

참쌀풀 첨가량에 따른 김치의 발효 중 대사산물 및 전분 구조 변화

정두연¹ · 이주현² · 정현정^{3,*}

¹경북대학교 식품외식산업학과, ²신한대학교 식품조리과학부, ³전남대학교 식품영양과학부

Understanding the targeted metabolites and molecular structure of starch in Kimchi according to glutinous rice paste content during fermentation

Duyun Jeong¹, Ju Hun Lee², and Hyun-Jung Chung^{3,*}

¹Department of Food and Food Service Industry, Kyungpook National University

²Division of Food Science and Culinary Arts, Shinhan University

³Division of Food and Nutrition, Chonnam National University

Abstract This study identified and quantified the sugar-related metabolites and analyzed the structural features of starch in kimchi added with various concentrations of glutinous rice paste during fermentation. The pH values and total bacterial counts indicated that the fermentation of kimchi with 10% glutinous rice paste progressed more quickly than that of kimchi with other rice paste concentrations. The addition of glutinous rice pastes to kimchi resulted in increased glucose and decreased fructose contents during fermentation compared to the control kimchi. Maltose content increased significantly with increasing glutinous rice paste concentrations. The average chain length distribution of starch in kimchi decreased with increasing proportions of short chains as fermentation progressed. However, the average chain length distribution of starch increased with increasing glutinous rice paste concentration in kimchi. Our results confirmed that the sugar-related metabolites and starch structural changes were highly influenced by the added starch paste concentration.

Keywords: kimchi, gelatinized starch, fermentation, metabolites, molecular structure

서 론

김치는 밥과 함께 곁들여 먹는 한국의 전통음식으로 배추, 무 등의 여러 채소를 소금에 절여 다양한 부재료를 혼합하여 발효시킨 식품이다. 김치는 첨가되는 주재료, 부재료, 지역, 담금 방법에 따라 100여종 이상이 있는 것으로 알려져 있고, 그에 따라 맛과 품질이 다르다(Lee와 Han, 1998a; Mheen과 Kwon, 1984). 김치를 만들 때 일반적으로 고춧가루, 부추, 생강, 마늘이 필수적으로 첨가되며, 필요에 따라 부추, 멸치젓, 새우젓 등이 사용되어 이로 인하여 김치 발효에 관여하는 미생물 생육뿐만 아니라 김치 품질에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Lee와 Choi, 1998). 최근에, 김치는 항암작용, 장 건강 증진, 대사증후군 억제, 면역력 증강 등 다양한 생리활성을 검증함으로써 김치의 건강 기능성이 규명되고 건강식품으로 인식되고 있어 전 세계적으로 인기있는 대표 음식으로 자리잡고 있다(Choi와 Islam, 2009; Kim 등, 2019).

김치를 제조할 때 절임 배추에 다양한 부재료와 함께 잘 혼합 후 찹쌀 혹은 밀가루를 이용하여 풀을 만들어 첨가한다(Park, 2002). 풀은 찹쌀가루 혹은 밀가루를 물과 함께 혼합 후 열을 가하여 전분의 호화과정을 거쳐 제조한 김치 재료로서 일반적으로

김치 숙성을 촉진시키거나, 맛과 향을 개선시키고 점성을 나타내기 위해 사용한다고 알려져 있다(Jang과 Park, 1998). 본 연구에 사용된 찹쌀은 일반적으로 waxy rice 혹은 sweet rice라고 불리기도 하며, 전분을 구성하는 아밀로펙틴 분자 비율이 거의 98% 이상으로 열처리 후 끈적한 식감과 부드러운 식감을 나타내기 때문에 한국 전통 음식에 광범위하게 사용되고 있다. Jang과 Park(1998)은 찹쌀풀에 의해 부추김치의 풋내를 제거하여 맛을 개선시키고 부드러운 조직감을 나타내며, 미생물 생육을 촉진시켜 젖산 발효를 돕고 환원당 함량을 크게 변화시켰다고 보고하였다. Lee와 Han(1998b)은 전분풀은 김치발효를 촉진시키며 밀가루풀이 찹쌀풀보다 발효가 더 빨리 진행된다고 보고하였고, Lee와 Han(1998a)은 찹쌀풀 첨가군이 이취와 신맛이 가장 적게 나타나 전체적인 선호도가 가장 높았고 숙성이 빨리 진행된 밀가루풀 첨가군이 선호도가 가장 낮다고 보고되어 있다.

김치발효에 의해 생성되는 lactic acid bacteria는 김치의 대사산물 형성에 큰 영향을 미친다(Seo 등, 2018). 김치발효과정 동안 형성되는 대사산물은 glucose, fructose, sucrose, maltose 등의 유리당과 lactic acid, acetic acid 등의 유기산, mannitol, amino acid로 김치의 맛과 향을 결정하는 주요성분으로 알려져 있다(Seo 등, 2018). 또한, 찹쌀가루는 약 90%이상 전분으로 구성되어 있기 때문에 김치 발효과정에서 전분은 amylolytic enzyme에 의해 glucan의 작은 크기로 분해되어 당과 관련된 대사산물에 많은 영향을 미칠 수 있다(Jeong 등, 2018). 따라서 본 연구는 김치에 첨가되는 찹쌀풀의 양에 따라 발효 과정 동안 발생하는 전분 유래 대사산물 및 전분 구조를 분석하여 이들이 김치의 품질에 미치는 영향을 조사하였다.

