌한 맛, 향신료에 의한 향신미, 젖갈에 의한 감칠맛 등이 조화되어 생긴 독특한 맛을 특징으로 하며 비타민과 무기질이 풍부하여 겨울철의 중요한 부식이 되어 왔다.

김치의 제조시 각종 기능성 소재의 혼용은 영양적가치와 풍미의 제고차원에서 경험적으로 이루어져 왔으나 김치의 발효속도, 품질안정성, 선택 및 조직감, 발효미생물의 생육 등에 지대한 영향을 미칠 수 있어 이에 대한 체계적 연구개발이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

김치의 저장성 증진을 위한 연구로는 방사선 조사¹⁾, 보존료 첨가^{2,3)}, 염 및 혼합물의 첨가^{4,6)}, 열처리 및 겨자유 첨가⁷⁾, chitosan 첨가⁸⁾, 산초유, 계피유, 호프추출물 첨가⁹⁾ 등이 있으나 아직까지 실용화 될 정도로 김치의 보존성을 제시한 방법은 없는 실정이다. 김치가 살아있는 발효식품이라는 특성을 고려할 때 기타 물질의 첨가에 의한 품질저하를 유발하는 방법 보다는 신선미를 일정 기간 유지해주는 냉장법을 바탕으로 소비자의 거부감이 없고 특히 김치의 숙성 적기 이후의 품질저하에 관여하는 내산성 세균에 대한 항균력이 우수한 천연 보존제를 발굴하는 것이 김치의 저장성 연장 방법으로 이상적일 것이라고 생각된다. 그러나 현재까지 김치의 저장성 연장에 관한 천연 보존제의 첨가효과 구명은 미비한 실정이다.

CSFH는 천연물질로서 glycine(45%), alanine(30%), serine(12%), tyrosine(5%) 등의 특정 아미노산이 다량 함유되어 있고 알콜해독, 성인병 예방, 간기능 증진 등 여러 가지 임상적인 결과들이 보고되어¹⁰⁾ 있으며, 일본의 경우

이를 첨가한 여러 가지 가공식품들이 제조 판매되고 있다. 따라서 본 논문에서는 김치의 품질 향상을 통한 기능성 김치의 제조 및 저장성 연장을 목적으로 김치에 CSFH를 첨가하여 숙성 중 이화학적 품질 및 젖산균의 동태 변화를 측정하였다.

재료 및 방법

김치 및 CSFH의 조제

실험에 사용된 김치는 충청남도 당진군 소재의 (주)현대 종합식품의 배추 맛김치를 담근 당일 구매하였고, 김치 제조시 사용된 부재료 및 첨가부재료의 혼합비는 Table 1과 같으며 최종 염농도는 1.9%였다.

CSFH는 cocoon silk fibroin(CSF)를 2N HCl을 사용하여 100°C에서 24시간 산가수분해 시키고 NaOH로 중화하여 투석막에 넣어 탈염, 건조시킨 분말상태의 물질이었으며, 첨가한 실크 가수분해물의 화학적 조성은 Table 2와 같다.¹⁰⁾

CSFH의 첨가량

상기의 방법으로 제조된 맛김치에 CSFH를 김치중량에 대하여 0.3%(w/w), 0.6%, 0.9% 첨가처리구 및 무첨가 처

Table 1. Composition of kimchi materials

Materials	Amounts(g)
Chinese cabbage	1,000
Red pepper powder	40
Welsh onion	34
Garlic	25
Ginger	20
Fermented anchovy sauce(23% NaCl)	30

찾는말 : cocoon silk fibroin hydrolyzate(CSFH), antimicrobial activity, shelf-life extension

*연락처자

Table 2. Chemical composition of CSFH

Components	Contents	Components	Contents
Moisture(%)	1.33	Amino acid(mg/g)	
Crude protein(%)	92.22	Gly	264
Crude fat(%)	0.13	Ala	253
Ash(%)	5.61	Ser	90
Minerals(mg%)		Asp	37
Na	2100.00	Val	31
P	19.80	Glu	25
K	18.30	Thr	13
Ca	6.28	Ile	7
Mg	3.66	Arg	9
Fe	1.85	Phe	5
Zn	0.66	Lys	5
Cu	0.10	His	2
Mn	0.10	Tyr	2
		Met	2

