

부재료의 첨가에 따른 절임배추의 숙성 중 Chlorophyll 및 그 유도체의 함량변화

김경업[†] · 김성희 · 정효숙* · 이종호

경상대학교 식품영양학과

*경남대학교 생명과학부

Changes in the Content of Chlorophylls and Their Derivatives in Brined Korean Cabbages Added with Ingredients during Storage

Gyeong-Eup Kim[†], Sung-Hi Kim, Hyo-Sook Cheong* and Jong-Ho Lee

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

*Division of Life Science, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

Abstract

The brined Korean cabbage (BKC) with various ingredients was stored at 5°C and 15°C for 13 days to examine the changes in pH, total acidity, ascorbic acid, and chlorophylls. Decrease in pH and increase in total acidity in the BKC stored at 15°C were greater than in the BKC stored at 5°C, indicating these changes are closely related to the storage temperature. The effect of ingredients was various: garlic, red pepper powder, and fermented anchovy juice accelerated the decrease in pH and increase in total acidity; mustard powder and leaf mustard suppressed their changes and green onion and ginger had no effect. At both temperatures, ascorbic acid was remained at high level in the BKC with leaf mustard, but it was maintained at lowest level in the BKC with fermented anchovy juice. Degradation of chlorophylls was slow in the BKC with leaf mustard, which maintained the high level of ascorbic acid during storage. Meanwhile the degradation of chlorophylls was severely fast in the BKC with garlic, which maintained moderately high level of ascorbic acid, resulting in greatly increase in the production of pheophytin and pheophorbide. Degradation of chlorophylls or production of pheophytin and pheophorbide was consistent with the production of acid. These results suggest that degradation of chlorophylls in BKC was positively correlated with ascorbic acid content and the acid produced during storage.

Key words: chlorophyll, pheophytin, pheophorbide, BKC (brined Korean cabbage)

서 론

한국의 중요한 전통발효 식품인 김치는 삼국시대 이전부터 장류와 더불어 우리의 식생활에서 큰 비중을 차지하는 부식이 되어 왔으며, 최근에는 세계적으로 한국을 대표하는 건강식품으로 널리 알려져 그 이용도가 증가하고 있는 추세이다(1). 김치의 제조에는 주재료인 배추뿐만 아니라 마늘, 고추가루, 젓갈 등의 양념과 부추, 미나리, 당근, 파 등의 녹색 채소류들이 부재료로 다양하게 사용되고 있다. 배추와 같은 십자화과 채소에는 플라보노이드, 페놀물질, 함황화합물 등이 풍부하게 함유되어 있고, 이들 성분들은 β -carotene, vitamin C(2) 등과 같이 항산화효과가 있을 뿐만 아니라 양념으로 사용되는 마늘(3-7), 생강(8-11) 및 고추(12)에도 강력한 항산화물질의 존재가 밝혀지고 있으므로 이와 같은 재료들로 만들어진

김치의 항산화효력은 대단히 클 것으로 여겨지며, 이는 활성산소 소거 특성에 중요한 역할을 할 것으로 추정된다.

김치의 발효에 따른 큰 변화 중의 하나로 색의 변화 등을 들 수 있는데 주색소인 chlorophyll은 pickle이나 채소절임 등과 같은 염장식품에서는 chlorophyllase가 작용하거나 유산발효 및 초산발효에 의한 pH의 저하로 pheophorbide가 생성된다고 보고되어 있다(13). 이 pheophorbide는 생체내에서는 광증감제로써 광선과민 원인물질로 작용하여 활성산소(singlet oxygen)를 생성하여 적혈구막을 손상시키고 세포막 지질의 산화를 촉진함으로써 동물체에 치명적인 독성을 나타내는 것으로 밝혀지고(14,15) 있으므로 음식을 통한 광증감제의 흡수를 최소화할 필요가 있을 것으로 본다.

따라서 본 연구에서는 김치원료인 이들 양념류들이 절임배추의 발효 중의 산생성과 chlorophyll 분해에 미치는

[†]To whom all correspondence should be addressed

영향을 검토하기 위하여 주재료인 배추에 대하여 각각 2%씩(겨자분은 0.2%) 첨가하여 5°C와 15°C에 보존하면서 그 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 배추는 진주시 인근지역에서 재배하여 1997년 5월에 수확한 반결구형 엇가리 배추(*Brossica Campestris* L. ssp. *Pekinensis* Rupr.)로 재배기간이 30일 정도인 하우스 제품이며 포기당 중량이 250 g 내외이고 잎의 크기는 27 cm(大), 13 cm(中), 4 cm(小)의 것을 사용하였고, 부재료로는 고추가루, 파, 마늘, 생강, 겨자, 갓 및 액젓을 사용하였는데, 고추는 태양초를 건조 분말화한 것을 사용하였고, 갓은 여수 돌산 갓을, 액젓은 하신정 멸치액젓을, 소금은 정제염(한주, 염도 99%)을 진주 중앙시장에서 일괄구입하여 신선한 상태로 보관하면서 실험에 사용하였다.

