Korean Journal of Food Preservation Vol. 10. No. 4, pp.517~521 (2003) 한국식품저장유통학회지

# 키토산 첨가에 따른 콩잎 김치의 저장성 향상

이숙희 · 최동진 · 김종국*
경북농업기술원, *경북대학교 미생물학과

# The Effect of Chitosan Addition on Soybean Leaf *Kimchi* Fermentation

Suk-Hee Lee, Dong-Jin Choi and Jong-Guk Kim*
*Gyeongbuk Agricultural Technology Institute, Daegu 702-320, Korea*
**Department of Microbiology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

**Abstract**

**This study was conducted to investigate the presevative effect of chitosan on soybean leaf kimchi. Three different kinds of chitosan, molecular weihts(M.W) of 2,000, 30,000 and 300,000, were used. Kimchi, prepared by adding chitosan in 0.5% solution or control, was examined for evaluation of pH, acidity, vitamin C and number of Lactic acid bacteria during fermentation at 10℃ for 20 days. As a result, the pH decreased and acidity increased with increasing fermentation periods. Kimchi with chitosan of M.W 30,000 showed lower pH, higher acidity, more consitutional vitamin C content, and lower number of Lactic acid bacteria than any other treatment. This results suggest that chitosan of M.W 30,000 could be more effective material in preservation of soybean leaf kimchi.**

**Key words : soybean leaf, kimchi, chitosan, storage**

## 서 론

콩의 종실에 대하여는 최근 많은 연구가 진행되어 품종별 함유된 성분비교, 생리활성 등에 대한 연구보고가 많으며 콩의 종실을 이용한 가공품으로는 두유, 콩기름, 전통식품인 두부, 된장 등이 있으며 이들에 대한 성분함량 가공 적성, 생리활성에 대한 연구도 많이 이루어지고 있지만 콩의 잎을 이용한 전통식품인 콩잎김치에 대해서는 관심이 비교적 적은 편이었다.

콩잎김치에 쓰이는 콩잎은 콩 파종후 6주전후의 부드러운 풋콩잎을 이용하는 것이어서 작물의 작부체계에서 그 이용기간이 매우 짧다. 따라서 콩잎김치의 특산화를 위한 적절한 보존방법이 매우 필요하다.

김치의 선도를 유지하는 방법으로 냉장 또는 냉동법을 보편적으로 이용하나 그 외 가열살균법, 보존제 첨가, 염혼합물의 첨가, 약제 처리법, 키토산첨가 등 여러 가지가 시도되고 있다(1~3). 최근 천연물을 이용한 보존제중 천연 고분자 물질인 키토산이 보존제중에서 유력시되고 있다. 그 예로 소금절임시 키토산 첨가가 김치의 보존성에 미치는 연구(4), 키토산과 다른 보존제 첨가에 따른 김치의 저장성 향상 연구(5), 저분자 키토산이 배추김치 모델시스템의 보존성에 미치는 영향 연구(6) 등이 있다. 키토산은 식물성 병원균에 대해서 항균효과를 보이며 탈아세틸화가 높을수록 효과가 높았다 한다. 키토산은 갑각류, 곤충류의 껍질에 함유된 키틴을 탈아세틸화하여 제조한 것으로 분자량별로 용해성이 크게 차이가 나며 그에 따라 작용기전도 다를 것이다. 특히 고분자일 경우 용해도가 낮으며 키토산 특유의 떫은 맛으로 식품에의 바로 이용이 힘들다. 노 등(7)에 따르면 키토산은 초산 등의 묽은 산용액에 용해되며 분자내 유리 아미노기가 존재한다 하였다. 김치는 발효숙성이 경과함에 따라 유기산이 생성이 되며 pH가 저하되고 산가가 증가된다. 고분자의 키토산을 김치에 첨가할 경우 김치의 발효가 진행됨에 따라 키토산은 분자량에 따라 숙성기일별로 용해성 등 작용양상이 다를 것이다.

