

pH조정제를 이용한 저염 배추김치의 숙성중 Pectin질의 변화

김순동 · 이신호 · 김미정 · 오영애

효성여자대학교 식품가공학과

Changes in Pectic Substance of Lower Salted Chinese Cabbage Kimchi with pH Adjuster during Fermentation

Soon-Dong Kim, Shin-Ho Lee, Mee-Jung Kim and Young-Ae Oh

Dept. of Food Science and Technology., Hyosung Women's University., Hayang, 713-900, Korea

Abstract

For the purpose of fermentation control and edible period extension of lower salted Kimchi, the contents and compositions of pectic substances in Kimchi, by adding 2 percent salt and 0.4 percent sodium malate buffer(SMB), fermented at 20°C were investigated.

Edible period of SMB added chinese cabbage Kimchi was extended 40 hrs compared to that of control (added 2.5% salt) with good flavor, texture and freshness. The contents of alcohol insoluble solid(AIS) and protopectin(PP) of control were more decreased during fermentation than those of SMB added Kimchi. But, the contents of pectic acid(PA) and water soluble pectin(WSP) of control were more increased during fermentation than those of SMB added Kimchi. Hexose and pentose from hemicellulose in control, PP and PA respectively, were more decreased during fermentation than those in SMB added Kimchi. Lower polarity and higher molecular weight PP was eluted and higher polarity and lower molecular weight PP was decreased considerably in control compared to those in SMB added Kimchi during fermentation.

서론

김치의 숙성 중에 일어나는 뚜렷한 변화의 하나로 조직의 연화현상을 들 수 있다. 연화가 적당히 수행되면 품질을 향상시키지만 과도하면 연부현상을 띄게 된다. 일반적으로 숙성온도가 높거나 소금의 농도가 낮으면 숙성에 불필요한 각종 미생물이 번식하여 산생성이 과도하게 되며 미생물이 생성한 세포벽다당류 분해효소에 의하여 조직이 연화된다¹⁻⁴⁾.

Pectin질은 조직내에서 hemicellulose-cellulose 쇄에 연결되어 있으며^{5,6)} 분해되면 수용성의 성분들이 유리되어 조직이 연화된다⁴⁻⁶⁾. 김치숙성중 pectin질의 변화를 조사한 몇 연구¹⁾들이 있으나 구성성분에

대한 변화를 자세히 연구한 자료들이 드문 실정이다.

따라서 본 연구에서는 소금의 농도가 2% 정도인 저염김치의 속도조절과 가식기간을 연장시킬 수 있는 방안의 일환으로 짠맛을 띄는 pH 조정제인 sodium malate buffer(SMB)를 첨가한 배추김치의 숙성기간에 따른 품질평가의 한 방법으로 pectin질의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

1987년 10월 경북 하양에서 생산된 결구배추(미호 70일)를 사용하였고 sodium malate와 malic acid는 각각 sigma제를, 소금은 한주소금을 사용하였다.

pH조절제

pH조절제는 짠맛을 띄는 sodium malate buffer (SMB)를 사용하였으며 sodium malate : malic acid 를 98 : 8w / w의 비율로 혼합하였다.

담금과 숙성

관능검사 및 성분측정시 부재료의 영향을 없애기 위하여 배추와 소금만을 사용하였다.

먼저 재료배추의 상하일부를 제거하여 비교적 균 일한 재료가 되게 한 후 8등분하고 다시 500g씩 취하였으며 소금 10g과 SMB 2g을 물 10ml에 미리 녹여 첨가하였다. 소금과 SMB 및 재료가 골고루 혼합되도록 하기 위하여 담금 후 2시간 간격으로 3회 뒤집어 주었으며 20℃에서 숙성시켰다. 대조구는 SMB를 가하지 않고 소금을 2.5% 첨가하였다.

가식기간 설정

김치의 숙성 중에 가식기간을 조사하기 위하여 맛, 조직의 색상, 연화정도 등을 선발된 10명의 관능요원에 의해 관능검사⁹⁾를 실시하여 그 결과를 pH와 비교하여 미숙성, 바람직한 숙성 및 과숙성으로 구분하였다.