리구로 제조하여 10°C 조건에서 숙성시키면서 분석하였다.

pH 및 산도의 측정

김치를 국물과 함께 mixer로 저온하에서 파쇄한 후 착즙하여 얻은 즙액을 pH 측정에 사용하였다. 여과액 10 ml을 취하여 pH는 pH meter(Orion Model SA 520)로 직접 측정하였고, 발효중 생성된 산은 0.1 N NaOH로 적정하여 lactic acid 함량(%)으로 산출하였으며, 산출식은 다음과 같다.

$$\text{Lactic acid (\%)} = \frac{\text{ml of 0.1 N NaOH} \times 0.009}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

비휘발성 유기산의 정량

김치 중의 비휘발성 유기산의 분석은 다음과 같이 실시하였다. 김치 마쇄액 10 ml를 활성화된 amberlite IR-45 series(1.5×14 cm)에 통과시켜 산을 흡착시킨 후 bed volume의 3~4배에 해당하는 증류수로 당류와 아미노산 제거후 6 N formic acid로 용출, 농축하여 HPLC 분석용 시료로 사용하였다.

환원당 함량

김치의 환원당 함량은 DNS 방법¹¹⁾에 따라 다음과 같이 측정하였다. 김치 마쇄 여과액을 증류수로 50배 희석하여 1 ml을 취하였고 여기에 DNS 시약 3 ml를 가하여 100°C에서 5분간 끓여 상온에서 방냉한 후 spectrophotometer를 이용하여 측정하였으며, 환원당의 정량선은 glucose를 이용하여 산출하였다.

젖산균 수의 측정

젖산균은 숙성기간 별로 김치를 무균적으로 김치국물과 함께 파쇄하여 멸균 peptone water로 10⁴~10⁸ 범위가 되게 희석하고 0.02% sodium azide와 0.1% bromocresol purple를 함유한 *Lactobacilli* MRS agar(Difco, U.S.A) plate에 도말하였다. 37°C에서 48시간 배양한 후 산생성에 의해 colony 주위에 노란색 환을 형성하는 균주를 colony counter를 이용하여 계측하였으며 3회 평균치를 나타내었다.

항균력 실험

김치를 갈아 10%(w/v) 첨가한 *Lactobacilli* MRS 배지를 살균하여 model system을 만들고 김치즙액을 미생물 접종원으로 0.5 ml씩 가하고 CSFH를 0.3, 0.6, 0.9%(w/v) 첨가, 30°C에서 48시간 진탕 배양하면서 미생물의 성장을 660 nm에서의 흡광도로 측정하였다.

통계분석

pH, 산도, 환원당 함량, 유기산 함량 및 젖산균수는 3회 반복 측정하여 이의 평균치를 데이터로 사용하였다. 통계적 분석은 Duncan 다범위 검증(Duncan's multiple range test)를 실시하였다.

결과 및 고찰

pH의 변화

CSFH를 김치 중량에 대하여 0.3%(w/w), 0.6%, 0.9% 첨가하여 제조한 김치의 숙성과정중 pH 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 발효되지 않은 신선한 김치의 pH는 5.72로 나타났으며, 숙성이 진행됨에 따라 급격히 감소하여 숙성 10일 후에는 pH 4.52, 숙성 20일 경에는 pH 4.21을 나타내었다. 숙성 30일 후에는 급격한 pH의 변화가 없이 안정기에 도달하였다. CSFH를 첨가한 처리구의 경우 분해물을 첨가하지 않은 처리구에 비해 초기 pH가 높게 측정되었는데, 이는 첨가한 CSFH가 중성 아미노산이 풍부하여 초기 pH에 영향을 주었기 때문이라고 생각되었다. 김치 숙성 중 pH 변화는 무첨가구에 비하여 CSFH를 첨가한 처리구의 pH 저하가 억제되는 경향이었는데, 첨가량이 증가할수록 그 효과가 큰 것으로 나타나 0.9%를 첨가한 처리구의 pH 저하가 가장 억제되는 것으로 나타났다. 이러한 pH 저하 억제는 CSFH를 구성하는 중성계 아미노산인 glycine, alanine 등에 의한