*Corresponding author: Hyun-Jung Chung, Division of Food and Nutrition, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea
Tel: +82-62-530-1330
Fax: +82-62-530-1339
E-mail: hchung@jnu.ac.kr
Received June 23, 2021; revised July 23, 2021;
accepted July 23, 2021

재료 및 방법

김치 제조

본 연구에 사용한 배추 김치는 광주광역시 선김치(Gwangju, Korea)에서 참쌀풀이 첨가되지 않은 당일 제조한 것을 구입하여 사용하였다. 배추 김치에 첨가되는 참쌀풀은 참쌀가루(동진찰)와 물을 20:70 비율로 혼합하고 가열하고 냉각한 후에 배추 김치 중량의 2.5, 5.0, 10.0% (w/w) 해당되는 양만큼 균일하게 첨가하였다. 참쌀풀이 첨가되지 않은 김치는 대조군으로 사용하였다. 참쌀풀이 첨가된 배추 김치는 멸균백에 밀봉 포장하고 플라스틱 김치통에 저장하여 최대한 공기와 접촉을 피하도록 하였다. 김치 시료는 발효과정을 활성화시키기 위하여 하룻 동안 20°C에서 저장한 후 4°C로 옮겨 0, 1, 2, 5, 10, 20일 동안 저장하면서 발효를 진행하였다(Seo 등, 2018).

김치의 품질 특성을 분석하기 위하여 여과액을 사용하여 측정하였다. 밀봉 포장된 김치는 멸균된 거즈 4겹으로 여과하여 김치 여과액을 얻었다. 김치 여과액은 10분 동안 원심분리(3500 rpm, 4°C)하여 상등액과 침전물을 얻은 후 초저온냉동고(-80°C)에서 저장하였다.

김치 내 pH 및 미생물 검사

균질화된 김치 여과액의 pH는 pH electrode (Orion 3-Star, Thermo-Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)로 측정하였다. 김치의 총균수는 3M 건조필름을 사용하여 측정하였다. 김치 여과액은 멸균생리식염수(0.85% NaCl)로 희석하고 3M Petrifilm™ aerobic count plate (3M, St Paul, MN, USA)에 1 mL씩 접종한 후 35°C에서 48시간 배양하여 Log CFU/g로 총균수를 표현하였다.

김치 내 총 전분 함량

김치 내 총 전분 함량은 동결 건조된 침전물을 시료로 사용하였으며, total starch assay kit (Code K-TSTA, Megazyme International Ireland Ltd., Bray, Ireland)를 이용하여 AACC의 방법(Method 76-13.01)으로 분석하였다(AACC, 2000).

김치 내 당류 및 당알코올 분석

김치 여과액의 상등액에 존재하고 있는 저분자 당류(glucose, fructose, sucrose 및 maltose)와 당알코올류(sorbitol과 mannitol)는 high performance anion exchange chromatography-pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD) (Dionex ICS-5000, Dionex Co., Sunnyvale, CA, USA)을 이용하여 분석하였다. 상등액은 0.45 µm의 nylon filter를 이용하여 여과하였으며, 외부 표준 검량선 범위 안에 포함되는 수준으로 희석하여 분석 용액으로 사용하였다. 분석용액은 HPAEC-PAD에 10 µL를 주입하였고, 분석컬럼은 CarboPac PA1 analytical 컬럼 (3.0×250 mm, Dionex Corp.)과 CarboPac PA1 guard 컬럼 (3.0×50 mm, Dionex Corp.)을 연결하여 사용하였으며, 150 mM NaOH (50% Sodium hydroxide, Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA)을 등용매 용리(isocratic elution) 조건에서 1.0 mL/min 속도로 분석하였다.

김치 내 전분의 구조 분석

김치 내 전분의 아밀로펙틴 사슬길이 분포(branch chain length distribution)는 동결상태(-80°C)의 김치 여과액의 침전물을 동결건조(FD8515, Ilshin Lab Co. Ltd., Seoul, Korea)후 분말 시료를 얻은 후 분석하였다. 아밀로펙틴 사슬길이 분포는 Jeong 등(2018)의 방법을 이용하여 HPAEC-PAD (Dionex ICS-5000, Dionex

Co., Sunnyvale, CA, USA)을 사용해 분석하였다. 동결건조된 시료 10 mg은 90% 다이메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO, Merck, Darmstadt, Germany)에 분산시키고 20분 동안 교반과 함께 끓는 물 상태에서 가열 후 분산액의 3배 부피의 에탄올을 첨가하고 15분 동안 2,700 rpm의 속도로 원심분리하여 침전물을 얻었다. 침전된 시료에 50 mM sodium acetate (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) buffer (pH 3.5) 2 mL 첨가하여 분산시키고, isoamylase (Cat. No E-ISAMY, Megazyme International Ltd., Wicklow, Ireland)을 5 µL 첨가하여 교반과 함께 37°C에서 20시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 시료는 0.45 µm의 nylon filter를 이용하여 여과하고 HPAEC-PAD에 주입하여 분석하였다. 기기 분석 조건은 CarboPac PA200 컬럼(3×250 mm, Dionex Corp.)과 CarboPac PA200 guard 컬럼(3×50 mm, Dionex Corp.)을 함께 연결하여 500 mM sodium acetate와 150 mM NaOH (50% Sodium hydroxide, Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA)을 농도구배용리(gradient elution) 조건에서 0.5 mL/min의 유속으로 분석하였다.

통계분석

모든 실험은 최소 3회 이상을 실시하여 평균과 표준편차로 나타냈고 통계분석은 SPSS (Version 12.0, SPSS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 결과 값에 대해 분산분석(ANOVA)을 시행하였고, 각 시료 간의 유의성 검증은Duncan의 다중비교(Duncan's multiple test)로 95% 신뢰수준에서 실시하였다.

