

염지 오이피클의 숙성중 펙틴질의 변화

오영애 · 이만정* · 김순동

호성여자 대학교 식품가공학과

*호성여자 대학교 식품영양학과

Changes in the Pectic Substances during Ripening of Salted Cucumber Pickle

Young-Ae Oh, Mahn-Jung Lee* and Soon-Dong Kim

Dept. of Food Science and Technology, Hyosung Women's University, Kyungsan, 713-702, Korea

**Dept. of Food Science and Nutrition, Hyosung Women's University, Kyungsan, 713-702, Korea*

Abstract

The changes in hardness, activities of pectinestrase and polygalacturonase and the amounts of pectic substances of cucumber during salting at 10°C were investigated. The hardness of the cucumber was decreased dramatically after 3 weeks, whereas activities of pectinestrase and polygalacturonase were increased until 3 weeks and 2 weeks, respectively and then decreased. The level of alcohol insoluble solid and protopectin in the cucumber were decreased, but those of pectic acid and water soluble pectin were increased during the whole salting periods. Protopectin fractionated from alcohol insoluble solid during salting of cucumber was separated using Sephacryl S-500. It showed that high average molecular weight(AMW) of 100,000 was decreased, however, lower molecular weight compounds was increased. Pectic acid was observed to be decomposed from AMW 200,000 to AMW 500,000. Water soluble pectin from fresh cucumber contained higher level of pentose with peak I of AMW 2,000,000, however, after 6 weeks of salting, peak II which represented AMW 100,000 was separated. From the changes of sugar composition, the phenomena of softness during the salting was probably caused by solubilization of hemicellulose associated with pectin and decomposition of pectic substances.

서 론

오이피클은 서구에서 널리 이용되고 있는 김치류의 일종으로써 오이를 소금물에 담구어 장시간 숙성시킨 다음 다시 조미액에 담구어 맛을 내게 하는데 전자를 염지피클(salted pickle) 후자를 양념피클(seasoned pickle)이라 한다. 오이

피클의 품질은 염지피클을 어떻게 숙성시키느냐에 따라 크게 달라지며 주로 염지액의 염농도와 온도 등이 영향을 미친다^{1,2)}. 염지 피클의 숙성중에 나타나는 품질에 큰 영향을 미치는 현상의 하나로 오이조직의 연화(softening) 현상을 들 수 있는데, 적당하게 연화되지 않으면 풋내, 조직감 등에서 미숙으로 평가되고, 지나치게 연화되면

과속으로 피클고유의 품질을 상실하게 된다. 일반적으로 과연화로 인한 품질저하가 문제시되고 있다. Demain과 Phaff³⁾는 오이 염지피클의 숙성중 과연화 현상이 품질에 큰 영향을 미침을 보고하였고, Bell과 Etchells⁴⁾는 연화에 미치는 소금농도의 영향을 실험하였다. 또 백⁵⁾은 오이 염지피클의 숙성중에 연화를 방지하기 위한 목적으로 담금용 오이의 열처리조건을 검토하였다. 그러나 아직껏 오이의 염지중에 일어나는 조직의 과연화 현상을 막을 수 있는 실용적인 방법이 없는 실정이며, 이를 해결하기 위해서는 연화현상에 대한 보다 기초적인 연구가 요망된다하겠다. 본 연구는 이러한 연화현상이 세포벽구성 다당류의 분해에 기인^{6,7)}된다는 점을 감안하여 염지피클의 숙성에 따른 경도 세포벽분해와 관련된 효소 및 펙틴질의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

재 료

염지용 오이(*Cucumber sativus*)는 1988년 10월 아직 씨가 영글지 않은 것을 시장에서 구입, 평균개체중량이 $80 \pm 5g$ 의 것을 선별하여 공시하였고 소금은 한주소금을 사용하였다.

염지와 숙성

1ℓ들이 유리병에, 흐르는 물에서 깨끗이 세척한 오이를 6개씩 넣은 후 10%의 소금물을 가득채워 $10 \pm 2^\circ C$ 저온 incubator에서 6주 동안 숙성시켰다. 숙성중의 염지액의 염도조절을 위하여 2일 간격으로 3회 조절하여 10%로 유지시켰는데 염지로 인하여 저하된 염농도에 해당하는 소금량을 계산하여 첨가하였다.

