

## 豫備熱處理에 의한 무우김치의 軟化防止

육 철 · 장 금\* · 박관화 · 안승요\*

서울대학교 식품공학과 · \*식품영양학과

## Pre-heating treatment for Prevention of Tissue Softening of Radish Root Kimchi

Cheol Yook, Koom Chang, Kwan-Hwa Park and Seung-Yo Ahn

Department of Food Science & Technology,

\*Department of Food & Nutrition, Seoul National University

### Abstract

The effect of preheating and calcium chloride on prevention of tissue softening was examined during fermentation and storage of radish root kimchi. In order to find the optimum condition of preheating treatment, activities of pectinesterase (PE) and polygalacturonase (PG) in radish root were measured with respect to  $\text{CaCl}_2$  concentration and temperature. A maximum firmness was obtained with treatment in 0.05M  $\text{CaCl}_2$  at 55°C for 2hr which was optimum conditions for PE activity, while PG was inhibited at the  $\text{CaCl}_2$  concentration of 0.05M. Firmness of radish root kimchi prepared by preheating treatment was decreased little during fermentation and storage for 25 days.

### 緒論

韓國人の食生活에 있어서 중요한 酸酵食品인 김치는 저장시 산폐현상 때문에 장기저장의 어려움이 많다. 이 현상에 대하여 많은 연구<sup>(1-3)</sup>가 되어 왔는데 냉장, 냉동방법, 가열살균방법, 방부제 처리 방법등이 제안되었다. 그러나 아직까지 김치의 장기 저장에 효과적인 방법이 실용화되지 못하고 있는 실정이다.

산폐현상과 함께 김치의 저장에서는 김치조직이 軟化되는 바 펙틴물질의 분해가 가장큰 원인이라고 생각되고 있다.

Fabian<sup>(4)</sup>은 軟化된 오이 pickles를 현미경으로 관찰한 결과 epidermal 및 parenchymous cell wall 사이에 펙틴물질로 보이는 물질이 없어짐을 발견했고, 연화과정 중 총페틴의 양에는 변화가 없으나 가용성 펙틴의 함량이 2배로 증가했음을 발견하고 펙틴의 봉괴가 연화에 큰 영향을 미친다고 제안했다.

이러한 軟化는 미생물이 분비하는 펙틴 효소<sup>(5)</sup> 들에 기인하는 것으로 알려졌으나 원료 자체에 존재하고 있

는 효소의 작용도 클 것으로 예상된다. 이에 펙틴에스테라제 (pectinesterase ; PE) 만 작용하고 폴리갈락투로나아제 (polygalacturonase ; PG) 는 작용하지 못하게 인위적으로 조절한다면 조직의 연화를 방지할 뿐만 아니라 더 단단한 조직을 가질 수 있다는 것이 무우, 오이 pickles, 감자 등에서 알려져 있다.<sup>(1-13)</sup>

이에 本研究는 무우내에 존재하는 PE와 PG의 특성을 조사하여 PG를 억제하고 PE만이 작용할 수 있는 조건을 확립하고, 예비열처리를 하여 제조한 무우김치의 저장중 조직의 경도 변화와 펙틴 물질의 변화를 조사하였다.

### 材料 및 方法

#### 材料

무우와 김치제조에 사용된 양념은 시중에서 구입하였으며 펙틴은 CHIN WHA PHARM. Co. 제품, polygalacturonic acid는 Sigma 제품을 구입하여 사용하였다.

### 예비 열처리

시료는 무우의 중간부분을 크기  $3 \times 3 \times 3\text{cm}$ 로 썰어 종류수 또는  $\text{CaCl}_2$  용액이 담긴 비이커에 넣고 항온수조에서 일정온도에서 일정시간 열처리하였다.

### 경도측정 및 환원당 정량

경도는 Instron Universal Test Machine을 사용하여 plunger diameter  $0.78\text{cm}$ , chart speed  $100\text{mm}/\text{min}$ , load cell speed  $100\text{mm}/\text{min}$ 로 하였다. 경도표시는 무우의 표면으로부터 깊이  $2\text{cm}$ 까지의 평균 파괴에너지로 표시하였다. 열처리한 무우는 수도물로 식힌 후에  $3\%$   $\text{NaCl}$  용액에 옮겨  $100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 처리한 후에 식혀서 경도를 측정하였다. 환원당은 Glucose-D. N. S 방법<sup>(14)</sup>으로 정량하였다.

