

갓김치모델시스템에서 발효과정중 Chlorophylls의 특성변화에 대한 연구

최홍식[†] · 송은승 · 전영수

부산대학교 식품영양학과 및 김치연구소

Changes of Chemical and Antioxidative Characteristics of Chlorophylls in the Model System of Mustard Leaf *Kimchi* during Fermentation

Hong-Sik Cheigh[†], Eun-Seung Song and Yeong-Soo Jeon

Dept. of Food Science and Nutrition, and Kimchi Research Institute,
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

Changes of chemical and oxidative/antioxidative characteristics of chlorophylls(CHLs) and their derivatives in the model system of mustard leaf *kimchi*(MLK) were investigated. During fermentation of MLK(at 15°C, for 25days, 2.3±0.1% salt content) pH and total acidity were decreased/increased from 5.6 and 0.4%(initial day) to 3.6 and 1.07%(final day) respectively. Activities of lipoxigenase and peroxidase were decreased gradually, however, these of chlorophyllase was increased in the first 10 days of fermentation. CHLs of MLK in the initial stage of fermentation were degraded rapidly and all CHLs and chlorophyllides were converted to pheophytins and pheophorbides in the final stage. Degradation effects of CHLs(a & b) and their derivatives(pheophytins a & b) fractionated from MLK and β-carotene on the autoxidation and lipoxigenase oxidation of linoleic acid were observed, and also stronger antioxidative activities of CHLs and pheophytins were shown in their autoxidation/enzymic oxidation of linoleic acid.

Key words: antioxidants, chlorophylls, mustard leaf, *kimchi*, fermentation

서 론

갓(mustard leaf, *Brassica juncea*)을 주재료로 하여 발효시킨 갓김치는 독특한 향미와 조직감을 지니고 있으며 장시간 발효(숙성) 중에도 쉽게 연화되지 않는 성질을 갖고 있다. 또한 칼슘, 칼륨 등의 함량이 높아 무기질 급원으로도 중요하며, 특히 ascorbic acid, chlorophylls, β-carotene 등을 다량 함유하고 있어서 항산화성이 높다고 하였다(1,2).

갓의 잎이나 줄기의 초록색은 주로 chlorophylls에 의하며 이 chlorophylls는 세포내의 엽록체에 존재하고 있다. 일반적으로 광선 존재하에서 chlorophylls는 광광체로서 산화반응을 촉진시키지만 광선이 차단된 상태에서는 free radical scavenger로 작용하여 지방질의 자동산화 등을 방지하는 항산화성을 가질 뿐 아니라 여러 가지 생리학적 활성 특히, 항돌연변이성 및 항암성이 있다고 보고되고 있다(3-7).

전보(8)에서는 갓김치의 조색소성분(crude chlorophylls and carotenoids) 분획을 추출하여 지방산의 자동산화에 미치는 항산화작용을 살펴본 바 있다. 본 연구에서는 갓김치모델시스템의 발효과정에서 일어나는 chlorophylls 획분의 변화, 생성된 그 유도체의 지방산에 대한 산화 및 항산화양상에 대하여 살펴보고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 갓김치 모델시스템의 조제

본 실험에 사용된 주재료 및 부재료는 전보(8)와 같고 주재료인 갓은 전남 여천군 돌산면에서 재배한 돌산갓(*Brassica juncea*)으로 1997년 4월 중순에 수확한 만생편경대엽(晩生片硬大葉)품종이었다. 시약중 chlorophylls는 Waco Pure Chemical Co.(Japan)의 것을, DE-AE-Sepharose CL-6B와 Sepharose CL-6B, lipoxige-

[†]To whom all correspondence should be addressed

nase, linoleic acid, β -carotene, butylated hydroxyanisol (BHA) 등은 Sigma사 제품의 것을 사용하였다. 기타 시약은 특급을 사용하였다.

