

김치의 숙성 및 보존 기간 연장을 위한 키토산올리고당의 응용

유은정 · 임현수 · 김진만 · 송상호 · 최명락[†]

여수대학교 생물공학과

The Investigation of Chitosanoligosaccharide for Prolongating Fermentation Period of *Kimchi*

Eun-Jeong Yoo, Hyun-Soo Lim, Jin-Man Kim, Sang-Ho Song and Myeong-Rak Choi[†]

Dept. of Biological Engineering, Yosu National University, Yosu 550-250, Korea

Abstract

The effect of chitosanoligosaccharide(CTO) on *kimchi* fermentation was investigated to see the optimal CTO concentration adding into *Kimchi*. *Lactobacillus plantarum* and *Leuconostoc mesenteroides* were cultured in flasks under the condition of various CTO concentrations. In the case of *Lactobacillus plantarum*, the growth was inhibited in the degree with 52, 79 and 100% at the concentration of 0.005, 0.007, 0.05% CTO after 14 hours culture, respectively. The growth of *Leuconostoc mesenteroides* was significantly inhibited in the degree with 7, 33 and 90% at the concentration of 0.002, 0.003 and 0.004% CTO after the culture, respectively. *Kimchi* was formulated with various CTO concentrations(0.005~0.2%) and fermented at 20°C during 12 days. The fermentation periods were increased 2~6 times more than that of control(0% CTO). Also, off-flavour by adding CTO was insignificant in all the *kimchi* samples.

Key words: chitosanoligosaccharide, *Lactobacillus* sp., *Leuconostoc* sp.

서론

우리나라 식생활에서 가장 중요한 부식이며 급속하게 국제적 관심을 받고있는 김치류는 유통과정 중에 발효가 진행되어 산패되고 조직이 연부되어 제품의 가치를 상실하게 된다. 따라서 김치류의 숙성 및 보존성 향상을 위해 냉장냉동(1), 가열살균(통조림)(2,3), 합성보존료 첨가(4-6), 방사선 조사(7), 염 및 염 혼합물의 첨가(8-10), 완충제 첨가(11,12), 겨자유(13), 산초유, 계피유, 호프 추출물의 첨가(14) 등의 연구가 진행되고 있으나 신선도 및 맛유지, 안정성, 경제성의 문제가 지적되고 있는 실정이다. 따라서 자연계에 폭넓게 분포하는 풍부한 biomass이며 약산성 이하의 조건에서는 용해도가 높고 저단백 조성에서는 응집현상의 우려가 없는 천연물질인 키토산 및 키틴 저분자의 식품보존제로서의 이용이 보고된 바 있다(15,16). 또한 저분자 키토산의 항균력이 분자량이 큰 키토산에 비해 높다는 보고(16,17)가 있었으며, acetic acid와 같은 산에 용해시켜

김치에 첨가하는 경우 보존성이 향상될 수 있다고 보고(17)되었다. 그러나 이들 키토산 및 저분자 키토산을 김치에 응용할 경우 산성의 용매에 녹여 첨가해야 하는 단점이 있다. 따라서 키토산 및 키틴 고분자를 산분해하여 손쉽게 얻을 수 있고 천연 키토산의 특성을 그대로 보유하면서 물에 잘 용해되는 이들 다당류의 분해산물인 키토산 및 키틴 올리고당의 이용이 활발히 연구되어 왔는데, 키토산 및 키틴 올리고당의 항균작용(18-20), 항암작용(21,22), 면역강화작용(23,24), 식물병원성진균에 대한 식물의 저항성 유도작용(25), 유산균 증식촉진작용(26) 등이 그것들이다. 그러나, 김치 등의 발효식품에 있어서 발효균주의 제어를 통한 숙성기간의 연장 및 산패의 지연에 대한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 키토산을 산처리하여 당쇄가 2~16인 저분자의 키토산올리고당을 이용하여 김치에 농도별로 첨가하고, 김치의 맛과 숙성에 관여하는 발효미생물의 생육을 관찰하면서 김치의 숙성 기간 및 보존성에 미치는 영향을 비교하였다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

재료 및 방법

재료

키토산올리고당은 천연 키토산의 특성을 지니고 일 반수에 용이하게 용해되는 당쇄가 2~16당체를 갖는 (주)세화에서 생산한 키토산올리고당을 사용하였다.

