

Chitosan-Ascorbate 함유 동해심해수로 담근 물김치의 품질특성

이예경 · 신경옥 · 노홍균 · 김순동[†]

대구가톨릭대학교 식품외식산업학부 식품공학전공

Quality Characteristics of Mul-kimchi Prepared Using Eastern Deep Seawater Added with Chitosan-Ascorbate

Ye Kyung Lee, Kyung Ok Shin, Hong Kyoon No and Soon Dong Kim[†]

Dept. of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

Abstract

Quality characteristics of mul-kimchi prepared using eastern deep seawater added with 0.1% chitosan-ascorbate (CA) were investigated during fermentation for 12 days at 10°C, in an effort to effectively utilize the eastern deep seawater in Korea. Four water sources were considered for preparation of mul-kimchi; (1) distilled water added with 1% mineral salt (DW), (2) eastern deep seawater (containing 6% salt) diluted to 1% salt concentration with distilled water (ED), (3) DW+CA (DW-CA), and (4) ED+CA (ED-CA). Juice of mul-kimchi prepared with ED-CA as a water source showed higher pH and antioxidant activity, and lower acidity, total microbe numbers, turbidity and alcohol insoluble substance compared with those prepared with other three water sources. The former also showed higher overall acceptability compared with the latter. This study demonstrated the possibility of use of eastern deep seawater added with chitosan-ascorbate as a water source for extension of shelf-life of mul-kimchi.

Key words: chitosan-ascorbate, eastern deep seawater, mul-kimchi, quality characteristics

서 론

우리나라의 대표적인 물김치는 나박김치, 동치미, 열무물김치 및 배추물김치 등으로 일반김치에 비하여 많은 양의 물을 사용하며 재료로부터 우리나라의 다양한 영양성분과 발효 중에 생성된 유기산을 비롯한 발효산물들이 함유되어 가정용 음료로서의 역할을 하며 국수나 냉면의 육수 대용으로도 사용되어 왔다(1). 따라서 물김치는 일반 김치류에서 사용되는 것갈류는 사용하지 않으며, 고춧가루 대신에 홍고추를 흔히 사용하고 있다(2). 또한 일반 김치류에 비하여 물의 사용량이 많기 때문에 조직이 쉽게 물러지며 이로 인하여 용출된 영양원에 의하여 발효가 빠르게 일어나는 특성을 나타낸다(2).

일반적으로 김치조직의 연화는 조직내 칼슘의 과도한 용출과 이와 관련된 효소들의 활성화가 원인이 된다고 하였으며(3), 키토산의 항균성을 이용하여 미생물의 생육과 이들이 생성하는 효소의 작용을 저해시킴으로서 김치의 보존성 증진을 도모코자 한 연구들도 다수 보고되었다(4).

Chitosan-ascorbate(CA)는 chitosan의 amino기와 dehydroascorbic acid가 Schiff 반응으로 생성된 염으로 체내에

서 단백질과 지질을 흡착하여 배설됨으로서 비만을 예방하는 효과를 나타내며(5), 비타민 C의 항산화능이 상승하는 동시에 chitosan의 안정성을 향상시키는 작용이 있다(6). 또한 항균작용(7)과 체내 콜레스테롤 저하(8), 혈청내 ACE의 활성을 저하시켜 고혈압에 효과가 있으며(9), 금속이온의 선택적 흡착(10) 등 다양한 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

한편 표면해수로부터 200 m 이하의 심해수는 유기물의 농도가 낮고 대장균이나 일반세균에 의한 오염이 거의 없으며 육지나 대기로부터 오염의 가능성도 거의 없어 깨끗한 물이며 미네랄 성분이 안정된 상태로 용해되어 있을 뿐만 아니라(11) 마그네슘, 칼륨, 철, 구리, 아연, 요오드, 망간, 셀렌 등의 다양한 무기질과 비타민 K, B₆, B₁₂, 엽산, 바이오틴 및 판토텐산 등의 비타민류도 함유되어 있다. 또한 심해수는 청정수로 혈중콜레스테롤 감소와 아토피성 피부염을 감소하는 효과가 있어 음료, 술 등의 가공소재로 각광받고 있다(12).

본 연구는 우리나라 동해안의 심해수를 효율적으로 활용하기 위한 방안의 하나로 동해안 심해수와 키토산-ascorbate를 이용하여 담근 물김치의 숙성과 품질특성에 미치는 영향을 조사하였다.

[†]Corresponding author. E-mail: kimsd@cu.ac.kr
Phone: 82-53-850-3216, Fax: 82-53-850-3216

재료 및 방법

재료

심해수는 염도 6%의 동해심해수(Dairin-Korea Co. Ltd., Korea)를 사용하였으며, 담금재료로 배추(*Brassica campestris* var. *pekinensis* cv. Galacsin No. 1), 무, 대파, 마늘, 생강, 홍고추 및 mineral salt(Daehan Salt Co., Ltd., Korea)는 (주)도들샘에서 제공받았다. Chitosan-ascorbate(CA)는 5%의 ascorbic acid 용액 1 L에 chitosan(746 kDa, Kitto Life, Korea)을 50 g의 비율로 녹여 동결 건조한 분말을 사용하였다.

물김치 제조

물김치는 Table 1의 재료조성으로 제조하였다. 배추는 4×4 cm 크기로 썰고, 무는 두께 3 mm, 4×4 cm의 크기로 썰어 무게의 7%되게 소금을 직접 뿌려 25°C에서 2시간동안 절인 후 4°C의 저온실에서 1시간 동안 물기를 제거하여 사용하였다. 홍고추는 씨를 빼고 대파와 함께 4~5 mm두께로 어슷썰기를 하였으며, 생강과 마늘은 국물이 탁해지는 것을 방지하기 위하여 1 mm두께로 얇게 썰어 넣었다. 물김치의 담금은 1.5 L들이 유리병에 3 반복으로 담금하여 10°C에서 12일간 숙성시켰다. 물김치에 사용한 담금 용수는 증류수(DW), 동해심해수(ED), 0.1% CA함유 증류수(DW-CA) 및 0.1% CA함유 동해심해수(ED-CA) 4종류로 나누어 사용하였다. 이때 증류수는 mineral salt로 염도를 1%로 조정하고, 동해심해수(초기염도 6%)는 증류수를 가하여 염도를 1%로 조정한 후 사용하였으며, 모든 재료를 혼합한 물김치의 최종 염도는 2.0%였다. 염도는 salinity refractometer(Nippon Optical Works Co., Tokyo, Japan)로 측정하였다.

pH, 산도 및 탁도

물김치 국물 20 mL을 취하여 pH는 pH meter(720P, Isted, Korea)로, 산도는 pH 8.2가 될 때까지 소비된 0.1 N NaOH mL을 구하여 lactic acid %로 나타내었다. 탁도는 김치국물을 3겹의 면포로 여과한 여액의 흡광도(OD at 620 nm)를

측정하였다(13).