### 펙틴分解酵素의 분리

무우의 펙틴분해효소의 특성을 조사하기 위하여 무우의 껌질을 벗기고 잘게 썬 후 같은 부피의  $1\text{M NaCl}$  용액과 함께 약 30초 동안 와링블렌더에서 마쇄하였다. 현탁액의 pH를  $0.1\text{N NaOH}$ 를 사용하여 6.0으로 맞추어 24시간 침출시켰다. 이를 2겹의 cheese cloth로 짠 후 황산암모늄 75% 포화시킨 뒤 약 6시간 방치시킨 후에  $13,000\times g$ 에서 1시간 원심분리시켜 얻은 침전물을 pH 5.0인  $0.01\text{M acetate}$  완충용액에 녹여 같은 완충액에 투석시켰다. 불용성 고형분을 원심분리로 제거한 다음 상동액을 효소액으로 사용하였다.

무우 김치의 저장중 무우조직내의 효소역가변화를 측정하기 위하여 무우 김치를 약간의 종류수와 함께 와링블렌더에서 마쇄하여 2겹의 cheese cloth로 짠 후 고형분을 24시간 냉동건조 시켰다. 건조시료  $5\text{g}$ 을  $1\text{M NaCl}$  용액  $200\text{ml}$ 에 현탁시키어 24시간 동안 침출시켰다. 이 현탁액을 다시 차즙하여 황산암모늄 75% 포화시켰으며 이후의 과정은 위의 방법과 동일하다.

### 무우 김치의 제조

$0.05\text{M CaCl}_2$  용액에서  $55^\circ\text{C}$ 로 2시간 동안 열처리한 후 수도물로 씻어서 상법으로 김치를 제조하였고 비교군은 2시간 동안 물속에 침지시킨 후에 제조하여  $4\sim 10^\circ\text{C}$ 에서 저장하였다.

### 펙틴分解酵素의 力値測定

pectinesterase의 力値는 Kertesz의 적정방법을 변형시켜 사용하였다.<sup>(15, 16)</sup> 즉  $0.2\text{M NaCl}$ 을 함유한 0.45% pectin 용액  $50\text{ml}$ 를 pH 7.0으로 조정한 후  $1\text{ml}$ 의 酶液을 첨가한 다음  $30^\circ\text{C}$ 로 유지시키면서 5분동안 생

성된 酸을  $0.02\text{N NaOH}$ 로 적정하였다. 1 unit는 1분 동안에  $1 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 의 유리카드복실기를 생성하는 효소의 양으로 하였다.

polygalacturonase의 역기는 polygalacturonic acid를 기질로 사용하여 효소작용에 의해 생성된 환원당을 Somogyi-Nelson方法<sup>(17, 18)</sup>으로 측정하였다.  $5\text{ml}$ 의 0.45% polygalacturonic acid ( $0.1\text{M NaCl}$ 을 함유한  $0.03\text{M acetate}$  완충용액 pH 5.0)에  $1\text{ml}$  효소액을 가하고  $30^\circ\text{C}$ 에서 4시간 반응시켰다.  $2\text{N HCl}$   $0.9\text{ml}$ 를 가하여 반응을 중지시키고  $2,500\times g$ 로 8분 동안 원심분리하여 상동액을 취하였다. 상동액  $0.5\text{ml}$ , 종류수  $0.5\text{ml}$ ,  $0.1\text{N NaOH}$   $1\text{ml}$ 를 시험관에 넣고 상법에 따라 환원당을 정량하였고  $\alpha$ -D-galacturonic acid를 사용하여 작성한 표준곡선에 의해 환원당 양을 계산하였으며, PG 1 unit는 시간당 생성되는  $1\text{ }\mu\text{mol}$ 의 환원당으로 하였다.

### 펙틴질의 분획<sup>(19)</sup>

Alcohol Insoluble Solid(AIS)는 무우 김치  $30\text{g}$ 을 취하여 75% 에탄올  $100\text{ml}$ 에 넣고 와링블렌더에서 15초동안 마쇄하여 끓는 수조에서 13분동안 방치시킨 후 냉각, 여과하였다. 잔여물을 acetone으로 세척하고  $45^\circ\text{C}$ 에서 건조하여 AIS를 얻었다.