본 연구에서는 콩잎김치의 저장성 향상을 이해서 키토산을 분자량별로 첨가하여 김치의 발효숙성기간별로 김치의 품질의 변화를 조사한 결과를 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용한 콩잎은 황금콩으로 경북농업기술원의

Corresponding author : Suk-Hee Lee, Gyeongbuk Agricultural Technology Institute, 189, Donghodong, Bukgu, Daegu 702-320, Korea
E-mail : leesk04@gba.go.kr

시험포장에서 재배한 것으로 파종 후 6주경의 어린 콩잎을 수확하여 시험재료로 사용하였으며, 다른 부재료인 마늘, 생강, 붉은고추 등은 관행적으로 행하여지는 김치 담금법에 준하여 사용하였다. 키토산은 금오화성에서 분자량 2천, 3만, 30만 등의 종류별로 구입하였으며 소금은 제제염(대흥염업사, 소금함량 88%이상)을 사용하였다.

### 김치 담금방법

실험에 사용한 콩잎은 깨끗이 세척하여 물기를 뺀 후 사용하였으며, 전통적인 물김치 담금방법에 따라 먼저 밀가루를 0.5%되게 물에 개어 가열하여 풀을 쑨 뒤 전체 담금액 분량에 대한 마늘 0.9%(W/V), 생강 0.3%(W/V)를 다진 후에 거즈로 즙을 내어 첨가하였고 소금농도 3.0%(W/V)로 준비하였으며, 푸른고추, 붉은고추, 양파는 신선한 것을 골라 채썰어 각각 0.3%(W/V)되게 첨가하였다. 김치 담금액은 콩잎과 담금액의 비율은 1 : 3 정도로 하였다. 키토산은 분자량별로 분말생태로 담금액량을 기준으로 0.5%(W/V)되게 첨가한 후 담금 용기에 각 재료들을 넣고 무거운 돌을 얹은 후 상온에서 하룻밤 방치하였으며 그 이후로 10℃에서 숙성시키면서 2일 내지 4일 간격으로 발효숙성중의 변화를 측정하였다.

### 색도 측정

키토산을 0.5% 초산용액에 05%농도가 되게 녹인 후 색차계(JS-555, Japan)를 사용하여 Hunter'value값을 측정하였다.

### pH, 총산 함량의 측정

콩잎김치의 국물 및 키토산용액에 대한 pH는 pH meter(Oroin Model 210A)로 측정하였으며, 총산 함량은 시료 일정량을 취하여 0.1N NaOH로 pH 8.1까지의 적정액을 키토산의 산가는 초산함량으로, 김치발효액인 경우는 젖산함량으로 환산하여 총산함량(%, (W/V))으로 표시하였다(8).

### 총 비타민 C의 측정

시료중의 비타민 C의 함량은 Law 등(9)의 방법으로 측정하였다. 적당량의 시료를 5% TCA 4ml로 마쇄하거나 혼합한 후 원심분리(12,000rpm 20분 4℃)후 상등액 0.54ml을 취하여 반응액(85% $H_3PO_4$ 0.16ml, 0.5% dipyridyl 2.74ml, 1% $FeCl_3$ 0.56ml)에 넣고 30℃에서 55분간 반응 시킨 후 525㎚에서의 흡광도를 측정하였다. 검량선은 ascorbic acid 를 표준물질로 하여 작성하여 계산하였다.

### 젖산균수의 측정

콩잎김치의 발효숙성 중 젖산균수의 변화는 국물 1ml을 취하여 0.85%(W/V) 식염수로 단계희석하고, Miyao와 Ogawa(10)의 방법에 따라 modified Lactobacillus selection(m-LBS)배지를 사용하여 계수하였다. 콩잎 김치 시료액 1ml을 멸균 생리식염수에 10배수로 단계 희석하여 0.1ml를 각각의 배지에 주가한 후 30℃항온기에서 2일간 배양하여 나타난 집락을 계수하였다.