총균수 및 젖산균수

물김치 국물의 총균수는 nutrient agar(Becton, Dickinson & Co., USA) 배지, 젖산균수는 0.002% bromophenol blue를 함유하는 Difco™ lactobacilli MRS agar(Becton, Dickinson & Co., USA) 배지에 혼합하여 37°C에서 48시간 배양 후 나타나는 colony수를 계측하였다(14).

항산화능

물김치 국물의 항산화능은 Seo 등(15)의 방법에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 즉, soybean oil 100 µL과 에탄올 800 µL의 혼합액에 물김치 국물 여과액 100 µL, glycine-HCl buffer(pH 3.6) 100 µL, 10 mM의 FeCl₃ 100 µL 및 0.5% thiobarbituric acid(TBA) 1500 µL을 가하여 잘 혼합한 후 끓는 water bath상에서 15분간 가열, 냉각하였다. 다음에 n-butanol 4 mL을 가하여 잘 혼합한 후 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 얻은 상층액의 흡광도(OD at 532 nm)를 측정하여 대조군(증류수)에 대한 %로 나타내었다.

알코올 불용성물질의 함량

알코올 불용성 물질(alcohol insoluble substance, AIS)의 함량은 물김치의 건더기와 국물로 나누어 측정하였다. 건더기는 김치배추조직 10 g에 80% ethanol 60 mL을 가하여 과쇄한 후 끓는 water bath상에서 20분간 가열, 10,000×g에서 10분간 원심분리하여 얻은 침전물의 함량을 구하여 알코올 불용성물질(AIS)로 하였다. 국물은 10 mL에 80% ethanol 60 mL을 가한 후 끓는 water bath상에서 20분간 가열, 상기와 동일한 방법으로 원심분리하여 얻은 침전물의 함량을 구하여 AIS함량으로 하였다.

무기질 분석

물김치 국물 50 mL을 105°C에서 건조시킨 후 회화로(HY-4500, Hwashin Co., Daegu, Korea)를 사용하여 600°C에서 회화시킨 다음 6 N HCl 5 mL씩 4회 가하여 충분히 용해시켜 25 mL로 정용하였다. 다음에 여과지(Advantec

Table 1. Materials and water sources for preparation of mul-kimchi (g)

Materials	Water source ¹⁾			
	DW	ED	DW-CA	ED-CA
Salted Chinese cabbage	174	174	174	174
Salted radish	100	100	100	100
Green onion	6	6	6	6
Garlic	10	10	10	10
Ginger	6	6	6	6
Red pepper	4	4	4	4
Chitosan-ascorbate	-	-	1	1
Distilled water (1% salinity)	1000	-	999	-
Eastern deep seawater (1% salinity)	-	1000	-	999

¹⁾DW: mul-kimchi prepared using distilled water (1% salinity) as a water source, ED: mul-kimchi prepared using eastern deep seawater (1% salinity), DW-CA: mul-kimchi prepared using distilled water (1% salinity) added with 0.1% chitosan-ascorbate, ED-CA: mul-kimchi prepared using eastern deep seawater (1% salinity) added with 0.1% chitosan-ascorbate.

No 6, quantitative ashless, Toyo Roshi Kaishi Ltd., Japan) 로 여과하여 ICP-AES(Iris Intrepid II XSP, Thermo Elemental, USA)로 분석하였다.

텍스처

물김치 배추조직(mid lib)의 텍스처는 Rheometer(Compact-100, Sun Scientific Co. Ltd., Japan)를 이용하여 hardness, springiness, cohesiveness 및 chewiness를 측정하였다. 측정조건은 test type, mastication; adaptor type, circle; adaptor area, 0.20 cm²; sample height, 3.0 mm; sample depth, 20 mm; sample moves, 1 mm; table speed, 60 mm/min; load cell, 2 kg로 하였다.

전자현미경 관찰

전자현미경 사진은 물김치 배추조직(mid lib)을 1×1 cm로 자른 다음 48시간동안 동결건조한 후 carbon coater(108-CA, Joel, Japan)로 금으로 코팅하고 15 kV, 10 μA 조건으로 Scanning electron microscope(JSM-6335F, Joel, Japan)로 관찰하였다.

관능검사

식품공학을 전공하는 대학생 및 대학원생으로 구성된 50명의 관능요원에 의하여 신맛, 시원한 맛, 짠맛 및 종합적인 맛을 9점 scale법(16)으로 전혀 없다 또는 아주 싫다(1점), 아주 약하다 또는 싫다(2점), 보통 약하다 또는 보통 싫다(3점), 약간 약하다 또는 약간 싫다(4점), 약하지도 강하지도 않다 또는 좋지도 싫지도 않다(5점), 약간 강하다 또는 약간 좋다(6점), 보통 강하다 또는 보통 좋다(7점), 강하다 또는 좋다(8점) 및 아주 강하다 또는 아주 좋다(9점)로 평가하였다.

통계처리

관능검사를 제외한 모든 실험은 3반복으로 실험하여 평균치와 표준편차로 나타내었으며, 관능검사 결과는 관능요원 50명의 평균치와 표준편차로 나타내었다. 유의성 검증은 SPSS (Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) software package를 이용(17)하여 Duncan's

multiple range test를 행하였다.