Alcohol 불용성의 물질의 측정¹⁰⁾

배추조직 500g에 80℃의 ethanol 용액을 가하여 최종농도가 80%가 되게 한 후 균질화하여 20분 동안 가열하였다. 잔사는 80% ethanol 용액으로 수회 세척, 40℃ 이하에서 감압건조하여 AIS(alcohol insoluble solid)를 얻었다.

Pectin질의 분획¹⁰⁾

AIS 1g에 20℃의 증류수 30ml를 가하여 30분 동안 magnetic stirrer 상에서 균질화한 후 miracloth로 여과하는 조작을 3회 반복하여 WSP(water soluble pectin)을 얻었다. 남은 잔사에 0.5% ammonium oxalate를 30ml씩 가하여 3회 추출하여 dialysis tubing(분자량 3000 이하 제거)으로 48시간 투석, 동결건조하여 pectic acid(PA)로 하였으며, 남은 잔사에 80℃의 0.05M HCl용액 30ml씩을 가하여 추출한 것을 동일 방법으로 투석, 동결건조하여 protopectin

(PP)으로 하였다.

이온교환 Chromatography¹⁰⁾

PA와 PP시료 20mg을 5mM sodium phosphate buffer(pH 5.1) 5ml에 녹여 동일 buffer로써 수회 세척시킨 DEAE-cellulose 52 column(1×14cm)에 loading하고 sodium phosphate buffer 5~300mM(pH 5.1) 용액 각 250ml를 사용하여 gradient를 행하였으며, 유속은 0.35ml/min, fraction 당 6.3ml씩 분취하였다.

Gel 여과⁵⁾

PP의 개략적인 분자량의 변화를 조사하기 위하여 sephacryl S-500 column(2.8×49cm)에 의한 gel 여과를 행하였다. 즉 시료 20mg을 5mM EDTA를 함유하는 50mM MES buffer(pH 6.5) 5ml에 녹여 loading한 후 0.35ml/min의 유속으로 6.3ml씩 분취하였고 표준품으로 blue dextran(분자량 200만)과 평균분자량 10만과 1만의 dextran을 각각 사용하였다.

Hexose, pentose 및 uronic acid의 함량측정

김⁵⁾ 등의 방법에 준하여 hexose는 anthrone시약으로 pentose는 orcinol시약으로 uronic acid는 carbazole 시약으로 비색정량하였다.

결과 및 고찰

SMB 첨가 김치의 숙성

김치의 숙성은 채소의 소금절임으로부터 시작하며 소금의 농도는 숙성과 저장성에 크게 영향을 미친다¹²⁾. 소금의 농도가 낮으면 원료에 부착된 숙성에 불필요한 미생물의 생육이 왕성해지므로 원료의 세척 등 담금재료의 위생적 처리가 더욱 요구된다.

소금 2%의 저염김치의 숙성에 미치는 SMB의 첨가효과를 조사한 결과는 Fig. 1과 같다.

김치 숙성중 pH와 맛 사이에는 밀접한 관련이 있었는데 pH가 5.4 이상일 때는 풋내가 나고 산미가 약한 미숙성기였으며 pH 4.6 이하는 산미가 강하며 조직의 색상과 연화정도가 불량한 것으로 평

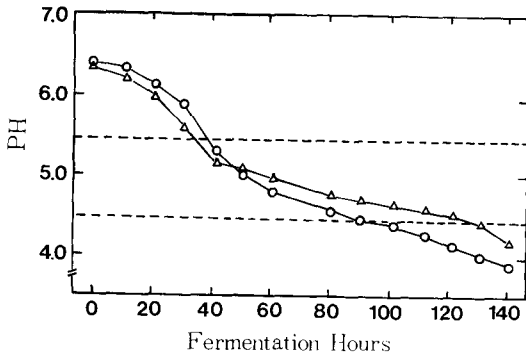


Fig. 1. Comparison of fermentation state of Kimchi with or without pH adjuster at 20°C.