결과 및 고찰

김치 발효과정 중 pH의 변화

김치는 발효과정 중 배추의 효소와 미생물에 의해 주성분인 탄수화물이 분해되고, 유기산이 생성되어 특유의 신선한 신맛을 주기 때문에 pH를 김치의 주요 품질 지표로 나타낸다(Choi 등, 2016). 참쌀풀을 김치에 0, 2.5, 5.0, 10.0% (GRP2.5, GRP5.0, GRP10.0)로 달리하여 첨가한 김치를 20일 동안 저장하고 발효과정 중 나타난 pH변화를 살펴본 결과는 Fig. 1A에 나타났다. 배추김치를 담근 직후 김치 여과액의 pH는 약 5.2-5.6으로, GRP2.5 시료가 가장 낮은 값을 나타냈고, GRP10.0시료가 가장 높은 값을 보였다. 0.5일 저장 후, 모든 시료에 대한 김치액의 pH는 약간 증가(pH 5.5-5.7)하였다. Jung 등(2012)은 김치내 다양한 채소에서 나온 수액 때문에 발효 초기에 pH가 약간 증가하였다고 보고하였으며, Yun 등(2014)은 절임 배추와 양념소가 김치 발효에 미치는 연구를 통해 절임 배추의 pH (5.1)가 양념의 pH (5.6)보다 높다고 보고하였다. 김치액의 pH는 저장 2일차까지 빠르게 감소하였고(pH 4.2), 저장 10일차부터 안정적으로 서서히 감소하여 저장 20일차의 pH는 3.9-4.1를 나타났다. 저장 2일 동안 pH의 빠른 감소는 김치 제조 직후 20°C에서 하룻 동안 보관하는 과정 중 김치 내 존재하고 있던 유산균에 의해 당분해과정이 형성되고, 그로 인해 lactic acid나 succinic acid와 같은 유기산 성분이 형성이 되었기 때문이다(Seo 등, 2018; Ryu 등, 1984).

김치의 pH는 첨가된 참쌀풀 함량에 따라 차이를 나타냈다. 김치를 담근 직후부터 발효 하루만에 김치에 첨가된 참쌀풀 함량이 증가함에 따라 pH가 크게 감소하였다. 특히, GRP10.0 시료는 저장 10일차까지 다른 시료에 비해 유의적으로 낮은 pH값을 나타냈다. 발효 5일차에는 참쌀풀(호화전분)이 첨가되지 않은 대조군 시료가 상대적으로 높은 pH를 나타내며, 김치발효가 느리게 진행된 것으로 보였다. 김치발효 20일차 모든 시료의 pH는 3.9-4.1로 첨가된 전분농도와 상관없이 큰 차이를 나타내지 않았다.

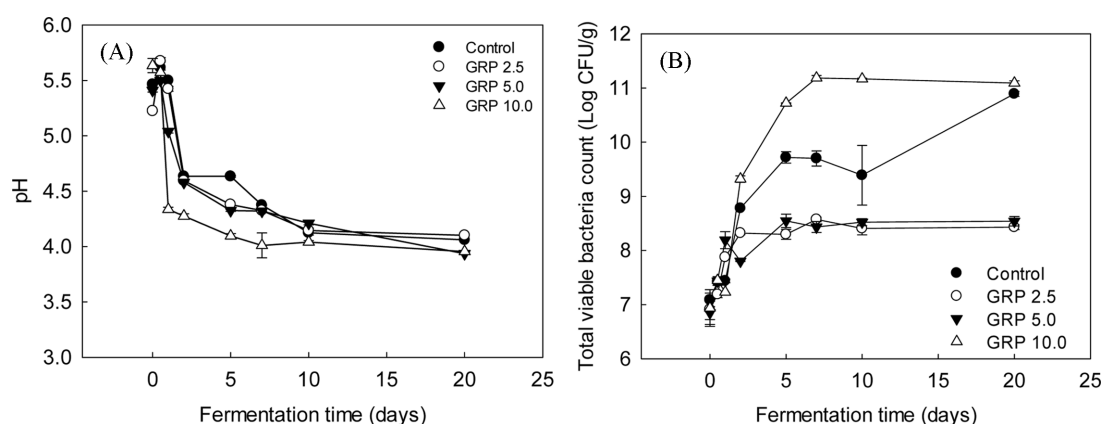


Fig. 1. Changes in pH (A) and total bacteria count (B) of kimchi during fermentation. Control, without glutinous rice paste; GRP, glutinous rice paste; 2.5, 5.0, and 10.0, glutinous rice paste concentration (%)

이와 같은 결과는 호화전분으로부터 김치발효에 이용되는 영양원이 대부분 소진되었기 때문이라고 생각된다. 또한, Lee와 Han (1998a)은 김치발효 7일 이후 pH 3.8 이하로 떨어지지 않는 이유를 김치 내 존재하고 있는 산이 약산이기 때문에 해리도가 낮아 김치발효가 진행되더라도 pH 3.0 이하로 떨어지지 않는다고 보고하였다.

총균수의 변화

김치는 저장온도, 염농도, 부재료등에 의한 복합 발효과정을 통해 다양한 미생물들의 연속적인 작용에 의해 숙성이 진행된다고 알려져 있다(Lee와 Han, 1998a). 김치에 첨가되는 찹쌀풀 함량에 따른 총균수의 변화를 Fig. 1B에 나타냈다. 김치를 담근 첫날 김치의 총균수는 6.9-7.0 Log CFU/mL을 나타냈고, 김치 숙성이 진행되면서 대부분 시료에서 5일 동안 빠르게 급격하게 증가한 시기는 pH가 급격히 감소한 시기와 일치하는 경향을 확인할 수 있었다. 김치를 담근 직후 김치의 총균수는 찹쌀풀 첨가량에 따라 큰 차이를 나타내지 않았다. 김치발효 2일 이후부터 시료간 차이를 나타내며 찹쌀풀이 가장 많이 포함된 GRP10.0 시료의 총균수가 다른 시료에 비해 빠르게 증가하여 저장 7일차에 11.2 Log CFU/mL로 유의적으로 가장 높은 총균수를 나타냈다. 반면에, GRP2.5와 GRP5.0은 20일 간의 저장기간 동안 시료간 총균수의 큰 차이를 나타내지 않았고, 저장 5일차에 최대 총균수를 나타내어 GRP10.0 시료에 비해 빠르게 총균수의 생육을 저해시켰다. 찹쌀풀 첨가량이 많을수록 미생물 생장을 위한 영양원이 많아져 이를 통해 찹쌀풀은 발효속성을 도와 총균수의 증가를 가져온 것으로 생각된다. Lee와 Han(1998b)은 발효 적숙기인 pH 4.0-4.5 사이인 5일차에 총균수가 가장 높았으며, 대조군(찹쌀풀 미첨가)에 비해 찹쌀풀 첨가군에서 총균수가 높았음을 보고하였다.