배추, 파, 마늘, 생강은 김치를 제조하는 12월~1월 사이에 구입하였고, 소금은 99% 정제염을 사용하였다.

키토산올리고당의 농도별 첨가에 따른 김치 발효균 주의 성장성

김치의 대표적 젖산균인 *Lactobacillus plantarum*과 *Leuconostoc mesenteroides*에 키토산올리고당을 농도별로 첨가하여 flask에서 배양하면서 항균성을 조사 하였다. *Lactobacillus plantarum*은 MRS(Modified Rogosa SL medium)에, *Leuconostoc mesenteroides*는 sodium azide sucrose agar medium에 키토산올리고당을 농도별로 첨가하고 30°C 배양기에서 14~18시간 배양하면서 2시간 간격으로 채취한 배양액을 10,000rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액은 버리고 남은 균체를 PBS로 세척한 후 균체를 105°C에서 5시간 건조하여 건체중량(dry cell weight)을 측정하고(mg/ml)로 나타 내었다.

김치의 제조

배추는 3×4cm로 썰고 배추무게의 1.5배에 해당하는 소금물(10%, w/w)에 넣어 배추의 염도가 2%가 되도록 20°C에서 3시간 절인 후 물을 제거하고(27), 양념으 로 고춧가루, 파, 마늘 각각 1.5%, 생강 0.5%를 넣고 키토산올리고당을 농도별로 첨가하여 살균된 유리용기 에 담아 20°C에서 10~12일간 발효시키면서 실험에 임 하였다. 김치의 pH, 산도, 환원당 함량, 미생물수의 측 정은 전과정을 3회 반복하여 측정하였고 이 중에서 오 차가 큰 수치를 제외하고 평균하여 계산하였다.

키토산올리고당의 농도별 첨가에 따른 김치 발효시 미생물 수의 측정

김치 시료에서 즙액 1ml씩을 취해서 적절히 희석한 후 희석액 100μl를 취해 총균수는 TGY(Trypton glucose yeast extract) 고체배지(28)를 *Leuconostoc* sp.의 미생물수는 sodium azide sucrose agar medium(29)을, *Lactobacillus* sp.의 미생물수는 MRS 배지(30) 사용하여 30°C 배양기에서 48시간 평판 배양하여 colony 수를 측정하고 cfu/ml로 표시하였다(15).

환원당 함량 측정

김치 시료의 환원당의 측정은 분쇄한 김치 시료를 거즈로 걸러서(1) 그 여액을 1ml씩 취한 후 DNS법(31)을 이용하여 550nm에서 흡광도를 측정하였으며, 이 측정치를 glucose standard curve에 적용하여 김치 시료의 환원당 함량을 정량하였다.

pH 및 산도

김치 시료를 blender(KMJ-400P, 대우전자)로 마쇄한 후 20g을 취하여 180ml로 희석하고 여과지(Whatman No.4)로 걸러서 여액을 분석용 시료로 사용하였다.

시료액의 pH는 pH meter(Orion pH meter model 520A)로 실온에서 측정하였다. 총산함량은 시료액 10 ml을 취하여 0.1% phenolphthalein 지시약을 첨가한 후 0.1N NaOH로 적정하여 측정하였으며, 이 때 소요된 NaOH 용액을 lactic acid(% w/w)로 환산하여 나타내었다(32).

결과 및 고찰

키토산올리고당의 농도별 첨가에 따른 김치 발효균 주의 성장성

김치 발효시 적당한 키토산올리고당 첨가량을 알기 위하여 김치 발효균주인 *Lactobacillus plantarum*과 *Leuconostoc mesenteroides*를 flask에서 배양하며 키토산올리고당 첨가량에 따른 이들의 성장성을 알아 보았다.

키토산올리고당의 첨가에 따른 *Lactobacillus plantarum*의 수(Fig. 1)는 14시간 배양시 대조군에 비해서 0.005%의 첨가에서 52%의 성장 억제 효과가, 0.007% 첨가시에는 79%의 성장 억제 효과가 나타났으며, 0.01~0.05%에서는 100%까지 떨어져서 대조군에 비해서 키토산올리고당의 농도가 높을수록 성장 억제 효과가 큰 것으로 나타났다.