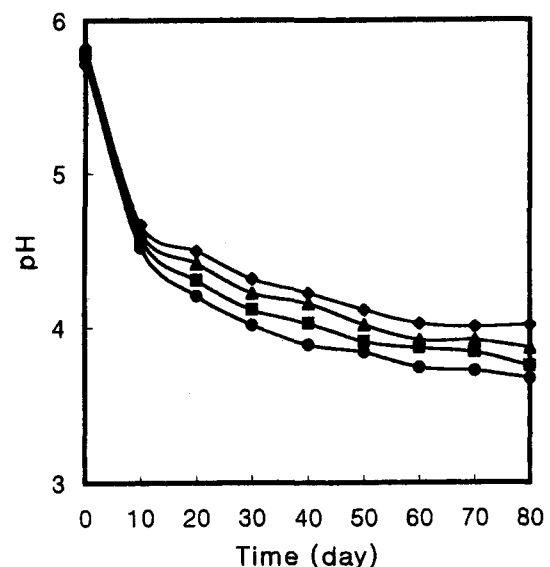


Fig. 1. Changes in pH of CSFH added kimchi samples during fermentation at 10°C. ●—●, control; ■—■, 0.3%(w/v) addition; ▲—▲, 0.6% addition; ◆—◆, 0.9% addition.

완충효과 때문이라고 생각되었다.

총산도의 변화

CSFH를 첨가하여 제조한 김치의 산도 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 대조구로 사용된 CSFH 무첨가구의 경우 초기 산도는 0.24%로 나타났으며 첨가구는 0.28% 이상의 산도를 나타내었다. 숙성기간이 경과됨에 따라 모든 처리구에서 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. CSFH를 첨가한 처리구의 경우 숙성 30일 경에 0.8%에 달하여 숙성 적기에 다달았다. CSFH를 0.9% 첨가한 처리구의 경우 40일경에 산도 0.8%에 달하였으므로 총산도 측면에서 살펴보면 CSFH의 첨가로 약 10일 정도의 저장성 연장 효과가 있음

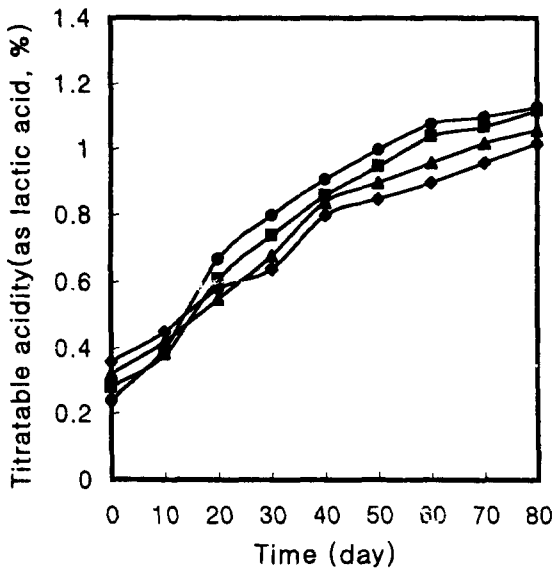


Fig. 2. Changes in titratable acidity of CSFH added kimchi samples during fermentation at 10°C. ●—●, control; ■—■, 0.3% addition; ▲—▲, 0.6% addition; ◆—◆, 0.9% addition.

