

파, 부추 및 고들빼기김치 숙성 중의 Chlorophyll 및 그 유도체의 함량변화

김경업 · 김성희 · 정효숙* · 유영법** · 이종호†

경상대학교 식품영양학과

*경남대학교 가정교육학과

**한국원자력연구소

Changes of Chlorophylls and their Derivatives Contents during Storage of Green Onion, Leek and *Godulbaegi Kimchi*

Gyeong-Eup Kim, Sung-Hi Kim, Hyo-Sook Cheong*, Young-Bob Yu** and Jong-Ho Lee†

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

*Dept. of Home Education, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

**Korea Atomic Energy Reserch Institute, Taejon 305-353, Korea

Abstract

Three types of Korean traditional *kimchi* were prepared using green onion, leek or *godulbaegi* as raw materials and stored at 5°C and 20°C for 13 days. Changes in salt and ascorbic acid contents, pH and total acidity as well as the relationship of the decomposition of chlorophylls and the production of their derivatives were investigated. For the all *kimchi* samples tested, salt content was not significantly changed during storage at both temperatures, whereas pH and total acidity were decreased and increased, respectively. Especially their remarkable changes were shown at the third day of storage. Ascorbic acid content was remained at high level in the leek *kimchi* for the experimental period at both storage temperatures, meanwhile *godulbaegi kimchi* retained the least amount of ascorbic acid. Chlorophylls were decomposed to pheophytin and pheophorbide during storage at both storage temperatures, and this phenomenon was apparent at the third day of storage. Reduction of chlorophylls and increasements of its decomposed products such as pheophytin and pheophorbide were the least in leek *kimchi* and the greatest in *godulbaegi kimchi* during storage at both temperatures. These results indicate that decomposition of chlorophylls in *kimchi* and increasements of pheophytin and pheophorbide were closely related to the ascorbic acid content in *kimchi*.

Key words: green onion *kimchi*, leek *kimchi*, *godulbaegi kimchi*, chlorophyll, pheophytin, pheophorbide

서 론

농경생활과 함께 시작된 김치는 우리의 식생활에서 빼놓을 수 없는 기본 부식으로 계절에 따라 생산되는 각종 채소를 원료로 하여 여러 가지 부재료와 양념을 첨가하고 소금의 농도를 조절하여 발효시킨 한국 고유의 채소염장법으로써 원료물질의 발효과정 중 생성된 유기산, 유리아미노산 등과 조미향신료에 의한 향미가 조화를 이루어 독특한 맛과 향을 생성하며, 식이섬유소, 비타민 및 무기질을 공급해 주는 우수한 기능성 식품이다(1,2). 김치는 채소류의 '모듬음식'이며 젓산발

효식품으로 주식인 쌀밥과 궁합이 잘 맞는 복합적인 식품일 뿐만 아니라, 제조과정 중 특별히 열처리를 요하지 않아 에너지 절감효과로 환경오염에 영향을 주지 않는 미래의 식품으로 주목되고 있다(3-5). 이러한 김치 숙성 중 일어나는 큰 변화로 chlorophyll 변화를 들 수 있는데, 푸른채소의 주색소인 chlorophyll은 과일 및 채소의 신선도나 식욕증진의 요소일 뿐만 아니라, 여러 가지 생리활성이 있으며(6), 지방질의 자동산화 방지작용(7-10)이나 항돌연변이성 및 항암성 물질(11,12)로서도 관심의 대상이 되었다. 최근에는 광의 존재시 지질의 광산화를 촉진시키는 광증감제로서 chlorophyll의

