

김치의 숙성과정 중 조직감의 변화

이 귀 주

고려대학교 사범대학 가정교육학과

Changes in Textural Properties of Kimchi during Fermentation

Gui-Chu Lee

Dept. of Home Economics, College of Education, Korea University

ABSTRACT

Kimchi is a traditional fermented vegetable in Korea. It has unique taste and flavor due to the variability of raw vegetable, subingredient and their ratio of combination. Fermentation method have very critical effect on these characteristics. Overall taste of Kimchi is also influenced by texture. In this paper, the changes in texture of Kimchis were reviewed related to pectic substance, enzymatic activities and other chemical changes during the fermentation of Kimchi. Moreover, treatments to prevent softening of Kimchi texture such as preheating, CaCl_2 addition, their combination effect and chitosan addition were summarized from the literatures.

Key words: Kimchi, Textural properties, Traditional fermented vegetable.

I. 서론

김치는 우리의 전통 발효식품으로서 그 재료가 배추, 무, 오이 등 다양하고 부재료의 배합비율과 숙성 방법 등이 다양하여 독특한 맛과 향기를 갖는다. 또한 영양상으로도 중요하여 우리의 식생활에 큰 위치를 차지하고 있다. 김치의 전반적인 맛은 짠맛, 신맛, 맵은맛, 탄산미 등이 조화를 이룬 향미 이외에 조직감에 의해서도 많은 영향을 받는다. 따라서 김치의 독특한 품질을 유지하기 위하여는 김치의 저장

시 조직의 연화현상을 억제하는 것이 중요하다. 이러한 연화현상은 주로 조직내에 존재하거나 미생물에 의해 분비되는 polygalacturonase (PG)와 pectin esterase (PE)에 의해 촉진되는 펙틴 함량의 변화 및 펙틴 상호전환에 의한 것으로서 주요 연구대상이 되어왔다.¹⁾

지금까지 김치관련 연구문헌을 분류하여 분석하고 그 연구동향을 조사한 일반적인 총설이 보고된 바 있다.^{2,3)} 그러나 김치의 조직감에 대한 연구동향은 측정방법에 대한 것을 제외하고는⁴⁾ 아직 보고되

고 있지 않은 실정이다.

본고에서는 김치의 제조과정인 절임과 발효과정 중 조직감의 변화와 이와 관련된 펙틴질, 효소활성, 그리고 기타 성분의 변화에 대하여 검토하고자 한다. 또한 김치조직의 연화현상을 방지하기 위한 방법을 고찰함으로써 김치의 공업적 생산 및 유통과정 중 김치의 품질관리에 기초가 되고자 한다.

II. 본 론

1. 김치 조직감의 변화와 결정요인

김치의 조직감에 대한 기계적 측정은 압착시험, 침투시험, 절단시험에 의해 측정되고 있다.^{5,6)}

압착시험은 일정 변형에 의해 나타나는 힘-거리 곡선으로부터 압착 강도, 파열점, 회복 높이와 work ratio와 같은 물성학적 지표들을 얻으며, 관능적으로 압착 강도는 식품의 견고성을, 파열점은 깨어지는 성질을, 회복높이는 탄력성을, 그리고 work ratio는 응집성을 나타낸다. 침투시험에 의한 힘-거리 곡선에서는 최대 변형력, slope, work area와 같은 지표들을 얻으며 최대변형력은 견고성을, 곡선의 slope은 아삭아삭한 성질을, work area는 씹힘성을 나타내며, 절단시험에 의한 힘-거리 곡선에서는 절단력 및 절단 면적을 얻으며 절단력은 식품의 질긴 정도와 씹힘성을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{7,8)}

이로부터 이⁹⁾는 배추의 조직감 측정에 있어서는 유관속 세포와 유조직 세포의 불균일한 배열 상태에 영향을 받지 않는 변형방법으로서 절단 시험이 바람직한 방법이라고 하였다.

배추김치의 절임과 숙성과정 중 조직감의 측정은 배추 조직이 불균일하고 배추의 두께 및 중량, 크기가 성숙도와 배추잎의 부위에 따라 다르므로 기계적 측정이 어렵다. 최근 Fuchigami 등⁹⁾은 배추잎의 위치를 외측에서 내측으로 번호를 매기고 각 배추잎(midrib)의 위치를 top, middle, bottom으로 나누어 조직감을 측정하였으며(Fig. 1), 이 등¹⁰⁾은 배추가 대개 4개의 잎이 한 커루 구성되었으므로 4개의 잎을 1군으로 하여 속잎에서 겉잎까지 형성 순위에 따라 다섯개의 시료군으로 구분하여 그 크기와 형태를 측정하고 조직감의 차이를 조사하였다.

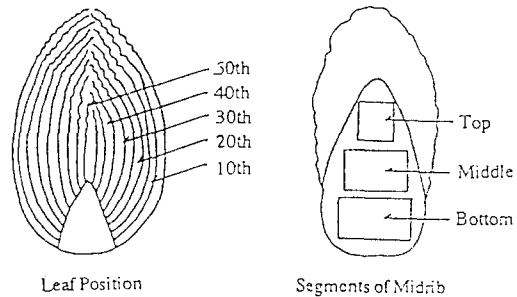


Fig. 1. Leaf position and segments of midrib⁵⁾.

김치의 절임 및 숙성 과정 중 조직감의 변화는 재료의 품종, 수확시기, 부위 등에 따른 원료적 요인과 절임온도와 절임농도, 숙성온도와 부재료 및 연화방지제의 사용 여부 등과 같은 가공요인에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다.

먼저 절임온도별로 10% 소금용액에서 절임하는 과정 중 배추조직의 견고성 변화를 침투시험으로 측정된 결과 견고성의 변화는 절임 초기에 급격히 감소하였다가 시간이 증가하면서 전반적으로 감소하는 경향이었으며 낮은 온도에서의 절임이 높은 온도보다 조직이 연약하게 나타났다.(Table 1) 절임시간에 따른 연화현상은 배추조직의 절임중 삼투압 차이로 인하여 조직액의 유출과 소금이 조직내로 침투하여 식물체 조직을 형성하는 구조에 변화가 일어나기 때문으로 추측되며 높은 온도에서 견고성이 더 강한 결과는 소금의 침투농도와 관련이 있는 것으로 생각된다.¹²⁾

한편 김치의 견고성은 발효가 진행되면서 발효 중반까지 감소하다가 다시 증가하였는데 이러한 변화 추이는 발효온도에 따라 어떤 경향의 차이를 주지 않았다. 그러나 온도별 숙성과정 중 pH의 변화를 참조할 때 적숙기에 해당하는 pH 4.2~4.5에서는 비교적 연한 조직을 가지며 pH 4에 도달하면서 감소하던 견고성이 다시 증가하는 것으로 나타났다.¹³⁾

