

## 담금 방법을 달리한 오이지의 숙성 중 펙틴질의 변화

박미원 · 박용곤\* · 장명숙†

단국대학교 식품영양학과

\*한국식품개발연구원

## Changes in Pectic Substances of Korean Pickled Cucumbers with Different Preparation Methods

Mee-Weon Park, Yong-Kon Park\* and Myung-Sook Jang†

Dept. of Food Science and Nutrition, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

\*Korea Food Research Institute, Songnam 463-420, Korea

### Abstract

This investigation was undertaken for the purpose of studying the changes of pectic substances in alcohol insoluble solids (AIS) extracted from cucumbers pickled in salt. The preparation methods were brining the cucumbers in 10% NaCl solution (boiled, method A), 20% NaCl solution (boiled, method B) and 20% NaCl solution (cool to 25°C after boiling, method C). The composition ratio of hot water soluble pectin (HWSP) in AIS decreased during brining, while that of 0.4% sodium hexametaphosphate soluble pectin (NaSP) increased remarkably. The contents of Ca and Mg in AIS increased regardless of preparation methods used. By DEAE-cellulose chromatography, HWSP from fresh and brined cucumbers were divided into six fractions. 0.2M peak was the main fraction in fresh cucumber, whereas 0.05M and 0.2M peak were the main fraction in pickled cucumbers. On the other hands, NaSP from fresh and brined cucumbers were divided into five fractions and 0.4M peak was the main fraction. However, the composition ratios of galacturonic acid and neutral sugar of 0.4M fraction in brined cucumbers were higher than those of fresh cucumber.

**Key words :** pectin, AIS (alcohol insoluble solids), hot water soluble pectin (HWSP), sodium hexametaphosphate soluble pectin (NaSP)

### 서 론

채소의 조직감과 관련된 성분 중의 하나인 펙틴질은 주로 세포벽과 벽사이에 존재하며 헤미셀룰로오스와는 공유결합으로, 셀룰로오스와는 수소결합으로 상호 결합되어 있으므로 식물조직의 변화는 펙틴질의 성질에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>.

우리나라 전통 채소 절임식품 중의 하나인 오이지는 비교적 높은 농도의 소금물에 오이를 담가서 숙성시킨 것으로 독특한 맛과 아삭아삭한 조직감을 그 특징으로 들 수 있다. 그러나 숙성기간이 길어지면 조직이 물러지고 맛이 저하되는 현상을 보인다. 이러한 오이지의 숙성 중 조직감 변화는 오이의 일차세포벽이나 세포벽

사이의 중간층 (middle lamella) 부위에 존재하는 펙틴질의 칼슘, 마그네슘과 같은 다가 양이온 또는 카르복실기가 소금의 삼투작용에 의해 나트륨으로 치환되는 반응에 의해 발생하는 것으로 추측되고 있다<sup>2)</sup>.

본 연구는 우수한 풍미와 조직감을 가지며 저장효과를 증대시킬 수 있는 오이지 담는 방법을 제공하기 위한 연구의 일환으로 전보<sup>3)</sup>에 이어 담금 방법을 달리한 오이지의 펙틴질에 일어나는 변화를 조사하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

1993년 8월 춘천 신북에서 수확된 지름 2.5~2.8cm, 길이 20~23cm, 1개의 중량이 90~100g의 재래종 오이

† To whom all correspondence should be addressed

를 구입하여 깨끗이 씻어서 사용하였다.

#### 담금 및 숙성

오이지의 담금 및 숙성은 전보<sup>2)</sup>와 같은 방법으로 실시하였다. 즉 10% 소금물을 끓인 후 바로 오이에 첨가하는 방법(처리구 A), 20% 소금물을 끓인 후 바로 첨가하는 방법(처리구 B), 그리고 20% 소금물을 끓여 식힌 후 바로 첨가하는 방법(처리구 C)으로 하였으며, 이때 사용한 소금은 천일염(순도 86%, Na 65.2%, Ca 1.4%)이었다. 오이와 소금물의 비율은 1 : 1.2(w/v)로 고정하였고 세 처리구 모두 표면에 짚을 덮고 1.5kg 정도 중량의 돌로 눌러준 후 항아리 뚜껑을 덮어 25°C에서 40일간 숙성하였다.

#### 알콜불용성 고형물(Alcohol Insoluble Solids : AIS)의 제조

생오이 및 오이지의 AIS 제조는 시료를 마쇄한 후 최종 농도가 80%가 되도록 오이 중량의 10배의 ethanol을 가하고 85°C에서 환류 냉각 장치를 부착시켜 1시간 가온, 추출한 다음 여과하였다. 여과하여 얻은 침전물에 다시 80% ethanol을 첨가하여 여과액에 당이 검출되지 않을 때까지 침출을 계속한 후 순수 ethanol과 acetone으로 탈수처리 하였다. 이것을 40°C 송풍건조기에서 건조하여 AIS를 제조하였으며, 얻어진 AIS는 40mesh를 통과시켜 실험에 사용하였다<sup>2)</sup>.

#### 가용성 펙틴의 분획

AIS 0.2g에 증류수 100ml를 가하여 100°C에서 1시간 추출, 여과 후 잔사는 동일조건에서 다시 추출, 여과하여 열수가용성 펙틴(HWSP)을 얻었다. HWSP 추출잔사에 0.4% sodium hexametaphosphate 100ml를 가하여 30°C에서 2시간 2회 추출하여 열수가용성 펙틴(NaSP)을 얻었다. NaSP잔사에 다시 0.05N-HCl 100ml를 가한 후 85°C에서 2시간 2회 추출하여 염수가용성 펙틴(HSP)을 얻었다. 마지막으로 HSP잔사에 0.05N-NaOH 100ml를 가하여 30°C에서 2시간 2회 추출하여 수산화나트륨 가용성 펙틴(SSP)을 얻었다<sup>4)</sup>.

#### 펙틴의 정량

Carbazole-sulfuric acid법<sup>5)</sup>에 따라 각 분획물을 처리한 후 520nm에서의 흡광도를 측정하였다. 이때 표준곡선은 galacturonic acid monohydrate를 사용하여 구하였다.

#### 칼슘, 마그네슘의 정량

알콜불용성 고형물의 칼슘과 마그네슘의 정량은 전식법<sup>6)</sup>에 따라 시료를 처리한 후 ICP(Inductively Coupled Plasma, Jobin Yvon)로 측정하였다.