## 결과 및 고찰

### 키토산의 특징

키토산의 특징은 Table 1에서 보는 바와 같이 분자량 30만의 키토산은 0.5%초산용액에 녹일 경우 무색투명하였으며 분자량 3만의 키토산용액은 약간의 미색을 띠었고, 분자량 2천의 키토산은 연갈색을 나타내었다.

Table 2에서 키토산의 용해성은 분자량별로 용액의 종류에 따라 큰 차이를 보였는데 분자량 3만이하의 키토산은 산용액뿐만 아니라 물에서도 잘 용해하였다. 분자량 30만의 키토산은 물에서는 전혀 용해되지 않았으며 용액의 산도가 높아짐에 따라 용해도가 조금씩 증가하여 0.1% 초산용액에서는 약간의 용해성을 보이지만 완전히 녹지 않은 것을 눈으로 확인할 수 있었다.

Fig. 1.에서 여러 가지 농도의 초산용액에 키토산을 0.5% 정도로 녹인후 산가를 측정한 결과를 나타내었다. 그 결과 분자량 30만을 제외한 분자량 2천과 3만의 키토산용액은 물보다 높은 산가를 유지하고 있어서 키토산 그 자체가 산 생성물질을 함유하고 있다고 추정할 수 있으며 용액에 첨가하는 초산량이 많을수록 산가는 비례적으로 높아졌다. 분자량 2천의 키토산과 물의 경우 초산첨가량과 산가는 정비례적으로 증가함에 반하여 분자량이 많을수록 다른 경향을 보였다. 특히 분자량 30만의 키토산의 경우 0.4%초산용액에 녹일 때까지는 물과 비슷한 정도의 산가를 보이다가 0.5%초산용액에서는 산가가 갑자기 증가하는 것은 용매의 성격에 따라 키토산 입자의 구조적, 물리화학적 변화가 일어난 것으로 추정된다.

Fig. 2에서 여러 가지 농도의 초산용액에 키토산을 0.5% 정도로 녹인후 pH를 측정한 결과 모든 용액에서 첨가 산의 함량이 많을수록 pH는 낮아졌지만 pH의 저하정도는 산가와는 다른 양상을 보였다. 즉 용액에 초산을 첨가하지 않았을 때는 분자량 30만 키토산용액, 물, 분자량 2천의 키토산용액, 분자량 3만의 키토산 용액 순으로 pH가 낮았지만, 용액에 산을 첨가함에 따라 물의 pH가 가장 낮아지고 키토산용액의 pH 저하정도는 산을 첨가하지 않았을 때의 순으로 감소되었으며 용액에 산의 첨가농도를 높여도 그러한 경향은 유지되었다. 따라서 키토산을 첨가함으로써 용액의 산에 대한 완충능이 증가되었다고 볼 수 있겠다. 김 등(6)에 따르면 chitosan의 아미노기(NH2)가 NH3+로 전환되어 buffer작용이 나타난다 하였다.

**Table 1. Colorimetric characteristics of 0.5% chitosan solution in the 0.5% acetic acid.**

| Kinds of chitosan | M.W | Hunter'value | | | Color |
|---|---|---|---|---|---|
| | | L | a | b | |
| C-1 | 2,000 | 93.5 | -3.27 | 31.8 | brown |
| C-2 | 30,000 | 99.6 | -0.93 | 3.86 | white yellow |
| C-3 | 300,000 | 99.5 | -0.37 | 2.33 | colorless |

**Table 2. Solubility ] of chitosan with addition of the acetate in the solution**

| Concentration of acid addition Kinds of chitosan | 0 | 0.1% | 0.3% | 0.5% |
|---|---|---|---|---|
| C-1 | +++ | +++ | +++ | +++ |
| C-2 | +++ | +++ | +++ | +++ |
| C-3 | - | + | +++ | +++ |

