

## 액상 칼슘비료 시비 농작물의 칼슘 함유량 조사 및 칼슘시비 배추를 이용한 김치의 발효특성

신 현 재 · <sup>1</sup>이 상 화 · † 김 복 희  
조선대학교 공과대학 생명화학공학과, <sup>1</sup>서원대학교 RIC  
(접수 : 2007. 5. 23., 게재승인 : 2007. 8. 20.)

## Determination of the Calcium Contents of Vegetables Sprayed with Liquid Calcium Fertilizer and Fermentation Characteristics of Kimchi using Ca-treated Korean cabbage

Hyun-Jae Shin, Sang-Hwa Lee<sup>1</sup>, and Bokhee Kim†<sup>1</sup>  
Department of Chemical & Biochemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea  
<sup>1</sup>Regional Innovation Center, Seowon University, Cheongju-si, Chungbuk 361-742, Korea  
(Received : 2007. 5. 23., Accepted : 2007. 8. 20.)

Liquid calcium fertilizer evenly dispersed has been prepared using calcium carbonate powder and several surfactants. The calcium contents of nine fruits and vegetables were compared after spraying the liquid fertilizer onto the leaf of them six times for 2 months. The calcium contents of cabbage and potato increased to 155% and 154%, respectively. In addition, by virtue of the relatively high contents of calcium, rigidities of the texture were also increased, which would result in higher value-added vegetables. Kimchi was prepared using a Korean cabbage sprayed with the liquid calcium fertilizer and its fermentation characteristics were analyzed. A sensory evaluation has been performed to give the best result for a calcium Kimchi fermented for 14 days.

**Key Words** : Liquid calcium fertilizer, fermentation, kimchi, korean cabbage

### 서 론

칼슘은 인체 내에서 가장 풍부한 무기질로 총 몸무게의 약 1.5~2%를 차지하며 이중 99%는 뼈의 구성성분으로 이루어져 있다. 칼슘은 뼈와 치아를 구성하고 유지시키는 역할 뿐만 아니라, 인체 효소 활동의 많은 부분에서도 중요한 역할을 하며 근육의 수축과 신경 전달 물질의 방출, 심장 박동의 조절, 혈액 응고 작용 등에 관여한다. 대부분의 전문가들은 골다공증을 예방하기 위해서는 매일 1,500 mg의 칼슘을 흡수해야 한다고 권장하고 있다. 따라서 골다공증을 예방하기 위해서는 소화 흡수가 좋은 칼슘 섭취량을 증가시켜야 할 필요가 있다. 이를 위해서 과채류에 칼슘을 함유할 수 있도록 제조하여 이의 섭취를 통해 인체에 필요한 성분을 흡수시켜 골다공증 등을 미연에 방지하는 것은 무

척 중요하다. 따라서 식이식물의 칼슘함량을 높인 농산물의 수확량을 증대시키는 기술개발이 시급한 실정이다(1).

풍부한 칼슘함량을 함유한 과채류를 재배하기 위해서는 친환경적이며, 토양이나 인체에 해가 없고 칼슘흡수 효과 측면에서 우위를 점하며, 품질 기능의 차별화를 이룰 수 있는 친환경 비료 생산의 필요성이 대두되고 있다. 종래에 사용되던 칼슘비료의 경우에는 석회석을 그대로 살포하거나 각종 산을 이용하여 칼슘의 성분비를 높인 것이었다. 산을 사용하는 경우에는 칼슘의 이온화 정도가 낮아 칼슘의 흡수율이나 다른 무기질의 함량이 떨어지는 문제점과 함께 토양을 산성화 시키는 문제가 있었다(2). 이러한 단점을 극복하기 위하여 중성화 또는 알칼리화 시킨 칼슘비료가 개발되었지만 이 경우에는 생산비용이 상승하게 되는 단점이 있다(3). 분말형의 칼슘비료는 농작물의 잎이나 줄기 등 엽면 시비하는 경우 그 흡착력이 떨어지게 되어 우수 등에 의해 쉽게 씻김현상이 발생하게 되어 비료의 농작물에 대한 흡수율이 낮아지게 된다(1). 따라서 본 연구에서는 과채류에 사용되는 친환경 비료로써 칼슘영양소를 공급해주는 한편, 암모니아성 세균 등의 활성화를 증대시

† Corresponding Author : Regional Innovation Center, Seowon University, Cheongju-si, Chungbuk 361-742, Korea  
Tel : +82-43-299-8156, Fax : +82-43-299-8158  
E-mail : kimbh@seowon.ac.kr

킴으로 토양의 질소량을 높여 토양을 개선시키며, 생산비가 낮고 흡착력이 강하며 또 이온화율을 높여서 흡수율을 향상시킬 수 있는 칼슘비료를 제조하여 배추를 비롯한 다양한 과채류에 시비하여 이의 미네랄 함량을 분석하고, 배추의 경우는 직접 김치를 담아 김치의 발효특성 조사 및 관능평가를 실시하였다.