열수가용 펙틴질(Hot water soluble pectin; HWSP)은 AIS  $1\text{g}$ 에  $100\text{ml}$  종류수를 가하여  $100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 방치시킨 후 냉각시켜 얻은 현탁액을  $6,500\times g$ 에서 원심분리하여 상동액을 HWSP로 하였다.

Sodium hexa-meta phosphate가용 펙틴질(Sodium hexa meta phosphate soluble pectin; HXSP)은 HWSP를 취하고 남은 침전물을 4% Sodium hexa meta phosphate에 녹여 실온에서 4시간 방치시킨 후  $6,000\times g$ 에서 원심분리하여 상동액을 HXSP로 하였다.

염산가용 펙틴질(HCl soluble pectin; HSP)은 HXSP를 취하고 남은 침전물을 0.5N HCl  $50\text{ml}$ 에 녹여  $100^\circ\text{C}$  수조에서 1시간 방치시킨 후 냉각시켜  $6,000\times g$ 에서 원심분리하여 상동액을 취하고 그 부피를  $250\text{ml}$ 로 맞추어 HSP로 하였다.

### 펙틴의 정량

앞의 방법으로 얻은 각 분획물  $1\text{ml}$ 에 진한 황산  $6\text{ml}$ 를 첨가 후 끓는 수조에서 10분동안 가열하였다. 냉각 후 여기에 0.15% carbazole reagent  $0.5\text{ml}$ 를 첨가하여 spectrophotometer를 사용하여  $525\text{nm}$ 에서 흡광도를 측정하였다. blank는 시료 대신 무수에탄올  $1\text{ml}$ 를 사용하였다. 그리고 표준곡선은 anhydrogalactur-

onic acid를 사용하여 구하였다.

### 結果 및 考察

#### 펩틴분해효소의 特性

$\text{NaCl}$ 이 무우의 펩틴エステ라제 및 폴리갈락토나제에 미치는 영향은 Fig. 1에서 나타난 바와 같다.

PE는  $\text{NaCl}$  농도 0.2~0.3M에서, PG는 0.2M 근처에서 최대 역가를 나타냈다.  $\text{CaCl}_2$  농도에 의한 영향은 Fig. 2 및 3에서 보는 바와 같이 PE는 0.04M에서 최대 역가를 나타내었고 PG는 아주 낮은 농도인  $0.15 \times 10^{-3}$  M에서 최대 역가를 나타내면서  $0.2 \times 10^{-3}$  M 이상에서는 현저히 감소하였다. 온도에 따른 영향 (Fig. 4)은 PE가 50~55°C, PG는 45°C에서 최적 조건을 나타냈다.

이상의 결과로 볼 때 PG는 PE보다 훨씬 낮은 농도의  $\text{CaCl}_2$ 에서 저해되었고 각 효소의 최적 온도가 차

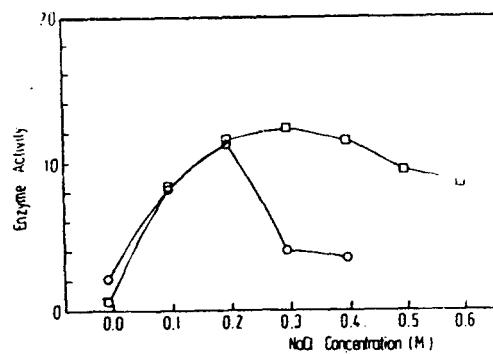


Fig. 1. Effect of  $\text{NaCl}$  on the activity of pectinesterase ( $\times 100$  unit; □—□) and polygalacturonase (○—○).