염도 및 경도의 측정

염도는 비중계로 측정하여 %로 환산하였으며 숙성중의 경도는 자동해석 장치를 부착한 Rheoner(Yamaden Co, RE-3305)를 사용하였으며 $dyne/cm^2$ 로 나타내었다. 측정조건은 김⁸⁾의 방법에 준하였다.

Pectinesterase와 polygalacturonase의 추출과 활성도 측정

Pectinesterase(PE)와 polygalacturonase(PG)의 추출은 각각 백⁵⁾ 및 Pressey⁹⁾, Moshrefi와 Luch¹⁰⁾가 행한 방법에 따라 $0.15 \sim 1M$ NaCl(pH 6.0) 용액으로 추출한 후 $(NH_4)_2SO_4$ 로 75~85% 포화침전물을 얻고 이를 투석, 원심분리 하였으며 그 상정액을 효소용액으로 하였다. PE의 활성도는 Kertesz의 방법¹¹⁾에 준하여 측정하였는데 기질펙틴으로부터 유리되어 나온 유리 carboxyl기를 중화하는 데 소요되는 NaOH량을 구하고 이를 carboxyl기량으로 환산 $100mM$ COOH/min/100g fresh weight를 1 unit로 하였다. 또 PG의 활성은 Gross의 방법¹²⁾과 같이 반응시킨 후 기질 polygalacturonic acid(PA)로부터 유리되어 나온 환원당을 Somogyi-Nelson법으로 측정, 오이조직 100g당 시간당 생성된 galacturonic acid 100mM을 1 unit로 하였다.

알콜 불용성물질의 함량측정

오이 조직 100g에 hot ethanol 용액을 가하여 최종농도가 80%가 되게한 후 균질화하여 20분동안 가열하였다. 잔사는 80% hot ethanol 용액으로 수회 세척한 후 $40^\circ C$ 이하에서 감압건조하여 오이에 존재하는 알콜 불용성물질로 하였다^{13,14)}.

펙틴질의 분획과 gel 여과

수용성 펙틴은 alcohol불용성 물질 0.5g에 증류수 30ml를 가하여 $20^\circ C$ 에서 30분간 추출하는 조작을 3회 반복하여 여과한 후 여액을 사용하였으며, pectic acid는 남은 잔사에 0.5% ammonium oxalate 30ml씩 가하여 3회 추출한 것으로, 또 protopectin은 $80^\circ C$ 의 0.05M HCl 용액 30ml씩을 가하여 동일 방법으로 추출하였으며 각각 분자량 1000 이하를 제거시키는 dialysis tube로 투석한 후 동결건조하였다¹³⁾. 그리고 분획한 각 펙틴질의 gel여과는 김¹⁴⁾등의 방법에 따라 Sephacryl S-500 column($2.8 \times 49cm$)상부에 50mM 2(N-morpholino)ethanesulfonic acid(MES) 완충액 5ml씩에 15mg의 펙틴질을 녹인 용액을 가하여 동일완충액으로 $0.35ml/min$ 유속으로 분획하였으며 표

준품으로 blue dextran 2000 및 평균분자량 10만 및 1만의 것을 각각 사용하였다.

펙틴질의 구성당 함량의 측정

김등¹⁴⁾의 방법에 준하여 시료 일정량에 4N trifluoroacetic acid 일정량을 가한 시험관을 밀봉한 후 120°C에서 1시간 동안 분해시킨 후 중화하여 hexose는 anthrone 시약으로, pentose는 orcinol 시약으로, uronic acid는 carbazole 시약으로 정색, 비색정량하였다.

결과 및 고찰

염지중의 연화현상과 효소활성변화

오이염지피클의 숙성중에 일어나는 연화현상을 조사하기 위하여 숙성기간별에 따른 정도 및 펙틴질 분해효소인 pectinesterase 및 polygalacturonase의 활성변화를 측정하였다(Fig. 1).

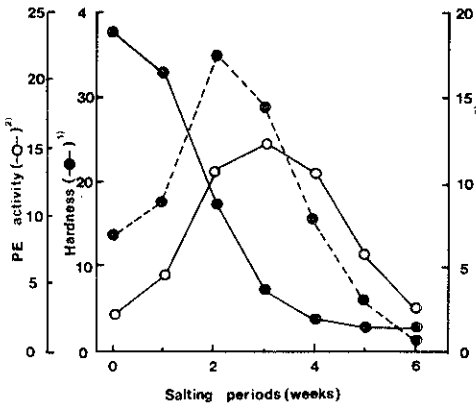


Fig. 1. Changes in the hardness, activities of pectinesterase and polygalacturonase of cucumber during salting.