] : very soluble +++, a little soluble +, not soluble -

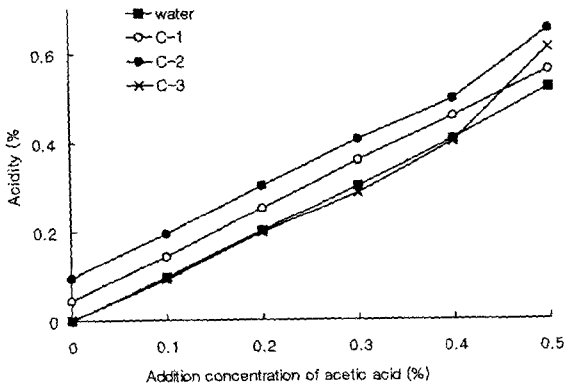


**Fig. 1. Changes of acidity in chitosan solution with different acetate concentration.**

(■—■:control, ○—○:C-1 M.W2,000, ●—●: C-2 M.W30,000, ×—×:C-3 M.W300,000)

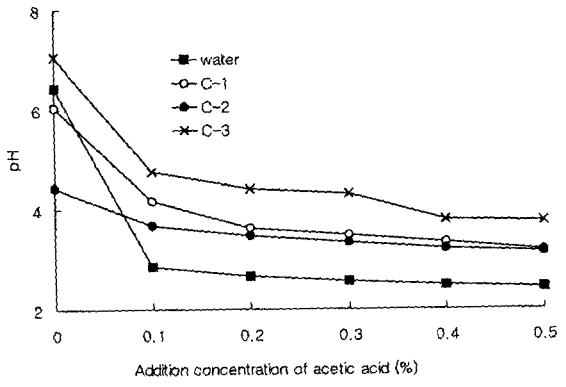


**Fig. 2. Changes of pH in chitosan solution with different acetate concentration.**

(■—■:water, ○—○:C-1 M.W2,000, ●—●: C-2 M.W30,000, ×—×:C-3 M.W300,000)

## pH의 변화

풋콩잎에 대해서 키토산을 분자량별로 첨가하였을 때 발효경과에 따른 pH변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 콩잎김치는 숙성이 진행됨에 따라 pH가 낮아지는 경향을 보였다. 키토산 분자량별로 pH의 변화를 보면 전 숙성기간중 키토산분자량 30만, 2천, 3만, 무처리순으로 pH가 낮았다. 특히 분자량 30만의 키토산을 첨가한 콩잎김치는 pH의 저하가 미미하였다. 발효기간에 따른 처리별 pH의 변화는 fig. 2와 비슷한 양상을 보였는데 키토산 입자의 효과에 따른 영향인 것으로 보여진다.

이 등(11)에 따르면 김치의 적숙기는 pH가 4.2~4.4라고 한 점을 고려한다면 대조구인 무처리에서는 숙성 8일경에 pH4.2에 도달하였지만 분자량 30만, 2천 키토산 첨가구에서는 20일경까지도 pH4.4내외였다. 따라서 콩잎김치는 키토산 첨가로 pH의 저하가 억제되는 것으로 보여진다. 또한 김 등(12)의 결과에서도 키토산 첨가시 발효2일 이후부터 키토산 첨가구의 pH가 대조구에 비하여 높은 값을 나타내었고 발효 8일에도 pH4.47~4.77수준을 유지하였다는 결과와도 일치하였다.

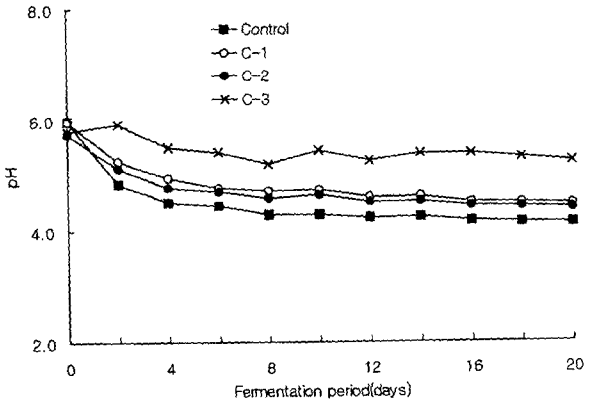


**Fig. 3. Changes of pH in the soup of soybean leaf kimchi during fermentation.**

(■—■:control, ○—○:C-1 M.W2,000, ●—●: C-2 M.W30,000, ×—×:C-3 M.W300,000)