결과 및 고찰

pH 및 산도

중류수(DW)와 동해심해수(ED)에 chitosan-ascorbate(CA)를 각각 무첨가 또는 0.1% 첨가하여 담근 물김치를 10°C에서 12일간 숙성시키면서 pH와 산도의 변화를 조사한 결과는 Table 2와 같다.

pH는 전체적으로 숙성기간에 따라 감소하였으나, DW과 ED에 비해 CA를 첨가한 DW-CA 및 ED-CA가 높은 pH를 나타내었으며, 그 중 ED-CA가 가장 높았다. 가장 맛있는 pH로 알려진(18) 4.2에 도달하는 기간은 DW가 2.4일, ED는 2.6일, DW-CA는 6.3일로 나타났으며 ED-CA는 12일이었다. 한편 산도의 경우는 pH와 반대의 결과로 DW과 ED에 비해 CA를 첨가한 DW-CA 및 ED-CA가 낮은 산도를 나타내었으며 DW-CA와 ED-CA간에는 유의적인 차이가 없었다.

김치의 pH와 산도는 숙성정도를 나타내는 지표(19)로서 pH가 4.2이하, 산도 1.0 이상이 되면 신맛이 강하여 기호성이 크게 떨어지며 이 시기까지의 기간을 가식기간이라 할 수 있다. Lee 등(14)은 물김치를 10°C에서 12일간 발효시킬 경우 pH는 3.42정도이며 산도는 0.63으로 보고하여 본 실험의 대조구(DW과 ED)보다 다소 높은 pH와 낮은 산도를 나타내었는데 이는 재료조성과 물량 및 염도의 차이 때문 결과라 생각된다. 한편 배추김치의 경우, Seo 등(20)은 키토산 첨가 김치의 숙성에 관한 연구에서 대조구의 최대 적숙기는 숙성 6일 부근으로 나타났으나 키토산 0.1%첨가 김치는 12일째에 적숙기에 도달해 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. Lee와 Lee(4)는 배추김치 제조시 키토산을 0.5% 함유하는 malate, citrate 및 lactate 염을 첨가한 결과 무첨가구는 20°C에서 가식기간이 3일 정도에 불과하나 첨가구는 9일까지 연장시킬 수 있다고 하여 본 실험의 CA를 첨가한 경우와 유사한 결과를 나타내었다.

일반적으로 김치숙성 중의 pH 감소는 일정시기까지 직선

Table 2. pH and acidity of mul-kimchi juice prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate during fermentation at 10°C

Measurements	Water source ¹⁾	Fermentation days			
		0	4	8	12
pH	DW	5.36±0.05 ^{aA2)}	3.43±0.13 ^{bc}	3.37±0.04 ^{bc}	3.18±0.08 ^{cc}
	ED	5.34±0.07 ^{aA}	3.62±0.12 ^{bc}	3.43±0.08 ^{bc}	3.20±0.06 ^{cc}
	DW-CA	5.35±0.04 ^{aA}	4.42±0.06 ^{bB}	4.02±0.06 ^{bB}	3.86±0.08 ^{dB}
	ED-CA	5.34±0.06 ^{aA}	4.90±0.09 ^{bA}	4.32±0.07 ^{cA}	4.18±0.07 ^{cA}
Acidity (%)	DW	0.03±0.00 ^{cB}	0.38±0.06 ^{ba}	0.63±0.07 ^{aA}	0.74±0.06 ^{aA}
	ED	0.03±0.00 ^{dB}	0.29±0.05 ^{cAB}	0.52±0.06 ^{ba}	0.66±0.07 ^{aA}
	DW-CA	0.04±0.00 ^{cA}	0.21±0.04 ^{bBC}	0.37±0.06 ^{abB}	0.45±0.04 ^{abB}
	ED-CA	0.04±0.00 ^{cA}	0.17±0.05 ^{bc}	0.25±0.05 ^{bc}	0.39±0.05 ^{abB}

¹⁾Refer to Table 1 for abbreviations.

²⁾Values are means±standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts within a row (a~d) and a column (A~D) indicate significant difference (p<0.05).

적으로 감소를 보이다가 산패기에 이르러서는 그 감소율이 완만해지는 것으로 알려져 있으며, 산도의 경우는 pH와 반비례한다(21). 그러나 본 실험의 CA 무첨가구에서는 숙성 4일째까지는 pH의 급격한 감소와 산도의 높은 증가율을 보이다가 그 이후는 완만한 변화를 보여 이들과 동일한 경향을 나타내었으나, CA 첨가구에서는 이러한 변화가 뚜렷하지 않으면서 전반적으로 완만한 변화를 나타내었다.

이상의 결과, 물김치 제조시 담금용수로 증류수(DW)와 동해심해수(ED)간에는 별 차이가 없었으나, 담금용수에 CA를 첨가한 경우, 특히 ED-CA 경우는 김치 숙성시에 나타나는 pH의 감소와 산도의 증가를 상당히 지연시키는 것으로 나타났다.

총균수와 젖산균수

DW와 ED에 CA를 각각 0.1% 첨가하여 담근 물김치를 10°C에서 숙성시키면서 총균수와 젖산균수의 변화를 조사한 결과는 Table 3과 같다.

총균수는 CA 무첨가구(DW, ED)에 비해 CA 첨가구(DW-CA, ED-CA)의 총균수가 전 숙성기간 중 낮게 나타났으며, 이는 키토산의 항균력(7)에 기인한 것으로 여겨진다. 한편 전 숙성기간 중 DW에 비해 ED가 높은 균수를 나타내며, DW-CA에 비해 12일째를 제외한 ED-CA가 높은 균수를 나타내었는데 이는 동해심해수에 함유된 무기질이 미생물의 생육에 영향을 미친 때문이라 생각되며(Table 5), 숙성에 따른 젖산균수의 변화도 총균수와 비슷한 경향을 나타내었다.