- 1) Hardness unit : 10^{-5} dyne/cm²
- 2) PE(pectinesterase) activity unit : 100mM COOH/min/100g of fresh weight
- 3) PG(polygalacturonase) activity unit : 100mM galacturonic acid/1hr/100g of fresh weight

그 결과 경도는 3주까지 급격히 저하하였고 그 이후 6주까지는 완만한 감소현상을 보였다. 한편 pectinesterase와 polygalacturonase는 각각 3주와 2주를 기점으로 하여 증가하였다가 감소하는 현상을 나타내었으며 증가율은 다같이 1~2주 사이에서 가장 높았다. Demani등³⁾은 과채류의 연화와 pectinesterase 및 polygalacturonase의 활성 증가가 밀접한 관련이 있음을 보고하였고 연화가 진행됨에 따라 증가 한다고 하였다. 염지피클의 숙성중에 일어나는 연화는 오이조직내에 존재하는 세포벽 분해효소 뿐만 아니라 염지액에 존재하는 각종 미생물 유래의 효소작용에 기인되는 경우가 많다. 본 실험에서는 염도를 10%로 조절하여 살균한 후 10°C에서 숙성시킴으로써 염지 오이피클의 향미 및 조직 등 품질에 나쁜 영향을 주기 쉬운 곰팡이의 번식율을 5~7%로 줄일 수 있었으나 저염피클의 제조 및 숙성기간 단축을 위하여 낮은염도와 높은온도 등 숙성조건을 달리할 경우 곰팡이 번식율이 80~90%로 높아짐(예비실험 결과임)으로 이들 방안에 대한 검토가 요망된다.

펙틴질의 함량 변화

염지오이피클 숙성중 연화에 따른 펙틴질의 변화를 조사해 볼 목적으로 alcohol 불용성물질,

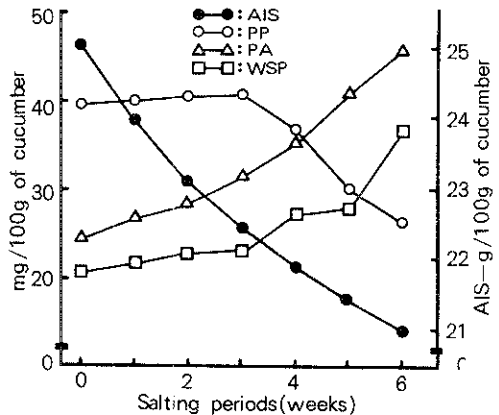


Fig. 2. Changes in amounts of alcohol insoluble solid(AIS), protopectin(PP), pectic acid (PA) and water soluble pectin(WSP) in cucumber during salting.

protopectin, pectic acid, 수용성펙틴의 함량변화를 조사하였다(Fig. 2). 그 결과 알콜불용성물질은 감소하였다. 또 protopectin은 숙성 3주를 고비로 하여 감소하는 반면 pectic acid와 수용성펙틴은 증가하는 현상을 나타내어 Shewfelt 등¹⁵⁾ 및 Shewfelt와 Smit¹⁶⁾가 일반 과채류의 연화현상에서 관찰한 결과와 거의 일치함을 알 수 있다.

펙틴질과 gel여과

오이염지피클의 숙성중 연화에 따른 펙틴질의 구체적인 변화를 조사하기 위하여 원료 오이와 6주 동안 숙성시킨 염지오이로부터 추출한 protopectin과 pectic acid 및 수용성펙틴의 Sephacryl S-500에 의한 gel여과 결과는 Fig. 3~5와 같다. Protopectin의 gel여과 결과(Fig. 3), 평균분자량 10만 정도의 peak I과 1만 보다 현저하게 적은 peak II가 용출되었으며 염지중에 peak I의 감소와

