

염화칼슘을 함유하는 소금용액에서의 절임이 김치숙성에 미치는 영향

오 영 애 · 김 순 동

대구효성가톨릭대학교 식품공학과

Effect of Salting in Salt Solution Added Calcium Chloride on the Fermentation of Baechu Kimchi

Young-Ae Oh and Soon-Dong Kim

Dept. of Food Technology, Catholic University of Taegu-Hyosung, Kyungsan 713-702

ABSTRACT

This study was undertaken to examine the effect of salting in 10% salt solution added 2% calcium chloride on the Kimchi fermentation. The addition of calcium chloride extended edible periods of the Kimchi to 4~5 days and increased relatively the hardness of Chinese Cabbage. In the addition of calcium chloride, the activities of amylase and β -galactosidase were not high during all periods fermentation. Polygalacturonase and protease activities were low 2~21%, 2~26% all periods fermentation, respectively. There were significant correlations between the delay of ripeness and decreasing enzyme activation. The amount of free amino acid by the treatment with calcium chloride was decreased of 10~16% at the late of fermentation than that of control. The treatment with calcium chloride of the Kimchi was increased hardness, but decreased cohesiveness and gumminess was during all periods fermentation. The adhesiveness was increased at the early of fermentation but decreased at the late of fermentation.

Key words: Kimchi, Salting, Calcium chloride.

I. 서 론

우리나라는 김치문화권의 나라로 김치류가 없는 식생활은 상상할 수 없다. 김치는 독특한 향과 맛을

지니고 있을 뿐만 아니라 비타민과 섬유질을 비롯한 각종 영양성분이 함유되어 있어 중요한 영양식품이 되는 동시에 살아있는 젖산균은 각종 유해세균의 생육을 억제함으로 위생성이 높은 특성을 지닌다^{1,2)}.

또한 김치의 과학성이 입증되어감에 따라 김치를 선호하는 세계인구가 날로 증가하고 있다³⁵⁾. 그러나 김치가 세계적 식품이 되기 위해서는 가식기간의 연장에 대한 보다 깊은 연구가 요망되고 있다. 김치의 숙성은 소금절임 과정으로 부터 시작되며, 이 과정 중 소금의 삼투작용의 진행으로 배추조직의 이화학적 변화가 이루어진다. 칼슘을 비롯한 영양물질의 용출과 조직손상 등은 김치숙성을 원만하게 하는 준비단계라 할 수 있으며, 이러한 숙성의 준비단계에서 과도한 조직손상은 김치의 산패기 도달시간을 단축시켜 가식기간을 단축시키는 계기가 되고 조직손상의 주원인은 칼슘의 과도한 용출로 보는 견해가 많다^{6~20)}. Buescher 등²¹⁾은 오이피클 제조시의 조직손상을 막기 위하여 염화칼슘 처리가 효과적이었음을 보고하였고, Drake 등²²⁾은 사과에 염화칼슘 처리함으로써 저장성을 높일 수 있음을 보고한 바 있다. 또 Hurst 등²³⁾은 통조림 호박에 칼슘을 첨가하여 경도를 향상시켰고, Guadulope 등²⁴⁾은 Ca-lactate와 염화칼슘을 처리하여 통조림고추의 경도를 2배로 증가시킬 수 있다고 보고하였다. 그리고 황²⁵⁾은 김치 보존료로 사용한 Ca-lactate가 숙성을 지연시키는 효과를 보고하였다. 본 연구에서는 소금절임에 의한 과도한 조직손상을 막음으로서 김치의 가식기간이 연장되는지를 검토코자 염화칼슘을 함유하는 소금용액에서 절임하여 10℃에서 숙성시키는 동안 김치의 품질변화, 조직변화 및 amylase, protease, polygalacturonase 및 β -galactosidase의 활성변화를 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

실험용 배추는 1.5~2.0kg의 가을길구배추(품종: 장수)를 0℃에서 45일간 저장한 것을 사용하였으며, 부재료로 파, 마늘, 생강, 고추가루 등은 농산물 유통센터(매천동)에서 구입하였고 소금은 천일염, 멸치젓은 액체유젓(하선정)을 사용하였다.

2. 절임

배추는 겉껍질을 제거한 후 4등분한 후 배추량에

Table 1. Ingredients and soaking ratio of Baechu Kimchi

Ingerdients	Ratio
Salted Baechu	100
Radish	8.90
Leek	2.47
Garlic	2.39
Ginger	0.52
Salted anchovy	5.84
Red pepper powder	4.00

대하여 2%의 calcium chloride를 함유하는 10% 소금물 1.5배량을 가하여 10℃에서 24시간 절임하였으며, 10배량의 수도물로 2회 세척한 다음 예냉실(10℃)에서 20시간 탈수하여 최종의 염농도는 3%로 조절하였다. 또 대조구의 절임은 calcium chloride를 무첨가 10% 소금액에서 상기와 동일하게 절임하였다. 염도의 조절은 간이소금측정법²⁶⁾에 준하여 측정하였다.

3. 담금 및 숙성

절임배추 300g씩에 Table 1의 비율로 잘 다진 부재료와 버무려 polyethylene bag에 넣어 밀봉한 후 10℃의 저온실에서 20일 동안 숙성시켰다. 담금수는 시기별 측정 및 항목을 고려하여 10반복으로 담금하였다.

4. pH 및 산도

김치를 즙액과 함께 파쇄하여 여과한 여액을 시료로 사용하여 pH는 pH meter(Metrohm 632, Swiss)로, 산도는 시료액의 pH가 10.2가 될 때까지 소비된 0.1N-NaOH 소비 ml수를 lactic acid %로 환산하였다.