#### 펙틴의 DEAE-cellulose column chromatography

0.05M 인산완충액(pH 6.0)으로 평형화된 DEAE-cellulose 칼럼(2.5×14cm)에 미리 탈이온수에서 투석 후 동결건조한 열수가용성 펙틴(HWSP) 20mg, 열수가용성 펙틴(NaSP) 80mg을 인산완충액에 용해하여 첨가한 후 0.05~0.5M, pH 6.0의 인산완충액과 0.1N 수산화나트륨을 전개용매로 하여 stepwise법으로 용출하였다<sup>7)</sup>. 이때 유속은 60ml/hr의 속도로 튜브당 5ml씩 fraction collector로 분취하였으며, 분취액은 carbazole-sulfuric acid법<sup>5)</sup>과 phenol-sulfuric acid법<sup>10)</sup>으로 발색시켜 galacturonic acid와 중성당의 함량을 정량하였다.

## 결과 및 고찰

#### 가용성 펙틴의 변화

담금 방법이 각기 다른 오이지의 숙성 중 가용성 펙틴의 함량과 총 펙틴에 대한 이들 가용성 펙틴의 구성비 변화를 측정된 결과는 Table 1 및 Fig. 1과 같다. 생오이의 가용성 펙틴은 열수가용성 펙틴(HWSP)의 함량이 7.64%로 가장 높아 전체 가용성 펙틴의 구성비가 57.61%를 차지하였고, 그 다음으로 열수가용성 펙틴(NaSP)이 2.65%로 총 펙틴에 대해 19.98%의 구성비를 나타내어 이들 두가지 가용성 펙틴의 함량은 생오이 가용성 펙틴의 총량에 대해 77.6%의 구성비를 나타내었다. 반면 알칼리가용성 펙틴(SSP)의 함량은 0.74%로 총 펙틴에 대해 5.58%로 가장 낮은 구성비를 보였다.

그러나 오이지의 경우 숙성기간이 경과함에 따라 이들 가용성 펙틴의 함량 및 구성비가 생오이와는 달리 열수가용성 펙틴에 있어서 10% 소금물을 끓여 바로 부은 A처리구는 숙성 3일 경과시 그 함량이 2.69%로 급격히 감소하여 총 펙틴에 대한 구성비가 20% 정도로 생오이의 그것에 비해 약 40% 감소하였으나 숙성 10일 이후 부터는 큰 변화를 보이지 않았다. 20% 소금물을 끓여 바로 부은 B처리구 및 20% 소금물을 끓인 후 식혀 부은 C처리구의 열수가용성 펙틴도 A처리구와 동일한 변화 양상을 보였으나 A처리구에 비해 완만한 감소를 나타내어 총 펙틴에 대한 열수가용성 펙틴의 구성비가 B처리구는 숙성 3일에 32.26%, C처리구는 41.67%를 나타내었다.

본 실험에서 사용한 세가지 담금 방법 중에서는 C처리구의 열수가용성 펙틴이 숙성 초기의 감소폭이 가장 적은 것으로 나타났으며, A처리구는 다른 처리구에 비해 숙성 초기 열수가용성 펙틴의 함량 및 구성비의 변화가 심한 것으로 나타났고 B, C처리구는 숙성 20일경에 약 20%의 구성비를 보여 3일 숙성한 A처리구와 비슷한 값을 보였다. 또한 숙성기간에 따라 A, B 및 C처리구 모두 유의적인 차이를 나타내었다 ( $p < 0.001$ ).

한편 염가용성 펙틴 (NaSP)의 함량은 오이가 숙성됨에 따라 담금 방법에 관계없이 현저히 증가하여 A처리구의 경우 숙성 3일에 6.67%로 생오이의 2.65%에 비해 약 4.2배, 총 펙틴에 대한 구성비로는 약 30% 증가한 49.63%를 나타내었다. B, C처리구도 숙성 3일에 담금 초기에 비해 각각 4.62%, 3.62%로 3.1배, 3.9배 증

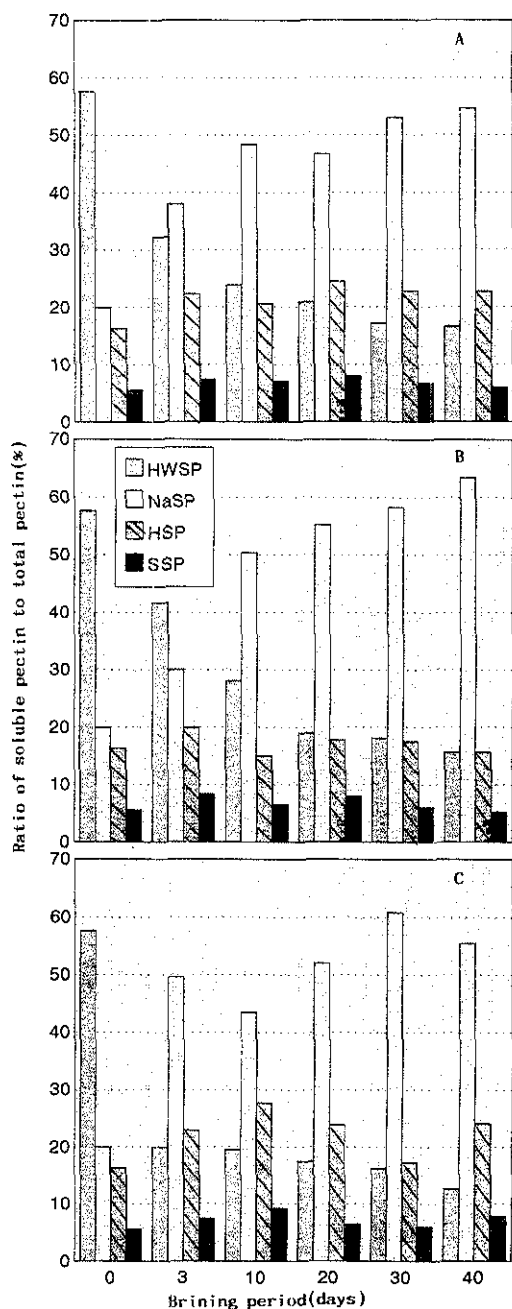
**Table 1. Changes in soluble pectin of alcohol-insoluble solids extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods (%)**