함께 peak II의 증가 현상 즉 저분자화 현상을 관찰할 수 있다. 펙틴질은 hemicellulose 및 cellulose와 공유결합 하고 있으므로¹⁷⁾ gel여과 또는 화학적 방법으로 추출할 경우 결합된 상태로 용출되는 것이 보통이다¹⁵⁾. 그러므로 용출된 획분에 대한 구성성분의 조사를 통하여 조직내에서 일어난 상태변화의 파악이 가능하다. Protopectin으로 부터 용출된 peak I과 II의 구성당 변화(Table 1)를 살펴보면 peak I은 pentose의 함량이 60%, hexose가 12%, uronic acid가 27%를 차지하는 반면 peak II는 pentose와 hexose가 각각 46%, 51%를 차지하여 신선오이의 protopectin은 72~96%의 hemicellulose(pentose + hexose)가 함유되어 있었으나 6주 숙성후의 peak I은 U/P+H의 값이 0.38에서 0.34로 감소되어 순수한 펙틴질의 분해가 이루어졌으며, peak II의 경우는 0.04에서 0.25로 크게 증가됨을 보아 hemicellulose의

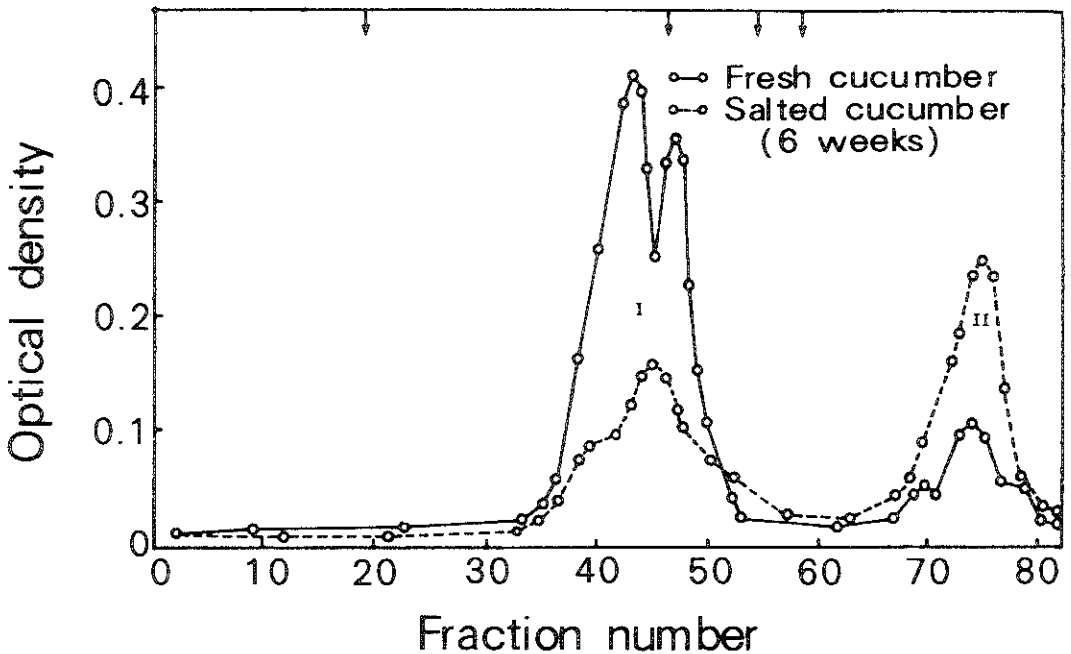


Fig. 3. Separation of fresh and salted cucumber protopectin(PP) by column chromatography. A column (49×2.8cm) of Sephacryl S-500 was eluted at a flow rate of 5ml/15min with 50mM MES buffer(pH 6.5). Arrows at the top of the figure represent the elution position of (from left to right) : blue dextran 2000, dextran of average molecular weight of 10^5 and 10^4 .

Table 1. Sugar contents of fresh and salted cucumber protopectin separated from Sephacryl S-500

Peak number ¹⁾	Salting periods (weeks)	Sugar content (mg/g of alcohol insoluble solid)			U/P+H
		Pentose (P)	Hexose (H)	Uronic acid (U)	
I	0	16.70 (60.0) ²⁾	3.30 (12.0)	7.50 (27.3)	0.38
	6	13.92 (70.9)	3.67 (18.7)	2.04 (10.4)	0.34
II	0	6.57 (45.6)	7.33 (50.9)	0.50 (3.5)	0.04
	6	12.40 (70.1)	1.80 (10.2)	3.50 (19.8)	0.25

¹⁾See figure 3.