5. 총균수 및 젖산균수 측정

배추김치의 국물과 조직을 합한 것을 살균 Polytron homogenizer(Switzerland, Kinematica AG, PT 1200)로 균질화 한 후 0.1% peptone 수로 희석하여, 총균수는 nutrient agar (tryptone 5g, yeast extract 2.5g, dextrose 1g, agar 1.5%, DW, 1l, pH 7.0), 젖산균수는 0.02% sodium azide와 0.06%

bromocresol purple을 함유하는 MRS agar (peptone 10g, Lab-lenco meat extract 10g, yeast extract 5g, glucose 20g, tween 80 1g, K_2HPO_4 2g, sodium acetate 5g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2g, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 0.05g, triammonium citrate 2g, DW, 1l, pH 7.0)에 접종, 37°C에 각각 평판배양하여 나타난 colony를 계측하였다.

6. 효소의 추출과 활성도의 측정

1) β -Galactosidase 추출과 활성도 측정

Moshrefi와 Luh의 방법²⁷⁾을 기본으로 하여 다음과 같이 행하였다. 김치를 파쇄하여 착즙한 시액을 100ml를 취하여 80% 유안염석, 8,000g에서 30분간 원심분리하여 얻은 침전물을 tris buffer용액(pH 7.0)에 녹여 0~4°C에서 24시간 동안 분자량 6,000 이하를 제거하는 membrane tubing을 사용하여 동일 buffer로써 투석한 후 정용하여 조효소액으로 하였다. 모든 추출조작은 4°C에서 행하였다. 활성도 측정²⁸⁾은 기질 p -nitrophenyl- β -galactoside를 가수분해하여 생성된 p -nitrophenol함량을 측정하였다. 즉 p -nitrophenyl- β -galactoside 100mg%의 100mM 2-mercaptoethanol을 함유하는 tris-HCl buffer(pH 7.0)에 $MgCl_2$ 10mM, NaCl 100mM되게 한 용액 2ml에 효소액 0.5ml를 가하여 30°C에서 30분간 반응시키고 즉시 vortex상에서 200mM의 Na_2CO_3 1ml를 가하여 반응을 정지시킨 후 420nm에서의 흡광도를 측정하였다. 활성도는 표준품 p -nitrophenol(Sigma제)의 검량선 p -nitrophenol $mg\% = 4.76 \times OD_{420} - 0.22$, $r = 0.9500$ 에 의하여 함량을 구하여 활성unit를 구하였다. 효소 1 unit는 배추 또는 김치 100g이 1분간 작용하여 생성된 p -nitrophenol mg 으로 하였다.

2) Polygalacturonase 추출과 활성도 측정

Tucker 등의 방법²⁹⁾에 준하여 김치의 파쇄 착즙액에 같은 부피의 1M NaCl 용액을 가하여 잘 혼합한 후 0.1N NaOH 용액으로 pH를 6.0으로 조정하여 4°C에서 24시간 동안 침출시켰다. 이것을 Miracloth(Biochem Co.)로 여과한 후 원심분리하여

75% 황산암모늄으로 염석하고, 13,000g에서 20분간 원심분리하여 얻은 침전물을 0.01M acetate buffer(pH 5.0)에 녹여 같은 용액으로 투석시켜 효소액으로 하였다. Polygalacturonase의 활성도는 Gross 등의 방법^{30,31)}에 준하여 0.5% polygalacturonic acid를 함유하는 buffer 용액 100 μ l에 효소액을 50 μ l를 가하여 30°C에서 30분간 반응시킨 다음 100mM borate buffer(pH 9.0) 1ml를 vortex 상에서 가하여 반응을 정지시켰으며 Somogyi-Nelson시약에 의하여 정색하여 520nm에서 흡광도를 측정, 표준품 galacturonic acid의 검량선 galacturonic acid μ l / 6.5ml = $OD_{520} \times 83.3 - 0.083$, $r = 0.9790$ 에 의하여 함량을 구하여 상기에서와 동일하게 활성unit를 구하였다.

3) Amylase 추출과 활성도 측정

Moshrefi와 Luh의 방법²⁷⁾을 기본으로 하여 다음과 같이 행하였다. 김치를 파쇄한 착즙액 100ml를 취하여 80% 유안염석, 8,000g에서 30분간 원심분리하여 얻은 침전물을 0.1N acetate buffer에 녹여 조효소액으로 하였으며, 효소의 활성도는 1g의 corn starch를 50ml의 증류수로 현탁시키고 2N NaOH 용액 50ml를 가하여 30°C에서 3시간 호화, 2N acetic acid로 pH 5.6으로 조정, 0.1N acetic buffer로 투석하여 4mg/ml농도의 기질 전분용액을 만들었다. 이 기질용액 2.5ml에 효소용액 100 μ l와 20mM acetate buffer 900 μ l를 가하여 37°C에서 20분간 반응시키고 생성된 당을 Somogyi-Nelson법^{32,33)}으로 측정하였으며, 효소 활성도는 김치 1g당 시간당 생성한 glucose 함량을 unit로 표시하였다.