### 재료 및 방법

#### 시약 및 재료

칼슘비료 제작에 사용된 탄산칼슘, 질산은, 메틸 셀룰로스 및 비이온성 계면활성제는 국내산을 사용하였다. 칼슘 및 미네랄 함량을 측정하기 위한 유도결합 플라즈마 발광 광도계 (ICP) 표준용액으로는 STD-AS QC Element (Perkin Elma, USA)를 사용하였으며, ICP 분해용 및 희석용 질산은 Sigma사의 시약급을 사용하였다. 시료의 분해용 장치는 Varian사의 Mars 5를, ICP는 Perkin Elma사의 Optima 4300DV를 사용하였다. 이외의 시약은 Sigma사의 시약급을 사용하였다.

#### 칼슘비료 제조 및 시비 방법

칼슘비료의 제조 방법은 탄산칼슘 파우더를 이용하여 드라이 오븐에서 섭씨 90°C에서 24시간 건조시킨 후 입자를 고르게 하기 위하여 800 mesh 이상으로 체거름을 한다. 한편 별도의 계면활성제로는 메틸셀룰로우스와 비이온성 계면활성제를 각각 물에 대하여 2~5%의 중량비로 2~10시간 동안 물과 혼합하여 제조한다. 이렇게 제조된 계면활성제를 2~5%, 탄산칼슘을 50%의 중량비로 혼합하여 24시간 교반하여 최종 액상 비료를 제조하였다(Fig. 1). 최종 제조된 액상 칼슘비료는 100 mL의 액상비료 원액을 20 L의 물에 희석하여 실험 농작물에 2개월간 6회의 엽면시비를 하여 과채류를 재배하는데 사용하였다.

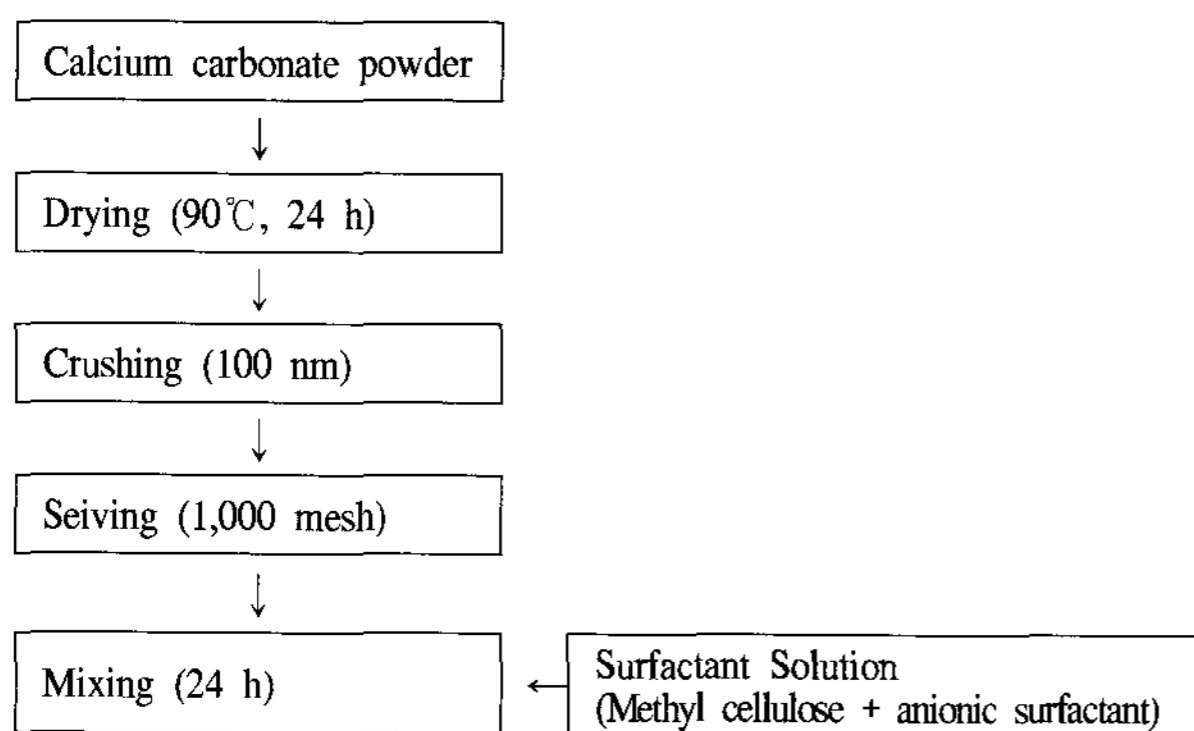


Figure 1. Schematic diagram for preparing liquid calcium fertilizer.

