

배추조직의 가열 연화의 속도론적 연구

최동원·김주봉·유명식*·변유량

연세대학교 식품공학과, 해태제과

Kinetics of Thermal Softening of Chinese Cabbage Tissue

Dong Won Choi, Joo Bong Kim, Myung Sik Yoo* and Yu Ryang Pyun

Department of Food Engineering, Yonsei University, *Hai-Tai Confectionary Co., Seoul

Abstract

The kinetics of thermal softening of chinese cabbage was investigated by puncture tests with an Instron. It was concluded that low temperature-long time blanching and pasteurization process provided an opportunity of improving the texture of pasteurized Kimchi. The rate of softening showed apparent first order kinetics, and the apparent Arrhenius activation energies ranged from 2.8-42.4 kcal/mol. The temperature dependency of the softening rate during pasteurization was more profound by blanching at higher temperature.

서 론

우리의 전통식품인 김치는 수출식품으로 급속히 신장되고 있으나 품질보존에 많은 어려움이 있어 보존법의 연구개발에 국가적 관심이 기울어지고 있다. 그러나 아직 저장중 산패와 연부방지를 위한 효과적인 해결방안을 얻지 못하고 있다.

가열살균은 김치의 장기저장을 위한 효율적인 방법의 하나이나 가장 문제되는 것은 가열에 의한 조직의 연화이다. 배추김치의 발효 및 저장중 미생물의 거동, 맛 및 영양성분의 변화, 보존법 등에 대해서는 여러 연구자들에 의해 연구되었으나⁽¹⁻⁵⁾ 김치의 조직에 대해서는 거의 연구된바 없다. 가열에 의한 배추조직의 연화를 가능한한 방지하기 위해서는 배추의 소금절임, 데치기, 저온살균 및 저장중 배추조직의 변화에 대한 새로운수준 또는 미세 구조적 차원에서 해명이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 이와같은 연구의 일환으로 가열에 의한 배추조직의 연화메카니즘에 대한 기초자료를 얻기 위하여 puncture test에 의해 데치기, 저온열처리 과정중의 배추줄기 부분의 연화에 대해 속도론적 연구를 하였다.

재료 및 방법

배추의 열처리

시판배추를 구입하여 상부에서 5-10cm사이의 줄기부분을 4-5cm로 절절한 생배추 또는 30%의 식염수에 2시간 침지하여 소금 절임한 세절배추를 70-95°C의 각 온

도로 유지된 반밀폐형 항온수조의 수증기에 각각 5-25분간 노출시켜 데치기를 하였다. 이때 배추조직의 중심온도는 배추줄기의 중심에 1mm구리-콘스탄탄 열전쌍을 설치하여 측정하였다.⁽⁶⁾ 탈기량은 Ghost등⁽⁷⁾과 변등⁽⁸⁾의 방법에 따랐다.

배추의 저온살균 처리는 레토르트 파우치[polyester (12 μ m)/nylon (15 μ m)/cpp(60 μ m)]에 세절배추와 식염수를 9:1의 비율로 100g충전하고 밀봉한후 80-95°C의 열탈중에 각각 일정한 시간 담그어 행하였으며, 열처리가 끝난 시료는 곧 흐르는 수돗물로 냉각시켰다.

배추조직의 측정과 해석

배추조직은 Instron-UTM (Model YM-1140) 으로 puncture 및 shear puncture test 하였으며, 이때 사용한 plunger와 측정조건은 Table 1과 같다. 각 측정치는 20회 이상 반복실험하였으며, Chauvent의 이상치 판정법⁽⁹⁾에 의해 이상치를 제외한 평균값을 측정값으로 하였다.