절임 배추의 제조 및 숙성

배추는 다듬어 세로로 이등분한 후 10% 소금물(배추 무게의 약 3배)에 침지하여 1시간 40분 동안 절인 후 흐르는 물에 3회 세척하여 30분간 물빠짐하여 염농도는 3%가 되게 하였다. 부재료 중 마늘과 생강은 곱게 다지고, 파와 갓은 잘게 썰어두었다. 절임배추를 Table 1과 같이 무첨가절임배추와 8군의 각종 부재료 첨가절임배추를 제조하여 플라스틱 용기(25×15×20 cm)에 2 kg씩 담아 5°C와 15°C 항온기에서 보존하면서 0, 1, 3, 5, 7, 10, 13일째에 일정량의 시료를 채취하여 공시시료로 하였다. 염농도는 3.0~3.25%였다.

pH 및 염도의 측정

김치 10 g을 취하여 마쇄한 후 여과지(동양여지 No.7)로 여과한 후 그 여액의 pH(pH Meter, 320, Corning Inc., USA)와 염도(염도계, NS-3P, Merbabu Co., Japan)를 측정하였다.

Table 1. Composition of ingredients for brined Korean cabbage

No.	Sample (% additives)
Control	Brined Korean cabbage
1	Control+Green onion (2%)
2	Control+Garlic (2%)
3	Control+Ginger (2%)
4	Control+Mustard powder (0.2%)
5	Control+Leaf mustard (2%)
6	Control+Fermented anchovy juice (2%)
7	Control+Red pepper powder (2%)
8	Mixture

산도의 측정

Ryu 등(16)의 방법에 따라 80% 에탄올 추출액 중 일정량을 취하여 0.01 N NaOH로 적정하여 lactic acid 함량(%)으로 계산하였다.

Ascorbic acid 함량의 측정

시료 10 g을 5% meta phosphoric acid로 추출하여 일정 용액으로 한 다음 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNP) 비색법(17)에 준하였다.

Chlorophyll 색소의 분석

색소분석은 Eskin과 Harris(18)의 방법을 약간 수정하여 사용하였다.

추출

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

분석 및 동정

Chlorophyll 및 chlorophyll유도체의 정량은 Pharmacia Gradient-LC system을 이용한 HPLC로 분석하였다. 색소들은 Waters C₁₈ µBondapak column(3.9×300 mm)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 0.8 mL, 1회 주입량은 5 µL였으며 검출은 LKB VWM Detector (435 nm)에 의해 이루어졌다. Chlorophyll 및 그 유도체들의 동정은 표준 chlorophyll 및 그 유도체들의 retention time과 비교하여 동정하였으며, 정량은 그들의 peak 면적값에 의해 산출된 평균(3회)값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

염도의 변화

5°C, 15°C에서 발효시킨 각종 부재료를 첨가한 절임배추의 염도변화를 측정한 무첨가절임배추의 평균 염도는 2.97%, 파첨가절임배추는 2.96%, 마늘첨가절임배추는 3.01%, 생강첨가절임배추는 2.98%, 겨자분첨가절임배추는 2.97%, 갓첨가절임배추는 2.98%, 멸치액젓첨가절임배추는 3.19%, 고추가루첨가절임배추는 2.98%, 혼합절임배

추는 3.15%로써 13일간의 발효기간 동안 큰 변화를 보이지 않았으며 부재료와 발효온도와는 상관성이 없었다.

pH의 변화

각종 부재료를 첨가한 절임배추의 발효 중의 pH변화를 측정된 결과(Fig. 1)를 보면 5°C에서 발효한 각종 절임배추의 담금직후 pH는 시간의 경과에 따라 점진적으로 감소하였으며 시료들간의 큰 차이는 볼 수 없었다.

15°C에 발효한 절임배추에서는 발효 1일 이후부터 pH가 급격히 감소하여 발효 5일째의 pH는 3.98~4.75 범위로 고추가루>혼합>마늘>멸치액젓>생강>파>무>겨자분>갓첨가절임배추순으로 낮았으며 그 이후에는 겨자분첨가절임배추, 갓첨가절임배추 및 마늘첨가절임배추는 0.5정도의 감소를 보였으나 다른 첨가절임배추에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

그러나 발효 7일째에는 무첨가절임배추와 파첨가절임배추가, 발효 10일째에는 생강첨가절임배추와 멸치액젓첨가절임배추가 표면에 미생물의 피막이 형성됨과 함께 연부현상을 일으켜 김치로써의 품질을 상실하였고, 마늘첨가절임배추(pH 3.53), 혼합절임배추(pH 3.65) 및 겨자분첨가절임배추(pH 3.78)는 발효 13일째까지 김치로써의 형태가 유지되었다. pH의 저하정도가 가장 크게 나타났던 마늘첨가절임배추는 13일까지도 연부되지 않았던