²⁾Values in parenthesis indicate % of total sugar content.

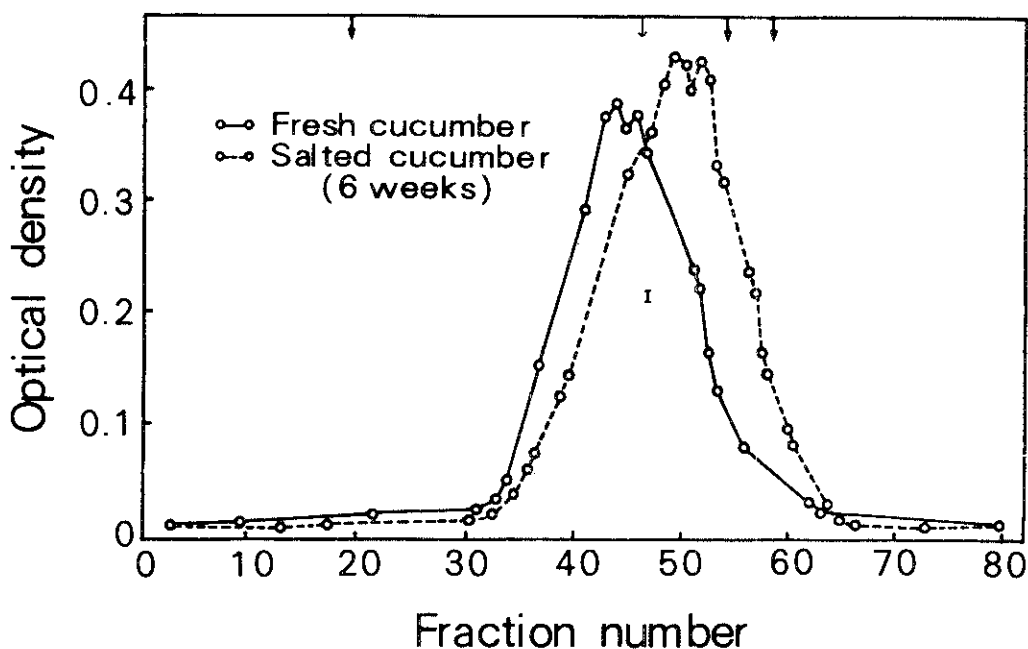


Fig. 4. Separation of fresh and salted cucumber pectic acid(PA) by column chromatography. A column (49×2.8cm) of Sephacryl S-500 was eluted at a flow rate of 5ml/15min with 50mM MES buffer(pH 6.5). Arrows at the top of the figure represent the elution position of(from left to right) : blue dextran 2000, dextran of average molecular weight of 10⁵ and 10⁴.

Table 2. Sugar contents of fresh and salted cucumber pectic acid separated from Sephacryl S-500

Peak number ¹⁾	Salting periods (weeks)	Sugar content (mg/g of alcohol insoluble solid)			U/P+H
		Pentose (P)	Hexose (H)	Uronic acid (U)	
I	0	14.90 (35.6) ²⁾	13.50 (32.2)	13.50 (32.2)	0.48
	6	17.06 (43.3)	6.38 (16.2)	15.96 (40.5)	0.68

¹⁾See figure 4.

²⁾Values in parenthesis indicate % of total sugar content.