Puncture test로 얻어지는 전형적인 힘-시간곡선은 Fig. 1과 같다. Y값은 항복응력(yield stress), H₁과 H₂ 값은 경도(hardness)로, 또 shear puncture test에서 데치기 전후의 경도의 비 H₁/H₀는 절긴정도의 척도인 상대경도(relative hardness)로 해석하였다.⁽⁹⁾

결과 및 고찰

소금절임이 배추조직에 미치는 영향

Table 1. Operating conditions of Instron for measuring texture of Chinese cabbage

Test	Operating condition		
Puncture		Puncture diameter	0.03 cm
		Crosshead speed	10 cm/min
		Chart speed	20 cm/min
		Deformation ratio	57.5 %
Shear puncture		Puncture diameter	1.03 cm
		Clearance	0.089 mm
		Crosshead speed	10 cm/min
		Chart speed	20 cm/min

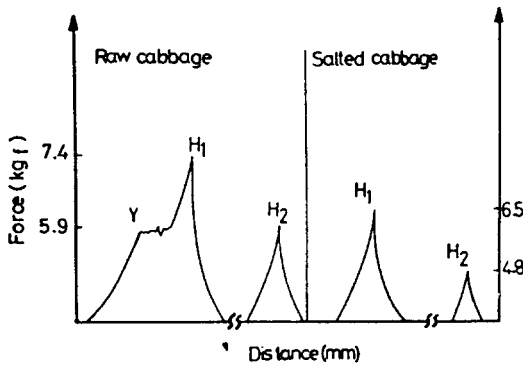


Fig. 1. Texture profile of puncture test of raw and salted Chinese cabbage

소금절임이 배추조직에 미치는 영향을 규명하기 위하여 생배추 및 절임배추의 puncture test를 하였으며 대표적인 힘-시간곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 생배추는 5.9kg에서 항복응력을 나타내어 이점에서 조직이 깨어지면서 사각사각한 조직감을 나타내었으며 57.5% 변형에서 경도 H₁은 7.4kg 였고 한번 변형을 주었던 부분을 다시 puncture했을때의 경도 H₂는 6.2kg였다. 절임배추인 경우에는 생배추의 경우와는 달리 항복응력을 나타내지 않았으며, H₁과 H₂값은 모두 감소하였다. 식물조직은 turgor pressure에 의하여 액포가 확대되고 세포벽에 압력이 가해져 부분적으로 탄성을 가진 세포벽이 늘어나고 상호간 긴밀하게 밀착하여 rigidity와 crispness를 가지는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁰⁾ 식물조직이 수분을 뺐기면 turgor pressure가 감소하여 crispness가 부족해지고 시들해지는데 소금절임에 의한 배추조직의 변화는 삼투현상에 의한 탈수에 주로 기인되는 것으로 생각된다.

데치기 조건이 배추조직에 미치는 영향

김치를 포장하여 살균하기 위해서는 먼저 데치기를 하여야 하는데 데치기 조건이 배추조직에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 생배추와 절임배추를 70-95°C의 일정 온도에서 5-25분간 데치기 하는 동안 조직의 변화를 puncture test로 측정하였다. 데치기 시간에 따른 H₁의 변화는 Fig. 2에 나타내었다.

데치기 온도에 관계없이 데치기 시간에 따라 H₁ 값은 지속적으로 감소하였으며, 연화속도는 온도가 높을수록 빨랐다. 또한 전반적으로 생배추보다 절임배추가 연화속도가 약간 빠른 경향을 보였다. Craft⁽¹¹⁾는 열은 채소 조직에 3가지 영향 즉, 세포내부의 공기를 쫓아내며, 세포를 사멸시키고, 세포벽을 연화시키며, 그 결과 crispness를 잃어버린다고 하였다. 특히 탈기는 배추조직에 가장 큰 영향을 미쳐 Fig. 3에 나타낸 것처럼 H₁은 탈기량에 거의 비례적으로 감소하였다. 데치기 동안 배추조직의 연화의 주원인은 탈기인 것으로 생각되며, 거의 완전히 탈기되었을 때 탈기량은 10ml/90g 배추였다.