김치내의 젖산균 비율은 김치의 품질을 평가할 수 있는 지표로 젖산균의 항균력으로 인해 위생성이 높아지기 때문으로 사료된다. Lee 등(22)은 김치의 발효는 4단계 즉, 발효 준비기, 발효기, 산패기 및 부패기로 구분된다고 하였으며 발효 준비기에는 젖산균과 함께 호기성미생물의 생육도 이

루어지기 때문에 젖산균 비율이 낮다고 하였으며 산패기에는 생성된 산에 의하여 젖산균의 생육이 둔화된다고 하였다. 본 실험의 DW과 ED에서는 이러한 경향을 나타내고 있으나 CA를 첨가한 DW-CA와 ED-CA에서는 젖산균 번식이 완만한 발효 준비기 및 발효기로 판단되는 발효 4~8일째와 산미가 높게 나타나 산패기의 시작으로 생각되는 발효 12일째에 젖산균 비율이 CA첨가구가 무첨가 경우보다 높은 경향을 나타내어 고품질을 유지하는 것으로 해석된다.

항산화능

각 처리별로 10°C에서 12일간 숙성시킨 후 물김치 국물의 항산화능을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. ED는 DW에 비해

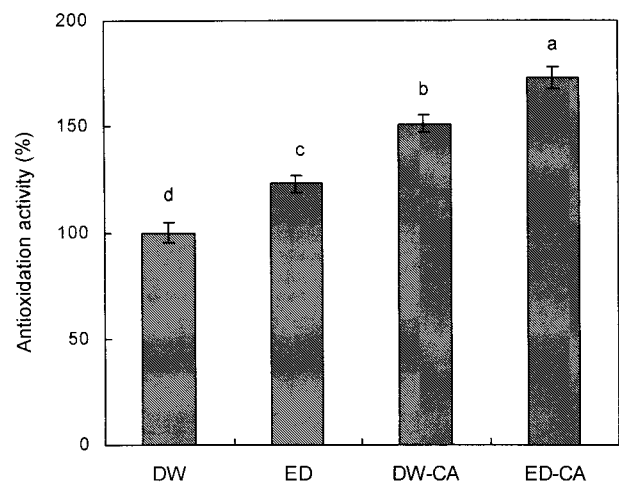


Fig. 1. Antioxidant activity of mul-kimchi juice prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate after fermentation for 12 days at 10°C.

Values are means \pm standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts indicate significant difference ($p < 0.05$). Refer to Table 1 for abbreviations.

Table 3. Numbers of total microbe and lactic acid bacteria in mul-kimchi juice prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate during fermentation at 10°C

Measurements	Water source ¹⁾	Fermentation days			
		0	4	8	12
Total microbe (T; log CFU/mL)	DW	5.12 \pm 0.06 ^{cB2)}	6.62 \pm 0.07 ^{bB}	6.85 \pm 0.09 ^{aB}	6.49 \pm 0.08 ^{bB}
	ED	5.64 \pm 0.11 ^{cA}	7.33 \pm 0.09 ^{aA}	7.46 \pm 0.08 ^{aA}	6.97 \pm 0.07 ^{bA}
	DW-CA	2.88 \pm 0.04 ^{dD}	3.74 \pm 0.05 ^{bD}	5.98 \pm 0.06 ^{aD}	6.07 \pm 0.07 ^{aC}
	ED-CA	3.48 \pm 0.04 ^{cC}	4.25 \pm 0.05 ^{bC}	6.02 \pm 0.08 ^{aC}	6.09 \pm 0.08 ^{aC}
Lactic acid bacteria (L; log CFU/mL)	DW	4.67 \pm 0.05 ^{dB}	6.55 \pm 0.09 ^{bB}	6.79 \pm 0.07 ^{aB}	6.32 \pm 0.06 ^{cB}
	ED	5.31 \pm 0.06 ^{cA}	7.25 \pm 0.07 ^{aA}	7.40 \pm 0.09 ^{aA}	6.86 \pm 0.08 ^{bA}
	DW-CA	2.66 \pm 0.04 ^{dD}	3.66 \pm 0.05 ^{bD}	5.94 \pm 0.06 ^{aC}	6.03 \pm 0.08 ^{aC}
	ED-CA	3.27 \pm 0.04 ^{cC}	4.18 \pm 0.05 ^{bC}	5.99 \pm 0.07 ^{aC}	6.07 \pm 0.06 ^{aC}
L/T (%)	DW	35.46	84.67	87.56	67.48
	ED	47.13	86.09	86.92	76.89
	DW-CA	60.45	83.01	90.73	92.63
	ED-CA	62.57	84.65	92.36	95.60

¹⁾Refer to Table 1 for abbreviations.

²⁾Values are means \pm standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts within a row (a~d) and a column (A~D) indicate significant difference ($p < 0.05$).

여 11.6%가 높은 항산화능을 나타내었으며, CA를 첨가한 DW-CA와 ED-CA는 각각 DW에 비하여 47.6% 및 65.6%의 높은 항산화 활성을 나타내었다. ED가 DW에 비하여 항산화능이 높은 현상은 앞으로의 지속적인 연구가 요망되며, CA 첨가구에서 높은 활성을 나타낸 현상은 키토산의 항산화능(23) 뿐만 아니라 여기에 결합된 ascorbic acid의 효과라 사료된다.

Oh와 Kim(24)은 김치에 첨가한 키토산이 김치에 함유된 ascorbic acid의 안정성을 높인다고 하였으며, Jung 등(23)은 키토산의 분자량이 클수록 ascorbic acid의 항산화 효과가 높아진다고 하였다. 따라서 ascorbic acid를 키토산과 결합시킨 CA, 특히 ED-CA를 물김치에 첨가함으로써 보존성 증진은 물론 항산화력을 증진시킬 수 있는 방안이 될 것으로 사료된다.

탁도

처리별 물김치를 10°C에서 숙성시키면서 국물의 탁도를 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 탁도(OD at 620 nm)는 담금일에는 모든 구간에서 0.09로 비슷하였으나 CA를 첨가하지 않은 경우(DW, ED)는 CA를 첨가한 경우(DW-CA, ED-CA)보다 숙성일수가 경과함에 따라 증가하였다. 숙성 4~12일째의 DW는 0.30~0.35, ED는 0.23~0.26으로 증류수(DW)가 동해심해수(ED)보다 다소 높은 탁도를 나타내었으며, 증류수에 CA를 첨가한 DW-CA는 0.14~0.19, 동해심해수에 CA를 첨가한 ED-CA는 0.11~0.15로 ED-CA가 DW-CA보다 더욱 낮은 탁도를 나타내어 국물이 투명하고 맑았다.