0, fermented without pH adjuster ; Δ, fermented with pH adjuster ; A, unfermented ; B, suitable fermented (edible period) ; C, overfermented.

가되어 가식최적 pH는 5.4~4.6 범위이었다.

SMB 첨가김치는 무첨가에 비하여 pH 5.4에 도달하는 시간이 다소 빨랐고 pH 4.6에 도달하는 시간은 40시간 정도 지연되어 가식기간이 길어짐을 볼 수 있다. 또 담금 후 72시간째의 조직의 경도는 SMB 첨가쪽이 강하여 신선미를 주었다. 김치의 유통은 저온하에서 행해지고 있으나 단시간의 상온 노출에 의하여 쉽게 산패하는데 20°C에서 40시간 정도 가식기간을 연장시킬 수 있음은 유통중 산패

방지에 크게 기여할 것으로 판단된다.

김치의 숙성과 pectin질의 변화

Pectin질의 함량변화 : Pectin질은 김치의 텍스처를 비롯한 품질평가의 기준이 되는 성분 중의 하나로 서¹⁾ 저염(2%) 김치의 숙성 중 이들 성분의 함량에 미치는 SMB첨가효과를 조사하였다.

AIS의 함량은 SMB를 첨가한 김치에서 감소율이 낮았다. AIS는 pectin질을 포함한 세포벽 성분으로 구성되어 있다¹⁰⁾. Pectin질의 일부는 hemicellulose와 결합하여 cellulose에 부착되어 단단한 조직감을 부여하고 일부는 Ca 이온과 결합하여 middle lamella 부분을 형성한다⁶⁾. 김치의 숙성중에 조직이 연화되는 현상은 소금의 침투와 수분의 용리현상과도 관련이 있다고 보겠으나¹²⁾ 조직 자체에 함유되어 있는 다당류분해효소로서 β-galactosidase¹³⁾, pectin esterase와 polygalacturonase³⁾ 등 과 미생물이 생성하는 이들 효소¹⁾에 의하여 비수용성의 다당류가 점차 수용화되어 김치조직으로부터 국물로 빠져 나올 것으로 생각된다.

SMB첨가김치의 숙성중 비수용성 다당류인 PP의 함량은 무첨가의 경우보다 현저하게 높았다. PP로부터 유래된 것으로 보이는 PA의 함량은 발효 3일째는 SMB 무첨가 김치에서 많았으나 발효 7일째

Table 1. Effect of sodium malate buffer on the pectic substances changes of Kimchi during fermentation at 20°C

		Fermentation Days			Stored for 2weeks at 10°C after 3 days fermentation
		0	3	7	
AIS(g / 100 g -fw)	I	2.7	2.0	1.5	1.8
	II		2.4	2.0	2.3
Protopectin (mg / 100 g -fw)	I	140.4	110.5	54.0	103.4
	II		132.5	66.0	132.6
Pectic acid (mg / 100 g -fw)	I	159.3	157.5	208.5	233.2
	II		132.0	488.0	166.6
Water soluble pectin (mg / 100 g -fw)	I	189.0	657.0	433.5	705.4
	II		405.1	515.0	420.5

I : fermented without sodium malate buffer

II : fermented with sodium malate buffer

조직이 상당히 연화되었을 때는 오히려 낮은 함량을 나타내었다. 이것은 무침가 김치의 조직이 더욱 연화된 것으로 보아 수용성의 형태로 전환된 pectin질이 김치국물로 빠져나간 현상이라 판단된다. 이러한 현상은 WSP의 함량변화에서도 관찰할 수 있는데 무침가의 경우 발효 3일째는 SMB침가김치보다 증가하였으나 7일째는 더욱 감소하고 3일 동안 발효시킨 후 10℃에서 2주간 보존한 것은 감소되지 않았다. 또 발효 7일째 무침가김치 국물의 탁도가 높고 연화정도가 심한 사실로 보아 조직으로부터 용출되어 나온 가용성 pectin질이 탁도증가에 관여한 것으로 보인다.