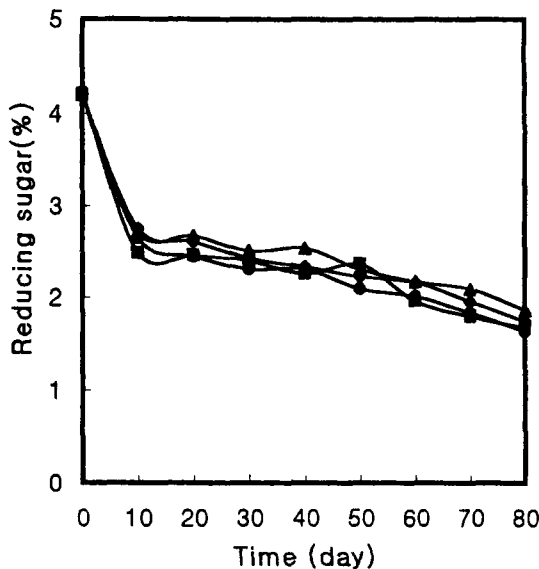


Fig. 3. Changes of reducing sugar content in CSFH added kimchi samples during fermentation at 10°C. ●—●, control; ■—■, 0.3% addition; ▲—▲, 0.6% addition; ◆—◆, 0.9% addition.

을 알 수 있었다.

환원당 함량의 변화

발효기간이 경과하면서 모든 처리구에서 환원당 함량은 감소하였는데 이는 김치 발효시 미생물 등에 의해 당이 분해되었기 때문으로 생각되었다¹²⁾. 김치 제조 직후의 환원당 함량은 모든 처리구에서 Fig. 3과 같이 4.2%를 나타내었으며, 발효 10일 경까지 급격히 감소하여 2.3~2.8% 정도의 함량을 나타내었다. 그 이후 매우 완만히 감소하는 경향이 있었다. CSFH를 첨가하지 않은 처리구가 첨가처리구에 비하여 비교적 낮은 환원당 함량을 나타내었으며, CSFH를 첨가한 처리구에서는 첨가 농도가 증가할수록 비교적 환원당 함량이 완만히 감소하는 것으로 나타났다.

유기산 함량의 변화

제조한 김치의 숙성적기라 판단되는 30일 째의 김치 시료를 취하여 숙성과정 중 생성되는 비휘발성 유기산의 함량을 HPLC로 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

대조구로 사용된 무첨가 김치의 lactic acid 함량은 0.434%로 나타났으며, CSFH를 0.6%(w/w) 이상 첨가한 처리구는 무첨가 김치에 비해 약간 낮은 lactic acid 함량을 나타내었다. Acetic acid의 경우 각 처리구간의 유의적인 차는 인정되지 않았으며, pyroglutamic acid 함량의 경우 CSFH 0.6%(w/w) 이상 첨가한 처리구에서 약간 낮은 유기산 함량을 나타내어 전반적으로 유기산 함량의 측면에서 고찰하자면 CSFH의 첨가는 김치의 숙성을 약간 지연하는 효과가 있음을 알 수 있었다.

젖산균 수의 변화

CSFH를 첨가하여 제조한 김치의 숙성 중 젖산균 수를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 제조 직후 첨가하지 않은 처리구의 초기 젖산균 수는 9.3×10^4 정도를 나타내었으며, CSFH를 첨가한 처리구는 이보다 약간 낮은 젖산균 수를 나타내어 CSFH의 항균효과가 있음을 추론할 수 있었다. 숙성이 진행됨에 따라 젖산균 수는 급격히 증가하여 무첨가구 및 0.3% 첨가처리구의 경우 20일 경에 10^8 에 도달하였으나 0.6% 첨가처리구는 30일 경에, 0.9% 첨가처리구는 40일 경에 10^8 에 도달하여 각 처리구간의 젖산균 성장 및 변이 양상이 다름을 알 수 있었다. CSFH의 첨가 농도가 증가할수록 젖산균의 성장이 지연되는 현상이 있음을 알 수 있었다.

Table 3. Organic acid content¹⁾ of various kimchi samples with CSFH fermented for 30 days.