갓김치의 담금 및 발효는 전보(8)의 방법에 의하였다. 이때 갓은 잎과 줄기로 구분하여 잎 30, 줄기 70의 비율로 한 처리구의 담금량 500g을 취하여 세척, 절단, 소금절임, 탈수, 양념혼합하되 갓 등의 재료 비율은 절인 갓(100), 파(4), 마늘(2), 고춧가루(2), 생강(1), 설탕(1)으로 하였다. 이를 1L 용량의 polyethylene 용기에 김치를 눌러 담은 후 최종 염농도 $2.3 \pm 0.1\%$, 온도 15°C 에서 25일간 발효시키면서 모델갓김치를 조제하였다.

Chlorophylls 등의 분석 및 기타특성 측정

Chlorophyll 및 그 유도체의 분석은 White 등의 방법에 따랐다(9,10). 추출은 시료 20g을 Waring blender에 넣고, CaCO_3 0.1g과 85% acetone 200ml 가하여 마쇄한 후 흡인여과한 뒤 ether로 재추출하고 이를 계속 계통 분리한 다음 주어진 계산방법에 따라 chlorophyll 및 그 유도체의 함량을 구하였다. 그리고 pH, 산도는 상법에 준하였다(11).

김치내 효소의 활성변화 측정

발효과정에 따른 김치내 효소 활성 변화를 측정하기 위하여 김치와 3% NaCl용액을 1:1(w/v)의 비율로 Waring blender에 넣고 2분 동안 마쇄하였다. 4겹 거즈에 걸러 10,000 rpm에서 원심 분리하여 상층액을 효소액으로 사용하였다. Peroxidase의 활성은 가장 보편적으로 사용되는 guaiacol분석을 하여 측정하였다(12). 이때 peroxidase 활성 1 unit는 1분 동안 470nm에서 흡광도 1.0을 증가시키는 활력으로 하였다. 그리고 lipoxygenase활성은 modified Surrey's diene conjugation방법에 의해 측정하였다(13). 활성단위는 반응 혼합물 10 ml에 대해 234nm에서 1분당, 흡광도 1.0의 증가를 1 unit로 하였다. 또한 chlorophyllase는 Ardo의 방법에 의해 측정하였다(14). Chlorophyllase의 활성은 효소와 반응하기 전과 반응하고 난 후 chlorophyll의 감소율을 가수분해 %로 나타내었다.

Chlorophylls 및 그 유도체의 분획

동결건조 갓김치 100g을 2000ml acetone과 5g Na_2HPO_4 로 추출하여 흡인 여과한 후 300ml의 dioxane을 acetone추출액에 첨가하였다. 여기에 증류수 약 300ml를 녹색 침전물이 보일 때까지 조금씩 떨어뜨린 후 -20°C 에서 1시간 방치하여 원심분리하고 그 침전물을 모

아서 ethanol에 녹여 불순물을 제거하고 감압 농축시켜 crude chlorophylls를 얻었다(15). 이 crude chlorophylls를 DEAE-Sepharose CL-6B Sepharose CL-6B column chromatography에 의해서 pheophytins와 carotenoids를 제거하고 chlorophyll a 및 chlorophyll b를 용매를 달리하여 차례대로 분리하였다(11,16,17). 또한 분리된 chlorophyll a와 b 일부를 각각 acetone에 녹인 후 1N HCl을 한방울씩 첨가하여 pheophytin으로의 전환시킨 후 ethyl ether를 첨가하고 여분의 HCl은 물로 여러번 씻어 낸 다음 무수황산나트륨에 의해 건조시키고 ether층을 감압 농축시켜서 pheophytin a와 b를 각각 조제하였다(11).