채소조직은 점탄성 성질을 가지고 있어 변형된 다음 어느정도 복원되는 성질을 가지고 있다. H₂는 배추조직의 탄성적 성질을 반영하는 값으로 30% 식염수에 2시간 절인 세절배추의 데치기 시간에 따른 H₂/H₁의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 가열초기 약 10분 동안에 H₂/H₁이 급속히 감소하였으며 그 이후에는 변화가 없었다. Tugor는 생세포의 생존을 위한 생리적 현상이므로 열에 의하여 세포가 죽으면 세포막이 투과성을 갖게되어 turgor를 잃어버려 탄성적 성질이 급격히 상실되는 것으로 생각된다.⁽¹⁰⁾ 이와같은 사실은 데치기 과정에서 배추조직의 내부온도 변화를 측정할 결과 가열

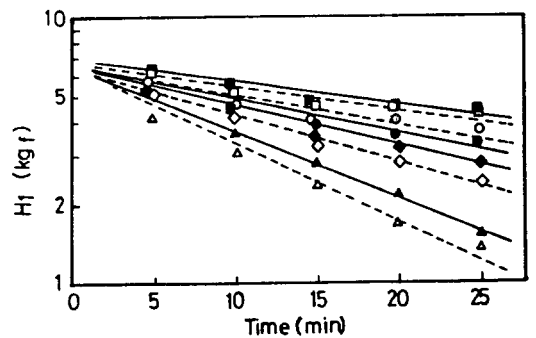


Fig. 2. Semilogarithmic plot of the hardness(H₁) of raw and salted Chinese cabbage during blanching
 Blanching temperature; ■:70°C ○:80°C
 ◇:90°C △:95°C
 Raw cabbage: ——— Salted cabbage: - - - - -

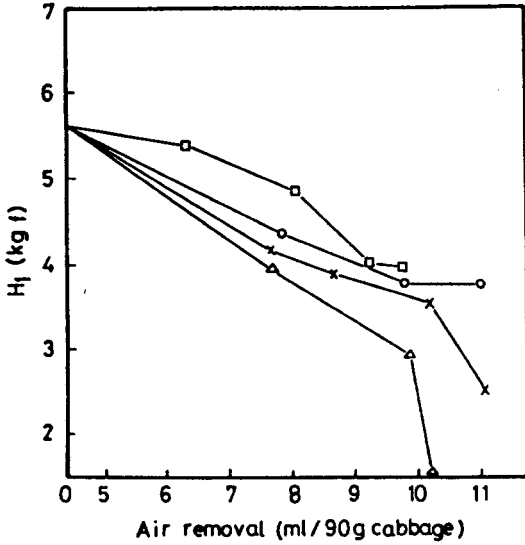


Fig. 3. Effect of air removal on the hardness(H_1) of Chinese cabbage during blanching
Blanching temperature; \square :70°C \circ :80°C
 \triangle :90°C \times :95°C

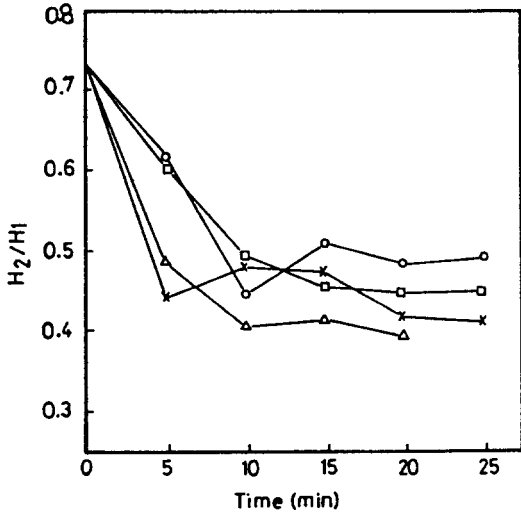


Fig. 4. Effect of blanching temperature and time on the H_1/H_2 of salted Chinese cabbage
Blanching temperature; \square :70°C \circ :80°C
 \times :90°C \triangle :95°C

약 10분만에 배추조직의 내부온도가 외부 수증기 온도에 도달하는 점으로 뒷받침 된다.

한편 shear puncture test에 의하여 데치기에 따른 배추조직의 경도(H_1)의 변화를 데치기 전의 초기경도(H_0)의 비로서 Fig. 5에 나타내었다. 데치기 온도가 낮