총 전분 함량의 변화

찹쌀풀을 첨가한 김치를 20일 동안 발효시키면서 김치의 총 전분 함량 변화를 측정한 결과는 Fig. 2에 나타냈다. 대조군 김치는 찹쌀풀을 첨가하지 않았기 때문에 총 전분은 관찰되지 않았으며, 찹쌀풀이 첨가된 시료에 대해서는 총 전분 함량이 감소하는 경향을 나타냈다. 김치를 담근 직후 총 전분 함량은 GRP10.0 (21.6%)가 가장 높았으며 GRP5.0 (13.3%), GRP2.5 (6.8%) 순서대로 나타났다. 모든 시료의 총 전분 함량은 저장 하룻 동안 빠르게 감소하여, 남은 저장기간 동안 2.5-8.0% 수준까지 서서히 감

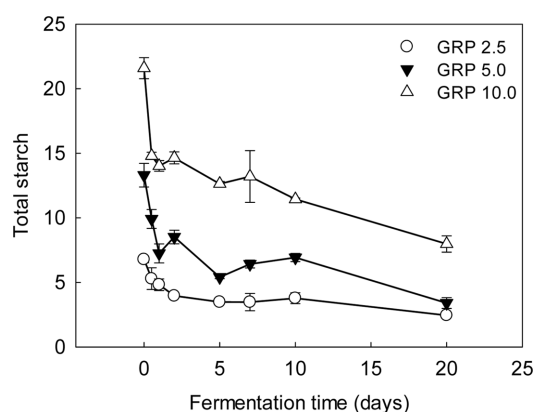


Fig. 2. Changes in total starch content of kimchi during fermentation. GRP, glutinous rice paste; 2.5, 5.0, and 10.0, glutinous rice paste concentration (%)

소하였다. 특히, GRP10.0 시료는 다른 시료에 비해 저장 하룻 동안 총 전분 함량의 감소폭이 가장 컸으며, GRP2.5 시료는 상대적으로 낮은 감소폭을 나타내어 pH의 결과와 비슷한 경향을 나타낸 것으로 확인하였다. 이는 첨가되는 찹쌀풀 함량이 높을수록 총 전분 함량이 높아지는 결과와 동시에 미생물의 생장을 도울 수 있는 영양분이 많아져 총균수 및 유기산 함량이 많아져 낮은 pH값을 나타낸 결과라고 생각된다. Hahn 등(2002)은 전분 가수분해 효소인 α -amylase, β -amylase, glucoamylase와 같은 amylolytic enzyme 복합효소에 대한 김치의 발효에 따른 활성측정을 통해 발효 2일 이후 효소 활성이 증가로 인해 탄수화물이 가수분해되어 유리당을 생성시켜 김치의 맛을 상승시키는 원인으로 보고하였다. 또한, Jeong 등(2018)은 초기발효단계에서 유기산에 의해 크기가 작은 분자의 당으로 분해되어 pH가 빠르게 감소하고 총균수가 감소하였다고 보고하였다.

저분자 당 함량 변화

김치는 발효과정 중 유래되는 대사산물인 유리당, 당알코올, 아미노산, 유기산 성분들은 김치의 맛과 향과 같은 품질특성에 영향을 미친다고 알려져 있다(Ha 등, 1989). 또한, 김치에 함유되어 있는 당은 김치발효에 관여하는 미생물들의 생육에 필요한 탄소원으로 배추의 세포벽 다당류 분해에 의해 발효과정 중 함량이 변하는 것으로 알려져 있다(Choi 등, 2016). 찹쌀풀 함량에 따라