†To whom all correspondence should be addressed

유도체인 pheophorbide a의 작용이 강하다는 사실이 알려져 광증감제와 광선과민증에 대한 많은 연구가 수행되었고(13-15) 생체내에 흡수된 광증감제의 작용에 의해 생성된 활성산소의 동물체에 대한 독성연구가 밝혀짐(16,17)으로써 인체에 미치는 영향에 대한 연구의 필요성이 대두되었다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 고유 발효식품인 각종 김치류 중 약용 및 식용으로 이용되는 고들빼기와 우리나라 모든 음식의 양념으로 이용되고 비타민 A, C가 풍부한 파와 부추를 주재료로 한 김치를 대상으로 발효 및 숙성 중에 일어나는 chlorophyll 및 그 유도체의 변화를 조사하여 식품으로서의 안전성에 대해 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 파(green onion), 부추(leek), 고들빼기(*godulbaegi*)의 주재료와 마늘, 생강, 고춧가루(일광건조), 액젓(제일제당의 본가 맑은 새우액젓, 염도 15%) 및 소금(한주소금, 염도99%)등의 부재료를 1997년 10월 진주 중앙시장에서 구입하여 김치담금에 사용하였다.

김치의 제조 및 숙성

김치의 담금시 파와 부추는 소금과 짓국에 각각 30분 정도 절여두었으며, 고들빼기는 5% 소금물에 48시간 담구어 쓴맛을 우려낸 후 흐르는 물에 3회 세척하여 30분 동안 물빼기를 하였다. 각 재료들을 Table 1과 같은 조성으로 혼합하여 플라스틱 용기(25×15×20cm)에 각 2kg씩 담아 5°C와 20°C에 각각 저장하면서 0, 1, 3, 5, 7, 10, 13일째에 일정량의 시료를 취하여 실험에 사용하였다.

pH 및 염도의 측정

김치 10g을 취하여 마쇄한 후 여과지(동양여지 No. 7)

로 여과한 후 그 여액의 pH(pH meter, Corning-320)와 염도(염도계 NS-3P)를 측정하였다.

산도의 측정

유 등(18)의 방법에 따라 80% 에탄올 추출액 중 일정량을 취하여 0.01N NaOH로 적정하여 lactic acid 함량(%)으로 계산하였다.

Ascorbic acid 함량의 측정

2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNP) 비색법(19)에 준하였다.

Chlorophyll 색소의 분석

색소분석은 Eskin과 Harris(20)의 방법을 약간 수정하여 사용하였다.

추출

색소추출은 김치 5g을 정평하여 acetone/methanol (1/1,v/v) 혼합용액을 가한 후 homogenizer로 마쇄하여 5°C 암실에서 2시간 정도 방치한 후 여과하여 100ml로 정용하였다. 색소추출액에 동량의 석유 ether와 10% NaCl용액을 가하여 추출하고 무수황산나트륨으로 탈수시키고 농축한 것을 0.2µm membrane filter로 여과하여 분석용 시료로 사용하였다.

분석 및 등정

Chlorophyll 및 chlorophyll유도체의 정량은 Pharmacia gradient-LC system을 이용한 HPLC로 분석하였다. 색소들은 Water C₁₈ µBondapak column(3.9×300mm)에 의해 두 종류의 이동상 용매(A: methanol/water(80/20), B: ethylacetate)를 이용하여 gradient로 행하여 분리시켰다. B용매는 linear rate로 25분에 A용매와 50:50이 되게 하고 이후 25분간 isocratic으로 50:50을 유지하였으며 60분에 0%가 되도록 설정하였다. 유속은 분당 0.8ml, 1회 주입량은 5µl였으며 검출은 LKB VWM detector(435nm)에 의해 이루어졌다. Chlorophyll 및 그 유도체들의 등정은 표준 chlorophyll 및 그 유도체들의 retention time과 비교하여 동정하였으며, 정량은 그들의 peak면적값에 의해 산출된 평균(3회)값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

염도의 변화

5°C 및 20°C에서 발효시킨 각종 김치들의 염도 변화를 측정된 결과로 파김치는 3.6%, 부추김치는 3.4%, 고들

Table 1. Ingredient ratios of kimchi (g)

Ingredients	Ratios
Salted sample	100
Ginger	2
Galic	2
Red pepper	2.5
Mustard	0.2
Fermented anchovy juice	2

빼기김치는 3.5%로써 13일간의 발효기간 동안 염도는 큰 변화를 보이지 않았으며 발효온도와는 상관이 없었다.