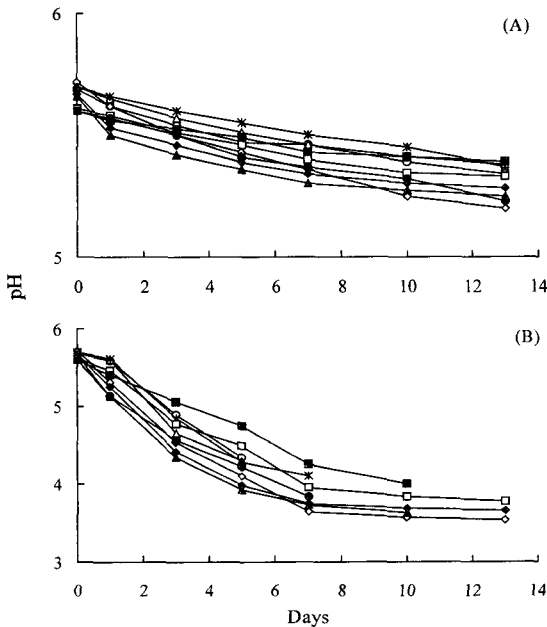


Fig. 1. Changes in pH of brined Korean cabbages added with various ingredients during storage at 5°C (A) and 15°C (B).

○: Control, △: Green onion, ◇: Garlic, * : Ginger, □: Mustard powder, ■: Leaf mustard, ●: Anchovy juice, ▲: Red pepper, ◆: Mix-ture

것은 마늘의 첨가가 호기성 피막균의 생육을 억제한다는 것을 시사하고 있다. 이러한 결과는 마늘이 김치의 숙성을 촉진한다고 볼 수 있고 Cho 등(19)이 밝힌 것처럼 마늘이 호기성 미생물의 생육을 저해하는 효과가 있으므로 상대적으로 유산균의 생장을 유리하게 하였기 때문으로 생각된다.

산도의 변화

Fig. 2는 각 온도별 발효 중의 첨가 부재료를 달리한 각종 절임배추의 산도변화를 측정된 결과이다. 총산도의 변화는 pH의 변화와 유사한 경향으로 첨가 부재료의 종류 및 발효온도에 따라 유의적인 차이를 보였다.

5°C에서 발효 중인 각종 부재료 첨가 절임배추의 산도는 발효 초기부터 점진적으로 완만한 증가를 보여 발효 13일째의 산도는 혼합절임배추 0.67%, 마늘첨가절임배추 0.64%, 고추가루첨가절임배추 0.62%, 멸치액젓첨가절임배추 0.6%, 생강첨가절임배추 0.57%, 갓첨가절임배추 0.56%, 파첨가절임배추 0.55%, 무첨가절임배추 0.53%, 겨자분첨가절임배추 0.49%로 이중 혼합절임배추가 높은 값을 나타내었으나 이는 담금직후의 산도가 0.21%로 다른 첨가시료(0.1~0.17%)에 비해 높았던 탓으로 보이며 15°C에서의 발효시에는 각종 절임배추의 산도가 3일째까지 급격한 증가를 보였고 발효 5일째의 산도는 0.5~0.74% 범위로 마늘>고추가루>혼합>멸치액젓>생강>무, 파>겨자분>갓첨가절임배추순으로 높았으며 그 이후로는

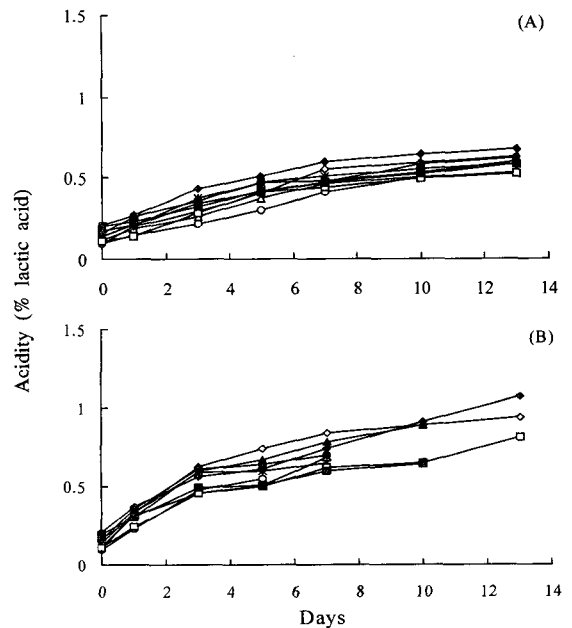


Fig. 2. Changes in total acidity of brined Korean cabbages added with various ingredients during storage at 5°C (A) and 15°C (B).

Symbols are referred in Fig. 1.

지속적으로 증가하여 발효 13일째에는 혼합절임배추 1.07%, 마늘첨가절임배추 0.94%, 겨자분첨가절임배추 0.8%로서 연부현상을 일으키지 않고 남아있는 마늘 및 겨자분첨가절임배추 중에서 마늘첨가절임배추의 산도가 겨자분첨가절임배추보다 높게 나타났다.