| Sample  | Brining period (days) | Soluble pectin     |                    |                    |                    | Total                |
|---------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
|         |                       | HWSP               | NaSP               | HSP                | SSP                |                      |
| A       | 0                     | 7.64 <sup>a</sup>  | 2.65 <sup>c</sup>  | 2.23 <sup>c</sup>  | 0.74 <sup>b</sup>  | 13.26 <sup>b</sup>   |
|         | 3                     | 2.69 <sup>b</sup>  | 6.67 <sup>a</sup>  | 3.08 <sup>b</sup>  | 1.00 <sup>b</sup>  | 13.44 <sup>b</sup>   |
|         | 10                    | 2.75 <sup>b</sup>  | 8.33 <sup>ab</sup> | 4.31 <sup>a</sup>  | 1.77 <sup>c</sup>  | 17.16 <sup>a</sup>   |
|         | 20                    | 3.05 <sup>b</sup>  | 9.04 <sup>ab</sup> | 4.16 <sup>a</sup>  | 1.12 <sup>b</sup>  | 17.37 <sup>a</sup>   |
|         | 30                    | 2.99 <sup>b</sup>  | 11.17 <sup>a</sup> | 3.19 <sup>b</sup>  | 1.10 <sup>b</sup>  | 18.36 <sup>a</sup>   |
|         | 40                    | 2.09 <sup>b</sup>  | 9.15 <sup>ab</sup> | 3.98 <sup>a</sup>  | 1.29 <sup>ab</sup> | 16.51 <sup>a</sup>   |
| F-value |                       | 83.21***           | 25.55***           | 64.14***           | 11.80**            | 18.49**              |
| B       | 0                     | 7.64 <sup>a</sup>  | 2.65 <sup>b</sup>  | 2.23 <sup>c</sup>  | 0.74 <sup>b</sup>  | 13.26 <sup>bc</sup>  |
|         | 3                     | 3.92 <sup>b</sup>  | 4.62 <sup>b</sup>  | 2.71 <sup>c</sup>  | 0.90 <sup>ab</sup> | 12.15 <sup>c</sup>   |
|         | 10                    | 3.85 <sup>b</sup>  | 7.81 <sup>a</sup>  | 3.33 <sup>b</sup>  | 1.15 <sup>ab</sup> | 16.14 <sup>a</sup>   |
|         | 20                    | 3.43 <sup>bc</sup> | 7.64 <sup>a</sup>  | 4.02 <sup>a</sup>  | 1.31 <sup>a</sup>  | 16.39 <sup>a</sup>   |
|         | 30                    | 2.74 <sup>bc</sup> | 8.41 <sup>a</sup>  | 3.62 <sup>ab</sup> | 1.08 <sup>ab</sup> | 15.85 <sup>ab</sup>  |
|         | 40                    | 2.41 <sup>c</sup>  | 7.91 <sup>a</sup>  | 3.28 <sup>b</sup>  | 0.87 <sup>ab</sup> | 14.47 <sup>abc</sup> |
| F-value |                       | 70.88***           | 31.77***           | 41.06***           | 4.38               | 11.90**              |
| C       | 0                     | 7.64 <sup>a</sup>  | 2.65 <sup>b</sup>  | 2.23 <sup>b</sup>  | 0.74 <sup>a</sup>  | 13.26 <sup>c</sup>   |
|         | 3                     | 5.03 <sup>b</sup>  | 3.62 <sup>b</sup>  | 2.41 <sup>b</sup>  | 1.01 <sup>a</sup>  | 12.07 <sup>c</sup>   |
|         | 10                    | 4.55 <sup>bc</sup> | 8.15 <sup>a</sup>  | 2.43 <sup>b</sup>  | 1.06 <sup>a</sup>  | 16.19 <sup>ab</sup>  |
|         | 20                    | 3.37 <sup>cd</sup> | 9.80 <sup>a</sup>  | 3.16 <sup>a</sup>  | 1.42 <sup>a</sup>  | 17.75 <sup>a</sup>   |
|         | 30                    | 3.27 <sup>cd</sup> | 10.52 <sup>a</sup> | 3.17 <sup>a</sup>  | 1.09 <sup>a</sup>  | 18.05 <sup>a</sup>   |
|         | 40                    | 2.31 <sup>d</sup>  | 9.34 <sup>a</sup>  | 2.31 <sup>b</sup>  | 0.77 <sup>a</sup>  | 14.73 <sup>bc</sup>  |
| F-value |                       | 39.14***           | 38.50***           | 18.45**            | 0.79               | 23.41***             |

A : Brining in 10% NaCl solution (boiled)  
 B : Brining in 20% NaCl solution (boiled)  
 C : Brining in 20% NaCl solution (cool to 25°C after boiling)  
 HWSP : Hot water soluble pectin  
 NaSP : 0.4% sodium hexametaphosphate soluble pectin  
 HSP : Hydrochloric acid soluble pectin  
 SSP : Sodium hydroxide soluble pectin

<sup>a-d</sup>Means within a column with the same letter are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range test

\* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ , \*\*\* $p < 0.001$  in ANOVA test



**Fig. 1. Changes in ratio of soluble pectin to total pectin of alcohol insoluble solids extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods.**

A : Brining in 10% NaCl solution (boiled)  
 B : Brining in 20% NaCl solution (boiled)  
 C : Brining in 20% NaCl solution (cool to 25°C after boiling).  
 HWSP : Hot water soluble pectin  
 NaSP : 0.4% sodium hexametaphosphate soluble pectin  
 HSP : Hydrochloric acid soluble pectin  
 SSP : Sodium hydroxide soluble pectin

가하여 총 펙틴에 대한 구성비가 38.02%, 29.99%를 차지하였다. 또한 A처리구는 3일, B처리구는 30일, C처리구는 10일 숙성시 염가용성 펙틴이 총 펙틴에 대해 약 50%의 구성비를 나타내어 오이를 소금물에 담구어 숙성시킨 오이지의 경우 염수가용성 펙틴의 함량과 구성비 뿐만 아니라 주된 가용성 펙틴이 생오이와는 달리 염가용성 펙틴으로 변화된을 알 수 있었다. 본 실험에서 사용한 담금 방법 중에서는 A처리구가 다른 처리구에 비해 이러한 변화가 숙성 초기에 일어남을 알 수 있었으며, 오이지의 담금시 끓는 소금물을 첨가한 A 및 B처리구가 소금물을 끓여 식힌 후 첨가한 C처리구 보다 숙성초기의 변화가 큰 것으로 나타났다. 또한 숙성 기간에 따라 A, B 및 C처리구 모두 유의적인 차이를 나타내었다 ( $p < 0.001$ ).

이러한 결과는 Oda와 Tomioka<sup>11)</sup>의 무의 염장 과정 중 펙틴질의 변화에 관한 연구에서 무의 염장으로 인해 일부 펙틴 분획이 염가용성 펙틴으로 이행된다고 한 것과 일치한다. 이러한 현상은 무를 염장함으로써 펙틴질의 galacturonic acid 잔기의 카르복실기가 해리되어 펙틴분자 사이에 반발이 일어나 분지형이 막대기형으로 변화됨으로서 메톡실기 함량이 감소하는 반면 점도와 칼슘 함량은 증가하여 펙틴의 망상화도가 높아지고, 친수성은 적어져 일부 펙틴분획이 염가용성 펙틴으로 이행된다고 설명하고 있다. 또한 Manabe<sup>12)</sup>의 연구에서 무를 예비 가열하였을 때 점도가 증가하였는데 이는 펙틴 메틸에스테라제에 의해 펙틴질이 탈메틸화를 일으키며, 칼슘, 마그네슘이 결합하여 펙틴질의 불용화가 일어났기 때문이라고 한 결과와 일치하는 경향이였다.