#### 칼슘함량 측정 방법

칼슘전처리 방법은 과채류 시료 100 g을 믹서기 (한일믹서기, HMC-150T)로 2분간 분쇄한 후 1 g을 취하여 분해용 질산과 함께 압력 250 psi 섭씨 250°C의 온도에서 1시간 분해하여 식힌 후 묽힘용 질산을 사용하여 1/10로 묽힌 후

ICP를 사용하여 함량분석하였다.

#### 김치 시제품 가공

칼슘처리 배추와 일반배추 대조군을 절임, 양념 및 포장을 같은 방법으로 제조하여 7°C로 저장한 후 관능 평가를 하였다.

#### 김치 시제품의 관능적 평가

칼슘처리를 하여 재배한 배추와 일반배추를 재료로 하여 각각 배추김치를 담근 후 7°C에서 42일간 발효시키면서 관능적 특성을 평가하였다. 10명의 훈련된 관능검사원을 대상으로 배추김치의 외관, 냄새, 맛, 조직감, 전반적인 기호도의 5가지 특성에 대하여 기호특성 조사를 7점 평점법으로 실시하였다. 기호도는 “대단히 좋음 (like extremely)” - 7점, “대단히 싫음 (dislike extremely)” - 1점으로 평가하였다. 재료는 세자리 숫자로 표기하였으며, 냄새가 나지 않은 흰색의 그릇에 김치를 3~4 조각과 일정량의 국물을 같이 담아 매 평가시마다 제시하였다.

#### 김치 시제품의 pH 및 적정산도 측정

배추김치 100 g을 믹서기로 2분간 분쇄하고, 2점의 거여즈를 사용하여 여과한 후 그 여과액을 취하여 pH와 적정산도를 측정하였다. pH는 여과액 20 mL를 취하여 실온에서 pH meter (Model 520A, ORION, USA)를 사용하여 측정하였다. 김치액 10 mL를 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.3까지 중화시키는데 소비된 0.1 N NaOH의 소비 mL를 lactic acid (% w/w) 함량으로 환산하여 적정산도 (% w/v)로 표시하였다.

#### 통계처리

통계처리는 SPSS Ver. 15.0 package program을 이용하여 각 군의 평균과 표준편차를 산출하였고, 군간의 차이는 t-test를 통해 5% 수준에서 유의성을 검정하였다

#### 김치 향기성분 분석

향기성분 채취는 solid phase microextraction (SPME) 방법으로 30분간 하였으며, 향기성분의 분석은 GC/MSD를 사용하여 분석하였다(4). 분석용 GC는 Varian사의 varian 4,000을 column은 Varian사의 VF-5 (30 m × 0.25 μm)를 사용하였다.

### 결과 및 고찰

#### 액상비료의 제조

본 연구에서는 식물의 잎에 시비를 할 경우 외부로부터 공급되는 물에 씻겨 내려가지 않도록 칼슘과 합성시비를 원활히 하도록 하고, 뿌리에 시비하는 칼슘의 경우 물에 용해할 수 있도록 중성화 칼슘을 개발하였다. 또한 물리적인 방법 (attrition mill)과 화학적인 방법 (acid 및 CO<sub>2</sub>)을 통하여 입자를 미분화 할 수 있도록 유도하고 탄산칼슘의 단점인 계면 활성제를 이용하여 분산이 되도록 하여 여러

분야에 활용할 수 있도록 제조하였다(Fig. 1). 이러한 방법으로 제조된 액상 칼슘비료는 비료가 살포된 후 우수 등에 의하여 비료가 쉽게 씻겨져 내리는 것을 방지하여 농작물에 대한 효과를 장시간 유지시켜주는 작용을 하며, 칼슘의 분산성을 높여 비료를 액상으로 하여 사용하는 경우 침전물이 생기는 것을 억제하는 장점이 있다.