Treatment	Lactic acid	Acetic acid	Pyroglutamic acid
Control	0.434 ^a	0.061 ^a	0.069 ^a
0.3% addition	0.430 ^a	0.066 ^a	0.068 ^{ab}
0.6% addition	0.411 ^b	0.066 ^a	0.062 ^b
0.9% addition	0.410 ^b	0.064 ^a	0.065 ^{ab}

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

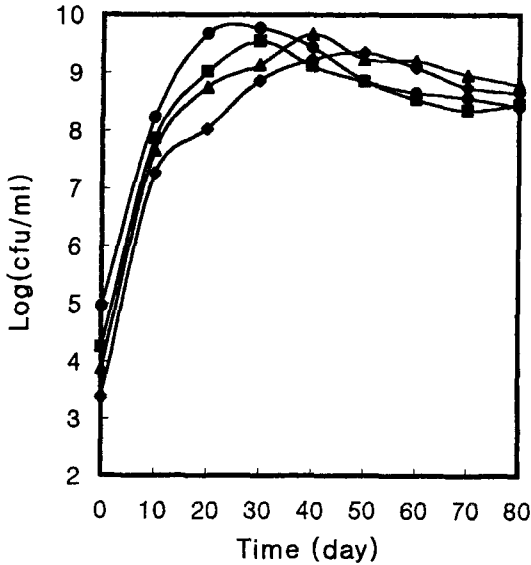


Fig. 4. Changes of the number of lactic acid bacteria in CSFH added kimchi samples during fermentation at 10°C. ●●, control; ■■, 0.3% addition; ▲▲, 0.6% addition; ◆◆, 0.9% addition.

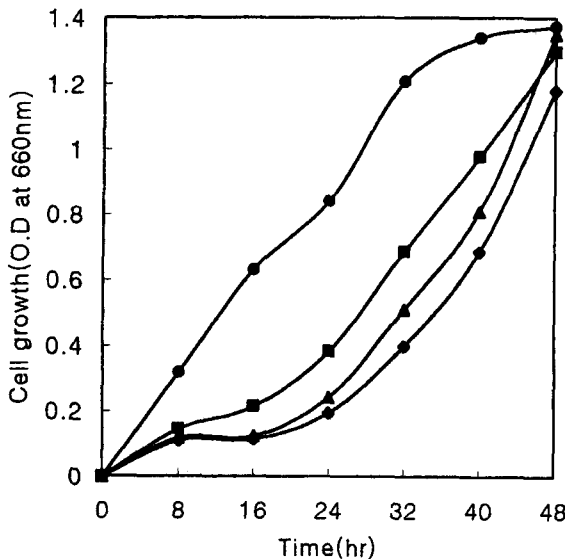


Fig. 5. Antimicrobial activity of CSFH against complex lactic acid bacteria in model system. ●●, control; ■■, 0.3% addition; ▲▲, 0.6% addition; ◆◆, 0.9% addition.

CSFH의 항균실험

CSFH를 첨가하여 제조한 김치의 젖산균 수가 무첨가 처리구에 비하여 낮은 균수를 나타내며 성장억제 현상이 관찰되었으므로 model system 내에서의 CSFH의 젖산균에 대한 항균 효과를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 김치를 파쇄하여 10%(w/v) 첨가한 *Lactobacilli* MRS broth를 살균하여 김치발효 시스템과 유사한 조건을 가지게 하였고, 여기에 CSFH를 0.3%(w/v), 0.6%, 0.9% 첨가하였으며 측정