Pectin질 구성당의 변화: Table 2는 김치숙성중 PP의 구성당류의 변화를 측정된 결과이다. 과채류의 가공저장 및 발효중에 일어나는 연화의 한 현상으로 PP의 감소와 PA 및 WSP의 함량증가가 보고되고 있으며^{7,8)} 배추김치의 숙성중에도 이러한 사실을 확인할 수 있다. 원료배추의 PP에는 hemicellulose로부터 유래된 것으로 추정되는 hexose+pentose의 함량이 약 20% 정도 함유되어 있으나 숙성중에 uronic acid와 함께 감소하고 그 감소율은 U/H+P의 감소로 보아 uronic acid 쪽이 현저하였다. 또 원료배추로부터 추출한 PP의 구성성분으로 pentose는 hexose에 비하여 함량이 높고 숙성 3일째는 pentose쪽이, 5일째는 hexose쪽의 감소율이 높았으며 SMB를 첨가시킨 경우도 무침가와 비슷한 감

Table 2. Compositional changes of the protopectin during Kimchi fermentation at 20℃

	(mg/g of AIS)		
	Fermentation		Days
	0	3	7
Kimchi without buffer			
Uronic acid(U)	13.48	6.22	2.29
Hexose(H)+Pentose(P)	3.27	2.05	1.45
H/P	0.31	0.50	0.18
U/H+P	5.69	3.03	1.58
Kimchi with buffer			
U		6.56	3.48
H+P		2.10	1.95
H/P		0.40	0.12
U/H+P		3.12	1.78

소양상을 보이거나 감소율이 낮았다.

Table 3은 김치의 숙성에 따른 PA의 구성당 함량변화를 나타낸 것이다. PA도 hexose+pentose가 44% 함유되어 있으며 숙성중에 uronic acid는 크게 증가하는 반면 hexose+pentose의 함량은 감소하였고 그 감소율은 hexose쪽이 현저하였다. 그러나 SMB를 첨가시킨 경우는 무침가에 비하여 PA를 구성하는 uronic acid의 증가율이 떨어졌는데 이러한 결과는 김⁵⁾의 감의 연화 연구에서 연화가 진행됨에 따라 pectin질과 결합된 hemicellulose가 크게 감소되는 사실과 일치하고, 특히 대조구에서는 pectin질의

Table 3. Compositional changes of the pectic acid during fermentation at 20℃

	(mg/g of AIS)		
	Fermentation		Days
	0	3	7
Kimchi without buffer			
Uronic acid(U)	6.69	13.48	45.14
Hexose(H)+Pentose(P)	5.35	5.30	4.29
H/P	0.21	0.16	0.05
U/H+P	1.25	2.54	10.52
Kimchi with buffer			
U		10.05	35.08
H+P		5.20	6.48
H/P		0.20	0.12
U/H+P		1.93	5.41

Table 4. Compositional changes of the water soluble pectin during Kimchi fermentation at 20℃

	(mg/g of AIS)		
	Fermentation		Days
	0	3	7
Kimchi without buffer			
Uronic acid(U)	3.73	9.55	25.6
Hexose(H)+Pentose(P)	28.02	81.43	53.94
H/P	4.75	2.34	4.08
U/H+P	0.13	0.12	0.47
Kimchi with buffer			
U		6.36	9.72
H+P		69.48	41.77
H/P		5.76	2.15
U/H+P		0.09	0.23

가용화와 함께 결합된 hemicellulose의 분해가 촉진된 것으로 판단된다.

Table 4는 AIS로부터 추출한 WSP의 구성당 함량을 조사한 결과이다. WSP를 구성하는 당류는 PP와 PA에서와는 달리 uronic acid보다 hexose+pentose의 함유율이 높고 원료배추(담금 0일)에서 보다 숙성됨에 따라 증가하는 경향을 나타내었는데 특히 hexose+pentose의 증가율이 높으며 SMB첨가 김치의 경우는 그 증가율이 현저히 낮았다. 이같은 결과는 앞서 비수용성 pectin질의 성분중 김치의 숙성에 따라 hemicellulose구성성분으로 사료되는 hexose와 pentose가 감소되는 현상과 일치한다.