과채류의 품질은 재배기술 및 영양상태에 따라 달라지는데 이는 독립적으로 작용하는 것보다는 상호작용을 통해 영향을 주게 된다. 영양분 중 미네랄 조성은 성장 중 각종 생리작용에 영향을 미치게 되고 과채류의 경도, 맛, 신선도 및 부패에 영향을 주어 품질을 결정하는 중요한 요인이 된다(5-9). 이들 무기질 중에서 특히 칼슘은 품질유지에 가장 큰 영향을 미치게 된다. 이는 칼슘이 2가 양이온 상태로 세포 중층에 존재하여 세포간의 결합 역할을 하면서 펙틴 분자 사이의 칼슘이 결합을 이어주고 있기 때문이다(1). 이러한 칼슘이 부족하게 되면 세포의 견고성이 감소하게 되어 조직감이 저하되어 상품의 가치가 떨어지게 된다. 이에 칼슘의 함유율을 높이기 위해 여러 형태의 칼슘을 과채류에 시비하는 방법이 강구되어 왔으나 일반적으로 기존의 방법은 칼슘비료 제조과정에서 이온화율이 낮아 그 효과가 미미하고 살포시 수분을 흡수하여 고형화가 일어나는 부작용으로 그 흡수율이 낮아 만족할 만한 성과를 주지 못하였다(5).

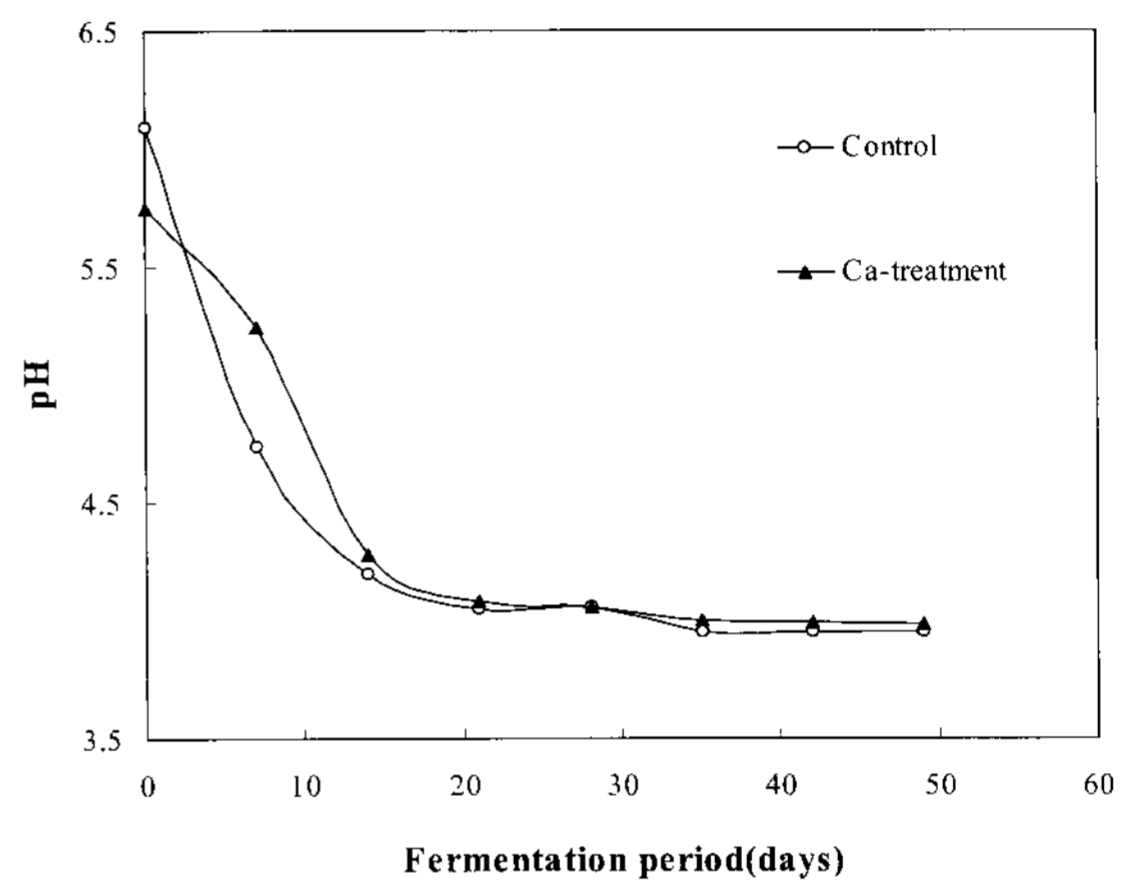
칼 함량을 분석한 결과 칼슘함량이 대조군과 대비하여 양배추와 감자가 각각 155%와 154%로 가장 많이 함유되어 있었으며 분석한 시료 9종이 모두 증가되었고, 평균적으로 약 33% 정도 증가하는 경향을 보였다(Table 1). 미네랄 증가 뿐 아니라 외형적으로 과채류가 더욱 견고하고 조직감이 증가되어 상품의 가치를 향상시키는데 일조를 할 것으로 사료된다(data not shown). 기존의 연구결과들에 따르면, 사과, 딸기, 배추, 배, 감 등에서도 칼슘비료의 시비에 의한 과육과 과피의 칼슘농도 증가 현상이 대부분 관찰되었다(5-9). 과채류에 함유된 칼슘함량의 증가는 병충해의 방지, 과육의 강도 증가, 질소비료의 흡수율 증가를 비롯하여 토양의 산성화 방지 등 부가적인 효과 증진에 긍정적인 효과를 미치고 있다(1).