또한 담금액의 소금농도를 달리 한 오이지의 발효과정 중 견고성을 침투시험으로 측정된 결과¹⁴⁾ 발효시간이 지남에 따라 견고성이 현저하게 감소함을 보여주었다. 담금액의 소금농도에 따른 차이는 5%

Table 1. Changes in hardness of chiness cabbage during soaking in salt solutions at various temperature⁷⁾

(unit : kg)

Salting temperature (°C)	Hardness (Kg)					
	0	30	60	90	120	150(min)
4	2.63	2.05	1.95	1.90	1.78	1.58
15	2.63	2.38	1.90	1.90	1.95	1.88
25	2.63	2.28	2.08	2.17	1.97	1.83
35	2.63	2.13	2.57	2.22	2.13	1.97

에서 초기의 견고성 감소가 비교적 적었으나 4일후 다른 소금용액보다 빠르게 감소하였고 15%에서는 1일후 4일까지 경도를 유지하여 담금 첫 날이 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.(Table 2) 이러한 담금 초기의 조직감의 감소는 동치미 발효과정 중에도 관찰되었다.¹⁵⁾

한편 소금의 섭취를 줄이기 위하여 NaCl의 일부 또는 전부를 KCl로 대체하여 제조한 각두기의 경도를 압착시험으로 특정한 결과 발효과정 중 각두기의 견고성은 유의적인 차이를 나타내지 않았다.¹¹⁾

2. 김치 숙성 중 펙틴질의 변화

펙틴은 수분 보유능력을 가지며 1차 세포벽과 중엽(middle lamella)의 주성분으로 유세포를 결합시키고 식물조직의 기계적 강도를 부여해 주는 데 기여하며 가공중 식물조직의 변화는 펙틴질 함량 및 펙틴 상호전환에 크게 영향을 받는다.¹⁾

대부분의 연구에서 펙틴질은 AOAC방법¹⁶⁾을 사용하여 알콜 불용성 물질(AIS)을 추출하고 AIS로부터 증류수, Na-hexametaphosphate, HCl 등을 용매로 하여 메톡실기의 함량이 비교적 높은 열수 가용성 펙틴(HWSP), 메톡실기 함량이 비교적 낮은 Na-hexametaphosphate(HXSP), protopectin

인 HCl 가용성 펙틴(HCISP)으로 분획하여 펙틴질을 측정한다.¹⁷⁾

김치를 6~10°C와 22~24°C에서 숙성시키면서 조직감, 펙틴질의 변화를 측정된 결과, 김치의 숙성이 진행됨에 따라 조직의 견고성은 점차 감소하였는데 이러한 변화는 22~24°C에서 숙성시킨 김치에 있어서 더욱 뚜렷하였다. 김치로부터 얻은 AIS의 함량은 숙성이 진행됨에 따라 감소하였으며 AIS로부터 분리한 펙틴질은¹⁸⁾ 메톡실기가 비교적 많은 펙틴인 HWSP는 증가하고 HCISP 즉 protopectin은 감소하는 경향을 나타내었다.(Table 3) 산도와 조직감 측정 결과와 비교하면 산도가 증가할수록 그리고 조직의 단단한 정도가 감소할수록 수용성 펙틴은 증가하고 protopectin이 감소하는 경향을 보였다.¹⁹⁾

이러한 펙틴질의 변화는 무 김치, 오이지의 숙성 과정 및 배추나 무의 염장과정 중에도 같은 경향을 나타내어 가용성 펙틴인 HWSP와 HXSP, 불용성 펙틴인 HCISP는 모두 유의성 있는 함량 변화를 나타내었다.^{20~23)}

한편 Fuchigami⁹⁾는 채소 조직 중의 펙틴질을 순차적으로 추출하여 PA(0.01N-HCl, pH 2.0), PB(0.1 M Na-acetate, pH 4.0) 및 PC (2% Na-hexametaphosphate, pH 4.0)와 PD (0.05N-HCl)로 구

Table 2. Changes in hardness of Korean pickled cucumber during fermentation in 5, 10 and 15% salt solutions at 25°C⁹⁾

(unit : kg)

Salt solution (%)	Fermentation time (kg)					
	0	1	2	4	7	10
5	0.827	0.527	0.425	0.349	0.344	0.343
10	0.827	0.425	0.418	0.338	0.338	0.351
15	0.827	0.338	0.323	0.336	0.368	0.364

Table 3. The composition of HWSP, HXSP and HCISP in the AIS of Kimchi fermented at 6~10°C¹⁸⁾

Fermentation period(days)	Content(%)		
	HWSP	HXSP	HCLSP
0	12.6	27.8	59.6
7	12.0	29.5	58.5
14	13.0	30.7	56.3
21	17.0	26.8	56.2

분하였다. PA는 비교적 DE(degree of esterification)가 높은 펙틴이고, PB는 펙틴산 잔기가 많은 펙틴으로 염화칼슘에 의해 응고된다고 하였다. 이로부터 배추잎을 외측에서 내측으로 번호를 매기고(Fig. 1) 원료 배추잎의 위치에 따른 펙틴질의 변화를 조사한 결과, 외측에서 40번째 midrib이 20번째 midrib보다 transelimination을 통하여 쉽게 분해되는 PA를 보다 많이 함유한 반면, 조리 등에 의해 분해되기 어려운 PB, PC, PD를 적게 함유하므로 40번째 midrib이 쉽게 연화됨을 추측할 수 있다고 하였다. 한편 유 등²⁴⁾도 생배추 조직내의 펙틴함량은 PA가 가장 많고 이어서 PB>PC>PD순으로 작았다고 하였다.

숙성 중 식물조직의 연화에 따른 펙틴질의 변화는 컬럼 크로마토그래피에 의해서 확인되었는데, 오이지의 숙성중 AIS로부터 분획한 protopectin을 Sephacryl S-500으로 여과한 결과 신선 오이지에서 추출된 평균 분자량 10만의 peak I이 숙성중 크게 감소하는 반면 보다 저 분자량의 peak II의 증가가 관찰되었고 pectic acid는 단일 peak로 역시 20만에서 5만으로 저분자화 하였다.(Fig. 2) 수용성 펙틴으로부터는 신선한 오이지에서는 평균 분자량 200만 정도의 peak가 6주 숙성 후에는 10만 정도의 peak가 용출되었다.