Leuconostoc mesenteroides(Fig. 2)에서는 14시간 배양시 대조군에 비해서 0.002% 첨가시에 7%의 성장 억제 효과가 0.003% 첨가시에는 33%의 성장 억제 효과가, 0.004% 첨가시에는 90%의 성장 억제 효과가 있었다. 김 등(33)의 연구에서 대장균에 키토산올리고당(7-14 당체)을 농도별로 첨가한 경우 0.001~0.1%의 첨가시 상당한 항균효과를 나타낸다고 하였다. 본 연구에서도 50% 이상의 성장 억제가 일어난 농도가 *Leuconostoc mesenteroides*는 CTO 0.004% 이상에서 *Lactobacillus plantarum*은 0.005% 이상에서 성장 억제 효과가 나타나서 0.001~0.1%의 범위와 비슷한 경향을 나타내었다.

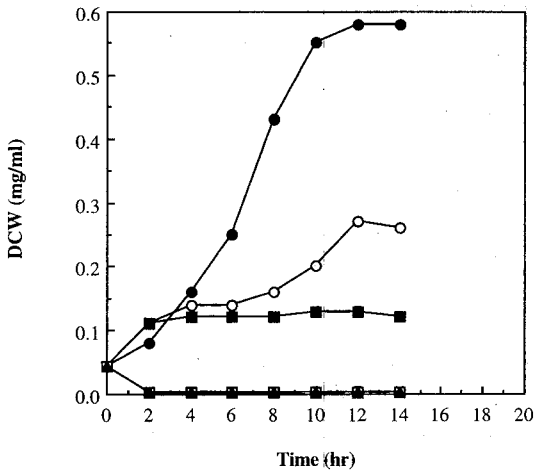


Fig. 1. Inhibitory growth of *Lactobacillus plantarum* by adding various chitosan oligosaccharide(CTO) concentrations at 30°C. ●: Control, ○: CTO(0.005%), ■: CTO(0.007%), □: CTO(0.01%), ▲: CTO(0.05%)

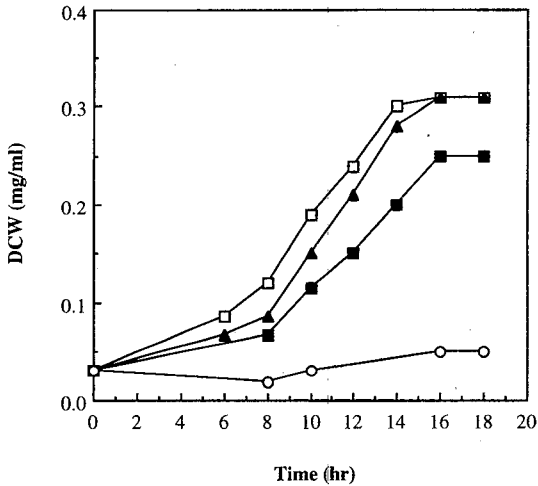


Fig. 2. Inhibitory growth of *Leuconostoc mesenteroides* by adding various chitosan oligosaccharide(CTO) concentrations at 30°C. □: Control, ▲: CTO(0.002%), ■: CTO(0.003%), ○: CTO(0.004%)

또한 키토산을 이용한 항균시험에서 균주에 따라 키토산의 유효 항균 농도에 많은 차이가 있다고(33) 보고되었는데 본 연구에서는 *Leuconostoc mesenteroides*가 *Lactobacillus plantarum*보다 더 낮은 농도의 키토산올리고당에서 성장이 억제된 것으로 나타나서 *Leuconostoc mesenteroides*가 키토산올리고당에 대해 좀 더 민감한 것으로 나타났다. 이러한 성장 억제에 대한 키토산올리고당에 대한 기작은 아직 확실히 규명된 바가 없어서 당면한 중요한 과제로 남아있다.