**Table 1.** Calcium and mineral contents of fruits and vegetables

Name	Minerals	Ca treated	Control	Ratio (%)
		mg/100g	mg/100g	
Broccoli	Ca	16.48	13.4	123
	Fe	1.76	0.36	
	Mg	18.6	16.9	
Garlic	Ca	14.33	10.6	135
	Fe	1.68	0.93	
	Mg	26.11	14.6	
Cabbage	Zn	0.42	-	
	Ca	80.20	51.9	155
	Mg	17.89	13.16	
Onion	Ca	13.9	10.9	127
	Fe	14.9	14.7	
	Mg	18.8	22.2	
Pine mushroom	Ca	12.5	9.73	128
	Fe	13.3	13.4	
	Mg	14.4	11.4	
Potato	Zn	6.74	7.07	
	Ca	80.20	51.9	154
	Mg	17.89	13.16	
Korean cabbage	Ca	15.5	12.6	123
	Mg	64.0	58.6	
Lacquer tree	Ca	725.2	503.3	144
	Fe	23.5	19.4	
	Mg	201.1	247.3	
Melon	Ca	77.1	69.9	110

**액상비료 시비에 따른 과채류의 칼슘 농도 변화**

개발된 액체 칼슘비료를 이용하여 브로커리, 마늘, 양배추, 양파, 송이버섯, 감자, 배추, 옷나무 및 메론 등 9가지의 과채류에 위에서 기술한 방법으로 시비, 재배하여 미네



**Figure 2.** Changes in pH of control and Ca-treated Kimchi during fermentation at 7°C.

**김치의 발효시기에 따른 pH 및 총 산함량 변화**

김치 시제품의 pH는 발효가 진행되면서 대조구와 칼슘처리구 모두 발효 14일까지 급격하게 낮아졌고, 그 이후로는 서서히 낮아지는 경향을 보였다. 발효 전체 기간 동안 칼슘처리구의 pH가 대조구보다는 약간 높은 pH 결과를 보였다(Fig. 2). 이 현상은 절임배추에 칼슘제재를 첨가하여 김치를 담글 때 나타나는 현상과 유사하다(7).