pH의 변화

각종 김치 발효 중의 pH 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 담금 직후에는 부추김치의 pH가 6.48로 가장 높았고, 고들빼기김치의 pH가 6.0으로 가장 낮았는데 발효가 진행됨에 따라 pH는 점진적으로 감소하였다. 5°C 발효 중 부추김치는 숙성 10일째까지 거의 변화를 보이지 않다가 그 이후에 급격히 감소하여 13일째의 pH는 5.32로 나타났고 파와 고들빼기김치에서는 발효 10일째까지 지속적인 감소를 나타내다 발효 13일째 파김치는 다소 증가를 보였으며, 고들빼기김치는 급격한 감소를 보여 pH가 4.89로 가장 낮게 나타났다.

20°C 발효시에는 파와 고들빼기김치에서는 담금 직후부터 pH가 급격히 감소하여 숙성 3일째에 파김치 4.88, 고들빼기김치 4.59에 달하였으며, 그 이후에는 발효기간의 경과에 따른 큰 변화는 없었다. 반면 부추김치는 1일 이후부터 pH가 급격하게 감소하여 발효 3일째에 pH가 4.63로 나타났으며, 그 이후 발효기간 동안

큰 변화는 없었다. 이와 같이 김치의 주요 품질 지표라 할 수 있는 pH변화는 발효온도에 따른 영향이 큰 것으로 나타났고, 이는 발효온도가 높아짐에 따라 각종 산의 생성에 관여하는 미생물들의 증식 증가로 인한 산의 생성에 기인된 것으로 생각된다(21).

산도의 변화

김치발효 중 가장 중요한 변화로는 발효에 의한 각종 유기산의 생성과 이로 인한 산도의 증가를 들 수 있는데, 5°C 발효 중의 김치의 산도는 숙성 3일 이후부터 서서히 증가되어 발효 13일째에는 부추김치의 산도가 0.45%였으며 파김치와 고들빼기김치도 거의 비슷한 값을 나타낸 반면 20°C 발효 중에는 담금 직후부터 증가하기 시작하여 13일째에는 부추김치가 1.3%의 높은 값을 나타내었다. 특히 부추김치는 발효 3일째 급격한 증가를 보였다. 산도의 증가는 발효 중 유기산 생성에 의한 것으로 유기산 생성은 숙성온도가 높을수록, 발효기간이 경과할수록 생성량은 증가하였다(22).

Ascorbic acid 함량 변화

김치의 주요 성분인 ascorbic acid의 함량 변화를 측정 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 김치를 담금 직후에 부추김치의 ascorbic acid 함량이 37mg%로 가장 높은 값을 나타낸 반면 고들빼기김치의 경우는 10.3mg%로 가장 낮았다. 5°C 저장 중 각종 김치의 ascorbic acid 함량은 완만한 감소를 보여 파김치와 부추김치는 발효 13일경에 잔존율이 파김치 60.53%, 부추김치 56.76%였다. 그러나 고들빼기김치는 급격히 감소하여 발효 7일째 잔존율이 13.6%였고 발효 13일째에는 7%에 지나지 않았다.

20°C 발효의 경우에는 초기부터 큰 감소를 보여 발효 13일째는 거의 존재하지 않았고, 특히 고들빼기김치는 발효 5일째 ascorbic acid 함량이 이미 0%에 가까웠다. 김치발효 중 ascorbic acid의 변화양상은 제조조건, 특히 재료와 발효조건에 따라 다르고 pH, 산소량, 온도, 마늘, 보존제 등의 영향을 받는다는 것으로 알려져 있는데(23), 고들빼기김치군의 ascorbic acid 함량이 특히 낮게 나타난 것은 김치 제조과정 중 쓴맛을 우려내기 위해 소금물에 절이는 공정에서 소실된 것으로 생각되어진다.