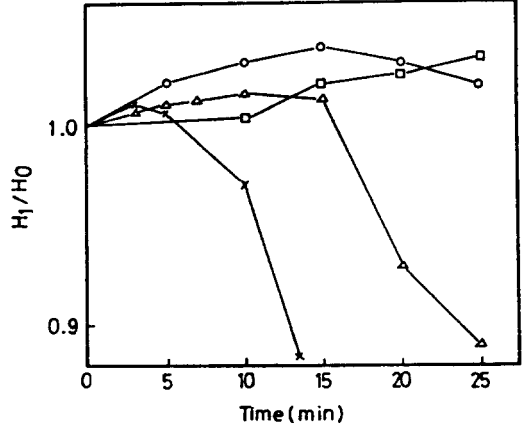


Fig. 5. Effect of blanching temperature and time on the relative hardness (H_1/H_0) of salted Chinese cabbage (shear puncture test, 0.089mm clearance)
Blanching temperature; \square :70°C \circ :80°C
 \triangle :90°C \times :95°C

은 경우에는 데치기 하므로서 crispness는 감소하지만 오히려 약간 질겨지는 경향을 보였으며 90°C와 95°C에서는 각각 15분 및 5분후에 H_1/H_0 가 급격히 감소하여 배추조직이 열에 의하여 손상을 받기 시작하는 것으로 생각되었다.

한편 Fig. 5에서 데치기온도 80°C의 상대경도가 70°C일때보다 높은 값을 나타내었다. Lee등⁽¹²⁾은 고온에서 보다 저온에서 데치기 했을때 당근의 firmness가 우수하여 약 77°C일때 제일 높았으며, 이때 pectinmethylesterase(PME)의 활성도 가장 높았다고 보고 하였다. 이와같은 현상은 당근내의 펙틴질이 PME에 의하여 demethoxylation이 되며 유리된 카르복실기가 조직내 자연적으로 존재하는 2가 양이온과 가교결합을 형성하여 firmness가 증가하는 것으로 해석하였다. 배추조직의 경우 80°C에서 상대경도가 높은 것은 PME의 작용 때문인 것으로 추측되며, 데치기 온도와 PME활성이 배추조직에 미치는 영향에 대해서는 상세한 연구를 진행중이다.

가열살균처리가 배추조직에 미치는 영향

절임배추를 80°C에서 10분 또는 90°C에서 7분간 데치기한후 저온살균처리하는 동안의 H_1 값의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 두 데치기 조건은 탈기량이 같도록 선정하였으며 이 조건은 실제 거의 완전히 탈기된 상태이다. 배추의 경도는 가열 시간에 따라 지속적으로 감소하였으며 90°C에서 7분간 데치기한후 배추가 80°C에서 10분간 데치기한 배추보다 가열에 의하여 빨

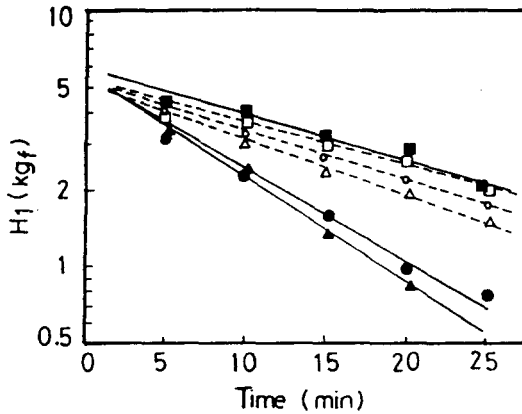


Fig. 6. Semilogarithmic plot of the hardness(H_1) of salted and blanched Chinese cabbage during pasteurization

Heating temperature; \square :80°C \circ :90°C Δ :95°C
Blanching condition; -----: 10 min at 80°C
 _____: 7 min at 90°C

리 연화되었다. 이로 미루어 보아 데치기 조건이 저온 살균을 위한 열처리 과정의 배추조직에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, 고온단시간 데치기 보다 저온 장시간 데치기가 유리하며 데치기 조작에서 배추조직이 열에 의하여 일단 손상을 받으면 살균조작에서 더욱 빨리 연화되는 것으로 생각된다. Simpson과 Halliday⁽¹³⁾는 채소를 cooking하는 동안에 총펙틴질이 손실되며, 불용성 protopectin이 감소하며 펙틴은 증가하여, 이와 같은 interlamella layer의 화학적 성질의 변화는 가열에 의한 조직 연화의 주원인이라고 하였다.