지방산의 산화·항산화 실험을 위한 지방산의 자동산화 반응은 linoleic acid에 대하여 chlorophyll획분, α -tocopherol, BHA가 각각 0.01% 농도가 되도록 시료를 조제하되, 각 시료는 광선을 차단하기 위해서 알루미늄박으로 싸여진 20ml screw cap vial에 10ml씩 넣어 30°C 로 유지된 항온기에 저장하면서 4일마다 과산화물가를 측정하였다. 그리고 효소적 산화반응을 위한 aqueous model system의 조제를 위하여 먼저 chlorophyll a와 b, pheophytin a와 b, β -carotene, linoleic acid 각각에 Tween 80을 첨가하여 ethanol에 녹여 감압 농축시킨 후 0.2M-borate buffer(pH9.0)에 녹여서 용액을 만들었다. 이때 borate buffer에서 linoleic acid는 $220\mu\text{M}$ chlorophyll 및 그 이외의 항산화성 물질과 Tween 80은 0.01%의 농도가 되도록 하였다. Linoleic acid용액과 항산화성 물질의 용액을 각각 1ml씩 취하고 여기에 lipoxygenase용액(1mg lipoxygenase/1ml borate buffer) 0.1ml를 첨가하여 5분 동안 spectrophotometer상에서 흡광도 변화를 관찰하였다. 항산화능은 carbonyl value를 분석하였으며 chlorophyll a와 b, pheophytin a와 b 그리고 β -carotene은 각각 662, 646, 665, 653, 450nm에서 흡광도의 변화를 측정하여 함량 변화를 분석하였다(10,18).

결과 및 고찰

pH/산도 및 효소활성변화

모델갓김치의 발효과정(15°C , 25일간, 염농도 $2.3 \pm 0.1\%$) 중 pH 및 산도의 변화를 살펴보면, 초기 5일간은 급격한 pH 저하가 일어났고 산도는 발효 10일까지 계속 증가하다가 10일 이후는 약간 완만한 증가곡선을 보였다. 갓김치가 비교적 맛이 좋았던 시기는 발효 7일의 것으로 이때의 pH는 4.2이고 산도는 0.72%였다. 발효 25일의 경우 pH는 3.6, 산도는 1.07%을 나타냈다.

한편 모델갯김치의 발효과정 중 chlorophyll의 변화와 직접간접으로 관계가 있는 lipoxygenase, peroxidase 및 chlorophyllase의 활성을 측정된 결과 Table 1과 같다. Lipoxygenase는 발효초기에도 활성이 매우 낮았으며 발효가 진행됨에 따라 감소하여 발효 7일 이후에는 활성이 완전히 없어졌다. Buescher 등(19)의 연구에 의하면 22°C에서 오이피클 발효기간 동안 lipoxygenase의 활성은 점차 감소하여 발효 3일 이후에는 완전히 없어졌다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 peroxidase 활성은 발효초기에 약간 증가하다가 발효가 진행됨에 따라 점차 감소하기 시작하였다. 오이피클의 경우 조직내에서는 peroxidase 활성이 점차 감소하는 경향이었으나 피클용액에서는 제조초기에 효소활성이 존재하지 않다가 점차 활성이 증가한 다음 다시 감소하기 시작하여 오랜 시간 잔존하다가 소멸하였다고 하였다(19). 본 연구의 김치내 peroxidase 활성이 높은 사실로 미루어 발효속성과정에서 이취발생과 색소변화에 peroxidase가 관여를 할 수 있다고 판단되었다. 갯김치에서의 chlorophyllase 활성은 발효가 진행됨에 따라 증가하다가 발효 10일부터 점차 감소하였는데 발효 말기에도 상당량 존재하였다. 식물조직내에 분포되어 있는 chlorophyllase는 그 식물조직이 파괴될 때 유리되어 나와 chlorophylls 및 pheophorbides에 작용하여 phytyl ester group을 선택적으로 가수분해하여 chlorophyllides 및 pheophorbides를 형성한다고 보고한 바 있다(20-22).

Chlorophyll 및 그 유도체의 함량변화

갯김치 발효기간 중 chlorophyll 및 그 유도체의 함량 변화는 Fig. 1과 같다. Chlorophyll a 및 b는 비록 초기 함량은 서로 다르나 발효초기(약 7일간)부터 모두 급격히 pheophytin a 및 b로 전환되었고 7일부터 12일까지의 이 반응은 다소 완만하게 진행되었다. Chlorophyllide a는 미량 존재하다가 발효 7일경에 다소 상승하였