CA 무첨가 물김치 국물의 탁도가 높은 현상은 배추나 무 등의 김치조직으로부터 가용화된 펙틴 등 세포벽 분해물의 함량이 국물로 많이 용출되어 나옴을 나타낸다(19). 또 가용화 세포벽 분해물질이라 하더라도 그 용해도가 낮으므로 물김치 국물이 colloid를 형성하여 탁도를 발생시키는 것으로 사료된다.

알코올 불용성 물질의 함량

물김치의 숙성에 따른 조직과 국물의 알코올 불용성물질

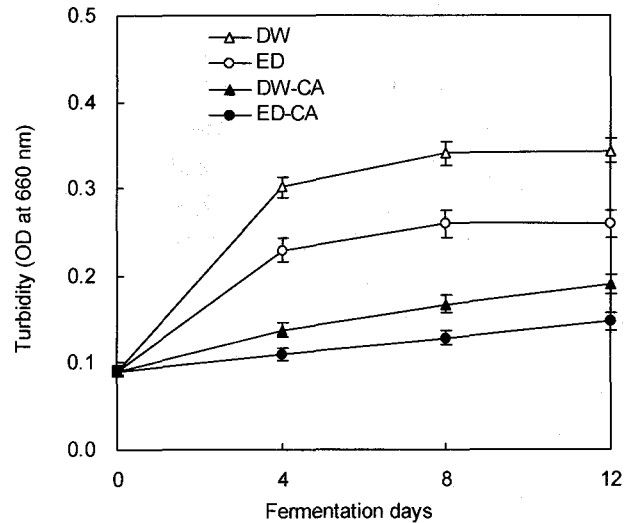


Fig. 2. Changes in turbidity of mul-kimchi juice prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate during fermentation at 10°C. Values are means ± standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts indicate significant difference (p<0.05). Refer to Table 1 for abbreviations.

(AIS) 함량을 측정된 결과는 Table 4와 같다. 전 숙성기간을 통한 국물의 AIS 함량은 DW, ED, DW-CA의 경우 숙성일수가 경과함에 따라 증가하였으나 ED-CA는 숙성일수의 경과에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않았다.

김치의 숙성 중 국물의 AIS 함량 증가는 김치조직을 구성하는 세포들이 붕괴됨을 의미하며 세포를 구성하는 펙틴질을 비롯한 세포벽 성분이 국물로 용출되어 나옴을 나타낸다(19). 이 같은 세포벽성분의 용출은 증류수(DW)로 담근 경우에 비하여 심해수(ED)로 담근 경우가 억제되었고, CA 첨가구중에서는 ED-CA가 무첨가구에 비하여 낮은 경향을 나타내었다.

한편 김치조직의 AIS 함량은 숙성에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그 감소율은 증류수(DW)가 심해수(ED)의 경우보다 높은 것으로 나타났으며, CA를 첨가

Table 4. Alcohol insoluble substance content of mul-kimchi prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate during fermentation at 10°C (g/100 mL or 100 g)

Parts	Water source ¹⁾	Fermentation days			
		0	4	8	12
Juice	DW	1.81 ± 0.03 ^{dB2)}	2.82 ± 0.07 ^{CA}	2.98 ± 0.07 ^{BA}	3.36 ± 0.07 ^{AA}
	ED	1.83 ± 0.05 ^{CB}	2.69 ± 0.04 ^{BB}	2.71 ± 0.04 ^{BB}	2.89 ± 0.06 ^{AB}
	DW-CA	2.50 ± 0.04 ^{CA}	2.64 ± 0.03 ^{BB}	2.63 ± 0.05 ^{BB}	2.81 ± 0.04 ^{AB}
	ED-CA	2.43 ± 0.07 ^{BA}	2.60 ± 0.05 ^{AB}	2.32 ± 0.05 ^{BC}	2.42 ± 0.06 ^{BC}
Tissue	DW	6.40 ± 0.13 ^{AA}	5.29 ± 0.11 ^{BD}	4.16 ± 0.28 ^{CD}	3.52 ± 0.24 ^{DD}
	ED	6.38 ± 0.10 ^{AA}	5.53 ± 0.12 ^{BC}	4.91 ± 0.27 ^{CC}	4.55 ± 0.23 ^{CC}
	DW-CA	6.45 ± 0.11 ^{AA}	6.59 ± 0.12 ^{AB}	5.78 ± 0.15 ^{BB}	5.15 ± 0.25 ^{CB}
	ED-CA	6.44 ± 0.09 ^{BA}	6.86 ± 0.14 ^{AA}	6.40 ± 0.16 ^{BA}	6.10 ± 0.24 ^{CA}

¹⁾Refer to Table 1 for abbreviations.

²⁾Values are means ± standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts within a row (a~d) and a column (A~D) indicate significant difference (p<0.05).

한 경우는 그 감소율이 더욱 낮았다. 그러나 DW-CA와 ED-CA의 경우는 담금일에 비해 숙성 4일째의 함량이 오히려 높은 경향을 보였는데 이러한 현상은 물김치국물에 녹아 있던 CA가 김치조직에 흡착되기 때문이라 사료된다(25).

AIS 함량은 김치의 신선도는 물론 조직의 연화현상과 밀접한 관련이 있으며 polygalacturonase와 β -galactosidase와 같은 효소류가 김치조직의 연화에 영향을 미친다(26). Kim과 Kim(27)은 김치의 AIS는 주로 펙틴질로 구성되어 있으며, 효소적으로 분해됨으로서 조직이 연화되면서 국물의 탁도를 형성하는 것이라고 하였다. 이러한 사실들을 미루어 볼 때 CA는 김치발효 미생물의 생육과 효소류의 작용을 억제함으로써 김치조직을 구성하는 펙틴질의 분해를 막는 것으로 사료된다.