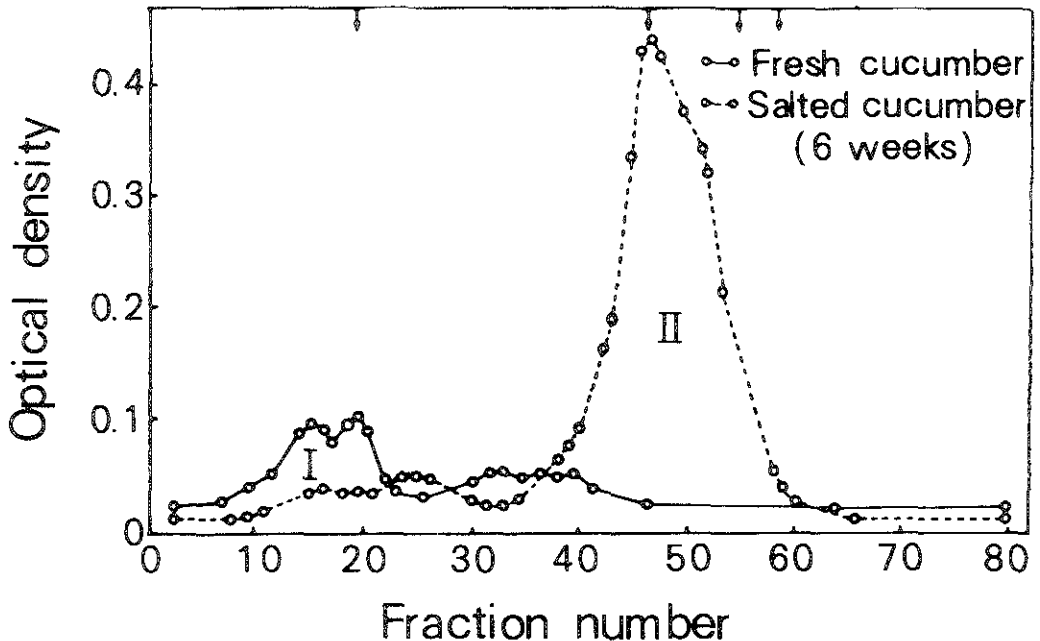


Fig. 5. Separation of fresh and salted cucumber water soluble pectin(WSP) by column chromatography. A column (49×2.8cm) of Sephacryl S-500 was eluted at a flow rate of 5ml/15min with 50mM MES buffer(pH 6.5). Arrows at the top of the figure represent the elution position of (from left to right) : blue dextran 2000, dextran of average molecular weight of 10^5 and 10^4 .

분해가 현저하였다.

Pectic acid의 gel여과 결과(Fig. 4), 숙성에 따른 저분자화(20만~5만) 현상이 관찰되었으며, hexose의 뚜렷한 감소를 볼 수 있었다(Table 2).

Albersheim¹⁷⁾ 등은 식물조직의 펙틴질이 rham-

noarabinogalactan 및 galactan 등의 hemicellulose chain과 공유결합하고 있는데 조직의 연화중에 현저한 galactose(hexose)의 감소를 관찰한 바 있고 Kim¹⁴⁾, Gross 등¹⁸⁾도 동일한 결과를 얻고 있어 연화현상은 펙틴질의 분해에 앞서 galactan과

Table 3. Sugar contents of fresh and salted cucumber water soluble pectin separated from Sephacryl S-500

Peak number ¹⁾	Salting periods (weeks)	Sugar content (mg/g of alcohol insoluble solid)			U/P+H
		Pentose (P)	Hexose (H)	Uronic acid (U)	
I	0	6.60 (39.3) ²⁾	9.00 (53.6)	1.20 (7.1)	0.08
	6	4.91 (25.3)	13.98 (71.6)	0.62 (3.1)	0.03
II	0	5.01 (48.8)	4.46 (43.4)	0.80 (7.8)	0.08
	6	47.00 (73.3)	16.10 (25.2)	0.98 (1.5)	0.02

¹⁾See figure 5.

²⁾Values in parenthesis indicate % of total sugar content.

같은 hemicellulose chain의 분해가 선행되어 일어남을 시사하고 있다.

수용성펙틴을 gel여과한 결과 (Fig. 5), 각 분획에서는 carbazole과 anthrone반응은 거의 나타나지 않았으며, orcinol에 반응하는 2개의 peak이 검출되었는데 신선한 오이에서는 소량의 평균분자량 200만 정도의 peak이, 6주 숙성한 것에는 10만 정도의 peak II가 상당량 용출되었다. 또한 조성(Table 3)으로 보아 hemicellulose 성분임을 알 수 있고 숙성에 따라 protopectin 또는 pectic acid로 부터 용출되어 나온 것으로 추측된다.

자량 10만의 peak I 이 염지중에 크게 감소하는 반면, 보다 저분자량의 peak II의 증가가 관찰되었고 pectic acid는 단일 peak으로 역시 20만에서 5만으로 저분자화 하였다. 수용성펙틴은 신선오이에서는 pentose의 함량이 높은 평균분자량 200만의 peak I 이 용출되었으나 염지6주째는 10만 정도의 peak II가 분리되었으며, 또 이들 peak의 구성당 조성의 변화로 미루어 염지중에 일어나는 연화현상은 펙틴질을 구성하는 hemicellulose부분의 가용화와 펙틴질의 분해가 동시에 일어나는데 기인 된 것으로 사료되었다.