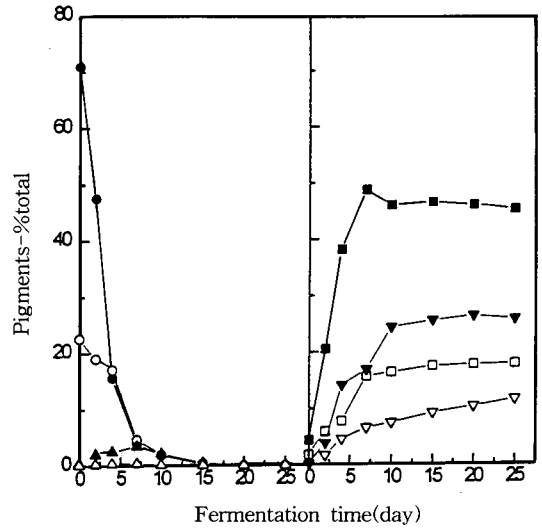


Fig. 1. Changes of chlorophylls and their derivatives during mustard leaf kimchi fermentation at 15°C.
 —●—: chlorophyll a, —○—: chlorophyll b, —▲—: chlorophyllide a, —△—: chlorophyllide b, —■—: pheophytin a, —□—: pheophytin b, —▼—: pheophorbide a, —▽—: pheophorbide b

다가 계속 감소하여 거의 남아있지 않았으며 chlorophyllide b는 처음부터 극미량 존재하고 있었다. 한편 pheophytin a 및 b의 증가와 함께 pheophorbide a 및 b도 발효시간 경과와 함께 증가하였으며 10일 이후에는 그 증가 경향이 완만하였다.

갯김치 chlorophyll 및 그 유도체의 변화는 모델갯김치 내에서 chlorophyllase의 작용으로 chlorophyllide의 생성이 촉진되었고 산발효과정에서 생성된 산에 의해 pH가 낮아져서 생성된 chlorophyllides의 대부분이 pheophorbides로 변했기 때문이라고 생각된다. 오이의 소금절임에서는 오이의 색변화가 주로 pheophorbides의 생성에 의한 것이라고 보고되어 있다(20,23). 그리고 일부분은 산에 의해 직접 chlorophyll이 pheophytin으로 전환되었을 것으로 생각되며 이러한 변화는 온도, 시간,

Table 1. Changes of lipoxygenase, peroxidase and chlorophyllase activities during mustard leaf kimchi fermentation at 15°C

Fermentation time(day)	Lipoxygenase(Unit)	Peroxidase(Unit)	Chlorophyllase(Hydrolysis %)
0	0.96±0.05 ¹⁾	8.53±0.45	34.4±2.5
2	0.38±0.03	8.80±0.35	39.6±1.4
4	0.01±0.01	7.30±0.27	41.3±1.5
7	0	3.80±0.20	42.6±2.9
10	0	2.77±0.25	40.8±1.6
15	0	2.10±0.10	40.8±1.1
20	0	1.37±0.15	38.0±1.7
25	0	0.97±0.15	36.8±1.3

¹⁾Mean ± SD

pH 등의 조건에 영향을 받는다고 하였다(21,22). 본 실험에서 발효 4~15일까지 chlorophyllase의 활성이 높은 수준에 있었고 또 5일 이후에는 pH가 4.3 이하 및 산도 0.6% 이상임을 고려할 때 이러한 변화가 쉽게 일어날 수 있다고 판단되었다.

지방산 산화와 chlorophyll 등의 변화

모델갯김치 담금직후, 발효적이 및 발효후기의 chlorophyll 및 그 유도체의 주성분이었던 chlorophyll a와 b, pheophytin a와 b 그리고 β -carotene이 linoleic acid의 자동산화(30°C, 암소(暗所))에 의한 영향을 살펴보았다.