또한 사용한 소금의 종류에 따라서도 영향을 받아 염장시 정제염을 사용한 것에 비해 천일염을 사용한 무는 조직감이 우수하였다<sup>13)</sup>. 흔히 무를 염장하게 되면 칼슘과 마그네슘이 용출됨과 동시에 염류결합형인 NaSP가 급격히 감소하고 HWSP가 급격히 증가하는 것이 일반적인 현상<sup>3,14-16)</sup>이나 천일염을 사용하여 염장한 무의 조세포벽 펙틴이 정제염 보다 NaSP의 구성비가 높은 것이 천일염 중의 염화마그네슘과 황산칼슘의 작용에 의한 것이라고 하였다<sup>17)</sup>.

특히 소금물에 염화마그네슘과 황산칼슘을 첨가할 경우 무 조세포벽에 NaSP 함량이 높은 것은 이들 염류가 염장 중 조세포벽에 흡착됨과 동시에 이들 염류의 이온이 HWSP와 결합함으로써 분자사이의 가교가 진행되어 펙틴분자의 증대와 그로 인한 HWSP의 불용화 즉 NaSP로의 이동이 발생한다고 한다<sup>17)</sup>. 그러므로 염장 무의 아삭아삭한 맛은 펙틴과 밀접한 관계를 가지

며 펙틴과 Ca이 결합된 상태로 존재하게 되면 이러한 맛은 더욱 좋아진다는 보고<sup>18)</sup>로 미루어 볼 때 본 연구에서는 담금방법을 달리한 오이지가 숙성기간이 경과함에 따라 HWSP는 감소하고 NaSP가 증가함으로써 오이지의 아삭아삭한 맛은 증대되며, 이러한 현상은 전보<sup>4)</sup>에서 보고한 오이지 조직감의 측정 및 관능적 특성 변화 결과와 유사한 경향이였다.

#### 알콜불용성 고형물 중의 칼슘과 마그네슘 함량의 변화

알콜불용성 고형물의 무기질 중 칼슘과 마그네슘은 오이지의 숙성 중 조직 변화와 관련이 깊으므로 이들 함량 변화를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 생오이는 칼슘이 783.6mg%, 마그네슘이 162.5mg%였으나 오이

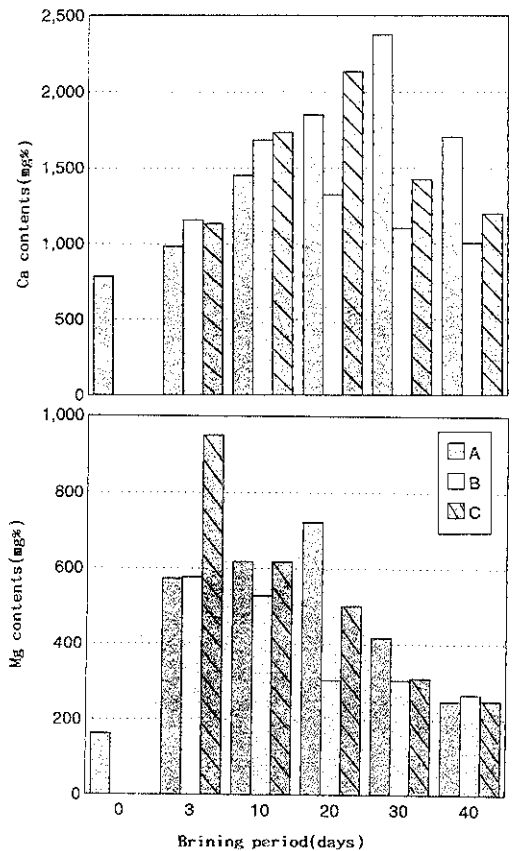


Fig. 2. Changes in Ca and Mg contents of alcohol insoluble solids extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods.

A : Brining in 10% NaCl solution (boiled)

B : Brining in 20% NaCl solution (boiled)

C : Brining in 20% NaCl solution (cool to 25°C after boiling)

지가 숙성함에 따라 이들의 함량에 변화를 보여 칼슘의 경우 숙성 3일경 A처리구는 983.4mg%, B, C처리구는 각각 1155.8mg%, 1134.1mg%로 숙성 초기 칼슘의 함량 증가는 오이지 담금시 사용된 소금물의 농도가 높은 B, C처리구 증가치가 높았으나 A처리구는 숙성 30일에 2375.7mg%로 생오이에 비해 약 3배, B처리구는 숙성 10일에 1682.8mg%로 약 2.1배, C처리구는 숙성 20일에 2135.4mg%로 2.7배 증가하고 그 이후에는 감소하여 A처리구가 다른 처리구에 비해 숙성 말기의 칼슘 함량이 높았다.

마그네슘에 있어서 A처리구는 숙성 20일에 생오이에 비해 3.5배 증가한 722.6mg%, B, C처리구는 숙성 3일에 각각 576.8mg%, 949.8mg%로 최고값을 나타낸 후 감소하는 경향을 보여 오이지의 숙성 중 칼슘과 마그네슘의 함량 변화는 오이지 제조시 첨가되는 소금물의 농도와 온도의 상태에 따라 그들이 오이조직에 침투, 흡착되는 경향이 다를 수 있었고, 농도가 20% 정도인 소금물을 끓여 바로 첨가한 B처리구는 다른 것에 비해 숙성 초기의 급격한 탈수현상으로 인한 조직파괴로 숙성시일이 경과함에 따른 무기질 함량의 변화가 적었다.

염장 무의 칼슘 함량을 측정된 보고<sup>11)</sup>에 의하면 염장 10일에는 칼슘 함량이 생시료에 비해 4배 증가하였는데, 이는 염장시 사용한 식염 중의 칼슘과 누름돌로 이용한 콘크리트 블록에서 용출된 칼슘이 염장 무에 흡착된 것이 원인이라 하였다. 이러한 무기질 성분의 함량증가에 의해 일어나는 펙틴 망상화도의 증가는 숙성

에 따른 물성변화 중 특히 아삭아삭한 맛에 관여하는 중요한 인자일 뿐 아니라 가용성 펙틴질의 함량 및 구성비의 변화와도 밀접한 관계가 있다고 한다<sup>12)</sup>.

펙틴의 DEAE-cellulose column chromatography

펙틴은 음이온의 카르복실기를 포함하고 있으므로 이같은 펙틴의 전기적 성질을 이용하여 펙틴을 분리, 정제할 수 있다. 즉 양이온으로 충전된 칼럼에 펙틴용액을 가하면 음이온의 펙틴은 양이온 수지와 결합하는 성질을 이용하여 펙틴의 특성을 조사할 수 있다.