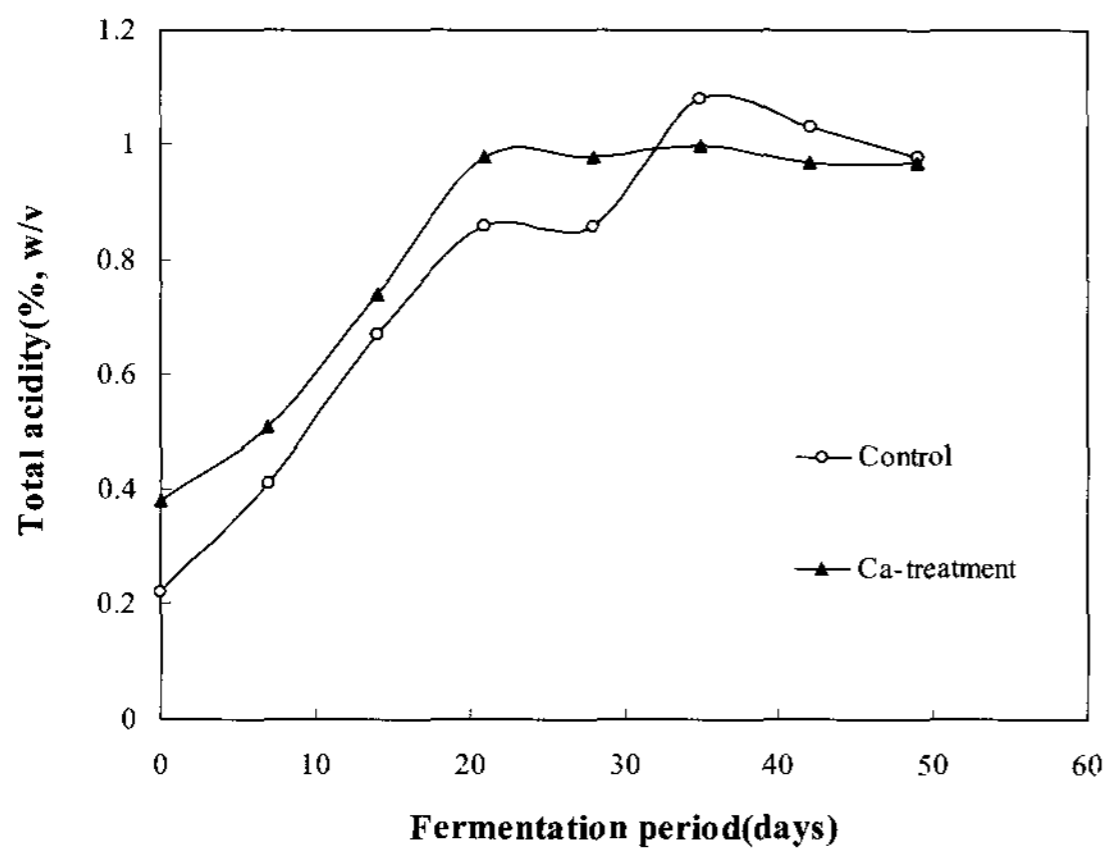
**총산함량 변화**

총산함량은 발효 숙성이 진행되면서 발효 21일까지 대조구 (일반배추)와 액상 칼슘비료 처리구 모두 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다. 특히 칼슘 처리구의 경우 발효 초기부터 발효 28일까지는 대조구보다 많은 총 산함량을 나타냈고, 발효 21일 이후부터 발효 말기까지는 거의 비슷한 총 산함량을 보였다. 대조구는 발효 28일 이후에 총 산함량이 큰 폭으로 증가하여 칼슘처리구보다 발효말기까지 많은 총 산함량을 나타냈다. 이상의 결과에서 칼슘을 처리한 배추로 김치를 담글 경우 발효 초기보다는 발효 중기와 말기에 발효의 진행을 약간 늦추는 것으로 보였다(Fig. 3).

**Table 2.** Sensory evaluation scores of control and Ca-treated *Kimchi* during fermentation at 7°C

Sensory characteristics	Days	Samples		t-value	p-value
		Control	Ca-treatment		
Appearance	0	4.00±1.56	5.30±0.82	2.10	0.03*
	7	5.20±0.79	5.10±0.88	2.10	0.79
	14	4.78±0.83	5.89±0.60	2.12	0.01*
	21	5.00±1.15	5.40±1.35	2.10	0.49
	28	5.60±1.17	5.10±1.10	2.10	0.34
	35	5.00±0.94	5.30±1.25	2.10	0.55
	42	5.70±0.67	5.60±0.84	2.10	0.77
Smell	0	4.20±1.14	4.90±0.74	2.10	0.12
	7	5.20±0.79	4.70±1.06	2.10	0.25
	14	5.33±1.22	6.11±1.05	2.12	0.17
	21	5.00±0.94	5.10±0.74	2.10	0.79
	28	5.60±1.17	4.80±1.32	2.10	0.17
	35	4.00±1.41	4.70±1.57	2.10	0.31
	42	4.70±1.42	3.30±1.42	2.10	0.04*
Taste	0	4.00±1.76	4.60±1.17	2.10	0.38
	7	4.90±1.37	4.40±1.51	2.10	0.45
	14	4.89±1.36	5.78±1.20	2.10	0.16
	21	5.20±1.23	4.70±1.42	2.10	0.41
	28	5.20±1.14	4.10±1.29	2.10	0.06
	35	3.70±1.77	4.30±1.57	2.10	0.43
	42	4.60±1.43	2.90±1.85	2.10	0.03*
Texture	0	4.90±1.37	4.60±1.17	2.10	0.61
	7	5.70±0.95	5.80±0.79	2.10	0.80
	14	5.44±1.33	6.22±1.20	2.12	0.21
	21	5.60±1.26	5.70±0.82	2.10	0.84
	28	5.50±1.18	4.90±1.37	2.10	0.31
	35	4.90±1.37	5.10±1.10	2.10	0.72
	42	4.80±1.40	4.50±1.08	2.10	0.60
Overall acceptability	0	3.90±1.66	4.70±1.06	2.10	0.22
	7	4.90±1.20	4.80±0.92	2.10	0.84
	14	5.00±1.22	6.00±1.00	2.10	0.06
	21	5.20±0.79	5.00±1.05	2.10	0.64
	28	5.50±0.85	4.30±0.82	2.10	0.00**
	35	4.20±1.81	4.40±1.58	2.10	0.80
	42	4.80±1.03	3.70±1.25	2.10	0.04*