한편 겨자분 첨가절임배추는 5°C, 15°C에서의 발효 중에 13일째까지 김치의 형상을 유지하였고 Hong과 Yoon 등(20)은 김치발효에 영향을 미치는 유산균들의 작용을 고려해 볼 때 겨자분의 첨가는 담금초기부터 넣기보다는 김치를 어느 정도 발효시킨 후 넣는 것이 바람직하다고 하였는데 그 이유는 김치의 발효초기에 *Leuconostoc mesenteroides*의 번식을 촉진하여 호기성 세균의 번식을 억제하고 적당한 풍미를 얻기 위함이며 또한 겨자유는 휘발하기 쉽고 효소, 물, 공기 혹은 금속 등의 작용으로 분해되기 쉬워 자신이 지닌 성질을 잃어버리기 쉽기 때문이다.

비타민 C 함량의 변화

발효온도에 따른 각종 부재료 첨가 절임배추의 발효기간 중 아스코르브산의 함량변화를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각종 부재료 첨가 절임배추의 담금직후 아스코르브산 함량은 혼합김치 25 mg%, 고춧가루 첨가절임배추 24.1 mg%, 갓첨가절임배추 23.68 mg%, 파첨가절임배추 23.16 mg%, 겨자분첨가절임배추 21.88 mg%, 마늘첨가절임배추 21.76 mg%, 생강첨가절임배추 20.83 mg%, 무첨가절임배추 20.15 mg%, 멸치액젓첨가절임배추 20.10 mg% 순으로 나타났다. 5°C에서 발효 중의 아스코르브산 함량은 완만하게 감소하였으나 발효 13일째의 잔존율이 60%이상으로 즉, 마늘첨가절임배추가 75.83%, 갓첨가절임배추가 74.32%, 겨자분첨가절임배추 68.65%, 파첨가절임배추 68%, 고춧가루첨가절임배추 67%, 혼합절임배추 66%순으로 무첨가절임배추 64.52%보다 높았다. 그러나 멸치액젓첨가절임배추의 잔존율은 62.03%로 무첨가절임배추보다 낮은 함량을 나타내었다.

15°C 발효의 경우에는 담금초기부터 지속적인 감소를 보여 발효 5일째의 아스코르브산의 잔존율이 47~67% 범위로 마늘>갓>겨자분>파>고춧가루>혼합>생강>무>멸치액젓첨가절임배추순으로 5°C와 같은 경향을 보였으나 감소정도의 차이는 5°C에 비해 뚜렷하게 나타났고 발효 13일째의 잔존율은 마늘첨가절임배추 36.53%, 겨자분첨가절임배추 30.39%였으나 혼합절임배추는 18%에 지나지 않았다.

이상의 결과에서 보면 발효온도에 따른 시료간의 큰 차이를 보였는데 감소속도는 온도가 높을수록 감소하는 속도가 빨리 진행됨을 알 수 있었다. 특히 마늘첨가절임배추의 아스코르브산 잔존율이 다른 첨가절임배추에 비하여 높은 것은 마늘 중의 함황화합물이 L-아스코

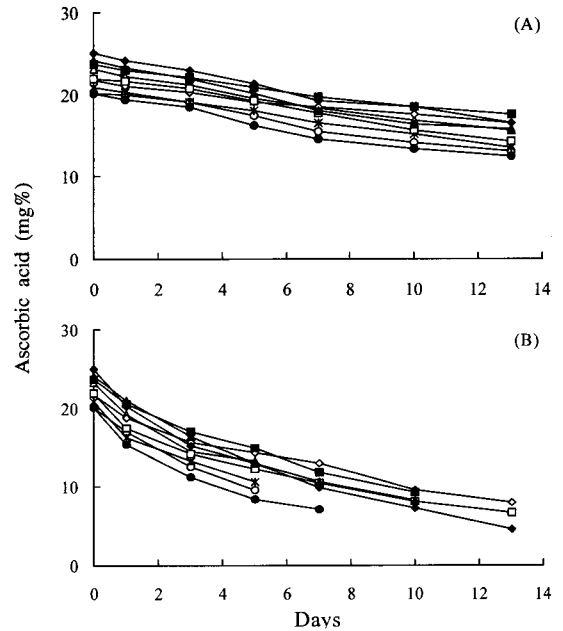


Fig. 3. Changes in ascorbic acid content of brined Korean cabbages added with various ingredients during storage at 5°C (A) and 15°C (B).

Symbols are referred in Fig. 1.

르브산의 산화를 어느정도 보호해 주기 때문이라고 생각된다(21).