키토산올리고당의 농도별 첨가에 따른 김치 발효시 미생물 수의 변화

김치는 여러 가지 재료들에 의한 자연 혼합 발효식품으로서 키토산올리고당의 젖산균 성장 억제 효과를 저해하는 요인들이 배양배지 보다는 클 것으로 예상되어 배양배지에서 첨가한 양보다는 많은 양을 첨가하였다.

키토산올리고당의 농도에 따른 총균수가 Fig. 3에 나타나 있다. 김 등(16)의 연구에서는 키토산을 0.5% 첨가한 경우에 미생물의 수가 대조군 보다 모두 낮은 것으로 나타났으나 본 연구에서 키토산올리고당을 농도별로 첨가한 경우 발효 4일까지는 대조군이 많은 경향을 나타내었지만 4일 이후에는 오히려 키토산올리고당 첨가군이 많은 경향을 나타내어 키토산올리고당에 의해 미생물이 사멸된 것이 아니라 성장을 억제하여 키토산올리고당의 농도가 높을수록 성장속도가 느려짐으로서 김치의 숙성기간을 연장하는 것으로 사료된다.

대조군(0%)에서는 total viable cell의 수가 최대가 된 때는 2일째였다. 그 이후로는 총균수가 빠르게 감소하는 것으로 나타났는데 이는 산패가 진행됨에 따라 산에 약한 젖산균 등은 생육하기 어려워지기 때문인 것으로 사료된다. 키토산올리고당 0.005% 첨가시에는 총균수가 4일째에 최대가 되었으며 그 이후로는 감소하는 경향이었고 0.02% 첨가시에는 6일째에, 0.2% 첨가시에는 10일째에 최대가 되었다. 최대의 총균수를 비교해보면 대조군(0%)과 0.005~0.02% 사이에서는 큰 차이가 없었으나 0.2% 첨가시에는 총균수가 크게 감소되

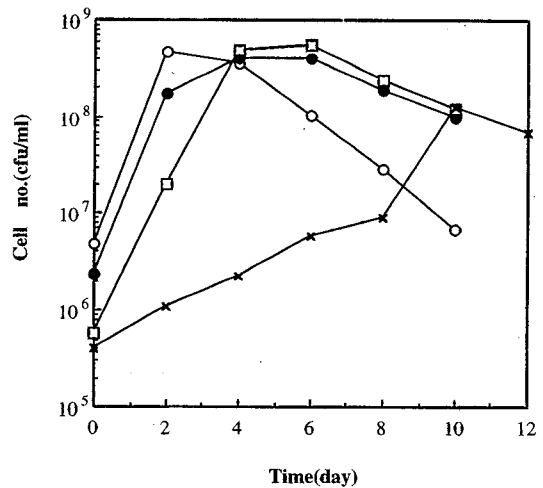


Fig. 3. Changes of total cell number by adding various chitosan oligosaccharide(CTO) concentrations to kimchi during fermentation at 20°C. ○: Control, ●: CTO(0.005%), □: CTO(0.02%), ×: CTO(0.2%)

는 것으로 보아 0.2% 이상에서는 미생물의 생육 억제 효과가 클 것으로 예상되며 김치의 주발효균의 생육도 크게 억제시켜 김치의 숙성을 저해할 것으로 사료된다.

Lactobacillus sp.의 발효기간 중의 변화는 Fig. 4에 나타나 있다. 키토산올리고당의 첨가 농도가 0.005% 첨가시에는 4일째에, 0.02% 첨가시에는 6일째에, 0.2% 첨가시에는 10일 이후에 최대의 균수를 나타내었다. 따라서, 총균수와 비슷한 양상이었고 특히 0.2% 첨가시에