\* p<0.05, \*\* p<0.01

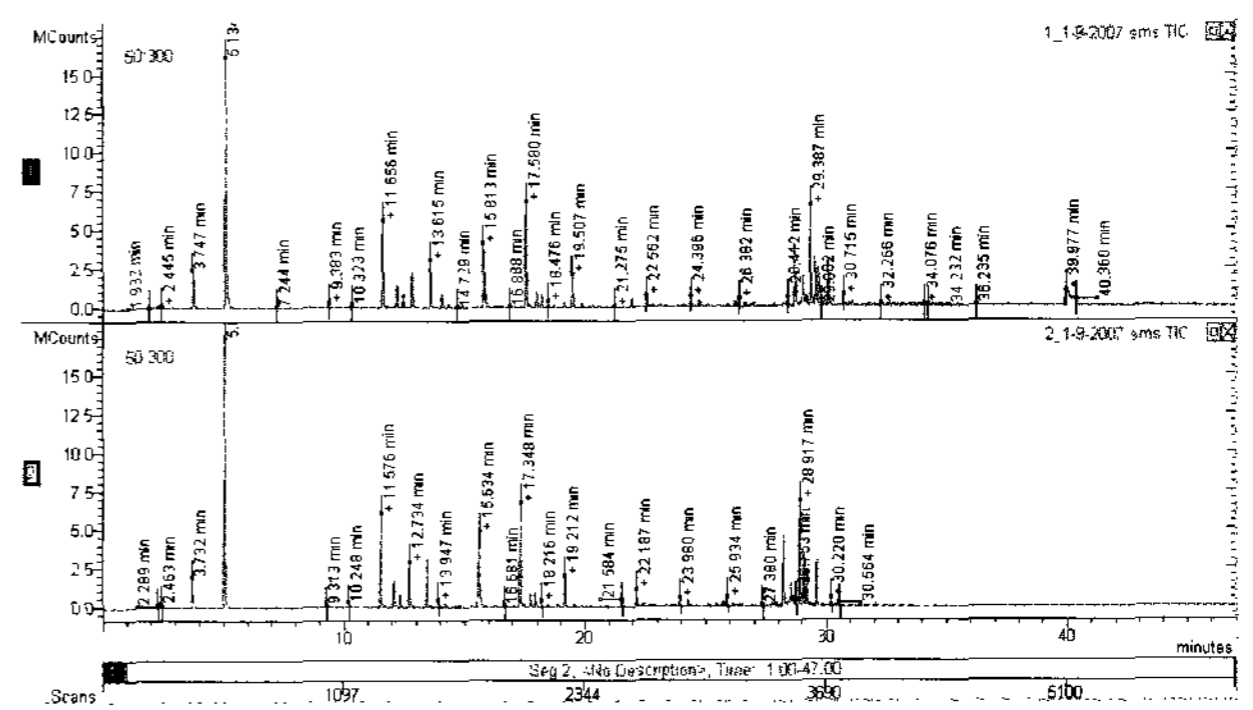


**Figure 3.** Changes in total acid content of Control and Ca-treated *Kimchi* during fermentation at 7°C.

**관능검사**

관능검사 결과 칼슘처리구는 발효 14일에 외관, 냄새, 맛, 조직감, 전반적인 기호도 모두 가장 높은 점수를 받아 좋은 평가를 나타내었다. 대조구의 경우, 발효 21일에는 조직감과 맛의 점수가 높은 점수를 받았고, 발효 28일에는

외관, 냄새, 기호도가 가장 높은 점수를 받아 좋게 평가되었다. 발효 35일에는 칼슘처리구가 모든 항목에서 대조구보다 높은 점수를 받아 좋게 평가되었고, 발효 42일에는 대조구가 모든 항목에서 높은 점수를 받았다. 일반적으로 배추김치에서 가장 맛있는 시기의 총 산함량은 0.6~0.8%라고 알려져 있고, 발효 14일은 총 산함량이 맛있는 시기와 거의 비슷한 총 산함량을 보였고, 특히 칼슘처리구의 경우 맛있는 시기의 총 산함량과 같은 총 산함량의 결과를 나타냈다. 따라서, 관능검사요원들이 이 시기의 칼슘처리 김치가 가장 맛있다고 평가한 것으로 판단된다(Table 2). 칼슘제재를 첨가한 배추의 경우, 대조군보다 관능평가 결과가 우수한 것으로 나타났는데, 이는 산도와 배추의 경도 등이 조화롭게 이루어져 최적의 맛을 나타냈기 때문으로 사료된다(7).