4) Protease 추출과 활성도 측정

효소 추출은 윤 등의 방법³⁴⁾에 의하여 0.1M sodium phosphate(pH 6.0)용액 100ml로 30분간 균질화 한 후, 10,000g에서 20분간 원심분리하여 얻은 상정액을 ammonium sulfate 80%로 포화시켜 다시 30분간 교반하여 12,000g에서 20분간 원심분리하였다. 침전물을 0.1M sodium phosphate buffer(pH 6.0)로 녹여 조효소액으로 사용하였다. 효소활성은 Kunitz 법³⁵⁾에 따라 기질은 20mM so-

dium phosphate buffer(pH 7.0)에 녹인 1% ham-masten casein 용액 2.5ml에 효소용액 0.2ml와 증류수 1.8ml를 가한 후 40℃에서 20분 동안 반응시킨 다음 5% trichloroacetic acid 용액으로 반응을 정지하여 30분간 방치한 후 Whatman No. 40 여과지로 여과하여 여액을 280nm에서 흡광도를 측정하였다. 효소활성은 김치 1g당 시간당 OD로 표시하였다.

7. Alcohol insoluble substances(AIS) 함량변화

파쇄한 김치조직 100g에 80% ethanol 100ml를 가하여 20분간 가열·추출, 여과를 3반복하여 고형물을 얻어 이를 동결건조하여 AIS로 하였다.

8. 세포벽 구성당의 분석

조세포벽을 구성하는 hexose는 anthrone법³⁶⁾으로 측정하였다. AIS 5mg 과 trifluoro acetic acid 용액 1ml를 시험관에 가하여 sealing 한 후 120℃에서 autoclave 하여 불용성 잔사를 제거한 다음 1N NH₄OH를 가하여 중화시킨 것 0.5ml에 냉anthrone 시약 3ml를 가한 후, 잘 혼합한 다음 끓는 수욕상에서 15분간 반응시킨 후 ice bath에서 20분간 냉각하여 620nm에서 측정, glucose 검량선($\mu\text{g glucose} / 0.5\text{ml} = \text{OD}_{620} \times 180.1 - 0.15$, $r=0.9971$)에 의하여 산출하였다. Pentose는 orcinol법³⁷⁾, uronic acid는 carbazole법³⁸⁾으로 측정하였다.

9. 유리당 분석³⁹⁾

유리당함량과 조성은 HPLC로 분석하였으며, 김치 100g을 파쇄 착즙, 활성탄 처리한 후 Whatman No. 2 로 여과하고 다시 0.45 μm membrane filter로 여과하여 측정용 시료로 하였다. 표준시약은 Merck제의 glucose, fructose 및 galactose, sucrose, dextrin, mannitol 을 사용하였으며, HPLC 조건은 column : Sugar-park I, column temperature : 90℃, detector : model 441 refractometer RI, mobil phase : 500mg Ca. EDTA/l deionized water, flow rate : 0.4ml/min, injection volumn : 15 μl , chart speed : 0.5cm/min 로 하였다.

10. 유리아미노산 분석⁴⁰⁾

파쇄한 김치 50g에 70% ethanol 용액을 가하여 80℃ 수욕상에서 30분간 추출 여과하였다. 잔사는 ethanol 용액으로 추출하여 여액을 합하고 rotary evaporator로 70℃에서 감압 농축한 후 ethyl ether 로 2회 세척하여 분석용 시료로 하였다. 분석은 아미노산 자동분석기(Phannacia Biochrom 20)를 사용하였으며, Column은 ulterpac 11 cation exchange resin(11+2nm) 220mm, flow rate: 35ml/hr, ninhydrin 25ml/hr, buffer change: pH 3.20 to pH 4.25 between alanine and cystine, pH 4.25 to pH 10.0 after phenylalanine, column temp. : 46℃, reaction temp. : 88℃, analyzing time: 44min, injection vol. : 40 μl , chart speed: 2mm/min으로 하였다.

11. 물성 측정

김치숙성 중의 물성 변화는 Yamaden제의 Rheometer(RE-3305)를 사용하여 측정하였고, 측정 조건은 시료두께 10.00mm, data격납피치 0.05sec, 측정 speed 1.00mm/sec, preset I 0.5mm, preset II 2회, 접촉면적 직경 5.0mm로 하였다.

12. 관능검사

10명의 관능요원에 의하여 산미와 종합적인 맛을 조사하였으며 5점 강도채점법⁴¹⁾으로 측정하였다. 즉 산미는 없다(1점), 적다(2점), 보통이다(3점), 강하다(4점), 아주 강하다(5점)로 하였고, 종합적인 맛은 아주 나쁘다(1점), 나쁘다(2점), 보통이다(3점), 좋다(4점), 아주 좋다(5점)으로 채점하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. pH, 산도

김치의 발효과정 중에는 배추와 부재료에 함유된 각종 효소들과 미생물의 작용으로 인하여 주요성분이 분해되며^{42,43)} 재합성^{44,45)}도 이루어진다. 특히 배추의 주성분인 탄수화물의 분해로 각종 유기산들이 만들어져 김치 특유의 신선한 신맛을 주게 된다. 따라서 총산도와 pH는 김치의 주요 품질지표라 할 수 있다.