Chlorophyll 및 그 유도체의 함량 변화

Chlorophyll은 자체가 가진 불안정한 성질 때문에 식품의 조리, 가공 및 저장방법에 따라 다양한 양상으로 분해되어지는데, 김치의 발효 중에는 chlorophyllase의 작용조건을 고려해 볼 때 숙성온도와 발효 중 생성된 산

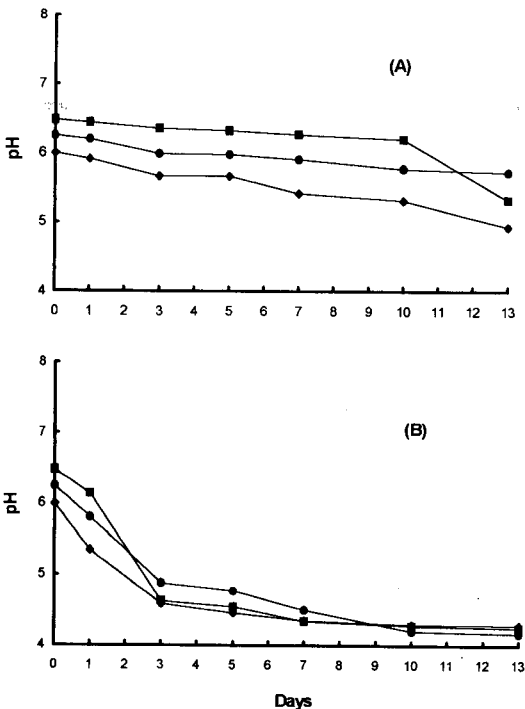


Fig. 1. Changes of pH in green onion, leek and godulbaegi kimchis during storage at 5°C(A) and 20°C(B).
 ● Green onion kimchi, ■ Leek kimchi
 ● Godulbaegi kimchi

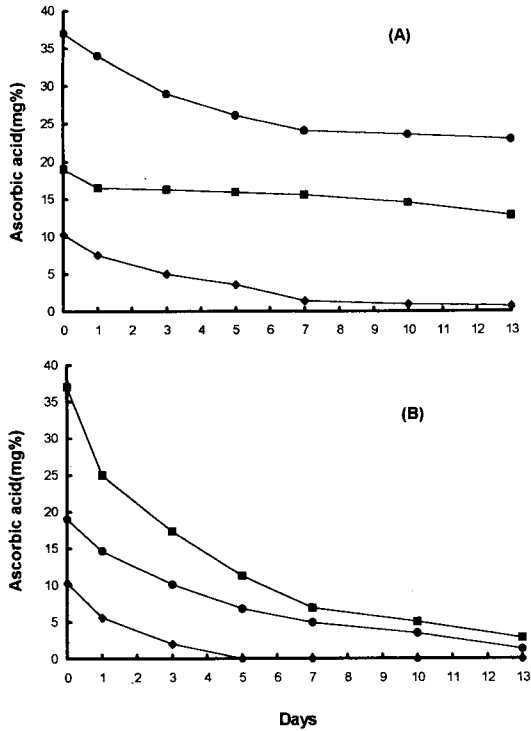


Fig. 2. Changes of ascorbic acid content in green onion, leek and *godulbaegi kimchi* during storage at 5°C(A) and 20°C(B).
 ● Green onion kimchi, ■ Leek kimchi
 ◆ Godulbaegi kimchi

에 의한 pH의 영향이 클 것으로 예상된다. Fig. 3은 5°C에 저장한 파, 부추 및 고들빼기김치의 발효기간에 따른 chlorophyll과 그 유도체의 함량변화를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 저장 전의 고들빼기김치의 chlorophyll a함량은 120.75µg/g으로써 파김치(116.22µg/g)나 부추김치(104.63µg/g)에 비하여 높은 값을 나타내었으나 발효 중에는 현저한 감소를 보여 숙성 3일째에는 96.63 µg/g으로 잔존율이 62.0%에 불과하였다. Chlorophyll a함량이 가장 낮았던 파김치에서는 숙성 3일 후의 잔존율이 83.7%로써 가장 높았고 13일 후에도 45%나 되었다. Chlorophyll b의 함량은 chlorophyll a함량의 1/4 정도의 수준으로 적었는데 발효 중의 잔존율은 chlorophyll a에 비해 높은 값을 나타내었다. 이는 김치발효 기간 중 활성화된 chlorophyllase의 작용에 대한 안정도가 chlorophyll a보다 chlorophyll b가 더 높은 탓으로 사료된다. 발효 13일간 chlorophyll b 잔존율은 고들빼기김치가 34%로 가장 낮았고, 파와 부추김치에서는 60%, 42%의 높은 값을 보였다.