Chlorophyll 및 그 유도체의 함량변화

배추김치의 제조에 첨가되는 여러 가지 양념류들은 발효과정에서 미생물의 생육과 산의 생성, 그리고 기타 성분들의 변화와 더불어 chlorophyll분해 및 그 유도체의 생성에 많은 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Table 2~10은 각종 부재료를 절임배추에 각각으로 첨가하여 발효온도 및 시간에 따른 chlorophyll 및 그 유도체의 함량변화를 측정된 결과를 나타낸 것인데 chlorophyll함량은 발효가 진행됨에 따라 발효온도별로 큰 차이를 보이면서 감소하는 것으로 나타났고 대부분이 pheophytin과 pheophorbide로 전환되었다.

5°C에서 발효시킨 각종 시료의 chlorophyll 및 그 유도체의 함량변화를 보면 발효 전의 각종 첨가시료의 chlorophyll a의 함량은 약 80 µg/g정도로 시료들간의 큰 차이는 없었는데 혼합절임배추가 83.16 µg/g으로 비교적 높은 값을 보였으나 발효 중에는 마늘, 고춧가루, 멸치액젓첨가절임배추들과 함께 현저하게 분해되어 발효 13일경에는 55%의 잔존율을 보여 마늘첨가절임배추 50%, 고춧가루 첨가절임배추 53%, 멸치액젓첨가절임배추 57%와 비슷한 값을 나타내었다. 반면 갓첨가절임배추의 chlorophyll a의 함량은 발효 전 82.74 µg/g에서 발효 13일째에 54.33 µg/g으로 63.21%의 가장 높은 잔존율을 보였고, 무첨가절임배추, 생강첨가절임배추, 파첨가절임배추는 약

Table 2. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	79.24	24.93	0	0	0	0
	1	76.08	23.67	2.15	1.20	1.11	0.44
	3	71.05	21.62	5.57	3.04	2.87	1.16
	5	60.61	18.89	12.67	4.07	6.52	2.12
	7	54.72	18.27	16.68	4.44	8.58	2.34
	10	51.89	17.07	18.60	5.16	9.57	2.76
	13	47.54	16.56	21.56	5.70	11.09	2.94
15°C	0	79.24	24.93	0	0	0	0
	1	70.20	21.31	6.15	2.82	3.16	0.80
	3	52.32	17.32	18.31	5.93	5.92	1.68
	5	39.62	16.00	26.95	9.94	10.37	3.75
	7
	10
	13

Chl. a: Chlorophyll a, Chl. b: Chlorophyll b, Py. a: Pheophytin a, Py. b: Pheophytin b, Po. a: Pheophorbide a, Po. b: Pheophorbide b

Table 3. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with green onion during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	83.47	29.31	0	0	0	0
	1	81.44	27.40	1.38	1.63	0.71	0.47
	3	76.32	25.12	4.86	4.17	2.50	1.23
	5	66.78	22.48	11.35	5.44	5.84	1.57
	7	62.20	21.42	14.46	6.27	7.44	1.81
	10	56.31	18.03	18.47	8.91	9.50	2.56
	13	51.75	11.43	21.57	10.78	11.10	3.10
15°C	0	83.47	29.31	0	0	0	0
	1	73.51	25.88	6.77	2.75	1.82	1.20
	3	53.31	22.56	19.15	3.77	3.19	2.36
	5	43.40	18.24	34.05	7.13	4.63	3.87
	7
	10
	13

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

Table 4. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with ginger during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	81.43	23.28	0	0	0	0
	1	79.14	21.87	1.56	1.09	0.80	0.32
	3	73.78	20.19	5.20	2.40	2.68	1.08
	5	65.39	17.06	10.91	4.84	5.62	2.18
	7	58.65	14.89	15.49	6.53	7.98	2.94
	10	54.25	12.89	26.57	8.09	9.52	3.64
	13	46.97	7.41	34.29	10.79	11.12	5.89
15°C	0	81.43	23.28	0	0	0	0
	1	74.57	19.16	4.66	3.18	2.40	1.44
	3	50.36	12.57	19.76	8.32	10.17	3.75
	5	42.34	11.21	26.57	9.38	13.68	4.22
	7	30.99	10.66	34.29	9.80	17.65	4.91
	10
	13

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

Table 5. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with garlic during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	80.19	26.36	0	0	0	0
	1	75.91	25.63	2.91	0.58	1.50	0.32
	3	67.69	23.93	8.51	2.74	4.38	1.08
	5	55.62	21.60	16.71	3.80	8.60	2.18
	7	51.36	20.14	19.61	4.96	10.09	2.94
	10	47.89	19.08	21.97	5.80	11.31	3.64
	13	40.10	12.38	27.27	9.51	14.04	5.55
15°C	0	80.19	26.36	0	0	0	0
	1	68.76	23.27	7.77	2.10	4.00	1.08
	3	47.17	18.46	22.45	5.37	11.56	2.77
	5	32.08	14.52	32.71	8.05	16.84	4.14
	7	15.08	13.71	44.27	10.64	22.79	5.48
	10	5.69	10.53	50.66	12.95	26.08	6.67
	13	1.05	9.18	54.50	15.42	28.05	7.93