Table 2. Changes in pH and acidity of Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C

Treatments	Fermentation days	pH	Titrateable acidity
10% salt solution	0	6.10	0.18
	7	5.74	0.64
	14	4.35	0.80
	21	3.96	1.11
10% salt solution containing 2% calcium chloride	0	6.10	0.18
	7	5.64	0.52
	14	4.40	0.75
	21	4.10	0.99

김치의 소금절임 과정중 염화칼슘 처리가 숙성 중의 pH와 산도에 미치는 영향을 조사한 결과는 Table 2와 같다. pH는 염화칼슘 처리구에서는 담금 7일째부터 낮아지기 시작하여 담금 14일에는 4.40, 담금 21일에는 4.10을 나타내어 무처리구보다 pH 감소가 지연되었다. 산도의 변화는 pH 변화와 역상 관계를 나타내었는데 숙성 21일째의 산도는 처리구에서 0.99로 무처리 1.11보다 현저하게 낮았다. 일반적으로 김치의 맛이 가장 좋을 때는 pH가 4.2~4.4 범위이며 이때의 산함량은 lactic acid로 0.65%로 알려져 있으며 또한 pH가 4.0이하 이고 산함량이 0.75%이상일 때는 강한 산미로 인하여 식용이 부적합하다는 연구 보고⁴⁶⁾로 미루어 볼 때 염화칼슘 처리구가 무처리구에 비해 가식기간이 4~5일 연장되었다. Buescher 등²¹⁾은 오이피클제조시 염화칼슘을 처리한 결과 경도가 향상되었음을 보고하였고 황²⁵⁾은 김치의 보존료로 Ca-sorbate, Ca-carbonate, Ca-lactate를 첨가한 결과 Ca-lactate첨가군에서 숙성이 지연되었다. 이와 같이 칼슘처리로서 김치의 보존성이 향상된 것은 칼슘이온이 세포간물질인 펙틴질과 가교결합을 이룸으로서 과도한 조직손상을 막는데 기인된 현상으로 판단된다^{17,30)}.

2. 균 수

김치의 숙성은 각종 효소류와 젖산균류를 비롯한 여러가지 미생물들의 번식으로 이루어진다⁴⁷⁾. 이들 미생물은 사용되는 재료 자체에 부착되어 있는 것들이 대부분으로 발효초기에는 이들 미생물이 주로 생

육하게 되고 발효가 진행되면서 점차 젖산균들이 번식하게 되며 김치에서 젖산, 초산이나 몇 기타 유기산류가 검출되는 것으로 보아 다양한 종류의 미생물이 번식함을 알 수 있다. 담금재료의 조직 손상 정도와 물질의 분해 정도는 미생물 분포에도 상당한 영향을 미치게 되어⁴⁸⁾ 김치품질에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Table 3에서는 염화칼슘 처리구와 무처리구를 각각 숙성시키면서 균수의 변화를 조사한 결과이다. 총균수는 숙성초기에는 무처리에서, 숙성후기에는 처리구에서 각각 40.6%, 5%로 많았으며, 총균수에 차지하는 젖산균수 비율은 처리구에서는 담금 7일째는 38%, 담금 14일 63%, 21일째는 89%를 나타내어 무처리구와 대등하였다.

3. 효소활성 변화

소금절임과정은 김치담금 재료의 조직을 손상시켜 효소의 이탈을 촉진하고 이를 계기로 고분자물질의 분해가 이루어진다⁴⁹⁾. 따라서 효소활성의 정도는 영양요구성이 큰 homo형 젖산균의 번식 여부를 결정짓는 주요 인자가 되며 아울러 세포벽다당류의 분해에 관여하는 각종 효소류의 작용도 김치의 텍스처와 조직연화 등에 큰 영향을 미치게 된다⁵⁰⁾.

소금절임중 염화칼슘을 처리한 김치의 효소활성을 조사한 결과는 Table 4와 같다. Amylase와 polygalacturonase의 활성은 처리구, 무처리구 다같이 담금 7일에 다소 감소하였다가 14일에 증가, 21일째에 다시 감소하였다. Protease의 활성은 무처리구

Table 3. Changes in total microorganism in Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C (CFU×10⁶/g)

Treatments	Fermentation days	Total micro-organism(T)	Lactic acid bacteria(L)	% L against T
10% salt solution	0	1.50	0.05	(3.33)
	7	43.48	17.34	(39.88)
	14	51.56	32.86	(63.73)
	21	33.80	30.27	(89.55)
10% salt solution containing 2% calcium chloride	0	0.10	0.01	(10.00)
	7	25.80	9.78	(37.92)
	14	54.20	33.98	(62.70)
	21	34.00	30.12	(88.59)

Table 4. Changes in amylase, protease, polygalacturonase and β -galactosidase activities in Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C (units)

Treatments	Fermentation days	Amylase	Protease	PG ¹⁾	β -galactosidase
10% salt solution	0	6.78	5.24	1.40	4.03
	7	5.50	4.25	1.28	8.58
	14	7.52	4.89	1.91	12.32
	21	5.97	7.27	1.24	14.00
10% salt solution containing 2% calcium chloride	0	6.78	5.24	1.40	4.03
	7	5.19	4.15	1.00	5.54
	14	7.24	4.77	1.87	11.97
	21	5.47	5.33	1.20	9.88

¹⁾ Polygalacturonase

는 담금 초중기(14일까지)까지 감소하였다가 본격적인 미생물의 증식과 더불어 증가하였다. 또 β -galactosidase는 전 숙성기간을 통하여 증가한 경향을 나타내었다. 그러나 칼슘처리구는 무치리에 비하여 amylase는 4~8%, protease는 2~26%, polygalacturonase는 2~21%, β -galactosidase는 3~35% 범위로 protease와 β -galactosidase 및 polygalacturonase 활성도의 감소폭이 컸다. 칼슘 처리가 김치숙성중 효소활성에 미치는 영향을 조사한 연구 보고는 없으나 Conway 등^(51,52)은 사과경도유지를 위한 실험에서 염화칼슘 용액에 처리한 경우에 효소의 활성이 저해됨을 보고하였다.