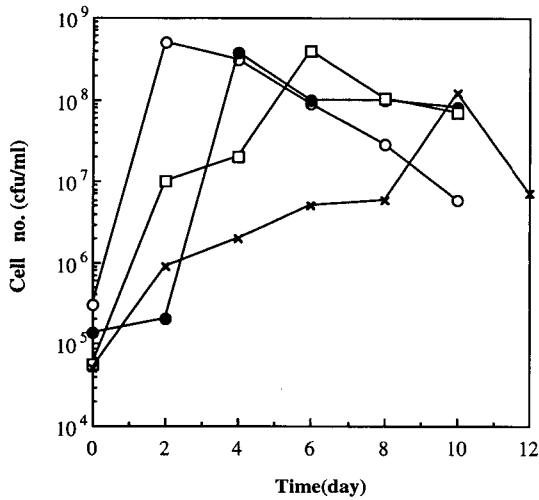


Fig. 4. Changes of *Lactobacillus* sp. by adding various chitosan oligosaccharide (CTO) concentrations to kimchi during fermentation at 20°C. ○: Control, ●: CTO(0.005%), □: CTO(0.02%), ×: CTO(0.2%)

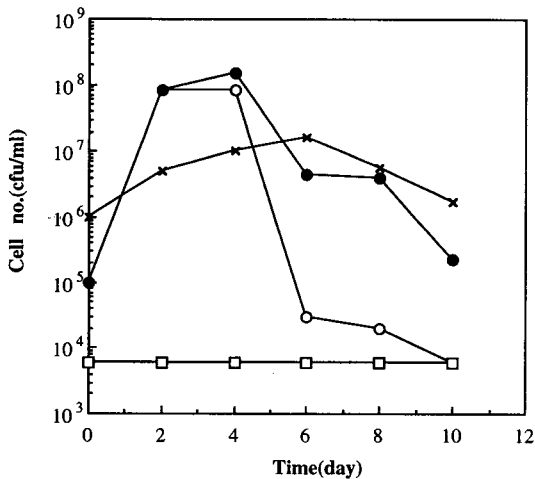


Fig. 5. Changes of *Leuconostoc* sp. by adding various chitosan oligosaccharide (CTO) concentrations to kimchi during fermentation at 20°C. ○: Control, ●: CTO(0.005%), ×: CTO(0.02%), □: CTO(0.2%)

생육억제 효과가 큰 것으로 나타났다. 또한 *Leuconostoc* sp. (Fig. 5)는 김치의 주발효균으로서 김치 발효의 초기에서 중기에 많이 나타나고, 적숙기때 가장 많이 검출되는 것으로 알려져 있다. 대조군(0%)인 경우는 2일째, 0.005% 첨가시에는 4일째에, 0.02% 첨가시에는 6일째에 최대의 균수를 나타내어 적숙기임을 짐작할 수 있다. 또한 발효 6일까지는 대조군(0%)이 *Leuconostoc* sp.의 수가 많았으나 6일 이후에는 0.02% 첨가시에 가장 많았고 0.005%, 대조군(0%)의 순으로 그 수가 많음으로서 6일 이후에는 좋은 풍미를 주는 *Leuconostoc* sp.가 대조군에 비해 오히려 많이 유지가 되었다. 따라서 키토산올리고당의 농도를 0.005% 이상 0.2% 미만으로 첨가했을 때 김치의 풍미를 주는 *Leuconostoc* sp.의 적절한 성장을 유도할 수 있었다.

키토산올리고당의 농도별 첨가에 따른 김치 발효시 환원당의 변화

발효가 진행될수록 환원당 함량은 점점 감소하였는데 (Fig. 6), 이는 김 등(10), 김과 김(27), 하 등(34)이 실험한 결과와 일치해서 김치속의 당을 미생물들이 분해해서 에너지원으로 이용함으로써 발효기간이 지남에 따라 환원당 함량이 감소된 것으로 사료된다. 대조군(0%)에 비해서 0.005%의 키토산올리고당의 첨가시 오히려 환원당 함량이 더 빨리 감소하였다. 이는 대조군의 pH가 급격히 감소하는 것과는 달리 키토산올리고당의 buffer작용에 의해 pH의 감소는 둔화되어 산에 약한 균