Fig. 4는 20°C에 발효한 김치의 chlorophyll과 그 유

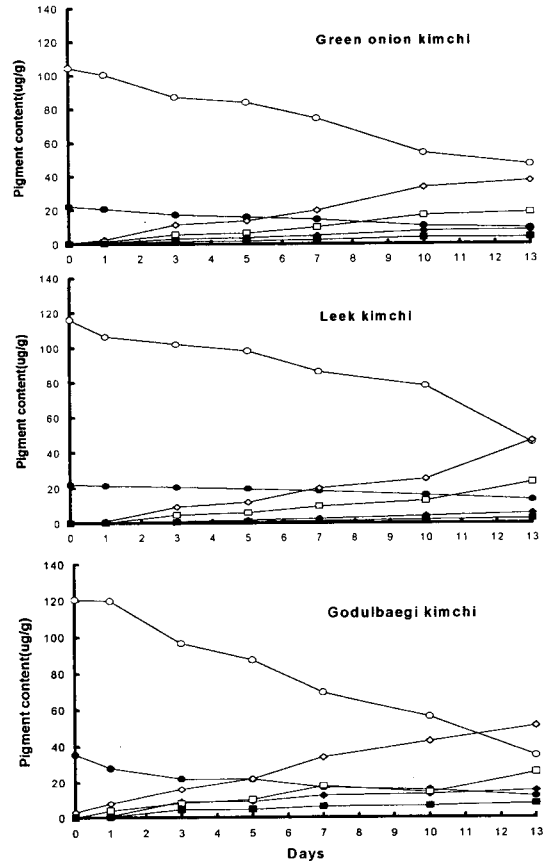


Fig. 3. Changes of chlorophylls and their derivatives contents in the three types of *kimchi* during storage at 5°C.
 ○ Chlorophyll a, ● Chlorophyll b
 ◇ Pheophytin a, ◆ Pheophytin b
 □ Pheophorbide a, ■ Pheophorbide b

도체들의 함량변화를 나타낸 것인데, chlorophyll의 함량은 발효 초기부터 급격한 감소를 보였고, pheophytin과 pheophorbide의 함량은 크게 증가하였다. 특히 발효 3일째 변화가 두드러졌는데 chlorophyll a의 함량 변화를 보면 발효 3일 후에는 5°C에 발효한 김치의 경우와 같이 부추김치의 잔존율(74.2%)이 높았고 고들빼기김치의 잔존율(43.7%)이 낮았으나 발효 13일 후에는 세 종류의 김치 모두 낮은 잔존율을 보였다. Chlorophyll b의 함량은 13일간 발효한 후 파와 부추김치는 38%, 25%로 높은 잔존율을 보였으나 고들빼기김치는 20%로 매우 낮은 잔존율을 나타내었다.

김치 발효 중의 chlorophyll 및 그 유도체의 함량 변화와 ascorbic acid의 함량 변화와의 관계를 검토해 보면 ascorbic acid 함량이 많았고 발효 중의 감소율도 적었던 부추김치에서는 chlorophyll의 분해가 억제되는