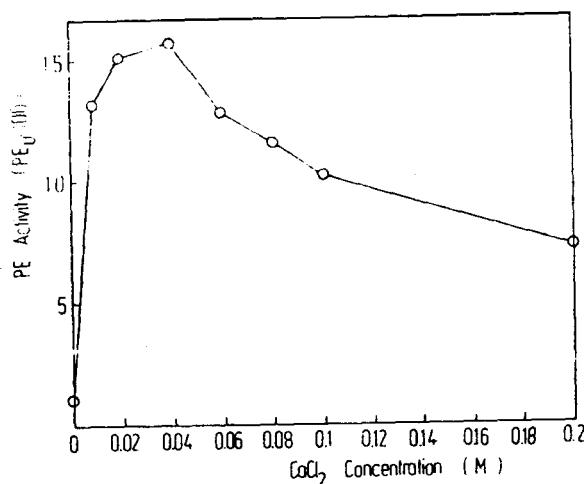


Fig. 2. Effect of  $\text{CaCl}_2$  on pectinesterase activity.

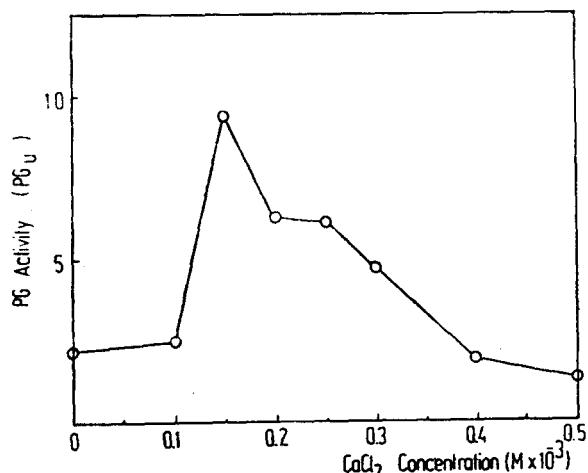


Fig. 3. Effect of  $\text{CaCl}_2$  on polygalacturonase activity

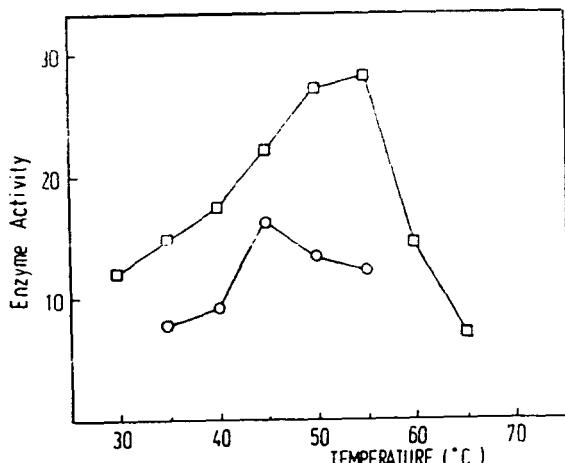


Fig. 4. Effect of temperature on the activity of pectinesterase ( $\times 100$  unit; □—□) and polygalacturonase (○—○).

이가 나므로 PE는 활성화시키고 PG는 억제시켜서 김치 조직의 경도를 높이는 방향으로 실험을 계속하였다.

#### 예비열처리 조건

예비열처리와  $\text{CaCl}_2$  처리가 무우 조직의 경도에 미치는 영향을 알아본 결과는 Fig. 5에서와 같았다. 즉 A 및 B의 차이와 A' 및 B'의 차이는  $\text{CaCl}_2$ 의 첨가효과라고 볼 수 있고 A 및 A'와 B 및 B'의 차이는 예비열처리의 효과로 볼 수 있다.

따라서  $\text{CaCl}_2$ 보다는 예비열처리에 의해서 경도가 더 높아짐을 알 수 있었고  $\text{CaCl}_2$ 도 상승효과를 보여주었다. 이와같은 사실은 PE작용에 의해 생성된 펩틴의 유리카르복실기와  $\text{Ca}^{++}$ 이온이 염교를 형성하여 경도가 증가된 것으로 생각된다.

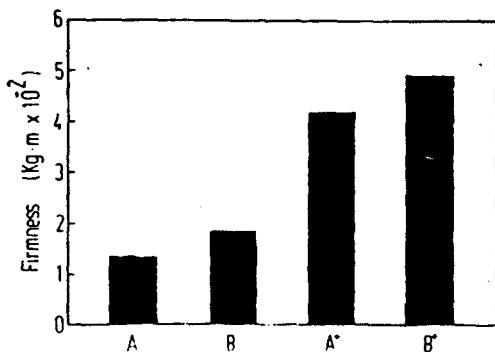


Fig. 5. Effect of preheating and  $\text{CaCl}_2$  on the firmness of radish root

A; not preheated, B; not preheated; soaked in 0.05M  $\text{CaCl}_2$  solution,  $\text{A}^*$ ; preheated in distilled water,  $\text{B}^*$ ; preheated in 0.05M  $\text{CaCl}_2$  solution. Samples were boiled in 3% NaCl solution after treatments and the hardness was measured.