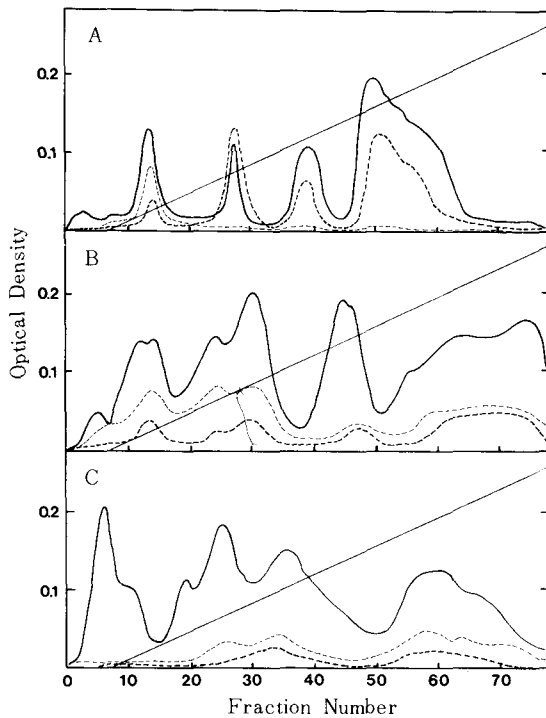


Fig. 2. DEAE-52 column chromatogram of PP during Kimchi fermentation at 20°C.

—, uronic acid; ---, pentose; ···, hexose ;

A, soaking day; B, fermented for 3days with sodium malate buffer; C, fermented for 3days without the buffer.

The column was eluted by a linear gradient of 5~300 mM Na-phosphate buffer, pH 5.1(500ml). The flow rate was 0.35ml/min, and fraction volume was 6.3ml.

Pectin질의 column chromatography

김치 숙성중에 SMB첨가 김치와 무첨가 김치의 조직연화상태를 pectin질의 변화측면에서 살펴보기 위하여 김치조직의 AIS로부터 추출한 PP와 PA를 시료로 하여 DEAE 52에 의한 ion교환 chromatography를 행한 결과는 Fig. 2, 3과 같다.

Chromatography 시료는 담금 0일제인 원료배추와 숙성이 바람직하게 진행된 3일째 김치를 사용하였다. PP의 결과(Fig. 2)는 숙성이 진행되어 조직의 연화가 클수록(B/C) fraction No. 10 이하의 비극성 물질의 용출량이 높고 극성화가 촉진되었으며 극성부분의 감소율이 높았다. 또 구성 성분으로 uronic acid 외에 pentose와 hexose가 상당량 함유하여 hemicellulose가 pectin질에 결합되어 있음을 볼 수 있는데 비극성 부분에 함유된 hemicellulose가 조직의 연화와 함께 감소되었다. 따라서 SMB무첨가 김치조직의 연화정도가 큼을 감안한다면 SMB의 첨가를 통하여 PP의 PA 및 WSP쪽에서의 진행을 막