## 총산의 변화

콩잎김치 발효 숙성 중 총산 함량의 변화를 보면(Fig. 4) 숙성이 진행됨에 따라 총산의 함량이 증가하였다. 분자량 3만 되는 키토산을 첨가할 경우에 가장 높은 총산함량을 보였으며 그 다음 분자량 2천의 키토산, 무처리 순으로 총산의 함량이 낮아지는 경향을 보였는데 Fig. 1의 키토산용액의 산가 변화양상과 비슷하였다. 분자량 30만의 키토산 첨가시 총산의 함량이 전 숙성기간중 다른 처리에 비하여 현저하게 낮았다. 이는 김치의 발효숙성에 따른 김치국물의 산가가 증가되면서 키토산의 용해성이 분자량에 따라 차이가 남에

기인하는 것이다. 김 등(13)의 배추김치에 분자량 16,000인 키토산과 분자량 32,000인 키토산을 첨가하여 20℃에서 숙성시킨 결과 숙성3일경의 대조구는 pH가 4.1인 반면 키토산 처리구는 pH4.9를 나타내어 pH의 저하를 억제하는 효과가 있다는 결과와도 일치하였다. 하지만 숙성 3일경 대조구는 산도 0.50%인 반면 키토산처리구는 0.35%를 나타내어 산도의 증가가 억제되었다고 한 결과는 본 실험과는 반대의 경향을 보였다. 이러한 차이는 담금액이 많은 물김치에 가까운 콩잎김치의 특성때문이라고 생각되어진다.

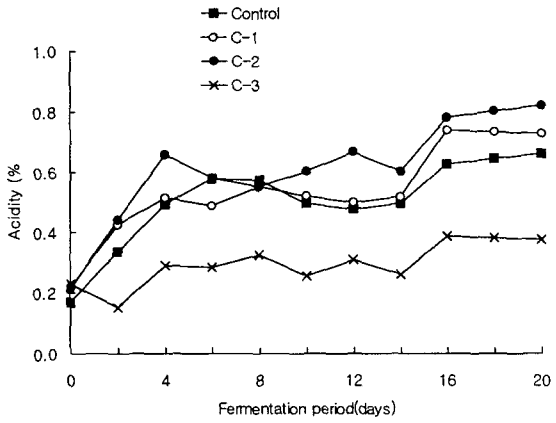


**Fig. 4. Changes of acidity in the soup of soybean leaf *kimchi* during fermentation.**

(■—■:control, ○—○:C-1 M.W2,000, ●—●: C-2 M.W30,000, ×—×:C-3 M.W300,000)

## 비타민 C의 변화

키토산 처리에 따른 콩잎김치의 숙성동안의 국물중의 Vitamin C 함량을 조사한 결과는 Fig. 5와 같다. 콩잎김치 국물의 경우 숙성 시작시에는 그 함량이 매우 적었으나 숙성 4일까지는 급격하게 증가하였다가 그 이후 숙성 8일경까지는 점차 증가하는 경향은 모든 처리가 비슷한 경향을 보였으나 숙성 20일경의 콩잎김치의 국물중의 Vitamin C함량은 처리에 따라 현저한 차이를 보였다. 대조구인 무첨가구와 키토산 분자량 2천을 첨가한 김치는 발효숙성 후반기에는 Vitamin C의 함량이 감소하였으며 분자량 3만, 30만의 키토산을 첨가한 김치에서는 Vitamin C의 함량이 발효초기의 수준을 유지하거나 약간 증가하는 경향이었다. 따라서 키토산의 고분자의 구조가 Vitamin C의 감소를 억제시키는 효과가 있다고 하겠다. 이 등(14)에 따르면 김치중의 vitamin C의 생합성 및 보존에 유리한 숙성 pH는 4.0~4.5로 나타났고 galacturonic acid를 첨가한 김치의 혐기적 숙성은 vitamin C의 합성을 촉진하기보다는 산화적 파괴를 억제하는 역할이 있다 하였다. 김치 숙성시 키토산을 첨가함으로써 여러 가지 종류의 당 oligomer를 제공하게 되어 vitamin C의 안정화에 기여하는 것으로 추정된다.