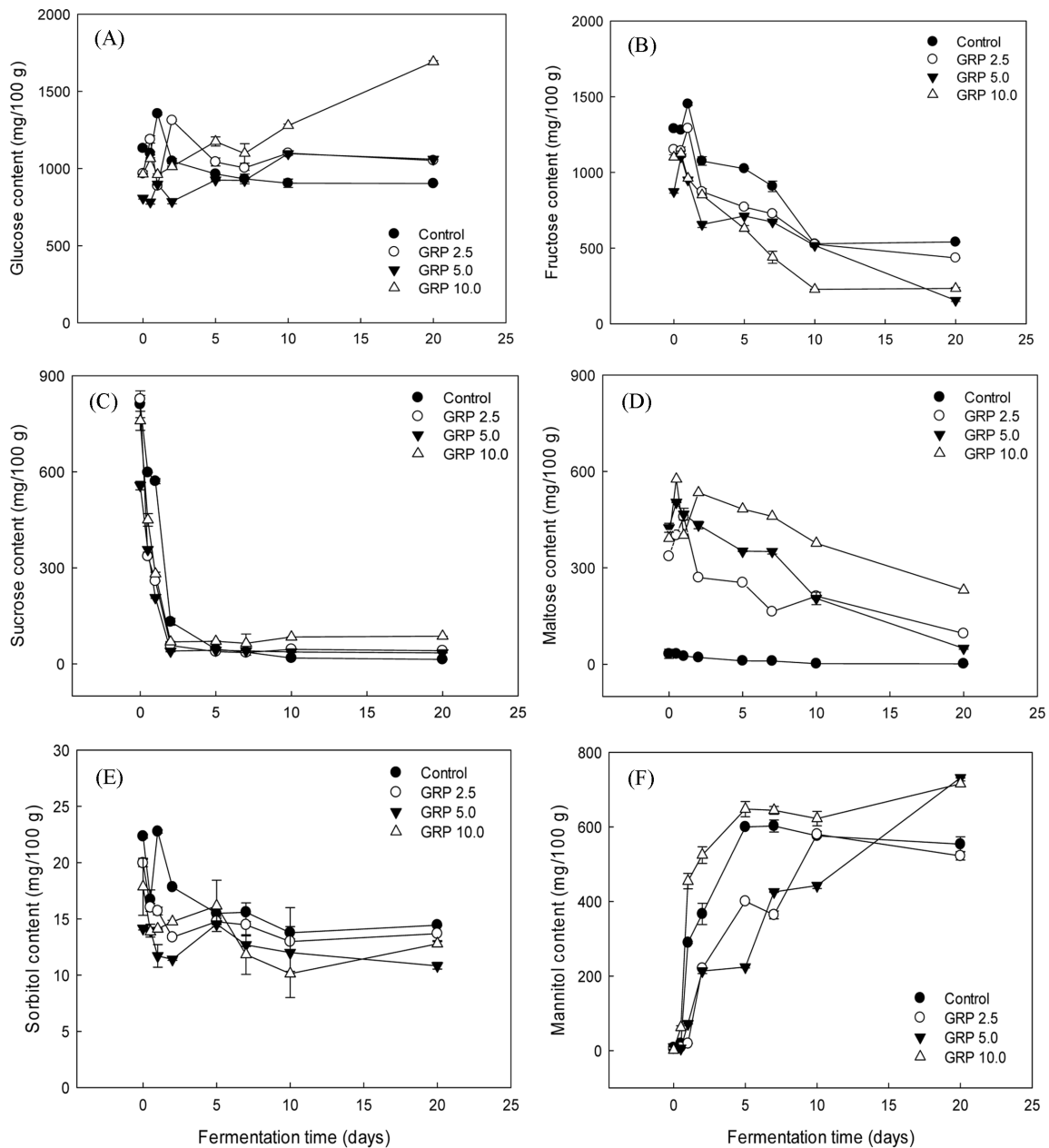


Fig. 3. Changes in sugars (A-D) and sugar alcohols (E-F) during kimchi fermentation. (A), glucose; (B), fructose; (C), sucrose; (D), maltose; (E), sorbitol; (F), mannitol. Control, without glutinous rice paste; GRP, glutinous rice paste; 2.5, 5.0, and 10.0, glutinous rice paste concentration (%)

제조된 김치의 저장 중 저분자 당 함량 변화는 Fig. 3에 나타냈으며, HPAEC-PAD에 의해 검출된 유리당과 당알코올은 glucose, fructose, sucrose, maltose, sorbitol, mannitol이 분석되었다. 검출된 glucose와 fructose는 김치에서 관찰할 수 있는 주요 유리당으로서 발효과정 중 젖산균 생육을 위한 탄소원으로서 중요한 역할을 하고 있다(Jeong 등, 2018). 김치시료의 glucose (Fig. 3A)와 fructose (Fig. 3B) 함량은 다른 유리당 성분들에 비해 큰 비중을 차지하고 있었다. Glucose 함량은 저장 5일차부터 찹쌀풀 첨가량에 따라 유의적인 차이를 나타내며, 찹쌀풀 첨가량이 가장 많은 GRP10.0 시료는 다른 시료에 비해 유의적으로 가장 높은 glucose 함량을 나타냈다. 저장 10일부터는 GRP2.5와 GRP5.0 시료가 유의적인 차이 없이 비슷한 수준의 glucose 함량을 나타냈으며, 찹쌀풀이 첨가되지 않은 대조군(찹쌀풀 미첨가)은 가장 낮은 glucose

함량을 나타냈다. 이 결과로부터 김치제조시 첨가되는 찹쌀풀 함량이 많을수록 전분 함량이 증가하여 glucose 함량이 증가하였음을 확인할 수 있었다. Glucose 함량은 GRP10.0 시료를 제외한 모든 시료는 1-2일 저장기간 동안 서서히 증가하여 최대 함량을 나타냈으며, 남은 저장기간 동안 서서히 감소하는 경향을 나타냈다. 또한, 저장 5일차부터는 저장기간에 따라 glucose 함량의 큰 변화가 없었음을 확인하였다. Jeong 등(2013)의 연구에서는 채소로부터 유리되거나 sucrose의 가수분해에 의해 당 함량이 증가한다고 보고하였으며, 반면에 Park 등(2016)은 젖산균의 빠른 생육에 의해 glucose 등과 같은 유리당의 함량이 저장 초기에 감소하였다고 보고하였다. GRP10.0은 다른 시료와 다르게 7일 저장 이후 빠르게 glucose 함량이 급격히 증가하였다. 이와 같은 결과는 GRP10.0의 총균수 결과로부터 미생물 생장이 7일차에 최대를 이