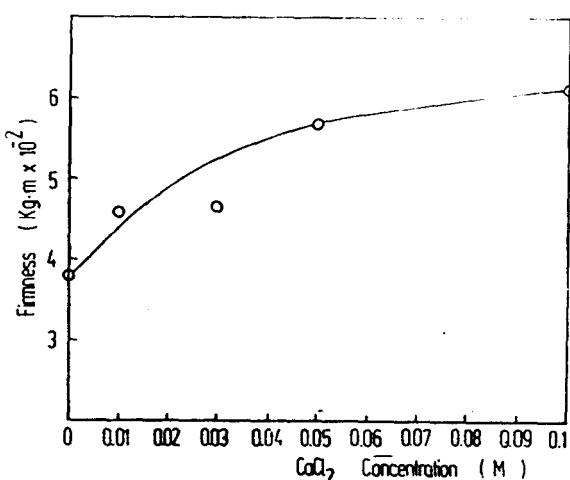


Fig. 6. Effect of  $\text{CaCl}_2$  on the firmness of radish root

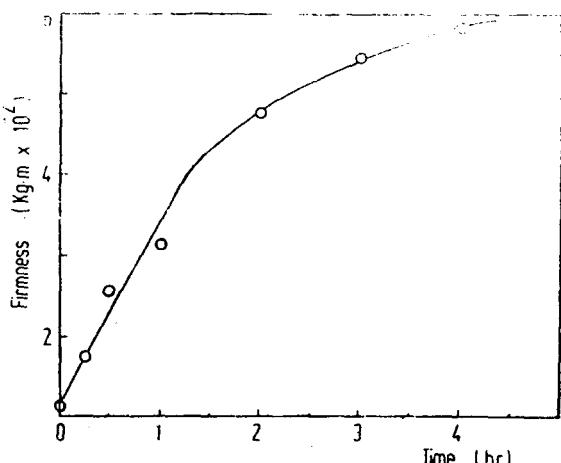


Fig. 7. Effect of preheating time on the firmness of radish root

예비열처리시 용액의  $\text{CaCl}_2$  농도에 따른 경도의 변화를 보기 위해 55°C에서 2시간 동안 용액의  $\text{CaCl}_2$  농도를 0에서 0.1M까지 변화시키면서 예비열처리를 한 후 3% NaCl 용액에서 약 1시간 끓인 다음 실온으로 식힌 다음 경도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이  $\text{CaCl}_2$  농도가 증가할수록 경도가 증가했으며 0.05M 이상에서는 큰 증가를 보이지 않아서 예비열처리 용액의  $\text{CaCl}_2$  농도는 0.05M 정도가 적당하다고 판단하였다.

예비열처리 시간에 따른 경도의 변화를 알기 위하여 0.1M  $\text{CaCl}_2$  용액에서 55°C, 시간별로 예비열처리를 하여 3% NaCl 용액에서 약 1시간 끓인 후 냉각하여 경도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 7과 같이 열처리시간 2시간 까지는 적선적인 증가를 보이다가 그 이후에서는 완만한 증가를 보였다. 따라서 예비 열처리 시간은 2시간으로 정하였다.

예비열처리 온도에 따른 경도의 변화를 알아보기 위해 0.1M  $\text{CaCl}_2$  용액에서 2시간 동안 온도를 달리하면서 예비 열처리를 하여 3% NaCl 용액에서 약 1시간 동안 끓인 후 실온으로 냉각한다음 경도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 열처리온도 55°C에서 최대 경도를 나타내었다.

#### 김치 저장중 성분 및 경도의 변화

##### 가. pH와 환원당

저장중 김치액중의 pH (Fig. 9)와 환원당 (Fig. 10)의 변화를 측정해 본 결과 pH는 김치가 숙성해 감에 따라 감소하였으며 처리구는 비교구에 비해 pH가 낮았으나 시간이 경과함에 따라 계속 높은 pH를 나타내어 숙성이 지연됨을 알 수 있었다.