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

Table 6. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with mustard powder during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	82.17	26.48	0	0	0	0
	1	79.58	25.55	1.76	0.63	0.91	0.33
	3	74.49	23.78	5.20	2.52	4.13	1.30
	5	67.64	21.55	9.86	3.35	6.53	1.73
	7	63.59	20.38	12.61	4.15	7.95	2.14
	10	57.15	20.23	16.99	4.25	10.20	2.20
	13	51.77	18.54	20.65	5.40	12.08	2.78
15°C	0	82.17	26.48	0	0	0	0
	1	76.99	24.00	3.52	1.93	1.81	0.55
	3	64.41	19.46	12.07	5.47	6.21	1.55
	5	45.19	17.96	25.15	6.64	12.94	1.88
	7	34.97	16.10	32.10	8.09	16.52	2.29
	10	16.02	12.63	44.99	10.79	23.15	3.05
	13	8.31	11.77	50.23	11.46	25.85	3.24

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

Table 7. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with leaf mustard during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	82.74	27.58	0	0	0	0
	1	81.31	26.75	0.97	0.64	0.50	0.62
	3	76.80	24.81	4.04	2.15	2.08	0.62
	5	68.95	24.38	9.38	2.47	4.83	0.72
	7	63.40	22.64	13.15	3.82	6.77	1.11
	10	58.33	21.06	16.60	5.05	8.54	1.46
	13	54.33	19.14	19.32	6.54	9.94	1.89
15°C	0	82.74	26.58	0	0	0	0
	1	75.91	25.71	4.64	1.45	2.39	0.42
	3	58.23	22.26	16.66	4.14	8.58	1.18
	5	49.64	19.61	22.50	6.20	11.59	1.74
	7	34.91	18.41	32.52	7.13	16.74	2.01
	10	19.08	14.35	43.28	10.71	22.28	3.03
	13						

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

Table 8. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with anchovy juice during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	83.78	27.52	0	0	0	0
	1	80.72	26.76	2.08	0.52	1.07	0.27
	3	75.48	23.97	5.64	2.41	2.90	1.24
	5	60.23	18.45	13.29	4.13	6.84	2.12
	7	58.06	18.00	16.13	5.41	8.30	2.79
	10	54.54	17.64	19.88	6.72	10.23	3.46
	13	47.75	16.93	24.50	7.20	12.96	3.82
15°C	0	83.78	27.62	0	0	0	0
	1	73.92	25.24	6.70	1.62	3.45	0.83
	3	53.72	19.04	20.44	5.83	10.52	3.00
	5	38.55	16.34	30.76	7.67	15.83	3.95
	7	24.17	10.81	40.54	11.43	20.86	5.88
	10
	13

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

Table 9. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with red pepper powder during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	83.37	25.81	0	0	0	0
	1	79.67	24.80	2.52	0.78	1.30	0.23
	3	76.36	22.54	4.77	2.54	2.46	0.78
	5	64.06	21.36	13.13	3.03	6.77	1.56
	7	59.98	20.45	15.90	3.64	8.20	1.88
	10	50.35	19.40	22.45	4.36	11.57	2.24
	13	44.19	15.44	26.65	6.98	13.71	3.59
15°C	0	83.37	25.81	0	0	0	0
	1	74.31	18.59	6.16	2.44	3.17	1.36
	3	55.13	18.08	20.56	4.91	10.58	2.53
	5	35.02	15.79	32.88	7.26	16.92	3.74
	7	27.14	12.08	38.24	9.34	19.68	4.81
	10	14.66	5.37	46.73	13.90	24.05	7.15
	13

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

Table 10. Changes in chlorophylls and their derivatives content of brined Korean cabbage added with mixture of all ingredients during storage at 5°C and 15°C ($\mu\text{g/g}$)

Incubation		Chl. a	Chl. b	Py. a	Py. b	Po. a	Po. b
Temp.	Days						
5°C	0	87.88	30.55	1.18	0.17	0.42	0
	1	84.77	28.71	3.29	1.60	1.51	0.40
	3	76.54	25.36	10.25	4.21	2.91	1.31
	5	58.02	23.43	14.68	5.71	7.37	1.55
	7	62.20	21.37	18.68	7.31	9.43	2.10
	10	56.63	19.36	22.47	8.87	11.38	3.34
	13	16.11	18.11	26.89	9.84	13.84	5.05
15°C	0	87.88	30.55	1.18	0.17	0.42	0
	1	78.61	26.01	7.45	3.02	3.25	1.50
	3	58.06	19.12	19.96	8.31	7.65	4.20
	5	38.66	15.44	33.46	10.32	17.22	5.35
	7	22.56	12.90	38.03	12.02	18.52	6.51
	10	10.69	9.61	44.96	12.17	23.46	6.56
	13	2.41	4.90	51.28	17.44	25.19	8.98

Chl. a, Chl. b, Py. a, Py. b, Po. a, Po. b are same as Table 2.