배추조직의 연화속도

데치기 및 저온살균하는 동안 배추조직의 경도변화는 Fig. 2 및 Fig. 6에 나타난 것과 같이 가열시간에 따라 지수함수적으로 감소하여 배추조직의 가열에 의한 연화속도는 1차속도식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{dH}{dt} = -k_H H$$

$$\ln H = \ln H_0 - k_H H$$

여기서 H_0 는 $t=0$ 일때의 경도, H 는 t 분후의 경도이다. 일반적으로 식물조직의 가열에 의한 연화는 1차속도식에 따르는 것으로 알려져 있다. Nicholas와 Pflug는 저온살균하는 동안 오이절임의 연화는 1차속도식에 따른다고 하였으며, Anantheswaran등⁽¹⁴⁾도 사과조직의 열손상은 1차식으로 표현된다고 하였다. Huang과

Bourne⁽¹⁵⁾는 채소 통조림을 가열살균할 때 채소조직의 연화속도는 두개의 다른 1차속도식의 합으로 표현되며 가열초기에는 mechanism I에 의하여 비교적 빨리 연화되어 firmness의 85-97%를 잃어버리고 가열시간이 길 때는 mechanism II에 의하여 서서히 연화된다고 하였다. Mechanism I은 interlamella layer내의 펙틴질의 변화에 기인되는 것으로 추정하였다. 그러나 본 실험에서는 통조림이 아니라 레토르트 파우치에 포장하여 가열하였으므로 열전달 속도가 빨라 Huang과 Bourne의 실험에서의 가열시간보다 짧은 25분 이내였으므로 mechanism II는 관찰되지 않고 단순한 1차속도식으로 표현될 수 있었다. 물론 채소조직의 연화는 복합반응이므로 진정한 의미에서의 1차반응은 아니며 총괄적인 의미를 뜻하므로 겉보기 1차반응이란 의미이다.

데치기 및 저온살균하는 동안 조직의 연화속도 상수의 온도의존성을 살펴보기 위하여 $\log k_H$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시한 결과 직선관계를 보여 Arrhenius식을 적용할 수 있음을 알았다.

$$k_H = A \exp(-E_a/RT)$$

여기서 k_H 는 연화속도 상수(min^{-1}), A 는 빈도인자, R 는 기체상수, E_a 는 활성화 에너지 (cal/mol)이고 T 는 절대온도(K)이다. 데치기 조작에서는 Fig. 7에 나타난 것처럼 80°C 이상과 이하에서 기울기가 다른 직선관계를 보여 두 온도구간에서 배추조직의 연화메카니즘에 차이가 있는 것으로 추측되며 생배추 및 절임 배추의 활성화에너지 값은 Table 2에 나타내었다.

80°C 이하에서 데치기한 경우 생배추 및 절임배추의 E_a 는 각각 1.4 및 2.8 kcal/mol 이었으며 80°C 이상에서는 각각 31.5 및 42.4 kcal/mol 로서 80°C 이하에서 데치기 하는 경우 연화속도는 온도의 영향을 크게 받지 않

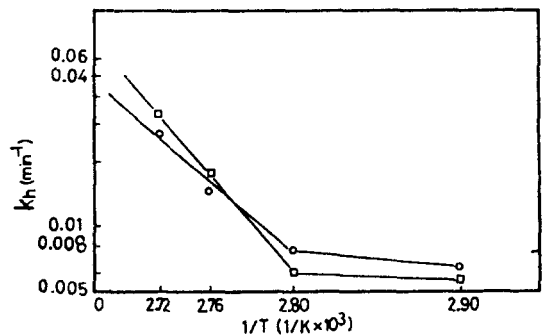


Fig. 7. Arrhenius plots of softening rate (k_H) of Chinese cabbage during blanching

\circ : raw Chinese cabbage, \square : salted Chinese cabbage

Table 2. Apparent activation energy of thermal softening of Chinese cabbage

(unit: *kcal/mole*)

Samples	Temperature range(°C)	
	70-80	80-95
Blanching		
raw cabbage	1.4	31.5
salted cabbage ¹⁾	2.8	42.4
Pasteurization		
blanched at 80°C for 10 min		16.7
blanched at 95°C for 7 min		36.5

1) salted in 30% salt solution for 2hrs.