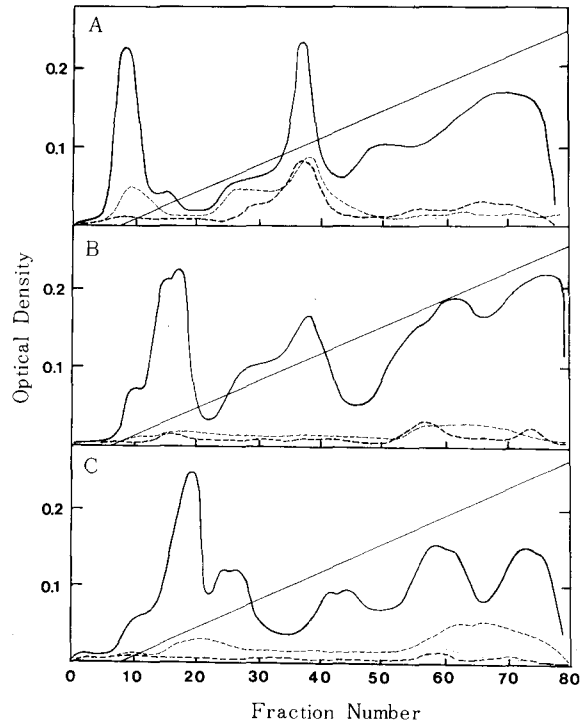


Fig. 3. DEAE-52 column chromatogram of PA during Kimchi fermentation at 20°C.

Symbols and chromatographic conditions are same as described in Fig.2.

고 PP에 결합된 hemicellulose의 분해를 막아 조직의 연화를 지연시키는 것으로 판단되었다.

Fig. 3은 PA의 DEAE 52에 의한 ion교환 chromatography의 결과로써 fraction No. 10 부근의 peak이 숙성과 연화가 진행됨에 따라 감소됨과 함께 극성이 강한 쪽으로 이동하는 현상을 나타내었고 SMB 첨가 김치에서보다 무첨가 김치에서 더욱 뚜렷한 현상이 관찰되었다. 또 fraction No. 37 부근의 peak은 김치의 숙성에 따라 감소하는 반면에 No.

60 이후에 완만하게 용출된 peak은 김치의 숙성에 따라 SMB첨가 김치에서는 증가하는 경향을 나타내었으나 무첨가 김치에서는 감소한 결과를 나타내었다. 이와같은 사실은 김치가 숙성됨에 따라 비수용성 pectin질이 분해되어 점차 수용화되는 결과를 잘 나타내고 있다. 따라서 비극성 물질이 점차 극성화되어 간다고 할 수 있고 수용성의 극성을 띄는 pectin이 조직의 연화와 함께 김치국물로 빠져 나간다고 할 수 있다. 이와같은 현상은 김치 숙성중에 비수용성의 PP를 sephacryl S-500 column chromatography한 결과(Fig. 4)에서도 관찰되었는데 원료배추에 비하여 숙성김치(B,C)에서 소량의 극도고분자 pectin질이 용출되었으나 대부분은 평균분자량이 감소되었고 분자량이 적은 pectin은 양적으로 감소되었다. 따라서 저염김치 숙성시에 SMB를 첨가할 경우 pectin질의 수용화 내지 저분화를 막아 조직의 연화를 지연시킬 수 있다 하겠다.

요 약

저염김치의 속도조절과 가식기관의 연장을 목적으로 원료배추에 대하여 2%의 소금과 sodium malate buffer(SMB) 0.4%를 첨가하여 20°C에서 숙성시키면서 pectin질의 변화를 조사하였다.

SMB 첨가김치는 무첨가에 비하여 가식기간이 40시간 정도 연장되었고 맛 조직의 신선도 연화상태 등에서 양호하였다. Alcohol insoluble solid(AIS)와 protopectin(PP)는 숙성에 따라 감소되었으며 SMB 첨가김치에서 감소율이 낮았고 pectic acid(PA)와 water soluble pectin(WSP)는 이와 반대로 숙성에 따라 증가되었는데 증가율은 무첨가 김치에서 높았다. PP와 PA는 각각 hemicellulose로부터 유래된 hexose와 pentose를 함유하였으나 숙성 중에 감소하였고 감소율은 무첨가김치에서 높았다. 김치가 숙성됨에 따라 극성이 낮고 분자량이 극도로 높은 PP가 조직으로 용출되어 나온 반면 극성이 높은 저분자의 PP는 감소하는 경향을 나타내었는데 무첨가의 경우가 현저하였다.