무기질 함량

10°C에서 12일간 숙성시킨 후 물김치 국물의 무기질 함량을 분석한 결과는 Table 5와 같다.

ED는 DW를 사용한 경우에 비하여 Ca, Mg, Fe 및 Zn의 함량이 높았으며 DW-CA와 ED-CA간에도 동일한 경향을 보였다. Lee 등(12)은 해양심층수염의 구성성분을 분석한 결과 Ca의 함량이 천일염보다 높다고 보고한 바 있다.

배추의 세포벽에는 pectinesterase와 polygalacturonase가 결합된 상태로 존재하며(28) 세포벽이 손상되면 이들 효소가 유리되어 나와 불용성의 펙틴을 가용화시키며, 칼슘과 가교하고 있는 펙틴질로부터 칼슘이 유리되어 나오므로 이

들 효소류의 공격을 더욱 쉽게 받아 조직이 급속히 연화된다. 그러므로 김치담금시 칼슘제를 첨가함으로써 연화현상을 막고 가식기간을 연장시키려는 시도가 많이 이루어져 있다(29,30). 심해수의 경우 증류수에 비하여 국물의 탁도가 낮고 AIS의 용출량이 적은 것은 칼슘 함량과 관련이 있는 것으로 사료된다.

텍스처

각 처리별로 12일간 숙성시킨 물김치 배추조직(mid lib)의 텍스처를 측정된 결과는 Table 6과 같다.

김치조직의 신선도를 나타내는 경도(hardness)는 ED-CA>DW-CA>ED>DW 순으로 동해심해수(ED)에 CA를 첨가한 ED-CA가 가장 높았으며, 증류수(DW)보다 동해심해수(ED)의 경우가 높았다. 씹힘성(chewiness)도 경도와 동일한 경향을 나타내었다. 응집성(cohesiveness)은 처리간의 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 탄력성(springiness)은 DW가 가장 낮았으며, ED, DW-CA 및 ED-CA간에는 유의적인 차이가 없었다.

일반적으로 김치가 숙성되어 조직의 일부가 연화되면 경도가 감소하는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상은 김치 세포조직의 숙성에 따른 물성변화에 기인하는 현상으로 세포조직의 형태를 이루는 세포벽성분의 변화가 주된 요인이다(31). 본 실험에서 동해심해수가 증류수에 비하여 높은 경도와 점착성을 나타내는 것은 이러한 세포벽성분의 변화가 적음을 나타낸다. 이러한 원인으로서는 동해심해수에 함유된 무

Table 5. Mineral content of mul-kimchi juice prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate after fermentation for 12 days at 10°C (mg%)

Minerals	Water source ¹⁾			
	DW	ED	DW-CA	ED-CA
Na	219.60±7.35 ^{a2)}	211.85±8.10 ^a	221.65±6.90 ^a	219.55±9.40 ^a
K	71.05±2.25 ^d	78.05±1.50 ^b	76.05±0.40 ^c	87.45±3.65 ^a
Ca	3.26±0.19 ^c	4.77±0.07 ^a	3.67±0.07 ^b	4.85±0.03 ^a
Mg	2.29±0.17 ^b	9.12±0.21 ^a	2.40±0.16 ^b	9.14±0.19 ^a
Fe	0.10±0.01 ^b	0.19±0.01 ^a	0.10±0.01 ^b	0.17±0.01 ^a
Mn	0.03±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a	0.02±0.01 ^a	0.02±0.01 ^a
Cu	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a
Zn	0.05±0.01 ^b	0.08±0.01 ^a	0.04±0.01 ^b	0.08±0.01 ^a

¹⁾Refer to Table 1 for abbreviations.

²⁾Values are means±standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts within a row indicate significant difference (p<0.05).

Table 6. Texture of Chinese cabbage in mul-kimchi prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate after fermentation for 12 days at 10°C

Attributes	Water source ¹⁾			
	DW	ED	DW-CA	ED-CA
Hardness ($\times 10^{-4}$ dyne/cm ²)	11.94±0.63 ²⁾	30.97±1.71 ^c	36.45±1.79 ^b	94.40±4.02 ^a
Chewiness (g)	13.60±0.76 ^d	36.53±1.68 ^c	57.28±3.03 ^b	101.55±9.35 ^a
Cohesiveness (%)	61.82±3.74 ^a	59.71±3.26 ^a	58.94±3.17 ^a	58.23±3.56 ^a
Springiness (%)	64.13±3.02 ^b	74.49±3.52 ^a	75.68±3.18 ^a	72.06±3.41 ^a

¹⁾Refer to Table 1 for abbreviations.

²⁾Values are means±standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts within a row indicate significant difference (p<0.05).

기질의 영향이라 사료된다. 또, CA첨가로 미생물의 생육을 억제시킴으로서 미생물 유래의 효소생성을 막아 세포벽 성분의 효소적 분해를 억제시키기 때문이라 생각된다. Lee와 Lee(4)는 김치 담금시 키토산과 유기산염을 병용한 결과 단독처리 경우보다 김치의 경도가 높게 유지되었다고 하였으며 이러한 결과는 본 실험에서의 동해심해수와 CA를 병용한 결과와 유사한 효과라 사료된다.

주사 전자현미경 관찰

각 처리별로 12일간 숙성시킨 물김치의 배추 중륵조직(vascular bundle tissue)을 전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. pH, 산도, 탁도, AIS 함량 등에서 나타난 결과에서와 같이 DW구는 타 처리구에 비하여 숙성이 많이 진행

되어 도관을 이루는 요소들이 많이 손상된 상태를 나타낸 반면 동해심해수와 CA를 첨가한 경우는 조직의 손상도가 적음을 나타내었다. 증류수에 CA를 첨가한 DW-CA와 동해심해수에 CA를 첨가한 ED-CA에서는 DW 및 ED에서보다 조직의 손상도가 현저하게 낮으며 특히 ED-CA는 높은 신선도를 나타내었다.