수용성 펙틴으로부터 이를 peak의 구성당 조성의 변화로 미루어 오이지의 숙성 중에 일어나는 연화현상은 펙틴질을 구성하는 hemicellulose부분의 가용화와 펙틴질의 분해가 동시에 일어나는데 기인된 것으로 나타났다.²⁵⁾

3. 김치 숙성 중 효소활성의 변화

김치의 숙성 중 펙틴질 함량변화와 펙틴의 상호전환에 관여하는 펙틴 분해효소에 대하여 많은 연구가 행하여져 왔다.

먼저 무 PE와 PG의 최적온도는 각각 50~55°C와

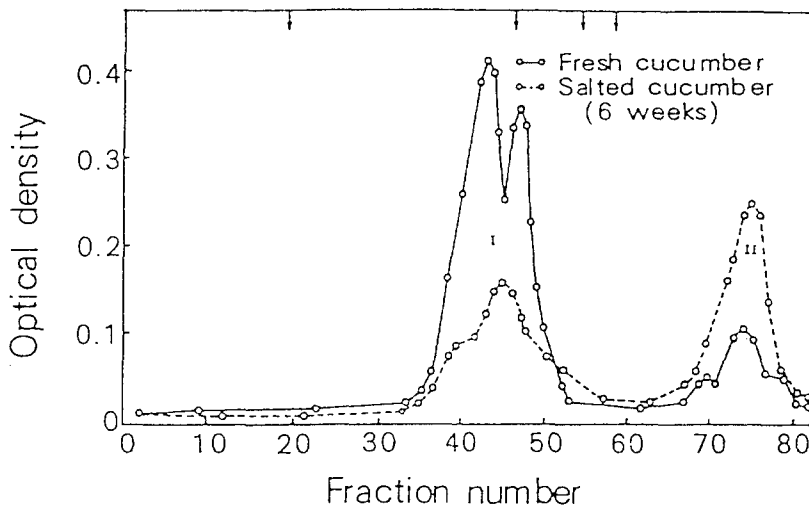


Fig. 2. Separation of fresh and salted cucumber protopectin by column chromatography. A column(49×2.8cm) of Sephacryl S-500 was eluted at a rate 5ml /15min with 50mM MES buffer(pH 6.5). Arrows at the top of the figure represent the elution position of (from left to right) : blue dextran 2,000, dextran of average molecular weight of 10⁵ and 10⁴.²⁵⁾

45°C이며²⁶⁾ 배추 PE와 PG의 최적온도는 50°C와 65°C이고 최적 pH는 각각 pH 8.0과 pH 5.2로 나타났다. 특히 백 등은 배추로부터 PE를 정제하였다.²⁷⁾ 한편 오이 PE의 최적 pH는 8.5이며 최적온도는 50°C이다.²⁸⁾ 또한 PE와 PG에 대한 NaCl의 영향은 배추 PE와 PG는 각각 0.25M과 0.3M에서, 무PE와 PG는 각각 0.2~0.3M과 0.2M 근처에서, 그리고 오이 PE와 PG는 각각 0.15M과 0.1M에서 최대활성을 나타내었다. 한편 배추, 무, 오이에서 PG는 PE보다 훨씬 낮은 CaCl₂ 농도에서 저해를 받는다고 하였다.^{26~28)}

배추, 무, 오이에 존재하는 PE와 PG의 생화학적 특성은 이들 재료의 예열처리 조건을 확립하고, PE와 PG의 열 안정성에 대한 연구는²⁹⁾ 김치통조림 제조방법을 확립하는데 이용된다.

김치숙성 과정 중 김치국물의 PG활성은 김치 제조후 증가하는 경향을 보이다가 감소하여 활성이 거의 없어진 후 김치 숙성 말기에 다시 증가하기 시작하였다. 김치고형분의 경우 PG활성은 담금 초기부터 감소하여 활성이 없어진 후 김치국물과 같이 다시 증가하기 시작하였다. 반면에 PE활성은 담금 초기에 약간 증가를 보이다가 이후 감소하여 적숙기 이후에는 활성이 거의 나타나지 않았으며 김치 고형분의 PE활성은 김치 제조 첫 날에 최고 활성을 보인 후 감소하였다.³⁰⁾ 무의 염장과정 중 PG의 변화는 발효 4일때까지 증가하다가 감소하였으며 무 염장액에서보다 무 고형분에서의 활성이 크게 나타났다. PE활성은 염장과정 중 무 고형분과 무 염장액에서 계속 감소하였다.³¹⁾ 한편 오 등²⁵⁾은 오이피클의 숙성중 PE와 PG는 각각 3주와 2주에서 최대 활성을 보인 후 감소하였다고 하였다. (Fig. 3)

한편 펙틴분해효소 뿐만 아니라 Cx-cellulase도 침채류와 과실의 연화에 관여하는 것으로 보고되었는데 이 효소는 가용성 섬유소인 carboxylmethyl-cellulose (CMC)나 cellulodextrin에 작용하는 일종의 endoenzyme 으로 알려져 왔다.³²⁾ 이로부터 무의 염장과정 중 무 고형분에서 Cx-cellulase활성은 염장 2일째 나타나 4일째 최대값을 보인 후 감소하였으나 효소 활성은 적게 나타났다. 무 염장액에서는 2일째 활성이 나타나기 시작하여 염장이 진행됨

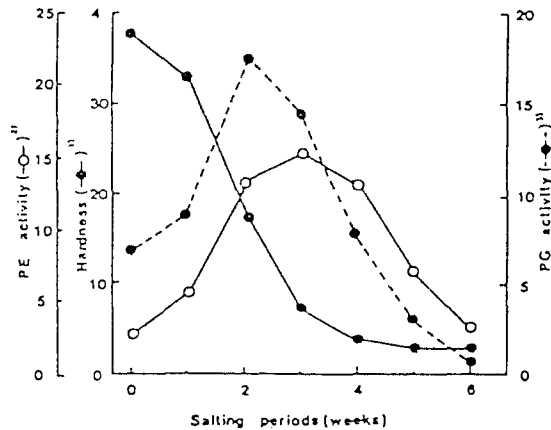


Fig. 3. Changes in the hardness, activities of pectinesterase and polygalacturonase of cucumber during salting²⁵⁾.

1) Hardness unit : 10^{-5} dine/cm²

2) PE(pectinesterase) activity unit : 100 mM COOH/min/100g of fresh weight

3) PG(polygalacturonase) activity unit : 100 mM galacturonic acid/1hr/100g of fresh weight

에 따라 활성이 증가하였는데 그 정도는 크지 않아 염장과정 중 무의 조직감에 영향을 미치는 정도는 아닌 것으로 생각된다.³¹⁾

4. 김치 숙성 중 기타 성분의 변화

김치의 조직감과 관련하여 펙틴질의 변화 이외에 다른 성분 변화에 관한 연구도 보고되어 있다.