4. 알콜 불용성 물질 및 세포벽 관련 당류의 함량 변화

김치의 숙성 중에는 재료 또는 미생물 유래의 각

종효소류가 작용하여 미생물의 증식에 필요한 각종 영양물질을 만들게 된다. 특히 김치국물에 용해되어 나오는 pentose와 uronic acid는 세포벽 다당류의 분해물로서 미생물의 영양과 물성에 미치는 정도를 짐작할 수 있다⁵⁰⁾. Table 5에서는 염화칼슘 처리가 배추 등 담금재료의 다당류 함량에 미치는 영향을 개략적으로나마 파악하기 위하여 알콜 불용성 물질(AIS)의 함량을 측정된 결과이다. AIS함량은 김치 숙성중에 감소하는 경향을 보였는데 무치리에서는 숙성 21일째 11.8%의 감소로, 처리구에는 9.5%의 감소로 각각 나타나어 칼슘 처리구에서 세포벽성분의 손실이 적음을 볼 수 있다. 김 등⁵³⁾은 칼슘을 처리한 감과실의 저장 실험을 한 결과 칼슘 처리가 감의 세포벽 성분이 무치리에 비해 많음을 보고하였다.

Table 6은 김치국물에 함유된 pentose, uronic

Table 5. Changes in alcohol insoluble substances(AIS) of Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C (g /100g of Kimchi)

	Fermentation days			
	0	7	14	21
10% salt solution	5.70(100)	5.43(95.2)	5.15(90.3)	5.03(88.2)
10% salt solution containing 2% CaCl ₂	5.81(100)	5.73(98.6)	5.57(95.9)	5.26(90.5)

() : %

Table 6. Changes in total hexose, pentose and uronic acid contents of Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C (mg /Kimchi juice 100ml)

Treatments	Fermentation days	Total hexose ¹⁾	Total pentose ²⁾	Total uronic acid ³⁾
10% salt solution	0	241	145	144
	7	200	180	231
	14	256	452	372
	21	231	307	384
10% salt solution containing 2% calcium chloride	0	241	145	144
	7	173	168	228
	14	177	420	332
	21	222	270	375

¹⁾ Total hexose was determined by anthrone test.²⁾ Total pentose was determined by orcinol method.³⁾ Total uronic acid was determined by carbazole test.

acid 및 hexose 함량을 측정 한 결과이다. 무처리구에서는 염화 칼슘처리구에 비하여 pentose 함량은 숙성 전기간 동안 7.1~13.7%, uronic acid 함량은 1.3~12%, total hexose 함량은 4.0~44.6%가 높게 나타났다. 이러한 현상은 세포벽다당류가 각종 효소류에 의하여 분해되어 국물로 녹아나온 것으로 생각된다. Wallner와 Bloom⁵⁴⁾ 과 Kee 등⁵⁵⁾은 토마토와 사과에 polygalacturonase를 처리한 결과 세포벽성분과 난용성 펙틴은 감소하면서 가용성 polyuronide는 증가한다고 보고하였다. Table 7은 국물에 녹아있는 미생물의 영양으로 가능한 hexose의 종류를 조사하기 위하여 HPLC로 분리 정량한 결과이다. 유리당으로는 glucose, fructose, mannitol이 검출되었으며 처리구와 무처리구 모두 숙성이 진행됨에 따라 감소하는 추세를 보였다. 하 등⁵⁶⁾은 GC로 김치 유리당을 분석한 결과 mannose, fructose, glucose 및 galactose를 검출하였으며 김치

숙성중에 mannitol이 생성됨을 보고하였으나 본 실험에서 galactose가 검출되지 않았으며, 미량의 ethanol이 검출되어 효모가 생육되고 있음을 보여 주었다.

5. 유리 아미노산

Table 8은 김치 숙성중 유리아미노산 함량변화를 나타내었다. 무처리구는 숙성 0일째 319mg /100g이던 것이 숙성후기인 21일째는 550.9mg /100g으로 증가하였다. 염화칼슘 처리구는 숙성 0일째 317.48 mg /100g이 숙성21일째 499.68mg /100g으로 증가하여 증가폭이 무처리구보다 다소 낮았다. 김치 숙성중 유리 아미노산 함량이 증가하는 현상은 허 등⁴⁰⁾이 김치 숙성중에 아미노산 함량이 증가한다고 보고한 연구 결과와 잘 부합되며, 염화 칼슘처리구에서 유리아미노산의 함량이 낮게 나타난 것은 염화칼슘 처리구의 protease활성이 무처리구보다 낮은

Table 7. Changes in free sugar contents in Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C (mg /Kimchi 100g)

Conditions	Fermentation		Free sugar contents			Ethanol
	days		Glucose	Fructose	Mannitol	
10% salt solution	0		95.2	146.2	3.4	-
	7		85.0	115.6	47.6	+
	14		115.8	139.7	78.2	+
	21		92.2	139.7	34.0	+
10% salt solution containing 2% calcium chloride	0		95.2	146.2	3.4	-
	7		78.0	95.0	34.0	-
	14		73.0	103.6	47.6	+
	21		92.0	129.6	54.4	+

- : not detected, + : very low

Table 8. Changes in free amino acids of Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C (mg /Kimchi 100g)