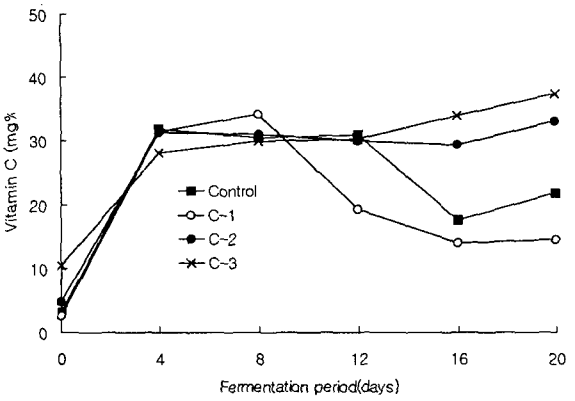


**Fig. 5. Changes of vitamin C contents in the soup of soybean leaf *kimchi* during fermentation.**

(■—■:control, ○—○:C-1 M.W2,000, ●—●: C-2 M.W30,000, ×—×:C-3 M.W300,000)

## 젖산균의 변화

젖산균의 변화를 선택배지를 사용하여 조사한 결과는 Fig. 6과 같다. 콩잎김치의 숙성 4일경에는 분자량 30만, 3만의 키토산을 첨가한 김치에서 대조구인 무첨가구보다 젖산균수가 많은 경향이었으나 발효가 진행됨에 따라 무처리에서 가장 젖산균수가 많았으며 키토산을 첨가한 김치에서 젖산균수가 적었는데, 분자량 3만의 키토산, 30만, 2천의 키토산 첨가순이었다. 따라서 키토산은 어떤 형태로든 젖산균의 생육을 억제하는 것으로 추정된다. 손 등(5)에 따르면 배추김치 발효시 분자량 25,000정도 추정되는 키토산을 첨가하여 숙성시킨 결과 *Lactobacillus plantarum*의 수가 전 발효기간을 통해 무첨가인 대조군에서 가장 많았으며 키토산 첨가로 대조군에 비해 훨씬 적은 경향을 나타내었다고 하는데 이러한 결과는 본실험과도 일치되는 경향이었다.

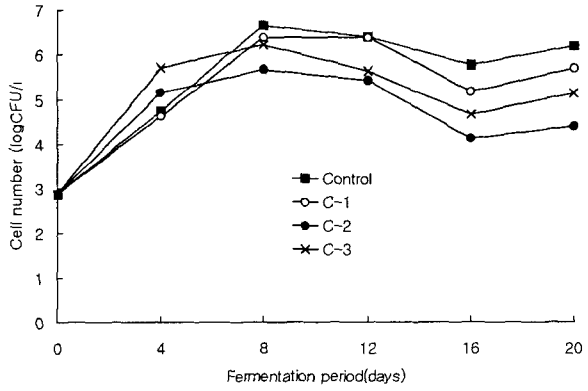


**Fig. 6. Changes of Lactic acid bacteria's number in the soybean leaf *kimchi* during fermentation.**

(■—■:control, ○—○:C-1 M.W2,000, ●—●: C-2 M.W30,000, ×—×:C-3 M.W300,000)