본 연구에서 오이를 소금물에서 숙성할 경우 주된 가용성 펙틴의 함량 및 구성비가 생오이의 열수가용성 펙틴에서 오이지의 염가용성 펙틴으로 변화됨을 확인할 수 있어 이들 두가지 주된 가용성 펙틴분획의 화학적 구조특성을 조사하였다. DEAE-cellulose column에서 가용성 펙틴을 각기 다른 농도 (0.05~0.5M, pH 6.0)의 인산완충액을 이용하여 분리한 후 각 분획의 galacturonic acid (GA)와 neutral sugar (NS)의 분포곡선과 구성비를 조사하였으며 열수가용성 펙틴의 결과는 Fig. 3과 Table 2, 3과 같고 염가용성 펙틴의 결과는 Fig. 4와 Table 4, 5와 같다.

열수가용성 펙틴에 있어서 생오이의 경우 6개의 피크를 형성하였고 (Fig. 3), GA (Table 2)의 구성비에 있어서는 0.2M 인산완충액에서 용출되는 분획이 44%로 가장 높은 구성비를 나타내었고, 0.1M 분획이 22%로 이들 두개 분획의 총량은 전체분획에 대해 66%를 차지하여 생오이 열수가용성 펙틴의 주된 분획임을 알

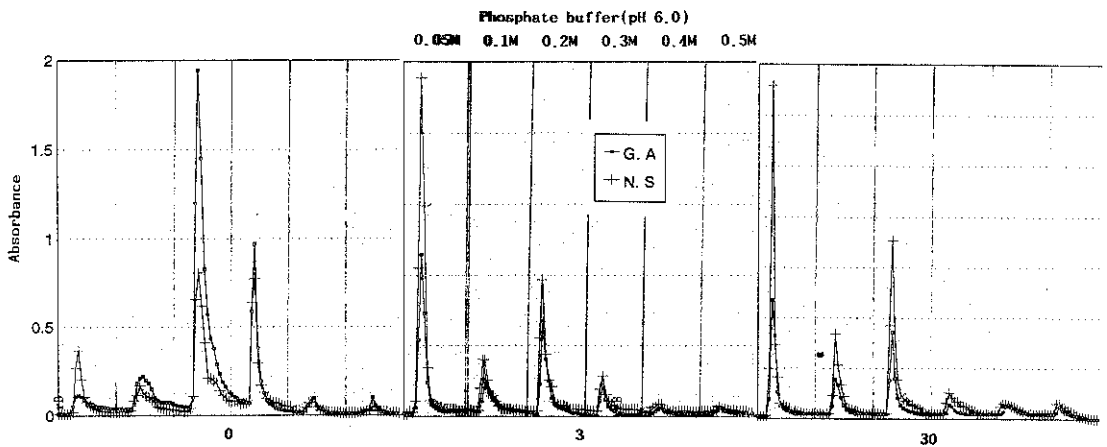


Fig. 3. DEAE-cellulose column chromatogram of hot water soluble pectin extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods.  
GA : Galacturonic acid, NS : Neutral sugar

수 있었다. 그 다음으로 0.3M 분획이 17.2%의 구성비를 보였다. 중성당(Table 3)은 0.2M 분획이 34.5%를 차지하여 주된 피크로 나타났으나 GA와는 달리 0.3M 분획이 25.8%, 0.05M 분획이 20.7%로 높은 구성비를 나타내었다.

그러나 오이지 열수가용성 펙틴의 경우 생오이와는 다른 양상을 나타내어 0.2M 분획이 오이지에 있어서 GA(Table 2)가 A처리구는 숙성 3일에 24.7%로 1.8배, B처리구는 27.7%로 1.6배, C처리구는 34.2%로 1.3배 감소한 구성비를 보여 본 연구에서 이용한 오이지 담금 방법 중에서는 소금물을 가열 후 냉각하여 첨가한 C처리구가 다른 처리구에 비해 숙성 초기 0.2M 분획의 감소가 적음을 알 수 있었으나 숙성 30일경에는 세 처리구 모두 유사한 감소치를 나타내었다. 또한 0.1M 분획도 오이지가 숙성됨에 따라 GA구성비가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 생오이와 비교하여 오이지는 숙성기간이 경과함에 따라 0.05M, 0.4M, 0.5M 분획의 GA구성비가 증가하여 0.05M의 경우 A처리구가 숙성 3일에 2배 증가한 24.5%를 보여 다른 두 처리구 보다 높은 구성비를 나타내었고, 0.4M, 0.5M에 있어서는 B처리구가 숙성 3일에 각각 16.4%, 10.5%로 생오이에 비해 4.6배, 4배 증가하였다.

**Table 2. Relative composition of galacturonic acid after separation on DEAE-cellulose column of hot water soluble pectin extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods (%)**

| Sample  | Brining period (days) | Phosphate buffer (pH 6.0) |                   |                    |                   |                   |                   |
|---------|-----------------------|---------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|         |                       | 0.05M                     | 0.1M              | 0.2M               | 0.3M              | 0.4M              | 0.5M              |
| A       | 0                     | 10.6 <sup>b</sup>         | 22.0 <sup>a</sup> | 44.0 <sup>a</sup>  | 17.2 <sup>a</sup> | 3.6 <sup>c</sup>  | 2.6 <sup>b</sup>  |
|         | 3                     | 24.5 <sup>a</sup>         | 17.9 <sup>a</sup> | 24.7 <sup>b</sup>  | 18.5 <sup>b</sup> | 6.9 <sup>b</sup>  | 7.5 <sup>a</sup>  |
|         | 30                    | 26.0 <sup>a</sup>         | 16.3 <sup>a</sup> | 24.9 <sup>b</sup>  | 17.8 <sup>b</sup> | 9.9 <sup>a</sup>  | 5.1 <sup>a</sup>  |
| F-value |                       | 24.03                     | 4.02              | 15.00              | 0.42              | 58.41**           | 35.41**           |
| B       | 0                     | 10.6 <sup>b</sup>         | 22.0 <sup>a</sup> | 44.0 <sup>a</sup>  | 17.2 <sup>a</sup> | 3.6 <sup>b</sup>  | 2.6 <sup>b</sup>  |
|         | 3                     | 11.6 <sup>a</sup>         | 15.6 <sup>a</sup> | 27.7 <sup>a</sup>  | 18.3 <sup>a</sup> | 16.4 <sup>a</sup> | 10.5 <sup>a</sup> |
|         | 30                    | 15.8 <sup>a</sup>         | 16.7 <sup>a</sup> | 29.0 <sup>a</sup>  | 18.2 <sup>a</sup> | 11.2 <sup>b</sup> | 9.1 <sup>a</sup>  |
| F-value |                       | 7.61                      | 5.86              | 10.26              | 0.37              | 61.85**           | 104.53**          |
| C       | 0                     | 10.6 <sup>b</sup>         | 22.0 <sup>a</sup> | 44.0 <sup>a</sup>  | 17.2 <sup>a</sup> | 3.6 <sup>b</sup>  | 2.6 <sup>b</sup>  |
|         | 3                     | 16.6 <sup>ab</sup>        | 14.4 <sup>a</sup> | 34.2 <sup>ab</sup> | 19.1 <sup>a</sup> | 9.4 <sup>a</sup>  | 6.3 <sup>b</sup>  |
|         | 30                    | 20.2 <sup>a</sup>         | 17.2 <sup>a</sup> | 24.0 <sup>b</sup>  | 14.9 <sup>a</sup> | 12.5 <sup>a</sup> | 11.2 <sup>a</sup> |
| F-value |                       | 11.76                     | 7.39              | 10.35*             | 4.42              | 48.6**            | 44.31**           |