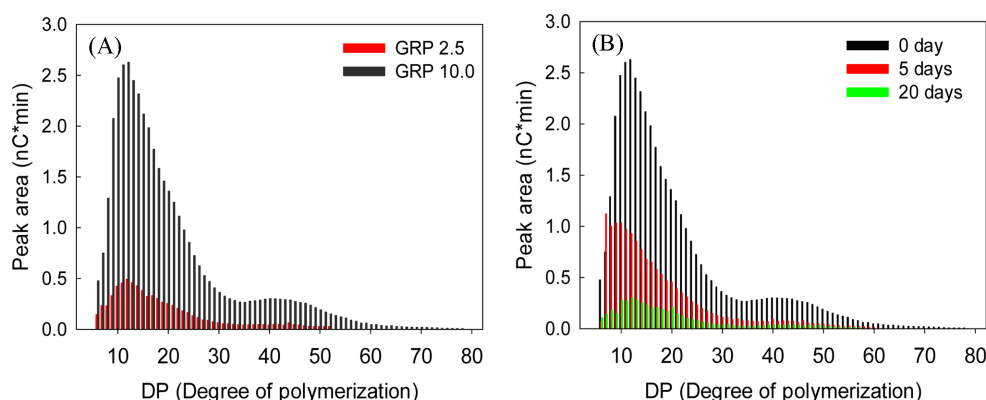


Fig. 4. HPAEC chromatogram of amylopectin in kimchi with glutinous rice paste before fermentation (A) and changes of peak area in kimchi with glutinous rice paste during fermentation (B). GRP, glutinous rice paste; 2.5 and 10.0, glutinous rice paste concentration (%); 0 day, 5 days, and 20 days, fermentation time

루었기 때문에 7일 이후부터는 미생물 생장을 위해 필요한 glucose 영양원이 소비되지 않고, 전분이 분해되어 glucose 생성이 지속되었기 때문이라고 생각한다. Fructose 함량은 저장 1일 동안 빠르게 증가하다가 2일부터 10일차까지 빠르게 감소하는 경향을 나타내어 glucose와 함께 미생물 생육을 위한 영양원으로 사용되었기 때문이라고 생각한다. 저장 20일차 시료에서 대조군이 가장 많은 fructose 함량을 나타냈고, GRP10.0은 저장 10일차에 다른 시료에 비해 유의적으로 가장 낮은 함량을 나타냈다. GRP10.0은 김치발효를 위한 영양원이 풍부하여 bacteria 생육을 위한 탄소원으로 fructose가 크게 소모되었으며, 발효과정 동안 lactate, acetate, mannitol, glycerol, ethanol과 같은 대사산물로 많이 전환이 되었기 때문에 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 보고되었다(Jeong 등, 2013).

김치시료의 sucrose 함량은 대조군을 포함한 찹쌀풀을 첨가한 시료 모두 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 3C). 특히, 모든 시료는 김치발효 2일만에 sucrose가 감소하여 14.5~86.7 mg/100 g 수준을 나타냈으며, 그 이후로는 일정한 함량을 나타냈다. 저장 초기에는 대조군이 찹쌀풀 처리군보다 sucrose 함량이 높았으나 저장 2일부터는 처리군 시료가 상대적으로 높은 결과를 나타냈다. 이러한 차이는 찹쌀풀 첨가에 의해 미생물 생장 환경이 다양하기 때문이라고 보고되었다(Jeong 등, 2018). 김치발효후기에 sucrose 함량은 찹쌀풀이 상대적으로 많이 첨가된 GRP10.0 (86.8 mg/100 g)이 유의적으로 다른 시료(14.5 mg/100 g~41.6 mg/100 g) 보다 많이 검출된 것으로 확인되었다.

김치의 maltose 함량은 저장하기 전 32.5 mg/100 g~424 mg/100 g 수준으로 검출되었으나 저장 하룻 동안 증가하는 경향을 나타냈고, 그 이후 저장기간이 증가함에 따라 크게 감소하여 20일차에는 1.3 mg/100 g (대조군)~230.8 mg/100 g (GRP10.0) 수준으로 나타났다(Fig. 3D). 저장 하룻 동안 김치의 maltose 함량이 증가하는 경향은 발효가 크게 활성화되어 amylolytic enzyme에 의해 전분이 가수분해되어 maltose를 생성했기 때문이라고 생각되며, 이와 같은 결과는 총 전분 결과(Fig. 2)를 통해 유추해볼 수 있었다. 찹쌀풀이 첨가되지 않은 대조군의 경우 저장하기 전부터 다른 시료에 비해 매우 낮은 수준의 maltose 함량을 나타냈고, Jeong 등(2018)은 발효 시작이후부터 glucose로 완전히 가수분해되었기 때문에 검출되지 않았다고 보고하였다. Choi 등(2016)은 김치의 maltose 함량이 초기에 79.24~143.07 mg/100 g 수준으로 검출되었다고 보고하였으나 저장 6주차부터 모든 처리군에서 검출되지 않았다.

주로 음식의 맛과 향에 영향을 미치는 당알코올인 sorbitol과 mannitol의 김치내 함량 변화를 Fig. 3E-F에 나타냈다. Sorbitol의 함량은 다른 당류의 성분들에 비해 매우 적은 양(10 mg/100 g~22.4 mg/100 g)이 검출되었고, 모든 시료에 대해 저장기간에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타냈다. 찹쌀풀이 첨가되지 않은 대조군 김치의 sorbitol 함량은 저장 전에 가장 높은 함량을 나타냈고, 저장 20일 이후에도 찹쌀풀이 첨가된 처리군에 비해 높은 결과를 나타냈다. 한편, 찹쌀풀이 가장 많이 첨가된 GRP10.0에서 저장 10일차에 가장 낮은 sorbitol 함량을 나타냈다. Mannitol은 음식을 섭취할 때 청량감을 나타내는 특성이며, fructose로부터 발효에 의해 생성할 수 있다고 보고되었다(Aarnikunnas 등, 2002; Ha 등, 1989). 김치의 mannitol 함량은 저장 초기 5일 동안 빠르게 증가하는 경향을 보였고, 이와 같은 결과는 fructose결과(Fig. 3B)와 반대되는 상관성을 보였다. GRP10.0은 저장기간 내내 다른 시료보다 mannitol 함량이 높았으며, 20일차에는 GRP5.0과 GRP10.0 시료가 731.5 mg/100 g, 715.7 mg/100 g로 비슷한 mannitol 함량을 나타냈다. 본 연구를 통해 김치에 첨가되는 찹쌀풀의 함량에 따라 전분유래 대사산물의 함량 및 대사산물간의 상관성을 확인할 수 있었다.