60%의 잔존율을 보였다.

15°C에서 발효시킨 각종 시료의 chlorophylls의 함량과 그 유도체의 함량변화를 살펴보면 chlorophylls의 함량은 담금직후부터 지속적인 큰 감소를 보였고, pheophytin과 pheophorbide의 생성도 급격히 일어났다. Chlorophyll a의 함량변화를 보면 발효 5일째의 분해율이 40~60%범위로 잔존율은 5°C에서 발효시킨 경우와 같이 마늘>고추가루>혼합>멸치액젓>무, 생강>파>겨자분>갓첨가절임배추의 순으로 나타났다. 발효 13일째에는 마늘, 혼합 및 겨자분첨가절임배추 이외에는 모두 연부하였으므로 분석을 중단하였고 겨자분첨가절임배추는 10.11%의 잔존율을 보여 마늘첨가절임배추(1.3%)나 혼합김치(2.74%)에 비하여 높은 값을 나타내었다.

Chlorophyll b의 함량은 chlorophyll a의 함량의 1/3수준으로 적었는데, 발효 중의 잔존율은 chlorophyll a에 비해 모든 시료군에서 높게 나타났다. 5°C에서 13일간 발효시킨 시료들의 chlorophyll b의 잔존율은 갓첨가절임배추에서 71.6%로 가장 높게 나타났고, 그 외에는 마늘첨가절임배추 53%, 혼합김치 59.28%, 고추가루첨가절임배추 60.2%, 멸치액젓첨가절임배추 61.53%, 겨자분첨가절임배추 70%, 파첨가절임배추 62.3%, 무첨가절임배추 66.43% 및 생강첨가절임배추 68.15%로 나타났다.

15°C에서 발효시킨 시료의 경우에도 발효 5일째의 잔존율이 55~73.7%로 마늘>혼합>고추가루>멸치액젓>무, 파, 생강, 겨자분>갓첨가절임배추의 순으로 나타났으며 발효 13일째에는 혼합절임배추와 마늘첨가절임배추가 각각 84%, 65.2%로 높은 분해율을 보였으나 겨자분첨가절임배추는 56%로 다소 낮은 분해율을 나타내었다.

각종 부재료를 각각으로 첨가한 절임배추의 발효 중의 chlorophyll 및 그 유도체의 함량변화와 pH, 산도, 아스코르브산 함량과의 관계를 검토해 보면 발효기간 중 대체로 아스코르브산의 잔존량이 높게 나타났던 갓첨가절임배추와 겨자분첨가절임배추에서 chlorophyll의 분해율이 낮은 경향을 보인 반면 아스코르브산의 함량이 가장 낮았던 멸치액젓첨가절임배추에서는 chlorophyll분해율이 가장 높게 나타났다. 그러나 발효기간 중의 아스코르브산의 잔존량은 전반적으로 높았던 마늘첨가절임배추에서는 chlorophyll의 분해가 심하였고 pheophytin과 pheophorbide의 생성량이 크게 증가하는 것으로 나타났는데 이는 산도의 증가와 pH의 감소가 가장 크게 나타난 것과 일치되었다. 그리고 발효기간 중 아스코르브산 함량이 가장 낮았고 chlorophyll분해율이 가장 높았던 멸치액젓첨가절임배추보다는 마늘첨가절임배추와 고추가루첨가절임배추에서는 산도의 증가와 pH의 저하가 크게 나타났고 pheophytin과 pheophorbide의 생성도 최고의 증가율을 보여 발효 중의 chlorophyll의 분해는 아스코르

브산 함량변화와 연관이 있을 뿐만 아니라 이와 같은 여러 요인 중에서도 chlorophyll분해는 역시 산의 생성에 의한 pH의 감소와 가장 큰 연관성이 있는 것으로 나타났다.

요 약

각종 부재료를 각각으로 첨가한 절임배추를 제조하여 5°C와 15°C에서 13일간 저장하면서 pH, 산도 및 아스코르브산의 함량변화를 측정하고 chlorophyll분해 및 그 유도체의 생성과의 관계를 검토해 보았다. 발효 중의 pH저하와 산도의 증가는 온도가 높을수록 뚜렷하여 온도와의 관련성이 높은 것으로 나타났고, 첨가한 부재료의 영향을 보면 마늘, 고추가루 및 것같은 pH의 저하나 산도의 증가를 촉진하였고, 파와 생강은 큰 영향이 없었으며 겨자와 갓은 억제하는 효과가 있는 것으로 나타났다. 5°C 및 15°C의 발효기간 중 아스코르브산의 잔존량은 대체적으로 갓을 첨가한 절임배추가 높았고, 멸치액젓을 첨가한 절임배추가 가장 낮게 나타났다. Chlorophyll의 분해는 발효기간 중 대체로 아스코르브산의 함량이 높았던 갓을 첨가한 절임배추에서 낮은 경향을 보였으나 발효기간 중 아스코르브산의 잔존량이 전반적으로 높았던 마늘을 첨가한 절임배추에서 chlorophyll의 분해가 심하였고, pheophytin과 pheophorbide생성량이 크게 증가하는 것으로 나타났는데 이는 산도의 증가와 pH의 감소가 가장 크게 나타난 것과 일치되었다. 따라서 발효 중의 chlorophyll의 분해는 아스코르브산 함량변화와도 연관이 있을 뿐만 아니라 역시 산의 생성에 의한 pH의 감소와 관련성이 있었다.