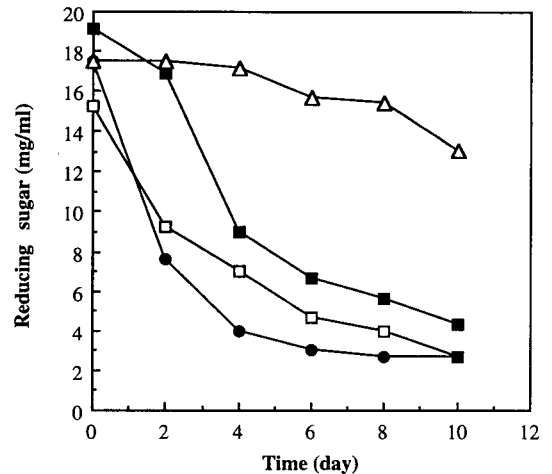


Fig. 6. Changes of reducing sugar content by adding various chitosan oligosaccharide (CTO) concentrations to kimchi during fermentation at 20°C. □: Control, ●: CTO(0.005%), ■: CTO(0.02%), △: CTO(0.2%)

주의 사멸이 대조군(0%)에 비해 적었고 항균효과를 나타낼 정도로 많은 농도의 키토산올리고당이 첨가되지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 0.02% 첨가시에는 대조군에 비해서 환원당의 감소율이 완만하게 일어났으며 0.2% 첨가시에는 감소율이 매우 둔화되었다. 또한 대조군(0%)과 0.005% 첨가시에는 환원당의 감소율이 0~2일째에 가장 컸으나, 0.2% 첨가시에는 2~4일째 감소율이 컸다. 따라서 미생물이 초기에 활발히 발효과정을 진행시키다가 산패가 진행됨에 따라 그들의 증식이 억제되고 따라서 환원당의 감소도 둔화된 것으로 사료된다.

키토산올리고당의 농도별 첨가에 따른 김치 숙성중의 pH 및 산도

키토산올리고당 첨가농도에 따른 김치 숙성 중의 pH 및 산도에 대한 결과는 Fig. 7, 8에 나타나 있다. 손등(15)의 연구에서 산에 녹인 키토산을 0.5%의 농도로 김치에 첨가한 경우에 pH 4.0에 이르는 시간이 2배 연장되었다고 하였는데, 본 연구에서는 키토산의 농도보다 훨씬 낮은 농도인 키토산올리고당 0.02%의 농도에서 pH 4.0에 이르는 시간이 2배 연장되었다.

pH 4.0, 산도 0.8%에 이르는 기간을 숙성기간이라고 봤을 때 대조군(0%)이 2일째에 4.06에 이르면 반면, 키토산올리고당 0.005% 첨가시에는 4일째에, 0.02%일 때는 4~6일째, 0.2% 첨가시에는 10일 이상이 됨에 따라 키토산올리고당 첨가에 의해서 보존기간은 일반김치에 비해서 2~6배의 연장 효과가 있었으며 키토산올리고당 함량이 증가할수록 연장효과가 큰 것으로 나타

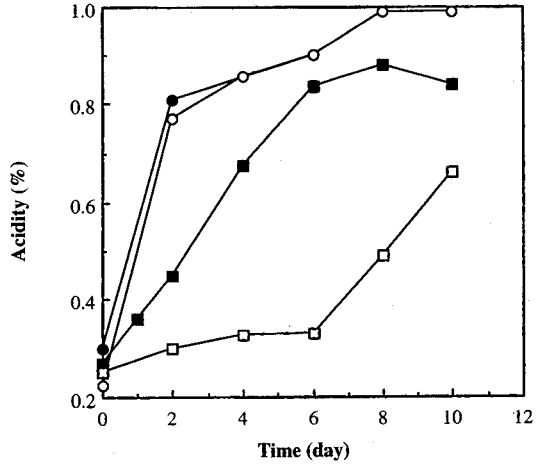


Fig. 8. Changes of acidity in kimchi by adding various chitosan oligosaccharide(CTO) concentrations during fermentation at 20°C.
○: Control, ●: CTO(0.005%), ■: CTO(0.02%), □: CTO(0.2%)

났고, 키토산올리고당의 첨가에 의한 이미, 이취는 발생하지 않았다.