Free amino acids	Fermentation days							
	acids 10% salt solution				10 % salt solution containing 2% CaCl ₂			
	0	7	14	21	0	7	14	21
Asp	15.22	21.14	23.00	31.25	15.22	18.46	20.50	-
Thr	7.85	7.58	9.50	10.69	7.85	3.76	7.06	129.75
Ser	62.44	67.35	5.51	61.25	62.44	64.46	51.30	-
Glu	43.22	21.67	31.00	35.75	43.22	16.81	19.38	27.64
Pro	30.09	22.50	19.08	25.44	30.09	22.23	15.75	-
Gly	4.53	10.91	13.07	12.56	4.53	9.77	8.63	-
Ala	44.31	54.70	62.58	58.88	42.31	54.77	44.41	-
CySS	2.50	8.45	6.61	8.25	2.50	6.34	6.38	12.34
Val	10.63	17.65	20.58	23.88	10.63	16.70	15.63	14.85
Met	0.81	3.09	4.25	4.38	20.81	2.50	2.56	39.88
Ile	6.63	12.12	13.67	14.81	6.63	10.93	10.22	-
Leu	7.72	19.85	22.75	26.56	7.72	18.16	16.50	29.40
Tyr	13.25	36.29	40.25	42.63	13.25	28.20	28.69	42.85
Phe	31.88	10.42	126.67	129.13	31.88	70.56	87.25	121.75
His	8.25	12.58	11.42	14.19	8.25	11.25	9.88	16.48
Lys	9.65	20.38	22.25	24.99	9.65	16.93	16.74	34.38
Arg	20.67	23.17	18.75	26.36	20.60	21.93	20.63	30.39
Total	319.54	369.80	451.52	550.98	317.48	393.76	381.50	499.68

앞의 결과와 일치한다고 생각된다.

6. 텍스처

김치의 경도는 초기에 일시적으로 증가를 보이다가 감소하는 경향을 나타내는 것이 보통이나 담금조건에 따라 상이한 양상을 보이게 된다.^{57,58)} Table 9

에서는 칼슘처리 김치의 경도, 응집성, 고무성 및 부착성 등의 텍스처 항목이 숙성중에 어떻게 변화되는지를 살펴본 결과이다. 경도는 전반적으로 무처리, 처리구 모두 초기에는 서서히 증가하다가 숙성이 진행됨에 따라 다시 감소하는 경향을 나타내었으나, 칼슘처리구의 경도는 숙성 0일째 3.46×107dyne /

Table 9. Changes in texture of Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C

Conditions	Fermentation (day)	Hardness ($\times 10^7$ dyne/cm ²)	Cohesiveness	Adhesiveness ($\times 10^5$ dyne/cm)	Gumminess ($\times 10^7$ dyne/cm ²)
10% salt solution	0	3.46	2.11	1.63	0.73
	7	3.50	1.59	0.76	0.64
	14	2.73	2.63	1.45	0.58
	21	2.65	1.35	1.44	0.36
10% salt solution containing 2% calcium chloride	0	3.46	2.11	1.63	0.73
	7	3.60	1.41	1.27	0.51
	14	3.35	1.78	1.73	0.56
	21	3.55	1.95	0.67	0.69

Table 10. Changes in sensory quality of Baechu Kimchi treated with calcium chloride during fermentation at 10°C

Treatments	Fermentation days	Sour taste	Overall taste
10% salt solution	0	1.0	2.1
	7	3.0	4.5
	14	3.5	2.9
	21	4.3	2.0
10% salt solution containing 2% calcium chloride	0	1.0	2.1
	7	2.7	4.5
	14	3.2	3.5
	21	3.9	2.6

Sour taste: 1; no, 2; low, 3; moderate, 4; strong, 5; very strong

Overall taste: 1; very poor, 2; poor, 3; moderate, 4; good, 5; very good

cm²이 숙성 21일째 3.55 $\times 10^7$ dyne/cm²로, 무처리구 경우 숙성 0일째 3.46 $\times 10^7$ dyne/cm²이 숙성 21일째 2.65 $\times 10^7$ dyne/cm²에 비하여 전 숙성기간을 통하여 2~23%의 높은 경도를 나타냈다. 응집성과 고무성은 같은 경향을 나타내어 전반적으로 무처리에 비해 감소현상을 나타내었다. 부착성은 숙성초·중기에는 무처리구보다 증가하였고 숙성후기에는 감소현상을 나타냈다. Bell 등³⁹⁾이 오이피클 담금시 칼슘을 처리한 피클의 경도가 증가하였음을 보고하였다.

7. 관능검사

소금절임 직후의 배추 맛은 덜익은 상태로 배추 자체의 풋맛이 숙성됨에 따라 조화된 맛을 가지게 된다. 염화칼슘을 함유한 소금물에 절인 절임배추는 무처리에 비하여 더욱 더 사각사각한 질감을 냈고 불쾌한 맛과 불쾌한 냄새도 없었으며 무처리구와 비

슷한 짠맛을 나타내었다. 갖은 양념을 버무린 후 10°C에서 숙성시키는 동안 신맛과 종합적인 맛을 측정된 결과는 Table 10과 같다. 처리구의 종합적인 맛은 7일째가 가장 좋았으며, 14일째 까지도 맛이 좋았다. 21일째는 아주 좋은맛을 내지는 않았지만 그런대로 먹을만해 식용이 가능하였다. 그러나 무처리구는 7일째 가장 좋은 맛을 나타냈으나 14일째는 별로 좋지 않았으며, 21일째는 흰막이 생겨 식용이 불가능하였다. 신맛은 무처리구는 7일째가, 처리구는 12일째가 가장 적당한 신맛을 내었다.