Fig. 2는 chlorophyll 등이 산화 반응체계에서 0.01% 수준일 때 linoleic acid의 산화에 의한 잔존율을 나타낸 것이다. Chlorophyll a 및 b, pheophytin a 및 b 등을 포함하여 모두가 완만하게 파괴되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 대조구로 포함시켰던 β -carotene은 지방산의 자동산화 경과와 함께 크게 감소하였으며 반응 20일에는 초기 함량의 10%수준의 잔존율을 보였다. Endo 등(4)의 보고에 의하면 30°C에서 methy linoleate가 자동산화되는 동안 chlorophyll a와 b는 약간 감소하고 pheophytin a와 b는 일정하게 유지되었으나 50°C에서는 chlorophyll 뿐만 아니라 pheophytin도 열에 불안정하여 탈색된다고 하여 본 실험결과와 유사한 경향을 보였다.

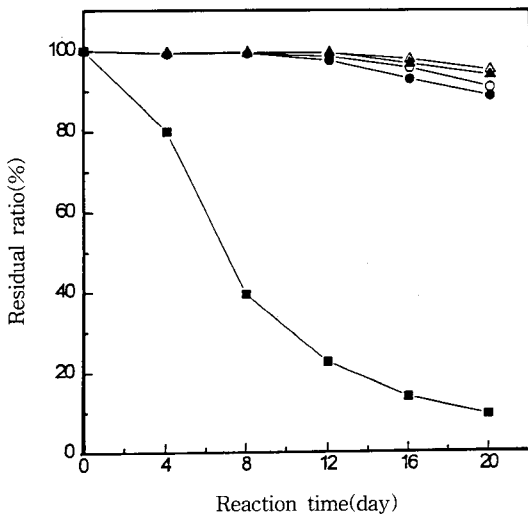


Fig. 2. Degradation of chlorophylls, pheophytins and β -carotene during the autoxidation of linoleic acid mixture at 30°C for 20 days. Each extract was added 0.01% respectively. —●—: chlorophyll a, —○—: chlorophyll b, —▲—: pheophytin a, —△—: pheophytin b, —■—: β -carotene

한편 Fig. 3은 linoleic acid-lipoxygenase system의 반응에 의한 chlorophyll 및 pheophytin의 파괴에 대한 잔존율을 나타낸 것으로 Fig. 2와 유사한 경향을 나타내고 있다. 다만 linoleic acid에 대한 lipoxygenase의 역할로 반응이 크게 촉진되어 거의 반응 5분에 chlorophyll들은 85~90%, pheophytin들은 80~85% 수준의 잔존율을 보이고 있다. 그리고 대조구인 β -carotene은 같은 반응시간에 거의 35% 수준을 보였다.

이와 같은 chlorophyll 등과 β -carotene이 linoleic acid 산화 체계에 의한 파괴 또는 탈색기구에 관한 기존의 연구들은 각각 견해를 달리하고 있다. 즉 Pistorius(24)는 singlet oxygen이 색소 파괴에 관여하며 carotene 탈색능은 활성산소에 대한 linoleic acid와 carotene간의 경쟁으로 야기된다고 보고했다. 또한 Yoon과 Barbara(25)은 carbonyl 생산능이 있는 완두 lipoxygenase-1이 carotene, chlorophyll 탈색에 효과적이라고 보고함으로써 carbonyl 생산능과 색소 탈색과의 관련성을 시사했다. Grosch(26)는 lipoxygenase에 의한 linoleic acid의 과산화 과정에서 형성되는 불안정한 중간단계의 peroxide radicals이 carotene, chlorophyll과 같은 지방질과 유사한 이중결합을 갖고 있는 화합물을 공격함으로써 색소 탈색 효과가 나타난다고 보고하였다.