관능검사

각 처리별로 10°C에서 12일간 숙성시킨 물김치 국물에 대한 관능검사 결과는 Table 7과 같다. 신맛의 강도는 DW가 7.62로 가장 높았으며, ED-CA가 5.14로 가장 낮았다. 짠 맛은 각 처리구간에 유의차가 없었다. 시원한 맛에 대한 평가치는 ED-CA가 가장 높았다. 종합적인 기호도도 ED-CA

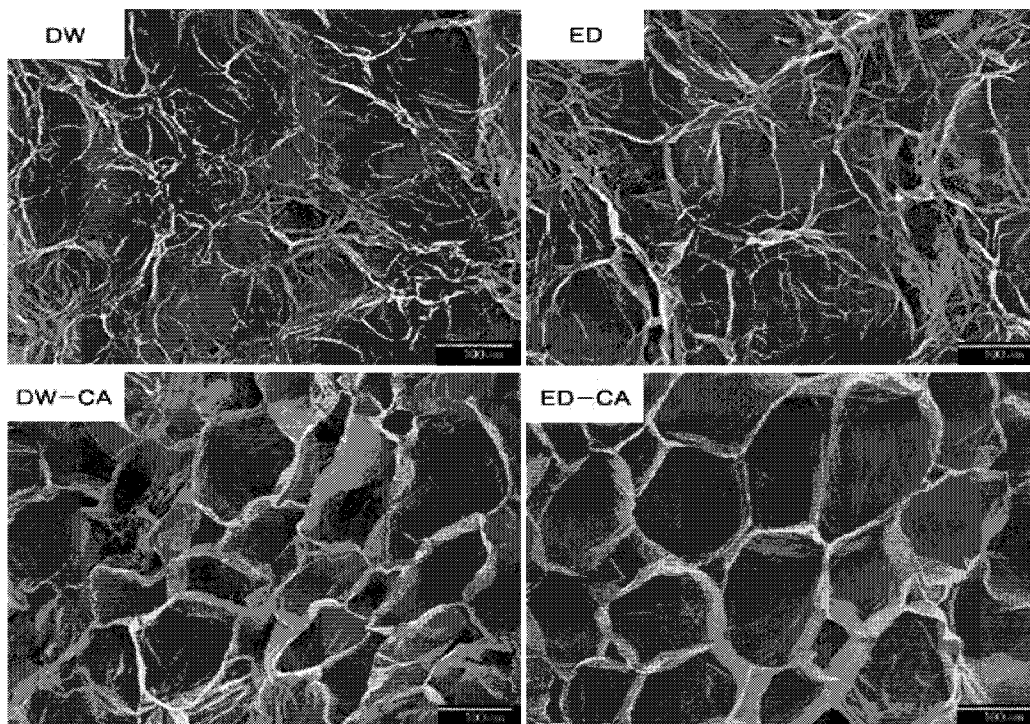


Fig. 3. Scanning electron microscopic photographs of Chinese cabbage vascular bundle tissue (cross section) in mul-kimchi prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate after fermentation for 12 days at 10°C ($\times 200$).

Refer to Table 1 for abbreviations.

Table 7. Sensory evaluation of mul-kimchi juice prepared using distilled water or eastern deep seawater added without and with chitosan-ascorbate after fermentation for 12 days at 10°C

Attributes	Water source ¹⁾			
	DW	ED	DW-CA	ED-CA
Sour taste	7.62 \pm 0.58 ^{a2)}	6.12 \pm 0.41 ^b	5.81 \pm 0.58 ^{bc}	5.14 \pm 0.40 ^c
Astringent taste	1.22 \pm 0.26 ^a	1.24 \pm 0.24 ^a	1.35 \pm 0.31 ^a	1.32 \pm 0.27 ^a
Refreshing taste	4.12 \pm 0.36 ^b	4.21 \pm 0.25 ^b	4.40 \pm 0.27 ^b	5.52 \pm 0.32 ^a
Overall acceptability	5.24 \pm 0.27 ^b	5.60 \pm 0.47 ^b	6.02 \pm 0.55 ^{ab}	6.67 \pm 0.56 ^a

¹⁾Refer to Table 1 for abbreviations.

²⁾Sensory scores of all attributes were evaluated from none at all (1 point) or dislike extremely (1 point) to very strong (9 points) or like very much (9 points). Values are means \pm standard deviations of 50 panelists. Means with different superscripts within a row indicate significant difference ($p < 0.05$).

가 가장 높게 나타났으나 DW-CA와의 유의적인 차이는 보이지 않았다. 따라서 ED-CA로 담근 물김치는 신맛의 강도가 낮고 시원한 맛과 종합적인 기호도가 가장 높아 물김치의 담금용수로서의 활용이 기대된다.

이상의 결과를 종합해 보면, ED-CA는 물김치 숙성시 pH의 감소와 산도의 증가를 상당히 지연시키며, 총균수를 감소시키면서 젖산균비율을 높여 위생성을 증진시키며, 항산화성을 높이는 효과가 있었다. 또한 탁도를 감소시켜 국물을 맑고 투명하게 유지하며, 김치조직의 연화현상을 막아 경도유지와 조직의 알코올 불용성물질의 용출을 지연시키며, 종합적 기호도를 증진시키는 효과를 나타내어 물김치 담금용수로서의 활용이 기대된다.

요 약

우리나라 동해심해수의 효율적 활용을 위한 방안의 하나로 chitosan-ascorbate(CA) 0.1%를 함유하는 동해심해수로 담근 물김치의 품질특성을 조사하였다. 물김치제조는 담금용수로 mineral salt 1% 함유 증류수(DW), 염도 1% 동해심해수(ED), DW+CA(DW-CA) 및 ED+CA(ED-CA)로 구분하여 10°C에서 12일간 숙성시켰다. 그 결과, ED-CA는 물김치 숙성시 pH의 감소와 산도의 증가를 상당히 지연시키며, 총균수를 감소시키면서 젖산균비율을 높여 위생성을 증진시키며, 항산화성을 높이는 효과가 있었다. 또한 탁도를 감소시켜 국물을 맑고 투명하게 유지하며, 김치조직의 연화현상을 막아 경도유지와 조직의 알코올 불용성 물질의 용출을 지연시키며, 종합적 기호도를 증진시키는 효과를 나타내어 물김치 담금용수로서의 활용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 대구가톨릭대학교 2005년도 해양바이오산업화 센터의 지원연구비로 이루어진 연구의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