먼저 무 김치의 숙성기간에 따른 식이섬유 성분의 변화에서 cellulose와 hemicellulose는 숙성기간 중 거의 변화하지 않았으며 따라서 무 김치는 숙성기간과는 관계없이 좋은 식이성 섬유소의 공급원이라고 하였다.²⁰⁾ 또한 배추의 염장과정 중 NDF(neutral detergent fiber)와 ADF(acid detergent fiber), cellulose, hemicellulose 및 lignin과 같은 다른 식이섬유 성분의 변화를 조사한 결과 염장에 의한 이들 성분의 유의적인 증가 및 감소는 없는 것으로 나타났다²³⁾ 이와 같은 결과는 오이 김치 숙성 중에도 나타났다.²²⁾ 이로부터 펙틴을 제외한 다른 식이섬유

성분은 조직감과는 비교적 관련이 없는 것으로 나타났다.

과실 및 채소의 조직감은 수분함량과 무기질 함량에 의해서도 영향을 받는데 수분은 삼투현상에 의해 세포내로 들어와 팽압을 형성하므로써 조직감에 관여하는 것으로 알려져 있다. 이로부터 무의 염장과정 중 수분은 감소하였으며, Ca, Mg 및 K의 함량은 감소하였으나 Na함량은 현저히 증가하였다.(Table 4)²³⁾ 이것은 염장과정 중 배추조직에 NaCl이 침투하여 Ca 및 Mg과 이온 교환 반응 및 펙틴질내 유리 carboxyl기와 Na와의 이온 교환 반응에 의하여 Ca, Mg 및 K 함량은 감소하였고 Na함량은 증가하는 것으로 생각된다.³³⁾ 일반적으로 Ca²⁺ 등의 2가 양이온은 조직의 견고성을 증가시키는데 이때 식염이 칼슘의 결합을 저해하는 것으로 나타났다.³⁴⁾

5. 김치의 연화방지

김치의 숙성과정 중 조직감의 변화는 주로 PE와 PG에 의해 촉진되는 펙틴질의 상호전환과 관련이 있다. 이로부터 연화현상을 방지하기 위하여 지금까지 PG의 불활성화 및 PE의 활성화가 이루어졌다. 이를 위하여 예열처리, CaCl₂ 첨가, 예열처리와 CaCl₂ 병용효과, chitosan 첨가 등이 사용되었으며 이들에 대한 연구가 진행되어왔다.

1) 예열처리

예열처리에 의한 식물조직의 조직감 향상은 55~70℃에서 2시간 예열처리를 하여 감자와 무 조직내의 PE를 활성화시켜 펙틴의 탈 메틸화를 일으켜 polypectate gel형성을 촉진하거나 Ca²⁺와 결합하여 Ca-pectate를 형성하므로써 감자 조직과 무 조

직을 단단하게 한다는 기구가 설명되고 있다.^{35,36)}

이로부터 오이를 초기의 절임온도가 60~90℃의 뜨거운 소금물에 담그어 25℃에서 발효시켰을 때 오이조직의 견고성은 대조군의 경우 담금 1일만에 현저히 감소하였다가 그 후 완만해졌다. 뜨거운 소금물에 담근 경우도 유사하였으며 담금 2일까지는 대조군보다 낮았으나 4일째부터는 80℃와 90℃의 온도처리가 현저히 높게 측정되었다.³⁷⁾ 이것은 열에 의해 PG의 활성이 낮아졌고 비교적 열에 강한 PE는 크게 영향을 받지 않았을 가능성이 있으며 따라서 PE에 의한 펙틴의 탈 메틸화가 오이의 견고성을 유지한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 동치미를 70~90℃의 뜨거운 담금액으로 담그어 25℃에서 발효 시에도 유사하였다.³⁸⁾ 또한 McFeeters 등³⁹⁾도 61℃와 81℃에서 blanching한 오이피클이 가장 좋은 견고성을 유지하였으며 이는 오이를 80℃와 90℃에서 처리시 20초후의 온도와 거의 일치하였다고 하였다.

예열처리한 오이 김치의 조직감에 대한 소금농도의 영향에서는 2%에 비해 5% 일 때 경도가 높은 경향을 보였으며 9일 후의 경도는 비 열처리군에서 보다 그 차이가 좀 더 컸다.(Fig. 4) 또한 오이김치의 숙성기간에 따라서 HWSP, HXSP, HCISP는 모두 유의성 있는 함량 변화를 나타냈으며 HCISP만이 열처리 조건 및 소금농도에 따라 유의한 차이를 보였는데²²⁾ 이는 9일 후에 열처리군에 비해 대조군의 HCISP함량이 큰 폭으로 감소한 것에 기인한 것으로 보이며 대조군의 극히 낮은 정도와도 일치하는 결과로서 연화현상이 심한 오이피클에서 극히 낮은 HCISP함량을 나타낸다는 보고⁴⁰⁾와도 유사한 경향을 보였다.

2) CaCl₂의 첨가

Ca²⁺은 식물성 식품의 가공시 견고성을 증가시키기 위하여 식품공업에서 광범위하게 사용되어 왔다.¹⁾ Ca²⁺에 의한 연화에 대한 저항성은 중염-세포벽의 견고성 및 PG에 의한 분해에 대한 저항성을 증가시키는 Ca-pectate형성에 기인하는 듯 하다.⁴¹⁾

한편 Hudson 등⁴²⁾은 Ca²⁺은 펙틴의 용해와 탈 메틸화를 감소시킴으로써 오이피클의 연화를 방지

Table 4. Moisture and mineral contents of fresh and salted Korean cabbage²³⁾

Minerals	Fresh	Salted
Mg(ppm ^a)	549	144
Ca(% ^b)	1.60	0.19
Na(% ^c)	0.09	22.26
K(% ^d)	1.98	0.36
Moisture(% ^e)	91.4±1.3	79.3±1.4

a,b,c,d,e : p<0.05

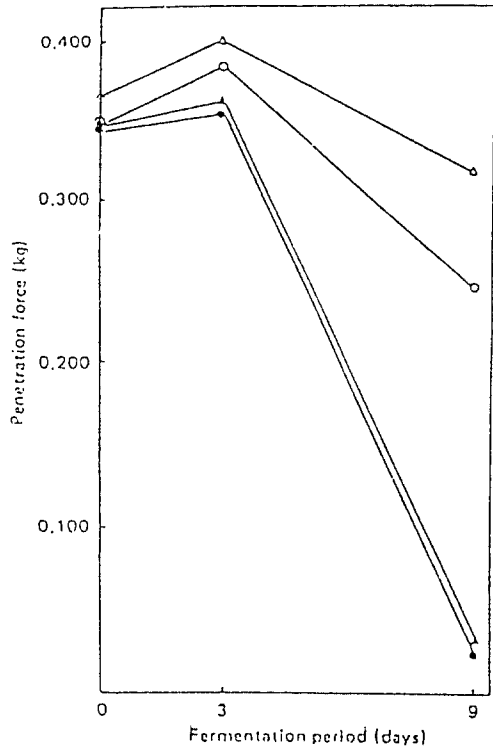


Fig. 4. Firmness changes during fermentation of cucumber Kimchi²²⁾.