환원당은 김치가 익을 때 까지 증가되었다가 그 이상이 되면 감소하였다. 처리구가 비교구보다 계속해서 높은 당을 가지고 있는 것으로 보아 숙성이 지연된다고 볼 수 있다.

##### 나. 경도

김치의 숙성중 무우조직의 경도는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 숙성초기에 급격한 감소를 보이다가 이어 완만한 감소를 보이고 있다. 처리구는 비교구보다 계속해서 높은 경도를 유지하여  $\text{CaCl}_2$  첨가와 예비열처리가 김치연화방지에 효과가 있음을 나타내고 있다.

##### 다. 펩타민해효소 역가

무우 조직내에 있는 펩타민에스테라제의 역가는 김치가 숙성함에 따라 감소하고 있다 (Fig. 12a). 처리구는 열처리동안 효소가 불활성화되어 비교구보다 낮은 역가를 보이고 있다. 한편 폴리갈락투로나제의 역가는 김치

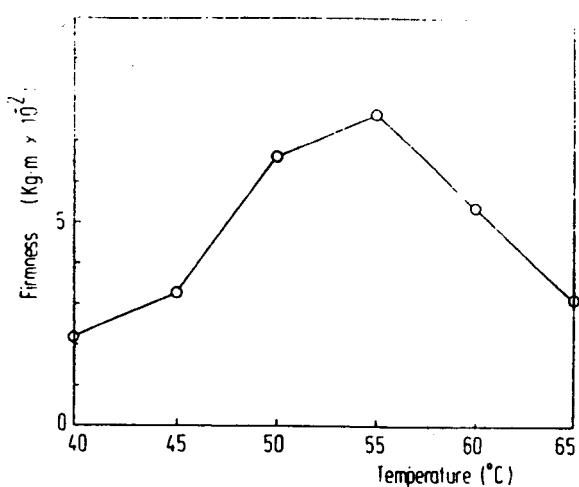


Fig. 8. Effect of preheating temperature on the firmness of radish root

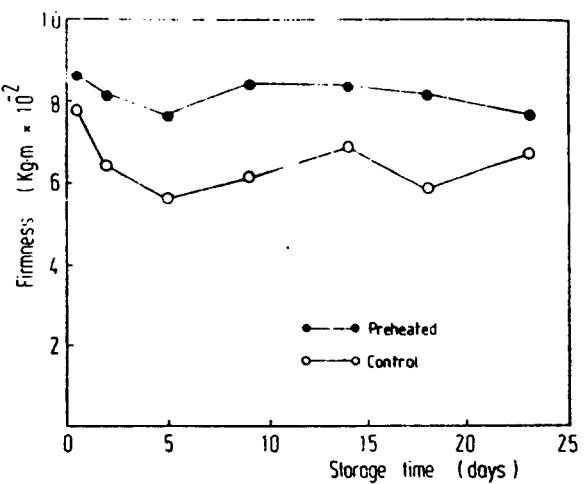


Fig. 11. Changes of firmness during fermentation and storage of radish root Kimchi at 4-10°C

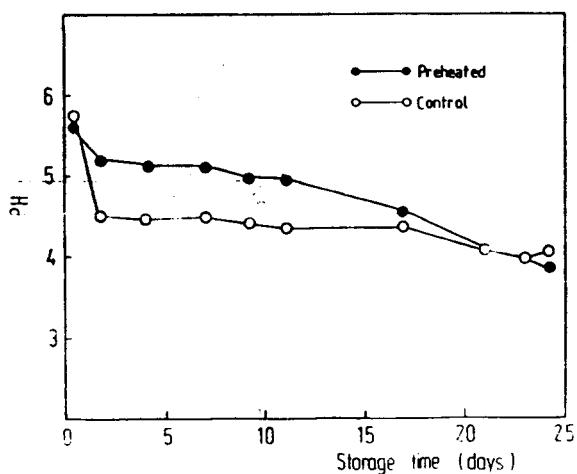


Fig. 9. Changes of pH during fermentation and storage of radish root Kimchi at 4-10°C