전분구조변화

찹쌀풀이 첨가된 김치내 전분구조변화는 HPAEC-PAD를 이용하여 아밀로펙틴 사슬 길이 분포 분석을 통해 확인하였으며, 이를 통해 얻어진 크로마토그램은 Fig. 4에 피크면적값으로 나타났다. Hanashiro 등(1996)은 아밀로펙틴 분지 사슬길이 분포는 중합도에 따라 A사슬(DP 6-12), B1 사슬(DP 13-24), B2 사슬(DP 25-36), B3+사슬(DP ≥37)로 분류하였다. 본 연구에서는 아밀로펙틴의 중합도(DP, degree of polymerization) 83까지 분석되었고, DP 6-83에 대해 피크면적값은 찹쌀풀 첨가량에 따라 증가하는 결과를 나타냈다(Fig. 4A). Fig. 4B는 GRP10.0에 대한 저장기간에 따른 피크면적값을 나타냈다. 그 결과 각각의 DP 6-83에 대해 저장기간이 증가할수록 피크면적이 감소하는 경향을 나타냈으며, 이와 같은 결과는 찹쌀풀을 첨가함으로써 발효과정에 의해 전분이 가수분해(Fig. 2)되어 저분자 당류가 형성되고 미생물의 탄소원으로 활용된 것으로 생각된다. Hu 등(2013)은 LAB (lactic acid bacteria)이 α(1→4)와 α(1→6) 결합을 절단하여 DP가 높은 isomalto-oligosaccharide을 대사할 수 있다고 보고하였다.

HPAEC-PAD 분석을 통해 얻어진 크로마토그램으로부터 저장기간에 따라 잔존하는 전분의 아밀로펙틴 평균사슬길이 및 아밀

Table 1. Structural changes of amylopectin in starch during kimchi fermentation

Sample	Fermentation time (days)	Average chain length of amylopectin	Amylopectin chain length distribution (%)			
			DP 6-12	DP 13-24	DP 25-36	DP ≥37
GRP 2.5	0	19.0±0.4b	30.6±1.2c	48.5±0.5b	11.6±0.1bc	9.3±0.8b
	1	17.8±0.0d	37.5±0.1a	43.1±0.2d	11.9±0.1b	7.5±0.1c
	2	17.6±0.3d	36.8±1.4a	45.0±0.8c	11.1±0.5cd	7.1±0.1c
	5	18.4±0.1c	33.4±0.1b	47.0±0.5b	10.9±0.0d	8.7±0.5b
	10	19.7±0.1a	29.1±0.0cd	48.2±0.4b	11.4±0.2abc	11.4±0.2a
	20	18.0±0.1cd	28.0±0.2d	53.9±0.8a	12.8±0.1a	5.3±0.7d
GRP 10.0	0	20.3±0.1a	29.4±0.3f	46.4±0.1b	11.7±0.1ab	12.5±0.0a
	1	19.2±0.1c	34.8±0.3d	42.5±0.1c	11.8±0.0a	10.9±0.1b
	2	18.0±0.0d	38.2±0.4b	41.6±0.5d	11.5±0.1b	8.7±0.2c
	5	17.3±0.0e	40.7±0.1a	41.9±0.2d	10.0±0.0d	7.4±0.1d
	10	19.0±0.2c	37.0±0.5c	40.9±0.2e	9.2±0.2e	12.8±0.5a
	20	19.5±0.1b	30.5±0.2e	47.3±0.1a	10.8±0.0c	11.4±0.3b

Different letters indicate significant difference according to fermentation time ($p<0.05$)
GRP, glutinous rice paste; 2.5 and 10.0, glutinous rice paste concentration (%)

로펙틴 분지 사슬길이 분포 결과를 Table 1에 나타냈다. GRP10.0의 평균사슬길이는 5일 동안 저장했을 때 유의적으로 감소하는 경향을 나타냈고, 그 이후로는 증가하는 경향을 나타냈다. GRP2.5는 평균사슬길이가 저장 2일까지 빠르게 감소하다 그 이후로는 서서히 증가하였다. 저장 초기에 아밀로펙틴의 평균사슬길이가 빠르게 감소하는 경향은 총 전분함량 결과(Fig. 2)와 유사한 경향을 나타낸 것으로 보인다. 짧은 사슬길이를 나타내는 DP6-12에 대해 GRP10.0의 경우 저장 5일차에 40.7%로 저장 전보다 다소 증가하였고, 이와 반대로 긴 사슬길이를 나타내는 DP ≥37에 대해서는 5일차에 7.4%로 다소 감소한 결과를 나타냈다. DP13-24에 대한 사슬길이 분포는 저장 하룻 동안 약 4% 정도 감소하다가 저장 10일차까지 큰 변화를 나타내지 않았고, 저장 20일차에 크게 증가한 경향을 보였다. 또한, DP 25-36은 비교적 저장기간에 따라 사슬길이에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 위 결과로부터 amylolytic enzyme에 의해 아밀로펙틴의 긴 사슬의 함량은 줄어들어 짧은 사슬 함량이 증가하였음을 알 수 있었다. 아밀로펙틴 분지 사슬 길이 분포는 참쌀풀 첨가량이 증가할수록 짧은 사슬(DP 6-12, DP13-24)과 긴사슬(DP ≥37) 함량 모두 증가하였다. 비교적 짧은 사슬(DP 6-12)은 amylolytic enzyme에 의해 쉽게 maltose 단위로 분해된다(Jeong 등, 2018). 이러한 이유로 GRP10.0의 maltose 함량(Fig. 3D)이 높은 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 참쌀풀 첨가량에 따른 김치를 제조하여 저장기간에 따라 김치의 품질 특성, 당과 관련된 대사산물, 전분 구조 변화를 분석하였다. 참쌀풀 함량이 높을수록 김치의 발효과정이 가속화하여 pH의 감소와 총균수의 증가 속도가 빠른 경향을 보여 상대적으로 빠르게 김치의 적숙기에 도달하였다. 이러한 결과는 참쌀풀의 전분을 빠르게 가수분해하여 많은 양의 전분 유래 대사산물인 glucose, maltose, mannitol을 생성하였으며, 반대로 fructose와 sorbitol 함량은 낮은 경향을 나타냈다. 김치발효 중 참쌀풀 함량이 높을수록 아밀로펙틴 긴 사슬은 감소한 반면 짧은 사슬의 비율은 증가하였다. 결과적으로 김치 제조 시 첨가되는