A : Brining in 10% NaCl solution (boiled)

B : Brining in 20% NaCl solution (boiled)

C : Brining in 20% NaCl solution (cool to 25° C after boiling)

<sup>a-c</sup>Means within a column with the same letter are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range test

\*p<0.05, \*\*p<0.01, \*\*\*p<0.001 in ANOVA test

N.S(Table 3)의 경우 0.05M 분획이 오이지의 숙성시일이 경과함에 따라 주된 분획으로 변화하였고, 생오이의 주된 분획인 0.2M, 0.3M 분획의 구성비는 감소한 반면 0.05M, 0.1M, 0.4M, 0.5M 분획의 구성비는 증가하는 것으로 나타났다. A처리구의 경우 저농도의 인산완충액인 0.05M 분획이 숙성과 함께 2배 정도 증가한 반면 0.3M 분획은 숙성 3일에 2.6배, 30일에는 6.5배 감소하여 다른 두 처리구 보다 NS구성비의 변화가 큼을 알 수 있었다.

열수가용성 펙틴에 있어서 생오이와 오이지 모두 5개의 피크를 형성하였으나(Fig. 4) 전체분획에 대한 개개 분획의 GA와 NS의 구성비(Table 4, 5)는 차이를 보였다. 생오이는 0.4M 인산완충액에서 용출되는 분획이 GA 45.6%, NS 35.2%로 열수가용성 펙틴의 주된 분획으로 나타났고, 0.3M분획이 30.0%, 37.5%로 이들 두개 분획의 총량은 전체분획에 대해 GA는 75.6%, NS는 72.7%를 차지하였다.

오이지는 세 처리구 모두 생오이와 같이 0.4M 분획에서 주된 피크를 나타내었으나 숙성이 진행됨에 따라 0.4M 분획의 GA와 NS의 구성비가 각각 60.3~72.0%, 50.2~65.7%로 급격히 증가하는 현상을 나타내어 생오이의 그것에 비해 1.3~1.6배 증가한 반면 0.3M 분획은

**Table 3. Relative composition of neutral sugar after separation on DEAE-cellulose column of hot water soluble pectin extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods (%)**

| Sample  | Brining period (days) | Phosphate buffer (pH 6.0) |                   |                   |                    |                   |                  |
|---------|-----------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|
|         |                       | 0.05M                     | 0.1M              | 0.2M              | 0.3M               | 0.4M              | 0.5M             |
| A       | 0                     | 20.7 <sup>b</sup>         | 10.2 <sup>a</sup> | 34.5 <sup>a</sup> | 25.8 <sup>a</sup>  | 5.4 <sup>a</sup>  | 3.4 <sup>a</sup> |
|         | 3                     | 42.1 <sup>a</sup>         | 13.5 <sup>a</sup> | 22.1 <sup>a</sup> | 9.7 <sup>b</sup>   | 6.1 <sup>a</sup>  | 5.9 <sup>a</sup> |
|         | 30                    | 49.9 <sup>a</sup>         | 13.9 <sup>a</sup> | 21.1 <sup>a</sup> | 4.0 <sup>b</sup>   | 5.7 <sup>a</sup>  | 5.4 <sup>a</sup> |
| F-value |                       | 20.78                     | 4.12              | 9.83              | 90.02**            | 0.49              | 10.29*           |
| B       | 0                     | 20.7 <sup>a</sup>         | 10.2 <sup>a</sup> | 34.5 <sup>a</sup> | 25.8 <sup>a</sup>  | 5.4 <sup>b</sup>  | 3.4 <sup>a</sup> |
|         | 3                     | 23.7 <sup>a</sup>         | 14.3 <sup>a</sup> | 21.3 <sup>a</sup> | 17.7 <sup>ab</sup> | 13.3 <sup>a</sup> | 9.8 <sup>a</sup> |
|         | 30                    | 28.2 <sup>a</sup>         | 15.0 <sup>a</sup> | 26.7 <sup>a</sup> | 13.8 <sup>b</sup>  | 9.3 <sup>ab</sup> | 7.0 <sup>b</sup> |
| F-value |                       | 3.56                      | 6.72              | 7.77              | 18.73*             | 31.21**           | 60.55**          |
| C       | 0                     | 20.7 <sup>a</sup>         | 10.2 <sup>a</sup> | 34.5 <sup>a</sup> | 25.8 <sup>a</sup>  | 5.4 <sup>b</sup>  | 3.4 <sup>a</sup> |
|         | 3                     | 24.0 <sup>a</sup>         | 11.6 <sup>a</sup> | 28.6 <sup>a</sup> | 17.7 <sup>ab</sup> | 9.6 <sup>a</sup>  | 8.5 <sup>a</sup> |
|         | 30                    | 30.4 <sup>a</sup>         | 17.9 <sup>a</sup> | 22.8 <sup>a</sup> | 10.4 <sup>b</sup>  | 9.9 <sup>a</sup>  | 8.6 <sup>a</sup> |
| F-value |                       | 4.29                      | 16.82*            | 6.04              | 29.67*             | 48.50*            | 44.31**          |

A : Brining in 10% NaCl solution (boiled)

B : Brining in 20% NaCl solution (boiled)

C : Brining in 20% NaCl solution (cool to 25° C after boiling)

<sup>a-b</sup>Means within a column with the same letter are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range test