- nonpreheated cucumber Kimchi fermented at 2% NaCl
- ▲ nonpreheated cucumber Kimchi fermented at 5% NaCl
- preheated cucumber Kimchi fermented at 2% NaCl
- △ preheated cucumber Kimchi fermented at 5% NaCl

한다고 하였다. 이로부터 그는 AIS내 펙틴질을 수용성 펙틴(WSP), Na-hexametaphosphate 용해성 펙틴(CSP) 및 NaOH 용해성 펙틴(OHSP)로 분획하고 이들 용매에 의해 추출되지 않는 분획을 non-extractable fraction(NXP)라 하였다. 이때 오이피클의 연화를 방지하는데 중요한 것은 total pectin 내 NXP의 유지이며 이로부터 발효초기에 CaCl₂의 첨가는 WSP, CSP를 감소시키고 OHSP와 NXP를 증가시켰다고 하였다. 그리고 발효 초기에 Ca²⁺을

첨가하는 것이 펙틴의 용해방지에 효과적이라고 하였다.(Table 5) 또한 그는 CaCl₂는 펙틴의 탈 메틸화를 감소시킨다고 하였는데(Fig. 5) Ca-pectate형성과 독립적으로 DE도 펙틴 거대분자의 stiffness가 메톡실함량 증가에 따라서 증가하므로서 펙틴질의 견고성 및 구조에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.⁴³⁾

한편 Hudson 등⁴⁴⁾은 펙틴의 DE와 펙틴의 견고성은 DE가 12.3이하일 때는 직접 관련이 있으나, DE가 12.3이상일 때에는 견고성은 펙틴의 DE에 의해 영향을 받지 않는다고 하였다.

펙틴의 탈 메틸화를 방지하는데 있어서 McFeefer는³⁹⁾ Ca²⁺은 직접 pectin methylesterase (PME) 활성을 저해하기 보다는 칼슘과 펙틴 및 다른 세포벽 성분과의 상호작용은 메틸화된 부위의 PME에 대한 접근을 제한하는 물리적 장벽을 형성한다고

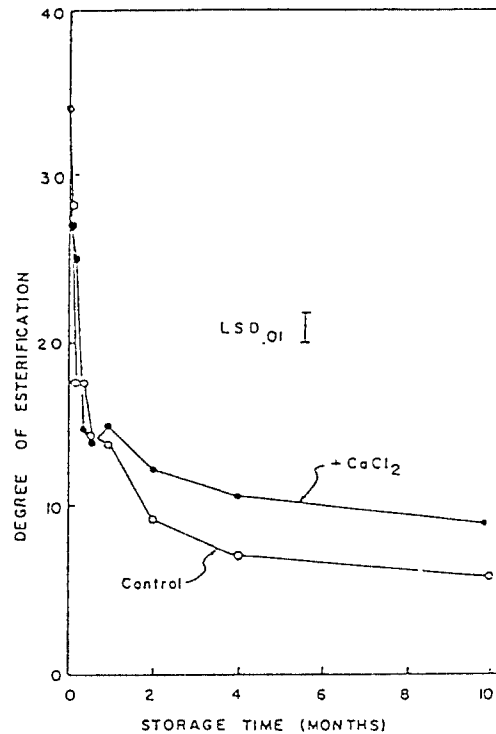


Fig. 5. Effect of CaCl₂ and storage on the degree of esterification of pectins in cucumber pickles⁴²⁾.

Table 5. Characteristics of pectic substances of fermentation cucumbers as affected by time of CaCl₂ addition to brines⁴²⁾

Time of Ca ²⁺ addition ²	Pectic fractions ¹				
	WSP	CSP	OHSP	NXP	DE ³
	Galacturonic acid (% of total)				
Control	6.3a ⁴	35.9c	14.7b	43.2a	6.3b
Initial	3.3c	32.7d	18.2a	46.3a	10.0a
1 week	4.2b	40.1b	14.4b	41.3ab	10.3a
4 weeks	3.9b	42.5b	12.3b	41.3ab	6.2b
8 weeks	3.5bc	47.3a	11.6b	37.5b	5.0c

¹ WSP : Water soluble pectic substances(P.C.)

CSP : Na-hexametaphosphate soluble P.C.

OHSP : Hydroxide soluble P.C.

NXP : Nonextractable P.C.

² Control treatment contained no added CaCl₂; the initial treatment brine contained 100mM CaCl₂ at the time of brining; 100mM CaCl₂ was added to the other treatment brines originally containing no added CaCl₂ at 1 week, 4 weeks or 8 weeks after brining. Analyses were conducted 4 months after brining

³ DE : degree esterification.

⁴ Mean separation by L.S.D.₀₁test: values within columns with same letter are not significantly different

하였다.

Tang 등⁴⁵⁾은 대부분의 탈메틸화는 염장 및 발효 직후에 일어나므로 PME작용을 차단할 Ca²⁺의 즉각적인 존재가 요구된다고 하였다.