Chlorophyll 등의 항산화성

앞에서 모델갯김치 chlorophyll 등은 지방산의 산화

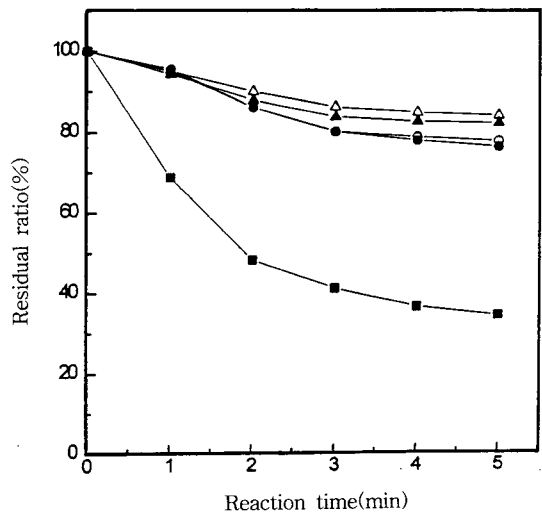


Fig. 3. Degradation of chlorophylls, pheophytins and β -carotene by lipoxygenase in the presence of linoleic acid. Each extract was added 0.01% respectively. —●—: chlorophyll a, —○—: chlorophyll b, —▲—: pheophytin a, —△—: pheophytin b, —■—: β -carotene

반응에 영향을 받아 파괴 또는 탈색되고 있음을 확인하였다. 본 실험에서는 chlorophyll 등이 linoleic acid의 자동산화 및 효소적 산화반응에 미치는 항산화 작용을 살펴 보았다.

Fig. 4는 chlorophyll a 및 b, pheophytin a 및 b 그리고 β -carotene을 0.01% 수준으로 linoleic acid에 첨가한 후 30°C에서 20일간 반응시켰을 때 과산화물가의 변화를 나타낸 것이다. Chlorophyll은 페놀계 합성항산화제인 BHA의 항산화 효과와 거의 비슷한 수준을 보였으며 pheophytin 등도 앞의 물질보다는 낮았으나 대단히 높은 항산화력을 보였다. 이들은 α -tocopherol이나 β -carotene보다 반응 전기간 공히 높은 항산화력을 나타내고 있었다. 이러한 결과는 Endo 등의 보고(4)에서 chlorophyll a, butylated hydroxytoluene, chlorophyll b, pheophytin a, b의 순으로 methyl linolate의 자동산화에 대한 항산화성이 높다고 한 결과와 거의 일치하고 있다.

그리고 Fig. 5는 위와 같은 반응체계에서 linoleic acid의 효소적 산화반응에서 항산화성을 살펴본 것으로, chlorophyll, pheophytin의 항산화 작용 경향은 Fig. 4와 유사한 경향을 나타내고 있다. Linoleic acid가 lipoxygenase에 의해 산화될 때 conjugated diene hydroperoxide가 형성되고 이어 keto 또는 oxodiene 등의 carbonyl 화합물이 생성됨을 잘 알려진 사실이며 본 실험의 효소

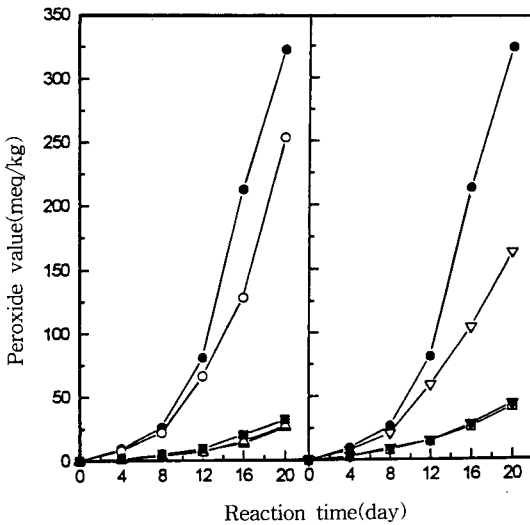


Fig. 4. Changes of peroxide values during the autoxidation of linoleic acid mixture with addition of chlorophyll(CHL) a and b, pheophytin(PHY) a and b, β -carotene(CAR) at 30°C for 20 days. Each extract was added 0.01% respectively. —●—: control, —○—: α -tocopherol, —▲—: BHA, —△—: CHL a, —■—: CHL b, —□—: PHY a, —▽—: PHY b, —◇—: CAR