\*p<0.05, \*\*p<0.01, \*\*\*p<0.001 in ANOVA test

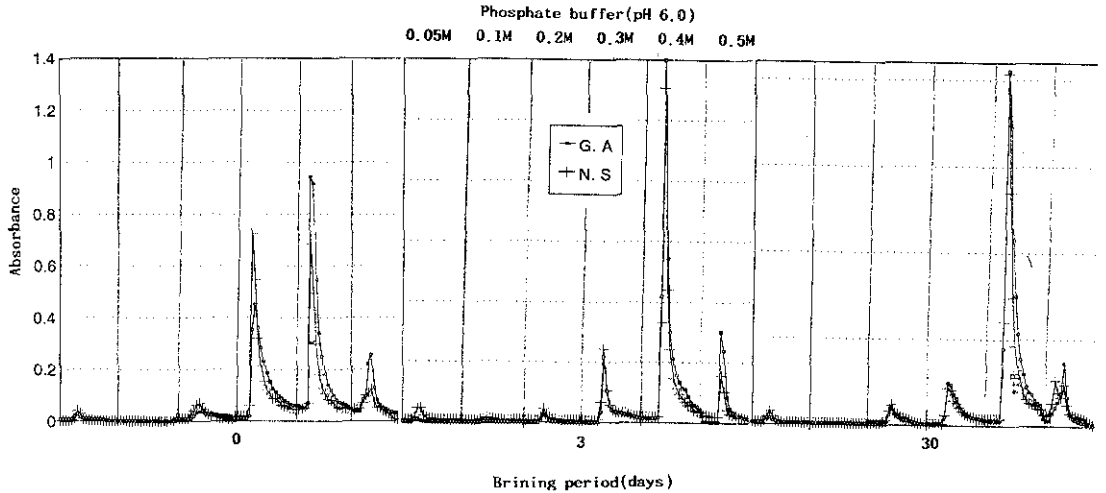


Fig. 4. DEAE-cellulose column chromatogram of 0.4% sodium hexametaphosphate soluble pectin extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods. GA : Galacturonic acid, NS : Neutral sugar

Table 4. Relative composition of galacturonic acid after separation on DEAE-cellulose column of 0.4% sodium hexa-metaphosphate soluble pectin extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods (%)

| Sample  | Brining period (days) | Phosphate buffer (pH 6.0) |      |                  |                   |                   |                    |
|---------|-----------------------|---------------------------|------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
|         |                       | 0.05M                     | 0.1M | 0.2M             | 0.3M              | 0.4M              | 0.5M               |
| A       | 0                     | 2.5 <sup>a</sup>          | -    | 5.2 <sup>a</sup> | 30.0 <sup>a</sup> | 45.6 <sup>a</sup> | 16.8 <sup>ab</sup> |
|         | 3                     | 1.6 <sup>b</sup>          | -    | 2.3 <sup>b</sup> | 13.4 <sup>b</sup> | 63.0 <sup>a</sup> | 19.7 <sup>a</sup>  |
|         | 30                    | 1.2 <sup>b</sup>          | -    | 2.5 <sup>a</sup> | 12.9 <sup>b</sup> | 72.0 <sup>a</sup> | 11.4 <sup>b</sup>  |
| F-value |                       | 44.33**                   |      | 29.15*           | 25.83*            | 5.35              | 17.74*             |
| B       | 0                     | 2.5 <sup>a</sup>          | -    | 5.2 <sup>a</sup> | 30.0 <sup>a</sup> | 45.6 <sup>a</sup> | 16.8 <sup>a</sup>  |
|         | 3                     | 1.4 <sup>c</sup>          | -    | 1.8 <sup>b</sup> | 20.1 <sup>a</sup> | 63.5 <sup>a</sup> | 13.2 <sup>ab</sup> |
|         | 30                    | 2.0 <sup>b</sup>          | -    | 4.2 <sup>a</sup> | 23.0 <sup>a</sup> | 61.4 <sup>a</sup> | 9.4 <sup>a</sup>   |
| F-value |                       | 30.33*                    |      | 33.93*           | 4.57              | 3.19              | 18.26*             |
| C       | 0                     | 2.5 <sup>a</sup>          | -    | 5.2 <sup>a</sup> | 30.0 <sup>a</sup> | 45.6 <sup>a</sup> | 16.8 <sup>a</sup>  |
|         | 3                     | 1.9 <sup>b</sup>          | -    | 2.5 <sup>b</sup> | 19.3 <sup>a</sup> | 67.5 <sup>a</sup> | 8.8 <sup>b</sup>   |
|         | 30                    | 1.4 <sup>b</sup>          | -    | 5.5 <sup>a</sup> | 26.9 <sup>a</sup> | 60.3 <sup>a</sup> | 5.9 <sup>b</sup>   |
| F-value |                       | 30.33*                    |      | 16.06*           | 6.49              | 4.25              | 63.74*             |

- : not detected

A : brining in 10% NaCl solution(boiled)

B : brining in 20% NaCl solution(boiled),

C : brining in 20% NaCl solution(cool to 25°C after boiling)

<sup>ab</sup> Means within a column with the same letter are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range test

\*p<0.05, \*\*p<0.01, \*\*\*p<0.001 in ANOVA test

Table 5. Relative composition of neutral sugar after separation on DEAE-cellulose column of 0.4% sodium hexa-metaphosphate soluble pectin extracted from Korean pickled cucumbers with different preparation methods (%)

| Sample  | Brining period (days) | Phosphate buffer (pH 6.0) |      |                  |                   |                   |                    |
|---------|-----------------------|---------------------------|------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
|         |                       | 0.05M                     | 0.1M | 0.2M             | 0.3M              | 0.4M              | 0.5M               |
| A       | 0                     | 3.2 <sup>b</sup>          | -    | 9.5 <sup>a</sup> | 37.5 <sup>a</sup> | 35.2 <sup>b</sup> | 14.6 <sup>a</sup>  |
|         | 3                     | 4.1 <sup>a</sup>          | -    | 5.4 <sup>b</sup> | 17.0 <sup>b</sup> | 60.9 <sup>a</sup> | 12.5 <sup>ab</sup> |
|         | 30                    | 2.6 <sup>c</sup>          | -    | 4.7 <sup>b</sup> | 17.8 <sup>b</sup> | 65.7 <sup>a</sup> | 9.2 <sup>b</sup>   |
| F-value |                       | 57.00*                    |      | 39.55*           | 36.77*            | 14.25*            | 9.88*              |
| B       | 0                     | 3.2 <sup>b</sup>          | -    | 9.5 <sup>a</sup> | 37.5 <sup>a</sup> | 35.2 <sup>a</sup> | 14.6 <sup>a</sup>  |
|         | 3                     | 3.7 <sup>b</sup>          | -    | 3.5 <sup>b</sup> | 30.6 <sup>a</sup> | 51.5 <sup>a</sup> | 10.7 <sup>ab</sup> |
|         | 30                    | 5.7 <sup>a</sup>          | -    | 5.4 <sup>b</sup> | 26.5 <sup>a</sup> | 53.6 <sup>a</sup> | 8.8 <sup>b</sup>   |
| F-value |                       | 19.44*                    |      | 55.31*           | 4.21              | 5.66              | 11.66*             |
| C       | 0                     | 3.2 <sup>b</sup>          | -    | 9.5 <sup>a</sup> | 37.5 <sup>a</sup> | 35.2 <sup>a</sup> | 14.6 <sup>a</sup>  |
|         | 3                     | 3.3 <sup>b</sup>          | -    | 4.6 <sup>b</sup> | 31.5 <sup>a</sup> | 51.7 <sup>a</sup> | 8.9 <sup>b</sup>   |
|         | 30                    | 5.9 <sup>a</sup>          | -    | 5.4 <sup>b</sup> | 29.6 <sup>a</sup> | 50.2 <sup>a</sup> | 8.9 <sup>b</sup>   |
| F-value |                       | 26.04*                    |      | 40.65**          | 2.32              | 4.23              | 21.66*             |

- : not detected

A : brining in 10% NaCl solution(boiled)

B : brining in 20% NaCl solution(boiled)

C : brining in 20% NaCl solution(cool to 25°C after boiling)

<sup>ab</sup> Means within a column with the same letter are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range test

\*p<0.05, \*\*p<0.01, \*\*\*p<0.001 in ANOVA test

1.1~2.3배 감소하였고 특히 A처리구는 다른 처리구에 비해 숙성 3일경의 감소폭이 큰 것으로 나타났다.