요약

김치류의 숙성 및 보존기간 연장을 위해 산처리하여 당쇄가 2~16인 키토산올리고당을 농도별로 첨가하여 김치를 발효시키면서 여러 가지 화학적 특성과 미생물 수의 변화를 조사하고 김치의 보존성에 미치는 영향을 비교하였다. 먼저 적절한 키토산올리고당의 농도 결정을 위해 키토산올리고당을 0.005~0.5%의 범위에서 *Lactobacillus plantarum*과 *Leuconostoc mesenteroides*의 선택 배지에 직접 첨가한 결과, *Lactobacillus plantarum*의 수는 14시간 배양시 대조군(0%)에 비해서 0.005%에서 52%의 성장 억제가, 0.007%에서는 79%, 0.01~0.05%에서는 거의 자라지 않고 일정하게 유지되었다. *Leuconostoc mesenteroides*에서는 대조군(0%)에 비해서 0.002%에서 7%의 성장이 억제되기 시작하여 0.003% 첨가시에는 33%, 0.004%에서는 90%가 성장이 억제되어 *Lactobacillus plantarum*보다 더 낮은 농도에서 증식이 억제되었다. 위의 실험을 바탕으로 키토산올리고당의 농도를 0.005~0.2%로 김치에 첨가하여 숙성기간인 pH 4.0, 산도 0.8%에 이르는 기간을 기준으로 보면 대조군(0%)이 2일, 키토산올리고당 0.005% 첨가시에는 4일, 0.02%일 때는 6일, 0.2%일 때는 12일 이상이 걸려서 일반 김치의 2~6배의 연장 효과가 있었으며 키토산올리고당의 함량이 증가할수록 연장 효과가 큰 것으로 나타났고, 키토산올리고당의 첨가에

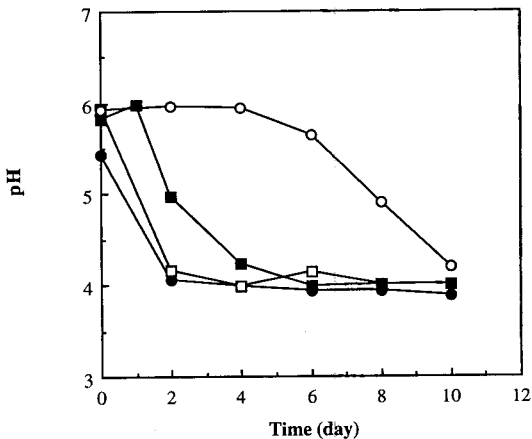


Fig. 7. Changes of pH in kimchi by adding various chitosan oligosaccharide(CTO) concentrations during fermentation at 20°C.
●: Control, □: CTO(0.005%), ■: CTO(0.02%), ○: CTO(0.2%)

의한 이미, 이취는 발생하지 않았다.

감사의 글

본 연구는 여수대학교 중소기업지원센터에서 지원하여 이루어졌으며 이를 깊이 감사드립니다.