IV. 요약

염화칼슘을 함유하는 소금물에서의 배추절임이 김치숙성에 미치는 영향을 조사하였다. 절임은 2%의 염화칼슘을 함유하는 10% 소금물 용액에서 행하여 10°C에서 숙성시켰다. 염화 칼슘처리 김치는 pH

, 산도 및 종합적인 품질로서 평가하였을 때 가식기간이 4~5일 연장되었으며 조직의 경도도 상대적으로 높았다. 칼슘 처리구 amylase와 β -galactosidase의 활성은 담금일 부터 숙성 21일 까지 전기간을 통하여 낮게 나타났으며, protease활성과 polygalacturonase의 활성은 숙성 전반에 걸쳐 무처리보다 각각 2~26%, 2~21%로 낮게 나타나 효소활성의 저하와 숙성도 지연과의 관련성이 있었다. 유리아미노산 함량변화는 칼슘처리구가 무처리구에 비해 숙성중 후기(담금 14~21일)에 10~16% 감소하였다. 경도는 칼슘처리구가 무처리구에 비해 높게 나타났으며, 응집성과 고무성은 숙성전반에 걸쳐 무처리구보다 감소하였다. 부착성은 숙성초·중기에는 증가하다가 숙성후기에는 감소현상을 나타내어 처리구가 무처리에 비하여 숙성초·중기에는 높았으나, 숙성 말기에는 낮았다.

V. 참고문헌

1. 이성우: 김치의 역사 및 식품영양적 고찰. 식품과 영양, 8(2), 17, 1987.
2. 조재선: 김치연구의 어제와 오늘, 한국식품과학회, 심포지엄발표논문집, 26, 1994.
3. 최신양, 구영조: 김치의 과학기술, 한국식품개발연구원 기술신서 제2집, 9, 1988.
4. 金子憲太郎: 한국김치와 일본김치의 차이, 김치연구회 하계학술세미나, 21, 1994.
5. 신동화, 구영조: 김치산업의 현황과 전망, 식품과학, 21(4), 1998.
6. 권태연, 최용희: 무우염절임시 소금의 침투량과 확산도 예측모델, 한국영양식량학회지, 26(6), 572, 1991.
7. 김동환, 김명환, 김병용: 배추의 염절임 및 탈염 공정중 물질이동, 한국영양식량학회지, 22, 707, 1990.
8. 민태익, 권태환: 김치발효에 미치는 온도 및 염농도의 영향. 한국식품과학회지, 16, 443, 1984.
9. 최신양, 김영봉, 유진영, 이인선, 정건섭, 구영조: 김치제조시의 온도 및 염농도에 따른 저장효과. 한국식품과학회지, 22, 707, 1990.
10. 구경형, 강근옥, 장영상, 김우정: 염혼합물의 첨가가 김치의 물리적 및 관능적 특성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 23, 123, 1991.
11. 김순동, 김미정: 무의 소금절임 과정 중 소금의 침투와 칼슘의 용출, 한국영양식량학회지, 17, 110, 1988.
12. 박우포, 김재욱: 소금농도가 김치발효에 미치는 영향, 한국농화학회지, 34, 295, 1991.
13. 변유량, 유명식, 조형용, 최동원: 염절임 및 열처리 과정중 배추의 물리적특성과 조직의 변화, 한국식품과학회지 '김치의 과학' 심포지엄논문집, 1994.
14. 강근옥, 김종근, 김우정: 열처리와 염의 첨가가 동치미 발효에 미치는 영향, 한국영양식량학회지, 20(6), 565, 1991.
15. 강근옥, 구경형, 김우정: 동치미의 저장성향상을 위한 열수담금 및 염혼합물의 첨가의 병용효과. 한국식품과학회지, 20(6), 559, 1991.
16. 김우정: 염침가에 의한 김치류의 저장성향상. 한국식품과학회지 '김치의 과학' 심포지엄논문집, 1994.
17. 유명식, 김주봉, 변유량: 염절임 및 가열에 의한 배추조직의 구조와 펙틴의 변화. 한국식품과학회지, 23, 420, 1991.
18. 우경자, 고경희: 절임정도에 따른 배추김치의 질감과 맛에 관한 연구, 한국조리학회지, 5, 31, 1989.
19. 황인주, 윤의정, 황성인, 이철호: 보존료, 젓갈, $CaCl_2$ 첨가가 김치발효중 배추 잎의 조직감 변화에 미치는 영향, 한국식문화학회지, 3(3), 309, 1988.
20. 황인주, 우순자, 이해준: 칼슘급원 및 보존료 첨가가 김치 발효 중 비타민 함량 변화에 미치는 영향. 대한가정학회지, 26, 51, 1988.
21. Buescher, R. W., Hudson, J. M. and Adams, J. R. : Inhibition of polygalacturonase softening of cucumber pickles by calcium chloride. J. Food Science, 44, 1786, 1979.
22. Drake, S. R. and Spayd, S. E. : Influence of