무의 염장시 조펙틴의 DEAE-cellulose column chro-

matography에 관한 보고에서 염장부의 펙틴이 원료펙틴 보다 주된 피크를 이루는 용출 위치가 고농도측으로 이동한다는 결과<sup>11)</sup>와 일치하였는데 이는 염장에 의

해 무 펙틴질의 탈메틸화로 인한 펙틴의 불용화 또는 펙틴질에 어떠한 형태로 결합해 있는 중성다당류가 숙성과정 중 효소작용 등에 의해 제거되어 발생하는 현상으로 알려져 있고<sup>9,10)</sup>, 또한 예비가열로 인한 세포벽과 중엽조직의 펙틴질의 에스테르화도의 저하로 인해 조직내의 공존하는 2가 이온과의 가교에 의해 조직이 강화됨과 동시에 가열 효과로 인한 글루코스결합의 개열이 억제되어 고분자로서 잔존할 기회가 증가함이 원인으로 생각된다<sup>12)</sup>.

## 요 약

숙성에 따른 오이지의 조직감 변화와 밀접한 관련이 있는 펙틴질의 변화양상을 조사하기 위해 담금방법을 달리한 오이지의 알콜불용성 고형물을 제조하여 가용성 펙틴의 함량, 구성비 및 무기질 함량을 측정함과 동시에 가용성 펙틴 중 열수가용성 펙틴(HWSP)과 열가용성 펙틴(NaSP)을 DEAE-cellulose 칼럼으로 분리한 후 갈락투론산(GA)과 중성당(NS)의 변화를 조사하였다. 오이지의 알콜불용성 고형물을 제조하여 가용성 펙틴의 함량과 구성비를 조사한 결과 생오이의 경우 HWSP의 함량이 가장 높아 총펙틴 함량의 약 60%를 차지하였으나 숙성이 진행됨에 따라 오이지의 담금 방법에 관계없이 NaSP의 함량은 증가한 반면 HWSP의 함량은 감소하였다. 오이지의 알콜불용성 고형물의 마그네슘 함량은 세 처리구 모두 숙성 3일에 급격히 증가하였으나 A처리구는 20일, B, C처리구는 3일 이후 부터 감소하였으며, 칼슘 함량은 A처리구 30일, B처리구 10일, C처리구는 20일 까지 증가 후 감소하였다. DEAE-cellulose 칼럼에서 HWSP와 NaSP를 각기 다른 농도의 phosphate buffer를 이용하여 분리한 후 각 분획의 GA와 NS의 구성비를 조사한 결과 생오이의 경우 HWSP는 0.2M, NaSP는 0.4M에서 용출되는 분획이 주된 피크로 나타났으나 오이지의 경우 HWSP에 있어서 A, B, C처리구 모두 0.2M 분획의 GA와 NS의 구성비가 감소한 반면 0.05M, 0.4M, 0.5M 분획의 구성비가 증가하였다. NaSP는 세 처리구 모두 생오이와 같이 0.4M 분획이 주된 피크로 나타났으나 숙성이 진행됨에 따라 0.4M 분획의 GA와 NS의 구성비가 급격히 증가하였다.

## 문 헌

- Mattee, V. and Appledorf, H. : Effect of cooking on vegetable fiber. *J. Food Sci.*, **43**, 1344 (1978)
- Shewfelt, V. D. : Textural changes and molecular characteristics of pectic constituents in ripening peaches. *J. Food Sci.*, **36**, 573 (1971)
- Kaneko, K., Kurasaka, M. and Maeda, Y. : Studies on mechanism of pectic substance changes in the salted radish root. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **29**, 611 (1982)
- 박미원, 박용곤, 장명숙 : 담금방법을 달리한 오이지의 숙성 중 특성 변화. *한국영양식량학회지*, **23**, 634 (1994)
- Eaks, I. L. and Scinclair, W. B. : Cellulose-hemicellulose in the alcohol insoluble solids of valencia orange peel. *J. Food Sci.*, **45**, 985 (1980)
- Manabe, M. and Naohara, J. : Properties of pectin in satsuma mandarin fruits (*Citrus Unshiu* Marc.). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **33**, 602 (1986)
- Bitter, J. and Muir, H. M. : Modified uronic acid carbazole reaction. *Anal. Biochem.*, **4**, 330 (1962)
- A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 15th ed., Association of official analytical chemists. Virginia (1990)
- Kaneko, K., Kurasaka, M. and Maeda, Y. : Chemical properties of pectic substance and compositions of cell wall polysaccharides from Japanese radishes and their changes during drying and salting. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **27**, 298 (1980)
- Dubios, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Reber, P. A. and Smith, F. : Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956)
- Oda, Y. and Tomioka, Y. : Changes of carbohydrates, especially pectin, and activities of some enzymes related to their degradation in Japanese radish in the early stage of the salting. *J. Jap. Soc. Food and Nutr.*, **32**, 13 (1979)
- Manabe, T. : Studies on firming mechanism of Japanese radish root by pre-heating treatment. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **27**, 234 (1980)
- Kaneko, K., Kurosaka, M. and Maeda, Y. : Effects of Mg and Ca salts on changes of pectic substance during salting of radish root and its crisp palatability. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **29**, 665 (1982)
- 이희섭, 이귀주 : 열장과정 중 무의 조직감과 이와 관련된 화학적, 효소활성 변화. *한국식문화학회지*, **8**, 267 (1993)
- 이희섭, 이귀주 : 무의 열장과정 중 조직감의 변화에 대한 예열처리 및 Chitosan 첨가 효과. *한국식문화학회지*, **9**, 53 (1994)
- 윤선, 이진실, 홍완수 : 열처리 조건이 오이지의 질감에 미치는 영향. *한국식문화학회지*, **4**, 103 (1989)
- Kaneko, K., Kurasaka, M. and Maeda, Y. : Relationship between pectic substance fractions and hardness of pickled ume apricots. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **30**, 605 (1983)
- Hatanaka, C. and Ozawa, J. : Enzymic degradation of pectic acid part III. Sugar constituents of pectic substances. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **42**, 698 (1968)

(1994년 10월 28일 접수)