문헌

1. 민태익, 권태완 : 김치 발효에 미치는 온도 및 식염농도의 영향. 한국식품과학회지, **16**, 443(1984)
2. 이남진, 전재근 : 김치의 순간 살균방법. 1. 배추김치의 순간 살균 방법과 살균 효과. 한국농화학회지, **24**, 213(1981)
3. 이남진, 전재근 : 김치의 순간 살균방법. 2. 배추김치의 순간 살균 조건이 김치의 저장성에 미치는 영향. 한국농화학회지, **25**, 197(1982)
4. 권숙희, 최지은 : 김치의 산패방지 보존 방법. 한국특허, 305(1967)
5. 안숙자 : Sorbic acid가 김치 발효와 ascorbic acid의 안정도에 미치는 영향. 한국조리과학회지, **1**, 18(1985)
6. 김순동, 이신호 : pH 조정제 sodium malate buffer의 첨가가 김치의 숙성에 미치는 효과. 한국영양식량학회지, **17**, 358(1988)
7. 차보숙, 김우정, 변명우, 권중호, 조한옥 : 김치의 저장성 연장을 위한 gamma선 조사. 한국식품과학회지, **21**, 109(1989)
8. 김우정, 강근옥, 경규향, 신재익 : 김치의 저장성 향상을 위한 염혼합물의 첨가. 한국식품과학회지, **23**, 188(1991)
9. 박경자, 우순자 : Na-acetate 및 Na-malate와 K-sorbate가 김치발효 중 pH, 산도 및 산미에 미치는 효과. 한국식품과학회지, **20**, 40(1988)
10. 김중균, 윤정원, 이정근, 김우정 : 깎두기의 저장성 향상을 위한 순간 열처리 및 혼합염 첨가의 병용 효과. 한국농화학회지, **34**, 225(1991)
11. 김순동, 이신호 : pH 조정제 sodium malate buffer의 첨가가 김치의 숙성에 미치는 효과. 한국영양식량학회지, **14**, 259(1985)
12. 김순동 : 김치 숙성에 미치는 pH 조정제의 영향. 한국영양식량학회지, **14**, 259(1985)
13. 홍완수, 윤선 : 열처리 및 겨자유이 첨가가 김치 발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **21**, 331(1989)
14. 문광덕, 변정아, 김석중, 한대석 : 김치의 선도 유지를 위한 천연 보존제 탐색. 한국식품과학회지, **27**, 257(1995)
15. 손유미, 김광옥, 전동원, 경규향 : Chitosan과 다른 보존제 첨가에 따른 김치의 저장성 향상. 한국식품과학회지, **28**, 888(1996)
16. 김광옥, 문형아, 전동원 : 저분자 chitosan이 배추김치 모델 시스템의 보존성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **27**, 420(1995)
17. 조학래 : 저분자 키토산의 항균성 및 식품보존 효과에 관한 연구. 부산수산대학 식품공학과 박사학위논문(1989)
18. Suzuki, K., Okawa, Y., Hashimoto, K., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Protecting effect of chitin and chitosan on experimentally induced murine candidiasis. *Microbiol. Immunol.*, **28**, 903(1990)
19. Kobayashi, M., Watanabe, T., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Effect of N-acetylchitohexaose against *Candida albicans* infection of tumor-bearing mice. *Microbiol. Immunol.*, **34**, 413(1984)
20. Tokoro, A., Kobayashi, M., Tatewaki, M., Suzuki, K., Okawa, Y., Mikami, T., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Protective effect of N-acetylchitohexaose on *Listeria monocytogenes* infection in mice. *Microbiol. Immunol.*, **33**, 357(1989)
21. Suzuki, K., Mikami, T., Okawa, Y., Tokoro, A., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Antitumor effect of hexa-N-acetylchitohexaose and chitohexaose. *Carbohydr. Res.*, **151**, 403(1986)
22. Tokoro, A., Tatewaki, N., Suzuki, K., Mikami, T., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Growth inhibitory effect of hexa-N-acetylchitohexaose against Meth-A solid tumor. *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 784(1988)
23. Suzuki, K., Okawa, Y., Hashimoto, K. and Suzuki, M. : Immunoadjuvant effect of chitin and chitosan. In "Chitin and chitosan" Hirano, S. and Tokura, S.(eds), The Japanese Society of Chitin and Chitosan, Tottri University, Tottori, p.210(1982)
24. Suzuki, K., Tokoro, A., Okawa, Y., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Enhancing effect of N-acetylchitohexaose on the active oxigen-generating and microbicidal activities of peritoneal exudate cells in mice. *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 886(1985)
25. Hadwiger, L. A. and Backman, J. M. : Chitosan as a component of pea-fusarium solani interactions. *Plant Physiol.*, **66**, 205(1980)
26. 최연진, 김은정, 김영수, 신용철 : 키토산 올리고당 생산을 위한 키토산 분해 효소의 개발. 한국키토산 연구회지, **2**, 40(1997)
27. 김광옥, 김원희 : 젓갈의 종류 및 첨가 수준에 따른 배추김치의 발효기간 중 특성 변화. 한국식품과학회지, **26**, 324(1994)
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. Miller, G. L. : Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, **31**, 426(1959)
32. A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 14th ed., Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C., p.308(1984)
33. 김희경, 김희선, 강문일, 고희범, 김종렴, 이용호 : 자돈 설사유발 대장균에 대한 키토산 올리고당의 항균효과. 한국 키토산 연구회지, **2**, 34(1997)
34. 하재호, 허우덕, 김영진, 남영중 : 김치 숙성중 유리당의 변화. 한국식품과학회지, **21**, 633(1989)