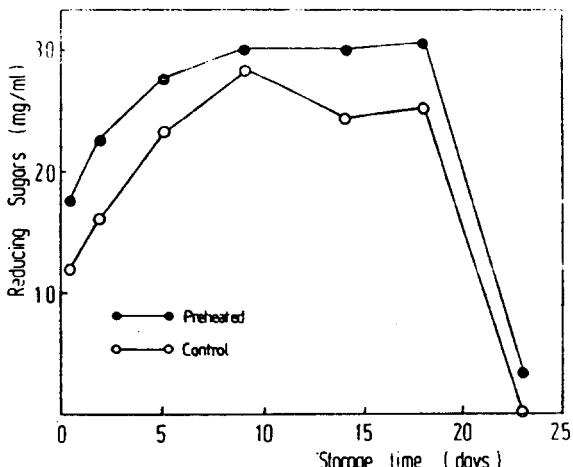


Fig. 10. Changes of reducing sugars during fermentation and storage of radish root Kimchi at 4-10°C

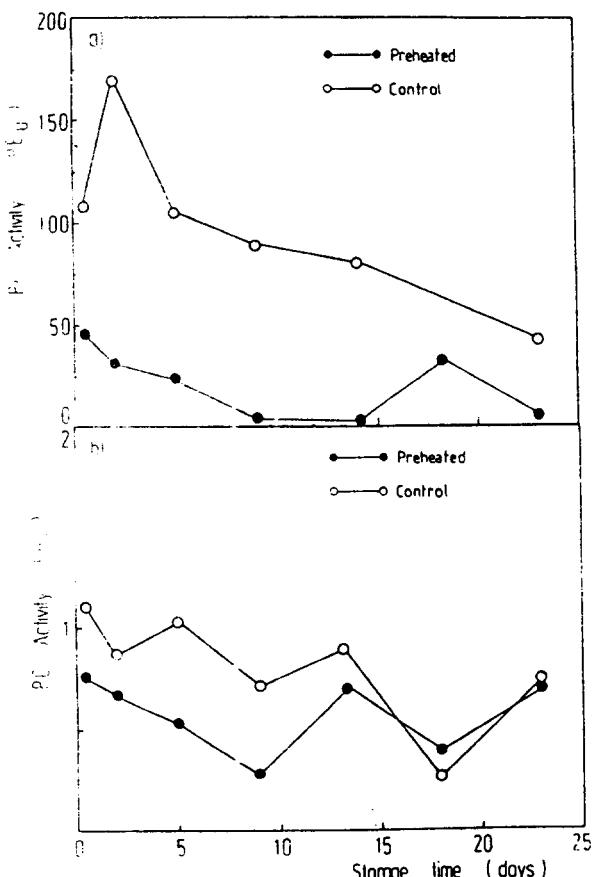


Fig. 12. Changes of pectinesterase(a) and polygalacturonase (b) activity during fermentation and storage of radish root Kimchi at 4-10°C

가 손상함에 따라 초기에는 감소하다가 말기에 가서는 다시 증가하는 양상을 보였다 (Fig. 12b). 이는 초기에 조직내에 있는 PG가 없어지다가 말기에 미생물에 의해

**Table 1. Changes in the Composition of Pectic Substances of Radish Root Kimchi during Storage at 4-10°C**

Storage time (days)	HWSP*		HXSP*		HSP*		(%)
	Control	Preheated	Control	Preheated	Control	Preheated	
0	12.0	10.5	65.5	62.1	22.5	27.4	
3	29.7	23.4	60.8	59.2	9.5	17.3	
10	30.2	26.3	58.1	58.4	11.7	15.3	
17	33.2	25.7	45.8	57.3	20.9	17.0	
24	29.3	22.8	47.0	59.8	23.7	17.4	
31	27.8	22.9	47.0	54.2	25.1	22.9	

\* soluble in hot water (HWSP), 0.4% Na-Hexameta-phosphate (HXSP), and 0.05N HCl (HSP).

해서 분비되는 PG에 의해 역자가 높게 나타나는 것으로 보인다.