**Figure 4.** GC Chromatogram of control and Ca-treated *Kimchi*'s flavor composition.

**향기성분 분석**

대조군과 칼슘처리군의 김치의 향기성분 변화를 알아보기 위하여 GC/MS를 이용하여 발효 10일째 되는 시기에 SPME를 이용하여 30분간 향기성분을 흡착시킨 후 탈착시켜 분석을 해본 결과 두 실험군 간의 유의적인 차이가 없었다(Fig. 4).

**결론**

본 연구는 기존의 방법보다 이온화율과 흡착력이 높은 친환경 액상칼슘비료를 제조하여 농작물에 시비함으로써 식물의 보관성을 장기화시켜 유통 과정에 의한 손실을 줄여 상품단가를 낮게 하며, 식이 식물의 칼슘함량을 높임으로써 양질의 농산물 생산은 물론, 수확량을 증대시키고 나아가 골다공증 등의 칼슘부족 현상에 대비한 칼슘강화 과채류 및 가공품 개발이 가능함을 보여준다. 앞으로 본 연구에 이어서 체계적으로 검증된 칼슘강화 과채류의 효능에 관한 보다 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

**요약**

탄산칼슘에 계면활성제를 적용 혼합하여 균일하게 분산된 액상칼슘비료를 제조하였다. 2개월간 6회에 걸쳐 최적화된 희석배율로 9종의 과채류에 엽면시비하여 미네랄

up-take 효율을 조사한 결과 칼슘함량이 대조군 대비 양배추와 감자가 각각 155%와 154%로 가장 많이 함유되어 있었으며 평균적으로 약 33% 정도 증가하는 경향을 보였다. 미네랄 증가 뿐 아니라 외형적으로 과채류가 더욱 견고하고 조직감이 증가되어 상품의 부가가치를 향상시키는 결과를 얻었다. 대조군에 비해 123%의 칼슘을 함유한 배추를 이용하여 가공된 김치 시제품의 관능검사 결과 칼슘 처리군은 발효 14일에 외관, 냄새, 맛, 조직감, 전반적인 기호도 모두 가장 높은 점수를 받았다.

### 감 사

본 연구는 산업자원부의 서원대학교 친환경 바이오 소재 및 식품 지역혁신센터 (BioRIC) 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 관능평가를 도와주신 영동대학교의 문성원 교수님께 감사의 말씀드립니다.

### REFERENCES

1. Easterwood, G. W. (2002), Calcium's role in plant nutrition, *Fluid Journal Winter*, 1-3.
2. Sims, J. L., J. H. Grove, and W. S. Schlotzhauer (1996), The effect of soluble calcium fertilizer and other agronomic factors on cured leaf yield, value, and nutrient uptake by berley tobacco, *Tobacco Science* **40**, 19-24.
3. Kim, B.-S., and Y.-R. Yeoung (2004), Suppression of bacterial soft rot on chinese cabbage by calcium fertilizer treatment, *Res. Plant Dis.* **10**, 82-85.
4. Shin, H.-J., H. G. Nam, I. J. Lim, and W. S. Cha (2006), Comparison of volatile flavor compounds in *Bokbunja* (*Rubus coreanus* Miquel) wines with and without mushroom extracts, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **21**, 410-413.
5. Lanauskas, J., N. Uselis, A. Valiuskaite, and P. Viskelis (2006), Effect of foliar and soil applied fertilizers on strawberry healthiness, yield and quality, *Agronomy Research* **4**, 247-250.
6. Kim, I. Y., M. Y. Kim, J. H. M. Kim, Y. S. Lee, and T. Chang (2006), Effect of foliar sprays of CaCl<sub>2</sub> for improving fruit quality of "Baekdo" peach fruit, *Korean J. Environ. Agric.* **25**, 276-283.
7. Park, W.-P., K.-D. Park, Y.-J. Cheong, and I. S. Lee (2002), Effect of calcium powder addition on the quality characteristics of Kimchi, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **31**, 428-432.
8. Moon, B. W., K. K. Kang, Y. C. Lee, K. W. Nam, and J. S. Choi (2002), Effects of tree-spray of liquid calcium compound on the changes in cell wall components, cell wall hydrolases, and cell wall structure during cold storage of non-astringent persimmon fruits, *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* **43**, 443-446.
9. Choi, H.-S., W.-S. Kim, and T.-H. Han (2002), Effect of fertigation and scattering with Ca contained solution on the soil properties, tree growth, and fruit quality in apple, *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* **43**, 507-511.