한편 PG가 존재하는 모델 씨스텨에서 일어나는 오이피클의 연화과정은 NaCl 농도에 의존하는데 이때 CaCl₂는 연화현상을 저해하였으며 낮은 NaCl 농도에서도 CaCl₂에 의하여 오이피클의 조직감은 유지되는 것으로 나타났다.⁴⁶⁾ 또한 PG가 존재하지 않고 Cx-cellulase가 존재하는 모델 씨스텨에서 일어나는 오이피클의 조직감은 4개월동안 단단하게 유지되었으나 4개월후에는 연화현상이 뚜렷하였다.³⁷⁾ 그러나 CaCl₂의 첨가는 오이피클의 조직감을 증가시켰다고 하였다.(Fig. 6)

3) 예열처리와 CaCl₂병용효과

과실과 채소의 조직감에 대한 예열처리와 CaCl₂ 병용효과는 상승효과를 나타내었는데 무 김치의 연화를 방지하기 위한 무의 최적 예비 열처리 조건은 55℃에서 0.05M CaCl₂용액의 존재하에서 2시간이었다.²⁶⁾ 예열처리와 CaCl₂처리가 무 조직의 경도에 미치는 영향은 CaCl₂보다는 예비열처리에 의해 경

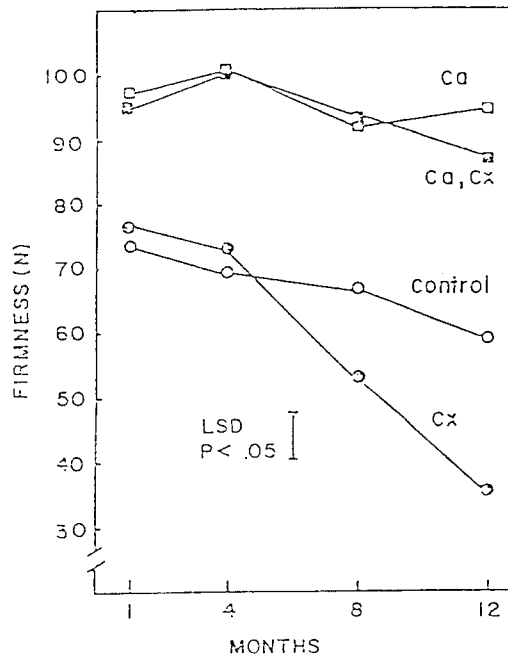


Fig. 6. Firmness(N=Newtons) of cucumber pickles during storage in brine as influenced by presence of cellulase(Cx) and calcium(Ca)⁴⁷⁾.

도가 더 높아짐을 알 수 있었고 CaCl_2 도 상승효과를 보여주었다. 이와 같은 사실은 PE작용에 의해 생성된 펙틴의 유리 카르복실기와 Ca^{2+} 이온이 복합체를 형성하여 경도가 증가된 것이라 생각된다. 무 김치의 숙성 중 무 조직의 경도는 숙성초기에 급격한 감소를 보이다가 이어 완만한 감소를 보이고 있다. 그러나 처리구는 비교구보다 계속해서 높은 경도를 유지하여 CaCl_2 첨가와 예열처리가 김치 연화방지에 효과가 있음을 나타내었다.

한편 펙틴질의 변화에 있어서 처리구는 숙성에 따라 HXSP의 양은 비교구에 비해 완만하게 감소하였고 HWSP는 완만하게 증가하였다. 따라서 열처리군에서는 저 메톡실기를 갖는 많은 HXSP가 첨가된 칼슘염과 반응하여 유리된 카르복실기와 금속가교가 형성된 것으로 보인다. 이로부터 무 김치의 연화방지 기구는 CaCl_2 를 첨가하여 PG활성을 감소시킬 뿐만 아니라 예열처리로 PE작용을 높여 펙틴은 더 많은 금속가교를 형성하게 되어 PG의 작용을 받지 않게 되어 무 조직의 경도가 높아진 것으로 생각된다.

배추김치의 최적 예열처리 조건은 50°C 에서 0.05M CaCl_2 용액에서 1시간 30분간 열처리하였으며 이 조건에서 열처리하여 김치를 제조하고 통조림을 제조한 후 37°C 에서 6개월간 저장한 결과 예열처리한 김치의 경도가 대조구보다 높았으며 출기보다는 앞사귀에서 예열처리 효과가 더 높았다.²⁷⁾

한편 펙틴 용액에 오이의 PE를 첨가하면 pectate gel이 형성되며 이때 pH와 온도를 PE의 최적 활성 조건인 pH 8.5와 50°C 로 조절한 경우가 pectate gel 형성이 촉진되었으며 CaCl_2 의 첨가는 gel 강도에 영향을 주는 것으로 나타났다.²²⁾ 또한 오이피클의 저장 시 중성당인 galactose 함량이 크게 감소하였으나 열처리(pasteurization) 혹은 CaCl_2 의 첨가 혹은 이들의 병용 처리는 galactose의 감소를 저해하는 것으로 나타났다.²⁸⁾

CaCl_2 이외에 오이지 및 동치미에 대한 열처리와 KCl과 CaCl_2 의 병용효과와 기타 인산염혼합물과의 병용효과도 연구되었다.^{47,48)}

4) Chitosan첨가효과

CaCl_2 대신 chitosan과 같은 천연 다당류를 오이 피클 제조시에 첨가한 결과 분자내에 N-acetyl기를 지닌 chitosan은 오이피클의 조직감을 향상시켰다. 이때 오이의 펙틴분획 중 HXSP보다는 HCl가용성 펙틴과 NaOH 가용성 펙틴이 증가하였다.⁴⁹⁾

Chitosan첨가에 따른 과실 및 채소의 경도와 펙틴분획에 대한 효과는 Ca^{2+} 과 유사하나 그 작용기구에 차이가 있어서 N-acetyl기를 지닌 chitosan은 분자내의 $-\text{NH}_3^+$ 존재로 polycationic한 성질로 인하여 유리 carboxyl기의 존재는 polyanionic한 펙틴 분자와 복합체를 형성하는 것에 기인하는 것으로 생각된다.⁵⁰⁾

한편 무의 염장과정 중 chitosan의 첨가는 비열처리구와 열처리구에서 모두 무의 조직감을 향상시킨 것으로 나타났다. 특히 열처리구에서 연화 억제효과가 큰 것으로 나타났다. 예열처리에 의해서는 대조군과 chitosan첨가군에서 모두 열처리 직후에 무의 조직감이 다소 향상된 것으로 나타났으나 그 이후에는 열처리구의 조직감이 크게 감소하였다. 그러나 예열처리와 chitosan첨가의 병용효과는 나타나지 않았다. 또한 펙틴질의 분포에 대한 chitosan의 영향은 열처리구와 비열처리구에서 모두 HWSP는 감소하였으며 HXSP와 HCISP는 증가시킨 것으로 나타났다.⁵¹⁾ Chitosan농도에 따른 무의 조직감은 Table 6와 같다.