## 요 약

콩잎김치의 발효숙성시 키토산에 의한 품질유지 효과를 보기 위하여 무첨가구를 대조로 하여 분자량2천, 3만, 30만의 키토산을 첨가한 후 숙성효과를 시기별로 조사하였다. 그 결과 숙성이 진행됨에 따라 키토산 분자량별로 pH의 변화를 보면 전 숙성기간중 키토산분자량 30만, 2천, 3만, 무처리순으로 pH가 낮았다. 총산함량은 분자량 3만 되는 키토산을 첨가할 경우에 가장 높은 총산함량을 보였으며 그 다음 분자량 2천의 키토산, 무처리 순이었다. 콩잎김치의 숙성동안의 국물중의 Vitamin C 함량은 대조구인 무첨가구와 키토산 분자량 2천을 첨가한 김치는 발효숙성 후반기에 Vitamin C의 함량이 감소하였는 반면, 분자량 3만, 30만의 키토산을 첨가한 김치에서는 Vitamin C의 함량이 계속적으로 약간씩 증가하거나 안정적인 추세를 유지하였다. 젖산균수 조사에서 분자량 3만의 키토산을 첨가한 콩잎김치에서 다른 처리에 비하여 젖산균수가 적었다. 따라서 분자량 3만의 키토산이 콩잎김치의 품질을 장기보존에 효과적인 것으로 조사한 키토산 중에는 가장 효과적이었다.


## 참고문헌


1. Hong, W.S. and Yoon S. (1989) The effects of low temperature heating and mustard oil on the *Kimchi* fermentation. Korean J. Food Sci. Technol., 21, 331-337
2. Kim, S.J. and Park, K.H. (1995) Antimicrobial activities of the extracts of vegetable Kimchi stuff(in Korean). Korean J. Food Sci. Technol., 27, 216-220
3. Knorr, D. (1991) Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. Food Technol., 45, 114
4. No, H.K., Park, I.K. and Kim, S.D. (1995) Extension of shelf-life of *Kimchi* by addition of chitosan during salting. J. Korean Soc. Food Nutr., 24, 932-936
5. Son, Y.M., Kim, K.O., Jeon, D.W. and Kyung, K.H. (1996) The effect of low molecular weight chitosan with and without other presevatives on the characteristics of *Kimchi* during fermentaion. Korean J. Food Sci. Technol., 28, 888-896
6. Kim, K.O., Moon, H.A. and Jeon, D.W. (1995) The effect of low molecular weight chitosans on the chrateristics of kimchi during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol., 27, 420-427
7. No, H.K. and Lee, M.Y. (1995) Isolation of chitin from crab shell waste. *J. Korean Soc.Food Nutr.*, 24. 105-113
8. Chun, M.S., Lee, T.S. and Noh, B.S. (1995) The changes in organic acid and fatty acids in *kochujang* prepared with different mashing methods. *Kor*ean J. Food Sci. Technol., 27, 25-29
9. Law, M.Y., Charles, S.A. and Halliwell, B. (1983) Gluthathione and ascorbic acid in spinach (*Spinacia oleracea*)chloroplasrs. Biochem. J., 210, 899-903.
10. Miyao, S. and Ogawa, T. (1998) Selective media for enumerating lactic acid bacteria groups from fermented pickles (in Japanese). Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 35, 610-617
11. Lee, H.J., Joo, Y.J., Park, C.S. and Lee, J.S. (1999) Fermentation Patterns of Green Onion Kimchi and Chinese Cabbage Kimchi. Korean J. Food Sci. Technol., 31, 488-494
12. Kim, K.O. and Kang, H.J. (1994) Physiochemical properties of chitosan produced from shrimp shell under the different conditions and their influences on the properties of Kimchi during storage (in Korean). Korean J. Dietary Culture, 9, 71-77
13. Kim, M.H., Oh, S.W., Hong, S.P. and Yoon, S.K (1998) Antimicrobial Charateristics of chitosan and chitosan oligosaccharides on the microorganism related to *Kimchi*. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 1439-1477.
14. Lee, T.Y. and Lee, J.W. (1981) The change vitamin C content the effect of galacturonic acid addition during *Kimchi* fermentation. J. Korean Agricultural Society., 24, 139-144


(접수 2003년 9월 2일, 채택 2003년 10월 9일)