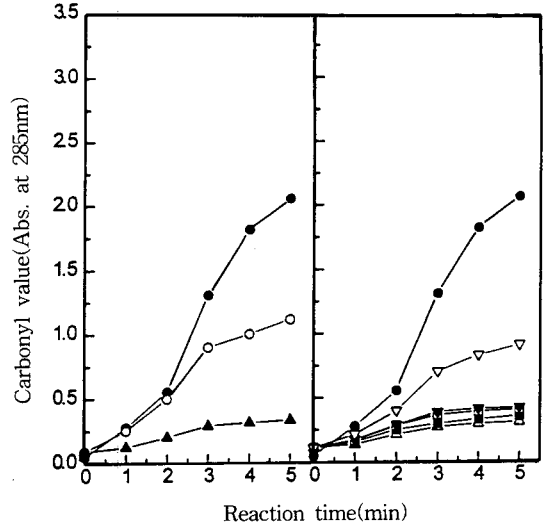


Fig. 5. Changes of carbonyl values by lipoxygenase in the presence of linoleic acid with addition of chlorophyll(CHL) a and b, pheophytin(PHY) a and b, β -carotene(CAR) at 30°C for 20 days. Each extract was added 0.01% respectively. —●—: control, —○—: α -tocopherol, —▲—: BHA, —△—: CHL a, —■—: CHL b, —□—: PHY a, —▽—: PHY b, —◇—: CAR

적 산화반응체계에서 chlorophylls 등의 항산화작용은 대단히 흥미로운 사실이라고 하겠다(1,25-27).

요 약

모델갯김치 발효과정에서 일어나는 chlorophyll 및 그 유도체의 변화와 생성된 이들 유도체가 linoleic acid의 자동산화 및 효소적 산화작용에 미치는 산화 및 항산화 영향을 살펴 보았다. 모델갯김치를 담금하여 발효(15°C, 25일간, 염농도 2.3±0.1%)시켰을 때 초기 10일까지 산도증가 및 pH 저하가 급격히 일어났고 최종일의 산도는 각각 1.07 및 3.6이었다. 이와 같은 발효과정에서 lipoxygenase 활성 및 peroxidase 활성은 감소하였으나 chlorophyllase는 초기 10일까지 증가하다가 그 후 감소하는 경향을 보였다. 발효과정 중 chlorophyll a 및 b는 급격히 감소하고 pheophytin a 및 b와 pheophobide a 및 b는 증가하였다. 이러한 chlorophyll 및 그 유도체는 linoleic acid의 자동산화 및 효소적 산화반응의 영향을 받아 미미하게 파괴 또는 탈색되었으며 80%이상의 잔존율을 보여 β -carotene(35%이하)보다 훨씬 안정하였다. 그리고 동 산화반응체계에서 chlorophyll a 및 b, pheophytin a 및 b는 α -tocopherol이나 β -carotene 보다는 훨씬 높고 BHA에 가까운 강한 항산화 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 학술연구조성비로 수행된 연구결과이며 이를 깊이 감사드립니다.

문헌

1. Song, E. S., Jeon, Y. S. and Cheigh, H. S. : Antioxidative effect of different kinds of *kimchi* on the lipid oxidation of cooked meat. *J. Korean Soc. Food Sci.*, **26**, 993-997(1997)
2. Gupta, K. and Wagle, D. S. : Nutritional and antinutritional factors of green leafy vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 472-474(1998)
3. Endo, Y., Usuki, R. and Kaneda, T. : Proxidant activities of chlorophyll and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. *JAOCS*, **61**, 781-784(1984)
4. Endo, Y., Usuki, R. and Kaneda, T. : Antioxidation effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. I. Comparison of the inhibitory effects. *JAOCS*, **62**, 1375-1378(1985)
5. Endo, Y., Usuki, R. and Kaneda, T. : Antioxidation effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. II. The mechanism of antioxidant action of chlorophyll effects. *JAOCS*, **62**, 1387-1390(1985)
6. Tan, Y. A. : Chlorophylls and vegetable oils. *Porium Kulletin.*, **28**, 30-45(1994)
7. Gentile, J. M. and Gentile, G. J. : The metabolic activation of 4-nitro-O-phenylenediamine by chlorophyll-containing plant extrats: The relationship between mutagenicity and antimutagenicity. *Mutation Res.*, **250**, 79-86(1991)
8. Song, E. S., Jeon, Y. S. and Cheigh, H. S. : Changes in chlorophylls and carotenoids of mustard leaf *kimchi* during fermentation and their antioxidative activities on the lipid oxidation. *J. Korean Soc. Food Sci.*, **26**, 563-568(1997)
9. White, R. C., Jones, I. D. and Eleanor, G. : Determination of chlorophylls, chlorophyllides, pheophytin and pheophorbides in plant material. *J. Food Sci.*, **28**, 431-436(1963)
10. Abbas, J., Rouet Mayer, M. A., Tremoliers, A. and Philippon, P. : Chlorophyll a bleaching by soybean lipoxygenase type I. Effect of different oxygen concentrations. *Sci. Aliments*, **8**, 83-89(1988)
11. Song, E. S. : Antioxidative characteristics of chlorophylls and carotenoids in mustard leaf *kimchi*. Department of Food Science and Nutrition, Pusan National University(1997)
12. Bergmeyer, H. U. : Peroxidase: *Method of enzymatic*