5) 기타 처리효과

예열처리 및 CaCl_2 , chitosan첨가에 의한 연화방지 이외에 배추의 절입과정 및 탈염과정 중 배추의 환원당 함량을 조절하여 김치를 제조하면 숙성과정 중 김치의 조직감이 대조군에 비하여 조금 향상되는 것으로 나타났다.⁵²⁾ 또한 방사선의 부분살균(radurization)효과를 김치에 활용하여 연구한 결과 방사선 조사 직후 선량의 증가에 따라 김치조직의 단단함은 다소 감소되었으나 저장기간의 경과로 비조사구의 조직은 쉽게 연화되었다.⁵³⁾ 그리고 마늘과 같은 향신료는 산도의 증가와 관계없이 항균력이 강하여 연부현상을 지연시키며 이로부터 마늘 첨가량이 높은 김치는 숙성에 따른 protopectin의 감소가 적었고 수용성 펙틴의 증가도 적은 것으로 나타났

Table 6. Effect of chitosan concentration on the puncture force and cutting force of Korean radish during at 25°C for 4 days⁵²⁾

Firmness treatment	Puncture force (kg)	Cutting force (kg)
3% NaCl	7.01±2.08 ^{a)}	3.20±0.83
* 0.05M CaCl ₂	8.08±1.43	3.23±0.45
* 0.05% Chitosan	6.54±1.67	5.43±0.80
* 0.1% Chitosan	7.27±1.45	5.76±0.74
* 0.2% Chitosan	7.22±0.71	5.16±0.88
* 0.3% Chitosan	7.97±0.60	5.39±0.86
* 0.5% Chitosan	8.27±0.88	5.96±0.83

* All treatments contained 3% NaCl, ^{a)} Mean±S.D. of five replications.

다.⁵⁴⁾

Ⅲ. 요약

김치의 절임과 숙성과정 중 조직감의 변화는 절임 온도와 농도, 숙성온도, 연화방지제의 사용과 같은 가공요인에 의해 영향을 받는다. 특히 배추잎의 조직감은 배추잎의 형성순위와 같은 잎(midrib)의 위치에 따라 크기와 두께가 달라서 기계적 측정법에 의해 재현성 있는 측정치를 얻기 위하여는 균일한 부위의 시료의 사용이 요구된다.

김치의 조직감의 변화는 펙틴질의 변화와 관련이 있으며 김치의 연화현상은 HWSP와 HXSP와 같은 가용성 펙틴은 증가하고 불용성 펙틴인 HCISP의 감소를 수반한다. 그러나 다른 식이섬유 성분은 변화를 나타내지 않는다.

한편 김치의 숙성중에 일어나는 연화현상은 배추 조직내의 수분함량의 감소, Ca과 Mg, K함량의 감소, Na함량의 증가를 수반한다. 또한 펙틴 분해효소인 PE와 PG는 숙성 및 열장과정 중 변화를 나타내나 Cx-cellulase는 거의 활성을 나타내지 않는다.

김치의 숙성과정 중 조직의 연화는 주로 PG를 불활성화하고 PE를 활성화시킴으로써 방지된다. 이로부터 예열처리, CaCl₂첨가, 예열처리와 CaCl₂의 병용처리 및 chitosan첨가 등이 조직감을 향상시키는 현상이 설명되고 있다. 또한 이들 처리는 펙틴질의 분포에 영향을 주어 가용성 펙틴은 감소하고 불

용성 펙틴이 증가하는 것으로 나타나고 있다. 특히 Ca²⁺ 처리는 발효초기에 가하는 것이 효과적이며 펙틴질의 용해를 감소시키는 것뿐만 아니라 펙틴의 탈메틸화를 감소시킴으로써 오이피클 조직의 견고성을 증가시키는 것으로 해석된다. 한편 마늘의 첨가, 배추의 환원당 함량의 조절 및 방사선에 의한 부분 살균은 김치 저장 중 김치의 조직감을 다소 증가시키는 것으로 보고되고 있다.

감사의 글

본 총설은 1995년도 고려대학교 교내 특별 연구비에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

Ⅳ. 참고문헌

- Schwimmer, S. : part VII. Enzyme action and the textural quality of foods in source books of food enzymology, 512, 1981.
- 조재선 : 김치 숙성 중 미생물의 동태와 성분변화, 한국식품화학회지, 6(4), 479-501, 1991.
- 이철호 : Kimchi Korean Fermented Vegetable Foods, 1(4), 395-402, 1986.
- 이철호 : 김치 제조 과정 중 배추의 조직감 변화와 그 측정방법, 김치의 과학, 한국식품과학회 심포지움, 289, 1994.
- 이철호, 황인주 : 절단시험과 압착시험에 의한 배추잎의 조직감 측정 비교, 한국식품과학회지, 20(6), 749, 1988.
- 윤의정, 이철호 : 탐침의 형태에 따른 배추잎의 힘-거리곡선의 변화와 조직감과의 상관관계, 한국유변학회, 2(1), 46, 1990.
- Szczesniak, A. S. : Classification of textural characteristics, J. Food Sci., 28: 385, 1963.
- Bourne, M. C. : Food texture and viscosity. AP, NY, 1982.
- Fuchigami, M., Hyakumoto, N and Miyazaki, K. : Texture and pectic composition differences in raw, cooked and frozen-thawed Chinese cabbage due to leaf position.