참쌀풀의 함량에 따라 전분 구조의 차이를 나타냈으며 이에 따른 대사산물과 이화학적 특성에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 2019 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 중견연구사업(NRF-2019R1A2C10901711)이며 이에 감사드립니다.

References

- AACC. In Approved Methods of the AACC. 11th ed. Methods 76-13.01. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA (2000)
- Aarnikunnas J, Rönholm K, Palva A. The mannitol dehydrogenase gene (mdh) from *Leuconostoc mesenteroides* is distinct from other known bacterial mdh genes. *Appl. Environ. Microb.* 59: 665-671 (2002)
- Choi YJ, Hwang YS, Hong SW, Lee MA. Quality characteristics of kimchi according to garlic content during fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 45: 1638-1648 (2016)
- Choi H, Islam MS. Antidiabetic effect of Korean traditional *Baechu* (Chinese cabbage) Kimchi in a type2 diabetes model of rats. *J. Med. Food.* 12: 292-297 (2009)
- Ha JH, Hawer WS, Kim YJ, Nam YJ. Changes of free sugars in kimchi during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 21: 633-683 (1989)
- Hahn YS, Oh JY, Song JE. The study on amylolytic enzyme and protease activities of Kimchi. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 269-273 (2002)
- Hanashiro I, Abe J, Hizukuri S. A periodic distribution of the chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography. *Carbohydr. Res.* 283: 151-159 (1996)
- Hu Y, Ketabi A, Buchko A, Gänzle MG. Metabolism of isomaltoligosaccharides by *Lactobacillus reuteri* and bifidobacterial. *Lett. Appl. Microbiol.* 57: 108-114 (2013)
- Jang MS, Park MO. Effect of glutinous rice paste on the fermentation of Puchukimchi. *Korean J. Food Cook Sci.* 14: 421-429 (1998)
- Jeong DY, Lee JH, Chung HJ. Analysis of targeted metabolites and molecular structure of starch to understand the effect of glutinous

- rice paste on Kimchi fermentation. *Molecules*. 23: 3324-3335 (2018)
- Jeong SH, Lee SH, Jung JY, Choi EJ, Jeon CO. Microbial succession and metabolite changes during long-term storage of Kimchi. *J. Food Sci.* 78: M763-M769 (2013)
- Jung JY, Lee SH, Lee HJ, Seo HY, Park WS, Jeon CO. Effects of *Leuconostoc mesenteroides* starter cultures on microbial communities and metabolites during Kimchi fermentation. *Int. J. Food Microbiol.* 153: 378-387 (2012)
- Kim D, Lee S, Ro HK. Effects of fermented *Dendropanax morbifera* extract on the quality of *Kimchi* during fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 48: 1120-1126 (2019)
- Lee SH, Choi WJ. Effects of medicinal herbs' extracts on the growth of lactic acid bacteria isolated from *Kimchi* and fermentation of *Kimchi*. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 624-629 (1998)
- Lee GC, Han JA. Changes in the contents of total vitamin C and reducing sugars of starchy pastes added *Kimchi* during fermentation. *Korean J. Soc. Food Sci.* 14: 201-206 (1998a)
- Lee GC, Han JA. Changes in physical and microbial properties of starchy pastes added *Kimchi* during fermentation. *Korean J. Soc. Food Sci.* 14: 195-200 (1998b)
- Mheen TI, Kwon TW. Effect of temperature and salt concentration on *Kimchi* fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 16: 443-450 (1984)
- Park WP. The quality characteristics of *Kimchi* as affected by the addition of xanthan gum. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31: 423-427 (2002)
- Park SE, Yoo SA, Seo SH, Lee KI, Na CS, Son HS. GC-MS based metabolomics approach of *Kimchi* for the understanding of *Lactobacillus plantarum* fermentation characteristics. *LWT-Food Sci. Technol.* 68: 313-321 (2016)
- Ryu JY, Lee HS, Rhee HS. Changes of organic acids and volatile flavor compounds in *Kimchis* fermented with different ingredients. *Korean J. Food Sci. Technol.* 16: 167-174 (1984)
- Seo SH, Park SE, Kim EJ, Lee KI, Na CS, Son HS. A GC-MS based metabolomics approach to determine the effect of salinity on *Kimchi*. *Food Res. Int.* 105: 492-498 (2018)
- Yun JY, Jeong JK, Moon SH, Park KY. Effects of brined baechu cabbage and seasoning on fermentation of *kimchi*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 43: 1081-1087 (2014)