#### 다. 펩틴질 조성의 변화

저장중 조직내의 펩틴질 조성의 변화는 처리구는 속성함에 따라 Sodium hexa meta phosphate soluble pectin (HX SP)의 양은 비교구에 비해 완만하게 감소하였고 Hot water soluble pectin (HWSP)은 완만하게 증가하였다 (Tab. 1.). 따라서 열처리구에서는 low methoxyl 기를 갖은 많은 HXSP가 첨가된 Ca염과 반응하여 유리된 carboxylic acid와 금속카교가 형성된 것으로 보인다.

이상의 결과로 보아 본 실험에서 제조한 김치의 연화방지 기작은 다음과 같이 추정된다. 즉,  $\text{CaCl}_2$ 를 첨가하여 PG의 활성을 감소시킬 뿐만 아니라 예비열처리로 PE의 작용을 높여 펩틴은 더 많은 금속카교를 형성하게 되어 PG의 작용을 받지 않게되어 무우조직의 경도가 높아진 것으로 생각된다.

#### 要 約

숙성중 무우 김치 조직의 연부현상을 방지하기 위하여 예비열처리와  $\text{CaCl}_2$ 의 효과를 조사하고 이를 이용하여 무우조직의 경도가 높은 김치를 제조하였다.

무우조직중의 펩틴분해효소인 폴리갈락토로나제 (PG)는 펩틴에스테라제 (PE) 보다 더 낮은 농도의  $\text{CaCl}_2$ 에서 저해되었고, PE의 최적온도는 50~55°C, PG는 45°C이었다. 따라서 0.05M  $\text{CaCl}_2$  용액에서 55°C로 2시간 동안 열처리 하여 PE는 활성화 시키고 PG는 억제시킬 수 있었다.

최적조건하에서 예비열처리를 하여 김치를 제조한 후 냉장고 (4~10°C)에서 저장하면서 pH, 환원당, 경도, 펩틴분해효소의 역가 그리고 펩틴물질의 변화를 측정하였다. 처리구의 무우김치는 비교구보다 숙성중 계속해서 높은 경도를 유지하였고 조직내에 있는 PE는 숙성중 계속 감소하였으며 PG는 초기에는 감소하다가 저장 말기기에 가서는 증가하였다. 저장중 펩틴물질 조성의 변화는 비교구가 처리구에 비해 열수가용 펩틴질이 더 많이 증가하였으며 Sodium hexa meta phosphate soluble 펩틴은 더 많이 감소하였다.

#### 文 献

- 李陽熙, 梁益桓: 韓國農化學會誌, 13(3), 207 (1970)
- 申東禾, 金基成: 食品研究所報告書 (농어촌개발공사), p. 201 (1975)
- 정호권: 한국농화학회지, 12, 57 (1969)
- Fabian, F.W. Byran, C.S., and Etchells, J.L.: *Tech. Bull. Mich. State Coll. Agr. Expt. Sta.*, p. 126 (1932)
- Demain, A.L. and Phaff, H.J.: *J. Agr. Fd. Chem.*, 5, 60 (1957)
- Hoogzand, C. and Doesburg, J.J.: *Food Technol.*, 15, 160 (1961)
- 眞部孝明: 日本食品工業學會誌, 27(5), 234 (1980)
- Bartolome, L.G. and Hoff, J.E.: *J. Agr. Fd. Chem.*, 20 (2), 266 (1972)
- Buescher, R.W.: *Lebensm-Wiss, u-Technol.*, 14, 65 (1981)

10. Fleming, H.P.: *J. Food Sci.*, **43**, 888 (1978)
11. Buescher, R.W.: *J. Food Biochem.*, **6**, 147 (1982)
12. Collins, J.L. and Wiley, R.C.: *J. Food Sci.* **32**, 185 (1967)
13. Kaneko, K.: 日本食品工業學會誌, **30**(2), 94 (1983)
14. Miller, G.L.: *Anal. Chem.*, **13**, 426 (1969)
15. Kertesz, Z.I.: *Methods in Enzymology*, **1**, 158 (1955)
16. 고영환: 서울대학교 석사논문(1982)
17. Nelson, N.: *J. Biol. Chem.*, **153**, 375 (1944)
18. Liu, Y.K. and Luh, B.S.: *J. Food Sci.*, **43**, 721 (1978)
19. Miura, H. and Mizuta, T.:

(1985년 8월 29일 접수)