으나 80°C 이상에서는 온도의존성이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 80°C 이하에서 데치기한 경우 활성화에너지가 매우 작은 사실로 미루어 볼때 80°C 이하에서 배추조직의 연화는 물리적 현상 즉 탈기가 주원인이며, 80°C 이상에서는 탈기뿐만 아니라 펙틴질의 화학적 변화에 기인되는 것으로 생각된다.

80°C와 90°C에서 각각 데치기한 두 시료에 대하여 80~95°C 범위에서 저온살균하는 동안 조직의 연화 속도 상수의 온도의존성을 구하여 Table 2에 나타내었다. 고온 데치기구의 E_a 는 36.5 *kcal/mol*로서 저온 데치기구의 16.7 *kcal/mol*에 비하여 고온 데치기구의 온도의존성이 약 2배 정도 높았다.

이와같은 사실로 미루어 보아 앞서 언급한 것처럼 데치기 조작에서 가능한 열에 의해 배추조직이 손상받지 않도록 하는 것이 중요한 것으로 생각된다. Lund⁽¹⁷⁾는 텍스처, 색깔 및 향기의 열에 의한 손실의 활성화에너지는 10-30 *kcal/mol*인 것으로 보고 하였으며 Huang과 Bourne⁽¹⁶⁾는 앞에서 언급한 mechanism I에 의한 채소 조직의 연화속도 상수의 E_a 는 15-35 *kcal/mol*이라고 하였다.

요 약

가열에 의한 생배추 및 절임배추 조직의 동적변화를 Instron을 사용하여 puncture test로 측정연구하였다. 80°C 범위의 저온에서 데치기와 살균하는 저온장시간 열처리 조작으로 배추 조직을 최대한 유지할 수 있을 것으로 생각되었다.

배추조직의 열에 의한 연화속도는 1차식으로 표현될수

있었다. 데치기 조작에서 80°C 이하에서 데치기한 경우 생배추 및 절임배추의 활성화 에너지는 각각 1.4 및 2.8 *kcal/mol*, 80°C 이상에서는 각각 31.5 및 42.4 *kcal/mol*로서, 80°C 이하에서는 배추조직의 연화속도가 온도의 영향을 크게 받지 않았다. 한편 예비열처리 조작인 데치기는 저온살균공정에서 배추조직의 연화에 큰 영향을 미쳐 80°C 이상에서 데치기한 배추는 다음 저온살균공정에서 열처리 온도에 민감하게 영향을 받았다.

문 헌

1. 김현옥, 이해수: 한국식품과학회지, 8(2), 74(1975)
2. 민태익, 권태완: 한국식품과학회지, 16(4), 43(1984)
3. 옥철, 장금, 박관화, 안승요: 한국식품과학회지, 17, 447(1985)
4. 이양희, 양익환: 한국농화학회지, 13, 207(1970)
5. 이남진, 전재근: 한국농화학회지, 24, 213(1981)
6. 변유량, 신승규, 김주봉, 조은경: 한국식품과학회지, 15, 414(1983)
7. Ghosh, A and Rizvi, S. S. H.: J. Food Sci., 47, 969(1982)
8. 손용룡, 차종환, 박병훈: "농생물 통계학", p.40-42. 선진문화사, 서울(1974)
9. Boune, M. C.: J. Food Sci., 31, 1011(1966)
10. Bourne, M. C.: in "Rheology and Texture in Food Quality." DeMan, J.M. ed., AVI, Westport, p. 275 (1976)
11. Crafts, A. S.: Food Ind., 16, 184(1944)
12. Lee, C. Y., Bourne, M.C. and Buren, J. P.: J. Food Sci., 44, 615(1979)
13. Simpson, J. I. and Halliday, E.A.: Food Res., 6, 189(1941)
14. Nicholas, R. C. and Pflug, I. J.: Food Technol., 16(2), 104(1961)
15. Anantheswaran, R. C., Mclellan, M.R. and Bourne, M. C.: J. Food Sci., 50, 1136(1985)
16. Hung, Y. T. and Bourne, M. C.: J. Texture Studies., 14, 1(1983)
17. Lund, D. B.: Food Technol., 33(22), 28(1979)

(1987년 7월 9일 접수)