- calcium treatment on golden delicious Apple quality. *J. Food Sci.*, 48, 403, 1983.
23. Hurst, W. C., Schuler, G. A., Reagan, J. O. and V. N. M. Rao: Effect of harvest date, irrigation, maturity and calcium addition during pre-processing on quality of canned summer squash. *J. Food Sci.*, 47, 306, 1981.
 24. Guadalupe Saldana, Robert Meyer: Effects of added calcium on texture and quality of canned Jalapeno Peppers. *J. of Food Sci.*, 46, 1518, 1981.
 25. 황인주: 칼슘급임 및 보존료 첨가가 김치발효 중 비타민 함량변화 및 칼슘의 용해도에 미치는 영향, 고려대학교 석사학위논문, 1987.
 26. 한응수: 김치제조용 고냉지배추의 염장저장방법, *한국식품과학회지*, 25, 118, 1993.
 27. Moshrefi, M. and Luh, B. S. : Purification and characterization of two tomato polygalacturonase isoenzymes. *J. Food Biochem.*, 8, 39, 1984.
 28. Nevins, D. J. : Elation of glycosidases to bean hypocotyl growth. *Plant Physiol.*, 46, 458, 1970.
 29. Tucker, G. A., Robertson, N. G. and Grierson, D. : Changes in polygalacturonase isoenzymes during the ripening of normal and mutant tomato fruit. *Eur. J. Biochem.*, 112, 119, 1980.
 30. Gross, K. C. : A rapid and sensitive spectrophotometric method for assaying polygalacturonase using 2-cyanoacetamide. *Hortscience*, 10(6), 624, 1975.
 31. Gross, K. C. and Wallner, S. J. : Degradation of cell wall polysaccharides during tomato fruit ripening. *Plant Physiol.*, 63, 117, 1979.
 32. Nelson, N. : A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. *J. Biol. Chem.*, 153, 375, 1944.
 33. Somogyi-Nelson, N. : *日本食品工業學會, 食品分析法編集委員會編, 食品分析法, 光琳(日本), p. 170, 1982.*
 34. 윤선, 최혜정, 이진실: 키위 단백질 분해효소가 카제인의 기능성에 미치는 영향, *한국조리과학회지* 7(4), 93, 1991.
 35. Kunits, M. : Crystalline soybean trypsin inhibitor. *J. Gen. Physiol.*, 30, 291, 1947.
 36. Spiro, R. C. : Analysis of sugar found in glycoprotein. In *methods in Enzymology*. Newfeld, E. F. and Ginsburg, V. (ed), Academic Press, New York, 8, 4, 1966.
 37. 윤익섭, 이중화, 오대섭, 홍영식: 정성정량 식품 분석, 형설출판사, 82, 1982.
 38. Bitter, T. and Muir, H. M. : A modified uronic acid carbazole reaction. *Analysis Biochem.*, 4, 330, 1962.
 39. 허우덕: 배추김치 숙성 중 휘발성향기성분의 변화에 관한 연구. *한국식품과학회지 '김치의 과학' 심포지엄논문집*, 1994.
 40. 허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화: 김치의 저장 중 향미 성분의 변화. *한국식품과학회지*, 20, 511, 1988.
 41. 지옥화: 염도를 달리한 무우김치(동치미, 짠지)의 숙성기간에 따른 비휘발성 유기산의 변화, 충남대학교 대학원, 1987.
 42. 하순섭: 펙틴분해효소 및 산막미생물이 침채류의 연부에 미치는 영향, *과연휘보*, 5(2), 39, 1960.
 43. 방양선, 조용구, 문숙임: 알타리 무우 김치 숙성 과정 중 유리아미노산의 변화, *대한가정학회지*, 23(4), 55, 1985.
 44. 이태녕, 김정식, 정동호, 김호식: 김치성분에 관한 연구(제2보), 김치숙성 과정에 있어서의 비타민 함량의 변화, *과연휘보*, 5(1), 43, 1960.
 45. 이태녕, 이정원: 김치 숙성중의 비타민 C 함량의 소장 및 galacturonic acid의 첨가효과, *한국농화학회지*, 24(2), 139, 1981.
 46. 장경숙: 김치용천연 pH조정제 연구, 18(3), 34, 1989.
 47. 이양희, 양익환: 우리나라 김치의 포장과 저장

- 방법에 관한 연구, 한국농화학회지, 13(3), 207, 1970.
48. 김치과학과 산업, 김치의 과학기술정보(1).
49. Knee, M. : Metabolism of polymethylgalacturonate in apple fruit cortical tissue during ripening. *Phytochemistry*, 17, 1261, 1978.
50. Ben-Arie, R., Sonogo L. and Frenke, C. : Metabolism of the pectic substances in ripening pears. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 104(4) 500, 1979.
51. Conway, W. S. and Sams, C. E. : Calcium infiltration of Golden delicious apples and its effect on decay. *Phytopathology* 73, 1068, 1983.
52. Conway, W. S. and Sams, C. E. : Effect of calcium infiltration on ethylene production, respiration rate, soluble polyuronide content, and quality of 'Golden Delicious' Apple Fruit. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 109(11), 53, 1984.
53. 김미현, 서지형, 신승렬, 김광수: 칼슘과 galactose 처리에 따른 저장 중 감과실의 세포벽성분의 변화, 한국식품과학회 발표논문초록집 38, 1995.
54. Wallner, S. J. and Bloom, H. L. : Characteristics of tomato cell wall degradation *in vitro*. Implication for the study of fruit softening enzymes. *Plant Physiol.*, 60, 207, 1977.
55. Knee, M., Fielding, A. H., Areher, S. A. and Laborda, F. : Enzymic analysis of cell wall structure in apple fruit cortical tissue. *Phytochemistry*, 14, 2213, 1975.
56. Ha, J. H., Hawer. W. D., Kim, Y. J. and Nam, Y. J: Changes of free sugar in kimchi during fermentation, *Korea J. Food Sci. Technol.* 21(5), 63, 1989.
57. 이철호: Food Texture 연구에 관한 최근 동향, 한국식품과학회지, 18(3), 321, 1989.
58. 백형희, 이창희, 우덕현, 박관화, 백운화, 이규순, 남상봉: 펙틴 분해효소를 이용한 김치의 조직의 연화방지, 한국식품과학회지, 21(1), 149, 1989.
59. Etells, J. L. and Bell, T. A. : Influence of salt(NaCl) on pectinolytic softening of cucumber, *J. Food Sci.*, 26, 81, 1961.