- Choi SY, Oh JY, Yoo JW, Hahn YS. 1998. Fermentation properties of yulmoo mul-kimchi according to the ratio of water to yulmoo. *Korean J Soc Food Sci* 14: 327-332.
- Kim HR, Park JE, Jang MS. 2002. Effect of perilla seed paste on the yulmoo mul-kimchi during fermentation. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 18: 290-299.
- Oh YA, Kim SD. 1995. Effect of salting in salt solution added calcium chloride on the fermentation of baechu kimchi. *J East Asian Soc Dietary Life* 5: 287-298.
- Lee JS, Lee HJ. 2000. Effects of chitosan and organic acid salts on the shelf-life and pectin fraction of kimchi during fermentation. *Korean J Food & Nutr* 13: 319-327.
- Tsujikawa T, Kanauchi O, Andoh A, Saotome T, Sasaki M, Fujiyama Y, Bamba T. 2003. Supplement of a chitosan and ascorbic acid mixture for Crohn's disease: A pilot study. *Nutr* 19: 137-139.
- Zoldners J, Kiseleva T, Kaiminsh I. 2005. Influence of ascorbic acid on the stability of chitosan solutions. *Carbohydr Polym* 60: 215-218.
- Ghaouth AE, Arul J, Grentier J, Asslin A. 1992. Antifungal activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits. *Phytopathol* 82: 398-402.
- Brown MS, Goldstein JL. 1991. Drugs used in the treatment of hyperlipoproteinemias. In *The pharmacological basis of therapeutics*. Hardman JG, Limbird LE, Gilman AG, eds. Pergamon Press, New York. p 888.
- Hong SP, Kim MH, Oh SW, Han CK, Kim YH. 1998. ACE inhibitory and antihypertensive effect of chitosan oligosaccharide in SHR. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1476-1479.
- Choi HY, Han SM, Ahan BJ, Lee SH, Yu KH, Lee SJ. 2001. Methylthiobenzyl-chitosan beads and its selective adsorption abilities of metal ions. *Korean J Sanitation* 16: 91-99.
- Lee GD, Kim SK, Kim JO, Kim ML. 2003. Comparison of quality characteristics of salted muskmelon with deep seawater salt, sun-dried and purified salts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 840-846.
- Lee GD, Kim SK, Lee HA, Lee MH, Kim ML. 2003. Changes of quality characteristics of radishes salted with deep sea water salt. *Korean J Food Preservation* 10: 182-186.
- Choi MY, Choi EJ, Lee E, Rhim TJ, Cha BC, Park HJ. 1997. Antimicrobial activities of pine needle (*Pinus densiflora* Seib et Zucc) extract. *Kor J Appl Microbiol Biotechnol* 25: 293-297.
- Lee MY, Lee YK, Kim SD. 2004. Additional effect of calcium acetates prepared from ash of black snail and vinegars on the quality of mul-kimchi. *Food Sci Biotechnol* 13: 289-296.
- Seo SB, You HJ, Seo CS. 2003. Antibacterial and anti-inflammatory compositions with *Inula helenium* L. extract and water soluble chitosan. *US Patent* 6521268.
- Meilgaard M, Civille GV, Carr BT. 1987. *Sensory evaluation techniques*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA. p 39-112.
- Chae SI, Kim BJ. 1995. *Statistical Analysis for SPSS/PC*. Bubmoon Publishing Co., Seoul, Korea. p 66-75.
- Lee HJ, Joo YJ, Park CS, Lee JS. 1999. Fermentation patterns of green onion kimchi and chinese cabbage kimchi. *Korean J Food Sci Technol* 31: 488-494.
- Ko YT, Baik IH. 2002. Changes pH, sensory properties and volatile odor components of kimchi by heating. *Korean J Soc Food Sci Nutr* 34: 1123-1126.
- Seo JS, Bang BH, Jeong EJ. 2004. Studies on the prolonging of kimchi fermentation by adding chitosan. *Korean J Food & Nutr* 17: 60-65.
- Kim HS, Whang KC. 1959. Microbiological studies on kimchi. *Bulletin of the Scientific Research Institute* 4: 560-62.
- Lee Sh, Park NY, Choi WJ. 1999. Changes of the lactic acid bacteria and selective inhibitory substances against homo and hetero lactic acid bacteria isolated from kimchi. *Korean J Appl Microbiol Biotechnol* 27: 410-414.
- Jung BO, Chung SJ, Lee YM, Kim JJ. 2001. Antimicrobial activity and antioxidative activity of water soluble chitosan. *J Chitin Chitosan* 6: 12-17.
- Oh YA, Kim SD. 1997. Changes in enzyme activities of salted Chinese cabbage and kimchi during salting and

- fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 404-410.
25. Knorr D. 1984. Use of chitinous polymers in food—a challenge for food research and development. *Food Technol* 38: 85-97.
26. Hahn YS, Oh JY, Kim YJ. 2002. Characteristics of low-salt kimchi prepared with salt replacement during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 34: 647-651.
27. Kim MJ, Kim SD. 2000. Quality characteristics of kimchi prepared with major spring chinese cabbage cultivars. *Korean J Postharvest Sci Technol* 7: 343-348.
28. Kim MJ, Kim MH, Kim SD. 2003. Effect of water extracts of shellfish shell on fermentation and calcium content of kimchi. *J Korean Soc Food Nutr* 32: 161-166.
29. Chung DH, Yoo JY. 1988. *Vegetable Fermented Foods*. Kwangil Moonhawsa, Seoul, Korea. p 33.
30. Kim SD. 1985. Effect of pH adjuster on the fermentation of kimchi in Korea. *J Korean Soc Food Nutr* 14: 259-264.
31. Lee YK, Lee MY, Kim SD. 2004. Effect of monosodium glutamate and temperature change on the content of free amino acids in kimchi. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33: 399-404.

(2005년 8월 2일 접수; 2005년 11월 2일 채택)