- analysis*. 2nd ed., Academic Press Inc., New York, pp.685-700(1974)
13. Bergmeyer, H. U. : Lipoxygenase : *Method of enzymatic analysis*. 2nd ed., Academic Press, New York, pp.483-511(1974)
14. Ardo, C. and Vennessland, B. : Chlorophyllase activity of spinach chloroplastin. *Plant Physiology*, **35**, 368-372(1960)
15. Iiyama, K., Ogura, N. and Takamita, A. : A simple method for extraction and partial purification of chlorophyll from plant material using dioxane. *J. Biochem.*, **76**, 901-906(1974)
16. Omata, T. and Murata, N. : A rapid and efficient method to prepare chlorophyll a and b from leaves. *Photochem. Photobiol.*, **31**, 183-189(1979)
17. Omata, T. and Murata, N. : Preparation of chlorophyll a, chlorophyll b and bacteriochlorophyll a by column chromatography with DEAE-sepharose CL-6B and sepharose CL-6B. *Plant and Cell Physiol.*, **24**, 1093-1097(1983)
18. Hamberg, M. and Samuelsson, B. : On the specificity of the oxygenation of unsaturated fatty acid catalyzed by soybean lipoxygenase. *J. Biol. Chem.*, **242**, 5329-5336(1967)
19. Buescher, R. W., McGuire, M. and Skulman, B. : Catalase, lipoxygenase and peroxidase activities in cucumber pickles as affected by fermentation, processing and calcium chloride. *J. Food Sci.*, **52**, 228-234(1987)
20. Kim, J. G., Choi, H. S., Kim, S. S. and Kim, W. J. : Changes in physicochemical and sensory qualities of Korean pickled cucumbers during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **21**, 838-843(1989)
21. Robertson, G. L. : Changes in the chlorophyll and pheophytin concentrations of kiwifruit during processing and storage. *Food Chem.*, **17**, 25-31(1985)
22. Buckle, K. A. and Edwards, R. A. : Chlorophyll degradation and lipid oxidation in frozen unblanched peas. *J. Sci. Food Agr.*, **21**, 307-314(1970)
23. Jones, I. D., White, R. C. and Eleanor, G. : Influence of blanching or brining treatments on the formation of chlorophyllides, pheophytins and pheophorbides in green plant tissue. *J. Food Sci.*, **28**, 437-439(1963)
24. Pistorius, E. : Studies on isoenzymes of soybean lipoxygenase. *Ph. D. Dissertation*, Purdue Univerristy, West Lafayette, Indiana(1974)
25. Yoon, S. and Barbara, P. K. : Some properties of pea lipoxygenase isoenzymes. *J. Agric. Food Chemii.*, **27**, 955-959(1979)
26. Grosch, W. : Reaktionwegr zur enzymatischen bildung fluchtiger aldehyde in Erbsen(*pisum sativum*). *Z. Lebensm Unters. Forsch.*, **13**, 1-6(1968)
27. Lee, Y. O. : Studies on the antioxidative charateristics and antioxidante substance of *kimchi*. *Ph.D. Dissertation*, Pusan National University(1996)