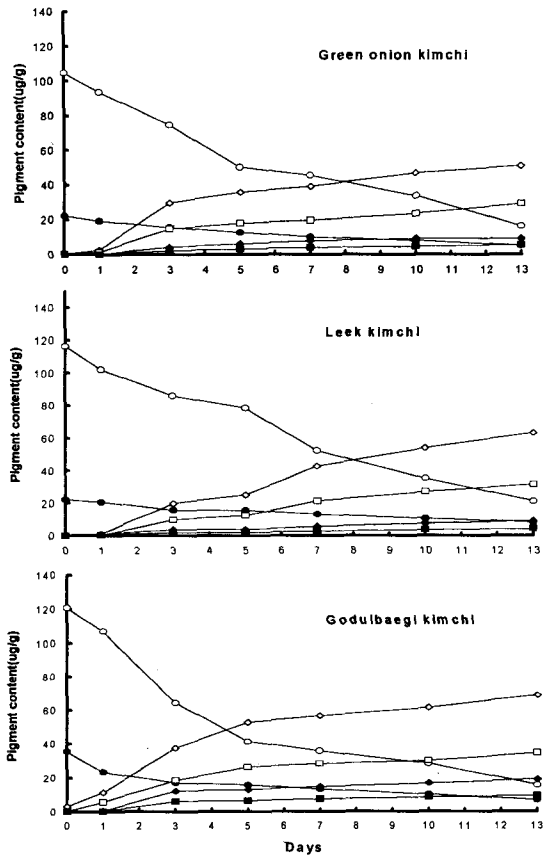


Fig. 4. Changes of chlorophylls and their derivatives contents in the three types of kimchi during storage at 20°C.

○— Chlorophyll a ●— Chlorophyll b
 ◇— Pheophytin a ◆— Pheophytin b
 □— Pheophorbide a ■— Pheophorbide b

경향을 보였으며, 발효 전 ascorbic acid 함량도 낮고 발효 13일 후 잔존율도 낮았던 고들빼기김치의 chlorophyll의 분해가 심한 것으로 나타나 양자간에는 어떤 상관성이 있는 것으로 보였다. 특히 고들빼기김치의 ascorbic acid 함량이 매우 낮은 것은 김치 제조과정 중 쓴맛을 우려내기 위해 소금물에 절이는 동안에 많은 양이 소실된 것으로 생각되고 발효기간 동안 대부분의 chlorophyll이 pheophytin과 pheophorbide로 전환되었다. Ascorbic acid는 김치의 숙성과정 중 chlorophyll 분해 효소의 활성화에 상당한 영향을 미치는 것으로 생각된다.

김치의 발효기간에 따른 색변화는 pheophytins의 생성뿐 아니라 pheophorbides의 생성도 크게 관계함을 알 수 있다. 오이의 소금절임에서는 오이의 색변화가 pheophytins의 생성보다는 주로 pheophorbides의 생성에 의한 것이었는데(24) 김치의 경우는 같은 산발효

에 의한 변화로서 pheophorbides의 영향도 크지만 주된 원인은 pheophytins의 생성이었음을 알 수 있었는데 이는 김과 이(25)에 의한 배추김치의 경우와 비슷한 경향을 나타내었다.

요 약

한국의 전통발효식품인 파김치, 부추김치, 고들빼기김치를 제조하여 5°C와 20°C에서 13일간 저장하면서 염도, pH, 산도 및 ascorbic acid 함량의 변화를 측정하고 chlorophyll분해 및 그 유도체생성과의 상관관계를 검토하였다. 모든 시료 김치에서 발효기간 동안 염도는 온도와 상관없이 큰 변화를 나타내지 않았으나, pH는 발효가 진행됨에 따라 감소하였고 산도는 증가하였는데 특히 발효 3일째에 가장 현저하게 나타났다. Ascorbic acid의 함량은 발효온도와 상관없이 부추김치가 가장 높았고, 고들빼기김치에서 가장 낮게 나타났다. Chlorophyll함량은 온도에 관계없이 발효기간 동안 pheophytin과 pheophorbide로 분해되었으며 특히 pH의 감소 및 산도의 증가가 두드러졌던 발효 3일째에 현저하게 나타났다. Chlorophyll함량의 감소와 pheophytin, pheophorbide생성량의 증가는 발효 중 ascorbic acid의 함량이 높게 유지되었던 부추김치에서 가장 낮게 나타났고 초기부터 급격한 감소를 보였던 고들빼기김치에서 가장 높게 나타났다. 따라서 김치 중의 chlorophyll의 분해 및 pheophytin, pheophorbide의 생성은 김치에 함유된 ascorbic acid 함량과 정의 상관성이 있었다.