문 헌

1. Lee, S.R.: Taste and nutrition of kimchi. *Food and Nutr.*, **8**, 20-22 (1987)
2. Black, S.H.: Potential involvement of free radical reactions in ultraviolet light-mediated cutaneous damage. *Photochem. Photobiol.*, **46**, 213-221 (1987)
3. Vanderhoek, J.Y., Makheja, A.N. and Bailey, J.M.: Inhibition of fatty acid oxygenases by onion and garlic oil. *Biochem. Pharma.*, **29**, 3169-3173 (1980)
4. Block, E., Lyer, R.M., Grisoni, S., Saha, C., Beman, S. and Lossing, F.P.: Lipoygenase inhibitors from the essential oil of garlic. Markovnikov addition of the allyldithio radical to olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7813-7827 (1988)
5. Chun, H.J. and Lee, S.W.: Studies on antioxidative action of garlic components isolated from garlic. Part I: Effects of garlic components on electron donating ability and inhibitory effect of lipoperoxide formation. *J. Korean Home Econ. Assoc.*, **24**, 43-51 (1986)
6. Chun, H.J. and Lee, S.W.: Studies on antioxidative action of garlic components isolated from garlic. Part II: Effects of garlic components on peroxidase and superoxide dismutase activity. *J. Korean Home Econ. Assoc.*,

- 24, 53-58 (1986)
7. Chun, H.J. and Lee, S.W. : Studies on antioxidative action of garlic components isolated from garlic (*Allium stirum*, L.). Part III: Effects of water soluble fractions from steamed garlic on inhibition of lipoperoxide formation. *J. Korean Home Econo. Assoc.*, **24**, 87-92 (1986)
 8. Beak, S.E. and Woo, S.K. : Antioxidant activity of crude gingerol I. Thermal stability of gingerol from ginger and effect of its concentration on the oxidation of soybean oil. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **9**, 33-36 (1993)
 9. Beak, S.E. : The oxidation stability of soybean, palm fish oil and lard affected by crude gingerol. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **9**, 298-302 (1993)
 10. Beak, S.E. : Effect of temperature on antioxidant of crude gingerol. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **10**, 121-125 (1994)
 11. Lee, J.Y. : Changes of antioxidative properties according to the heat-treatment of ginger extracts. *Master's thesis*, Sung Shin Women's University (1993)
 12. Lee, C.H., Chung, K.Y., Lim, S.C., Choi, D.Y., Kim, C.J. and Choi, B.K. : Studies on the antioxidant activity of capsaicin and oleoresin from red pepper in grounded bacon belly meat. *Korean J. Soc. Food Sci. Technol.*, **26**, 496-499 (1994)
 13. 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)
 14. 木村修一: フェオホー바이드(自然界における起源とその光力學作用). *醫學のあゆみ*, **112**, 878-885 (1981)
 15. 木村修一, 古川勇次, 高橋勇二: Pheophorbide의光力學作用による溶血と血漿中の防護因子について. *過酸化脂質研究*, **3**, 128-130 (1980)
 16. Ryu, J.Y., Lee, H.S. and Rhee, H.S. : Changes of organic acids and volatile flavor compounds in *kimchies* fermented with different ingredients. *Korean J. Soc. Food Sci. Technol.*, **16**, 169-174 (1984)
 17. Cheong, D.H. and Jang, H.G. : *Food analysis*. Jinryo Research Co., p.250-257 (1989)
 18. Eskin, K. and Harris, L. : High-performance liquid chromatography of etioplast pigments in red kidney bean leaves. *Photochem. Photobiol.*, **33**, 131-133 (1981)
 19. Cho, N.C., Jhon, D.Y., Shin, M.S., Hong, Y.H. and Lim, H.S. : Effect of garlic concentrations on growth of microorganisms during *kimchi* fermentation. *Korean J. Soc. Food Sci. Technol.*, **20**, 231-235 (1988)
 20. Hong, W.S. and Yoon, S. : The effects of low temperature heating and mustard oil on the *kimchi* fermentation. *Korean J. Soc. Food Sci. Technol.*, **21**, 331-337 (1989)
 21. Lee, K.J. : Effect of tableware and thiamine garlic powder on the oxidation of L-ascorbic acid. *J. Korean Home Econo. Assoc.*, **6**, 897-899 (1968)

(2000년 3월 7일 접수)