초기와 적기 사이에 있는 시판 김치(pH 4.23, 산도 0.57%)를 접종원하여 30°C 조건에서 배양하면서 젖산균의 성장 정도를 측정하였다. CSFH를 첨가하지 않은 배지의 경우 24시간 배양후 측정된 OD 값은 0.842 이었는데 비하여 0.3% 첨가한 처리구의 경우 0.385를, 0.6% 첨가한 처리구의 경우 0.243을, 0.9% 첨가한 처리구의 경우 0.195를 나타내어 확실한 젖산균 성장 억제 효과가 있음을 알 수 있었다. 젖산균의 성장 억제는 배양 초기에 현저하게 나타났으며 CSFH의 첨가 농도가 증가할 수록 젖산균 성장 억제 효과는 현저하게 나타났다. 배양 시간이 경과함에 따라 48시간이 경과한 시점에서는 CSFH를 첨가한 처리구와 첨가하지 않은 처리구 간에 유의적인 차가 나타나지 않았다. 이는 배양시간이 길어짐에 따라 CSFH에 대한 저항성 균주의 성장에 의한 결과로 추론되었다.

감사의 글

이 논문은 1996년 현대종합식품(주)의 연구지원비를 받아 수행한 연구내용의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 차보숙, 김우정, 변명우, 권중호, 조한욱 (1989) 김치의 저장성 연장을 위한 gamma선 조사. 한국식품과학회지 **21**, 109-119.
2. 안숙자 (1985) Sorbic acid가 김치발효와 ascorbic acid의 안정도에 미치는 영향. 한국조리과학회지 **1**, 18-26.
3. 안숙자 (1988) 김치에서 분리한 유산균의 생육에 미치는 식염과 식품 보존료의 영향. 한국조리과학회지 **4**, 39-50.
4. 김우정, 강근욱, 경규향, 신재익 (1991) 김치의 저장성 향상을 위한 염 혼합물의 첨가. 한국식품과학회지 **23**, 188-191.
5. 박경자, 우순자 (1988) Na-acetate 및 K-sorbate가 김치 발효 중 pH, 산도 및 산미에 미치는 효과. 한국식품과학회지 **20**, 40-44.
6. 구경형, 강근욱, 장영상, 김우정 (1991) 염혼합물의 첨가가 김치의 물리적 및 관능적 특성에 미치는 영향. 한국식품과학회지 **23**, 123-128.
7. 홍완수, 윤 선 (1989) 열처리 및 겨자유의 첨가가 김치발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지 **21**, 331-337.
8. 손유미, 김광옥, 전동원, 경규향 (1996) Chitosan과 다른 보존제 첨가에 따른 김치의 저장성 향상. 한국식품과학회지 **28**, 888-896.
9. 문광덕, 변정아, 김석중, 한대석 (1995) 김치의 선도 유지를 위한 천연 보존제 탐색. 한국식품과학회지 **27**, 257-263.
10. 이성갑 (1996) 누에고치의 식용화 기술과 건강증진 효과. 기술사 **29**, 4-10.
11. Miller, G.L. (1958) Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* **31**, 426-427.
12. 하재호, 허우덕, 김영진, 남영중 (1989) 김치발효 중의 유리당의 변화. 한국식품과학회지 **21**, 633-638.

The Effect of Cocoon Silk Fibroin Hydrolyzate (CSFH) on Shelf-Life Extension of *Kimchi* during Fermentation

Seong-Kap Rhee*, Dong-soo Kim¹, Se-Wook Oh¹ (**Department of Food Science and Technology, Anseong National University, Anseong-eub, Kyeonggi-do 456-749, Korea; ¹Korea Food Research Institute, 46-1 Baekhyundong, Bundang-gu, Kyeonggi-do 463-420, Korea*)

Abstract : This study was conducted to investigate the effect of cocoon silk fibroin hydrolyzate(CSFH) on shelf-life extension of *kimchi*. CSFH was added in *kimchi* in the concentration of 0.3%(w/w), 0.6% and 0.9%. *Kimchi* with CSFH showed higher pH and lower titratable acidity than control and it was supposed that the growth of lactic acid bacteria was inhibited by CSFH. In model system, for complex lactic acid bacteria, CSFH shows antimicrobial activity.

Key words : *cocoonsilk fibroin hydrolyzate(CSFH), antimicrobial acitivity, shelf-life extension*

*Corresponding author