- J. Food Sci. 60(1), 153, 1995.
10. 이철호, 황인주, 김정교 : 김치 제조용 배추의 구조와 조직감 측정에 관한 연구, 한국식품과학회지, 20(6), 742, 1988.
 11. 김인혜, 김광옥 : 저염짜두기의 관능적 특성, 한국식품과학회지, 22(4), 380-385, 1990.
 12. 김우정, 구경형, 조한옥 : 김치의 절임 및 숙성과정 중 물리적 성질의 변화, 한국식품과학회지 20(4), 483-487, 1988.
 13. 구경형, 강근옥, 김우정 : 김치의 발효과정 중 품질변화, 한국식품과학회지, 20(4), 476, 1988.
 14. 김종근, 최희숙, 김상순, 김우정 : 발효 중 오이지의 물리화학적 및 관능적 품질의 변화, 한국식품과학회지 21(6), 838, 1989.
 15. 강근옥, 구경형, 이정근, 김우정 : 동치미의 발효 중 물리적 성질의 변화, 한국식품과학회지 23(3), 262-266, 1991.
 16. A.O.A.C. : Official methods of analysis(15th ed.), 1990.
 17. Elizabeth, A. M. and McCready, R. H. : Colorimetric determination of pectic substances, Analytical Chemistry, 24(10), 1630-1632, 1952.
 18. 이용호, 이해수 : 김치의 숙성과정에 따른 펙틴질의 변화, 한국조리과학회지 2(1), 56, 1986.
 19. 신말식, 이해수 : 각종 식염의 성질 및 그들 식염이 침채류에 미치는 효과에 관한 연구, 대한가정학회지 21(1), 55, 1983.
 20. 정귀화, 이해수 : 숙성기간에 따른 무우 김치의 텍스처와 섬유소, 헤미셀룰로오스, 펙틴질 함량의 변화, 한국조리과학회지 2(2), 68, 1986.
 21. 윤선, 이진실, 홍완수 : 열처리 조건이 오이지의 질감에 미치는 영향, 한국식품화학회지 4(1), 103, 1989.
 22. 허윤정, 이해수 : 예열처리 및 염도가 오이 김치의 숙성중 질감에 미치는 영향, 한국조리과학회지, 6(2), 2, 1990.
 23. 이희섭, 이철호, 이귀주 : 배추의 염장과정 중 성분변화와 조직감의 변화, 한국조리과학회지, 3(1), 64, 1987.
 24. 유명식, 김주봉, 변유량 : 염절임 및 가열에 의한 배추조직의 구조와 펙틴의 변화, 한국식품과학회지, 23(4), 420, 1991.
 25. 오영애, 이만정, 김순동 : 염지오이피클의 숙성중 펙틴질의 변화, 한국영양식량학회지, 19(2), 143, 1990.
 26. 육철, 장금, 박관화, 안승요 : 예비열처리에 의한 무우 김치의 연화방지, 한국식품과학회지, 17(6), 447, 1985.
 27. 백영희, 이창희 등 : 펙틴분해효소를 이용한 김치 조직의 연화방지, 한국식품과학회지, 21(1), 149, 1989.
 28. 김수현, 오혜숙, 윤선 : 오이의 pectinesterase에 관한 연구, 한국조리과학회지 2(2), 55, 1986.
 29. 정태규, 문태화, 박관화 : 배추 PG의 열안정성, 한국식품과학회지, 25(5), 576, 1993.
 30. 박희옥, 김유경, 윤선 : 김치 숙성과정 중의 Enzyme system에 관한 연구, 한국조리과학회지, 7(4), 1, 1991.
 31. 이희섭, 이귀주 : 염장과정 중 무우의 조직감과의 관련된 화학적, 효소활성의 변화, 한국식생활문화학회지, 9(1), 53, 1994.
 32. Buescher, R.W. and Hudson, J.M. : Softening of cucumber pickles by Cx-cellulase and its inhibition by calcium, J. Food Sci. 49(3), 954, 1984.
 33. Kentaro, K., Mitsue, K. and Yasuhiro, M. : Studies on the mechanisms of changes in contents of inorganic cations in crude cell wall polysaccharide and of increase of hot water soluble pectin during salting of radish root, 일본식품공업학회지, 30, 94, 1983.
 34. Kaneko, K., Sato, C., Yasuhiko, M. and Watanabe, T. : Changes of cation contents and solubilities of pectic substance during brining of various vegetables, 일본식품공업학회지, 36, 379, 1984.
 35. Bartolome, L. G. and Hoff, J. E. : Firming of potatoes- Biochemical effects of preheating, J. Agric. Food Chem., 20(2), 266,

- 1972
36. Takaaki, M. : Studies on the firming mechanisms of Japanese radish root by preheating treatment, *일본식품공업학회지*, 27, 234, 1972.
 37. 최희숙, 김종균, 김우정 : 열처리가 오이지의 발효에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 21(6), 845, 1989.
 38. 강근옥, 김종균, 김우정 : 열처리와 염의 첨가가 동치미의 발효에 미치는 영향, *한국영양식량학회지*, 20(6), 565, 1991.
 39. McFeeters, R. F., Fleming, H. P. and Thompson, R. L. : Pectinesterase activity pectin methylation and texture changes during storage of slices, *J. Food Sci.* 50, 201, 1985.
 40. Fleming, H. P., McFeeters, R. F. and Thompson, R. L. : Effect of sodium chloride concentration on firmness retention of cucumber fermented and stored with CaCl_2 , *J. Food Sci.* 52(3), 653, 1987.
 41. Grant, G. T., Moris, E. R., Rees, D. A., Smith, P.J.C. and Yhom, D. : Biological interactions between polysaccharides and divalent cations : the egg-box model. *FEBS Letters*, 32, 195, 1973.
 42. Hudson, J. M. and Buescher, R. W. : Pectic substances and firmness of cucumber pickles as influenced by CaCl_2 , NaCl and brine storage, *J. Food Biochem.* 9, 211, 1985.
 43. Michael, F., Doublier, J. L. and Thibault, J. F. : Investigations on high methoxyl pectins by potentiometry and viscometry, *Prog. Food Nutr. Sci.* 6, 367, 1982.
 44. Hudson, J. M. and Buescher, R. W. : Relationship between degree of pectin methylation and tissue firmness of cucumber pickles, *J. Food Sci.* 51(1), 138, 1986.
 45. Tang, H. C. L. and McFeeters, R. F. : Relationship among cell wall constituents, calcium and texture during cucumber fermentation and storage, *J. Food Sci.* 48(1), 66, 1983.
 46. Hudson, J. M. and Adams, J. R. : Inhibition of polygalacturonase softening of cucumber pickles by calcium chloride, *J. Food Sci.* 44, 1786, 1979.
 47. 최희숙, 구경형, 김종균, 김우정 : 오이지의 발효에 미치는 염 혼합물 첨가 및 열수 담금의 병용효과, *한국식품과학회지*, 22(7), 865, 1990.
 48. 강근옥, 구경형, 김우정 : 동치미의 저장성 향상을 위한 열수담금 및 염혼합물 첨가의 병용효과, *한국영양식량학회지*, 20(6), 559, 1991.
 49. Kuwahara, Y., Otsuka, N. and Manabe, M. : Effects of pectin, pullulan, chitosan on texture and pectin components of cucumber pickles, *Nippon Shokohin Kogyo Gakkaishi*, 35(11), 776, 1988.
 50. Gudmund Skjak-Braek. *Proceedings from the 4th International conference on chitin and chitosan*, 1988.
 51. 이희섭, 이귀주 : 무우의 염장과정 중 조직감의 변화에 대한 예열처리 및 chitosan 첨가 효과, *한국식생활문화학회지*, 9(1), 53, 1994.
 52. 김동관, 김병기, 김명환 : 배추의 환원당 함량이 김치 발효에 미치는 영향, *한국영양식량학회지*, 23(1), 73, 1994.
 53. 차보숙, 김우정 등 : 김치의 저장성 연장을 위한 Gamma선 조사, *한국식품과학회지*, 21(1), 109, 1989.
 54. 유은주, 신말식 등 : 마늘 첨가량을 달리 한 김치의 펙틴질의 변화, *한국조리과학회지* 4(1), 59, 1988.