문 헌

1. 강동희, 우영숙, 이영광, 정세영 : 고들빼기 김치의 유기 성분(I). 유리아미노산에 관하여. 한국영양식량학회지, 12, 3(1983)
2. 최홍식 : 김치의 생화학적 특성. 동아시아 식생활학회지, 5, 89(1995)
3. 박건영, 최홍식 : 김치의 항돌연변이성 및 항암성. 김치의 과학, 한국식품과학회편, 서울, p.205(1994)
4. 송경희 : 김치의 종류와 이용. 한국식문화학회지, 6, 4 (1991)
5. 오영주, 황인주, Leitzman, C : 김치의 영양생리학적 평가. 한국식품과학회집포지음 발표논문집, p.226(1974)
6. 木村進, 中林郎, 加藤 博通 : 食品の变色の化學. 光琳, p.159(1995)
7. Endo, Y., Usuki, R. and Kaneda, T. : Prooxidant activities of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. JAOCS, 61, 781(1984)
8. Endo, Y., Usuki, R. and Kaneda, T. : Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oil in the dark I. Comparison of the inhibitory

- effects. *JAOCS*, **62**, 1375(1985)
9. Endo, Y., Usuki, R. and Kaneda, T. : Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oil in the dark II. The mechanism of antioxidant action of chlorophyll effects. *JAOCS*, **62**, 1387(1985)
 10. Tan, Y. A. : Chlorophyll and vegetable oils. *Porim Bulletin*, **28**, 30(1994)
 11. Gentile, J. M. and Gentile, G. J. : The metabolic activation of 4-nitro-o-phenylenediamine by chlorophyll containing plant extracts : The relationship between mutagenicity and antimutagenicity. *Mutation Res.*, **50**, 79(1972)
 12. 박건영 : 김치의 영양학적 평가와 항돌연변이 및 항암효과. *한국영양식량학회지*, **4**, 169(1995)
 13. Terao, J., Yamauchi, R., Murakami, H. and Matsushita, S. : Inhibitory effects of tocopherols and β -carotene on singlet oxygen-initiated photooxidation of methyl linoleate and soybean oil. *J. Food Proc. Preserv.*, **4**, 79(1980)
 14. Frankel, E. N., Neff, W. E. and Bessler, T. R. : Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry : V. Photosensitized oxidation. *Lipids*, **14**, 961(1979)
 15. Terao, J. and Matsushita, S. : Structures of monohydroperoxides produced from chlorophyll sensitized photooxidation of methyl linoleate. *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 2467(1977)
 16. Hashimoto, Y. and Tsutsumi, J. : Isolation of a photodynamic agent from the liver of abalone, *haliotis discus hanna*. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fisheries*, **27**, 859(1961)
 17. Cleare, N. T. : Photosensitization in animals. *Advenc. in Vet. Sei.*, **2**, 182(1955)
 18. 유재현, 이해성, 이혜수 : 재료의 종류에 따른 김치의 유기산 및 김치의 휘발성 향미성분의 변화. *한국식품과학회지*, **16**, 169(1984)
 19. 정동효, 장현기 : 식품분석. 진로연구사, p.250(1989)
 20. Eskin, K. and Harris, L. : High performance liquid chromatography of etioplast pigments in red kidney bean leaves. *Photochem. Phtobiol.* **33**, 131(1981)
 21. 이태영, 김점식, 정동효, 김호식 : 김치성분에 관한 연구 (제2보). 김치 숙성과정에 있어서의 비타민 함량의 변화. *과연취보*, **5**, 43(1960)
 22. 강군중 : 김치 숙성중의 유기산 소장에 관한 연구. *진주농전대 논문집*, **19**, 243(1981)
 23. 이태영, 이정원 : 김치 숙성중의 비타민 C 함량의 소장 및 galactronic acid의 첨가효과. *한국농화학회지*, **24**, 139(1981)
 24. White, R. C., Jones, I. P. and Eleanor, G. : Determination of chlorophylls, chlorophyllides, pheophytins and pheophorbides in plant material. *J. Food Sci.*, **28**, 431(1963)
 25. 김예숙, 이혜수 : 배추의 가열과 산발효에 따른 chlorophylls의 변화. *한국조리과학회지*, **1**, 27(1985)

(1998년 7월 18일 접수)