(본 연구는 1986년도 문교부 자유과제 학술연구 조성비 지원에 의하여 수행된 「저염김치의 속도조절을 위한 종합적 연구」의 일부임)

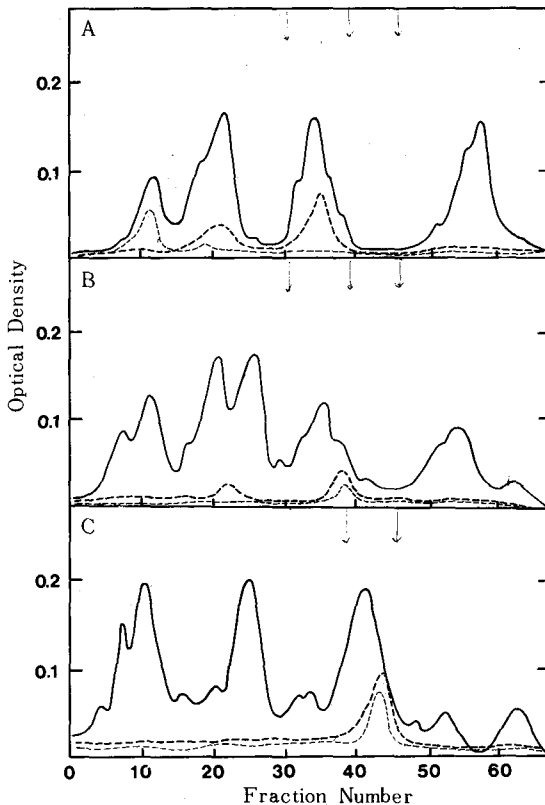


Fig. 4. Sephacryl S-500 column chromatogram of PP during Kimchi fermentation.

—, Uronic acid; ---, pentose; ····, hexose;

A, soaking day; B, fermented for 3days with sodium malate buffer; C, fermented for 3days without the buffer.

The flow rate and fraction volume are same as discribed in Fig. 2. Arrows at the top of the figure represent the elution positions of; blue dextran 2000; dextrans of average molecular weight of 10^5 , 10^4 .

문헌

1. 조재선 : 김치의 이화학적 특성, 식품화학, 21 25(1988)
2. 이승교, 전승규 : 김치의 숙성에 미치는 온도의 영향, 한국영양식량학회지, 11, 62(1982)
3. 육철, 장금, 박관화, 안승요 : 예비열처리에 의한 무우의 연화방지, 한국식품과학회지, 17, 447 (1985)
4. 민태익, 권태완 : 김치발효에 미치는 온도 및 식염농도의 영향, 한국식품과학회지, 16, 443 (1984)
5. 김순동, 박남숙, 강명수 : 감의 연화와 관련된 세포벽 다당류의 변화, 한국식품과학회지, 18, 158(1986)
6. 김순동, 윤수홍, 강명수, 박남숙 : 고추과실 세포벽 pectin질의 연화에 따른 변화, 한국영양식량학회지, 15, 171(1986)
7. Knee, M. : Changes in structural polysaccharides of apples ripening during storage, colloq. Int. Cent., Natl. Rech. Sci., 238, 341(1974)
8. Tucker, G.A. : Robertsor, N.C., Grierson, D. : Changes in polygalacturonase isozymes during the ripening of normal and mufant tomato fruit, *Eur. J. Biochem.* 112, 1199(1980)
9. 김순동 : 김치 숙성에 미치는 pH 조정제의 영향, 한국영양식량학회지, 14, 259(1985)
10. de Vries, J.A., Rombouts, F.M. Voragen, A. G.J. and Pilnik, W. : Comparison of the structural features of apple and citrus pectic substance.
11. Kertest, Z.I. : Detection, determination and Charateri zation of pectic substance, In Pectic substance Interscience Publisher, N.J., 201~247 (1975)
12. 佐竹秀雄, 大澤 : 山菜(採取, 料理, 加工), 農山漁村文化協會, 文有堂, 東京, p.122~175(1973).
13. 김순동, 강명수, 김광수 : 고추의 성숙에 따른 세포벽 다당류의 변화가 β -galactosidase isozymes의 분리, 한국영양식량학회지, 14, 157(1985)

(Received August 17, 1988)