요 약

염지오이피클의 숙성(10℃)중 경도와 pectinesterase, polygalacturonase의 활성변화 및 펙틴질의 변화를 조사한 결과, 경도는 숙성 3주까지 급격히 감소하였고 pectinesterase와 polygalacturonase의 활성도는 각각 3주와 2주를 기점으로 증가한 후 감소하였다. 또 알콜 불용성물질과 protopectin의 함량은 감소하는 반면 pectic acid와 수용성펙틴은 증가하였다. 염지피클의 숙성중 알콜 불용성물질로 부터 분획한 protopectin을 Sephacryl S-500으로 여과한 결과 신선오이에서 추출된 평균분

문 헌

1. Etchells, J. L. and Jones, I. D. : Bacteriological change in cucumber fermentation. *Food Ind.*, 15, 54(1943)
2. Pederson, C. S. : The relation between temperature and the rate of fermentation commercial sauerkraut. *N. Y. State Agric. Exp. Stn. Bull.*, 614(1932)
3. Demain, A. L. and Phaff, H. J. : Softening of cucumbers during curing. *Agric. Food Chem.*, 5(1), 60(1957)
4. Bell, T. A. and Etchells, J. L. : Influence of salt(NaCl) on pectinolytic softening of cucum-

- bers. *J. Food Sci.*, **26**(1), 84(1961)
5. 백형희 : 예비 열처리에 의한 오이지의 연화 방지. 서울대학교 대학원 식품공학과, 석사 학위논문(1986)
 6. 김순동, 박남숙, 강명수 : 감의 연화와 관련된 세포벽 다당류의 변화. 한국식품과학회지, **18**, 158(1986)
 7. 김순동, 윤수홍, 강명수, 박남숙 : 고추과실 세포벽 다당류의 연화에 따른 변화. 한국영양식량학회지, **15**(2) 165(1986)
 8. 김순동, 이신호, 김미정, 오영애 : pH조정제를 이용한 저염 배추김치의 숙성중 pectin질의 변화. 한국영양식량학회지, **17**(3), 255(1988)
 9. Pressey, R. : β -Galactosidase in ripening tomatoes. *Plant Physiol.*, **71**, 132(1983)
 10. Moshrefi, M. and Luh, B. S. : Purification and characterization of two tomato polygalacturonase isoenzymes. *J. Food Biochem.*, **8**, 39 (1984)
 11. Kertesz, Z. L. : Pectic enzymes. *Method in Enzymology*, Vol. 1, p. 158(1955)
 12. Gross, K. C. : A rapid and sensitive spectrophotometric method for assaying polygalacturonase using 2-cyanoacetamide. *Hort. Science*, **10**(6), 624(1975)
 13. Yamaki, S., Machida, Y. and Kakiuchi, N. : Changes in cell wall polysaccharides and monosaccharides during development and ripening of Japanese pear. *Plant & Cell Physiol.*, **20**(2), 311(1979)
 14. 김순동, 김미정 : 무우의 소금절임 과정에서 소금의 침투와 칼슘의 용출. 한국영양식량학회지, **17**(2), 110(1988)
 15. Shewfelt, A. L., Payner, V. A. and Jen, J. J. : Textural changes and molecular characteristics of pectic constituents in ripening peaches. *J. Food Sci.*, **36**, 573(1971)
 16. Shewfelt, A. L. and Smit, C. J. B. : An estimates of relationship between firmness and soluble pectin of individual peaches during ripening. *Technology*, **3**, 175(1972)
 17. Albersheim, P. : The primary cell wall. In "Plant Biochemistry" Bonner, J. and Varner, J. E.(eds), Academic Press, New York, p. 225 (1975)
 18. Gross, K. C., Watada, A. E., Kang, M. S., Kim, S. D., Kim, K. S. and Lee, S. W. : Biochemical changes associated with the ripening of hot pepper fruit. *Physiol. Plant.*, Copenhagen, **66**, 31(1986)

(1990년 2월 12일 접수)