

김치 발효숙성중의 Vitamin U 및 아미노산 함량의 변화

홍은영 · 김건희[†]
덕성여자대학교 식품영양학과

Changes in Vitamin U and Amino Acid Levels of Korean Chinese Cabbages during *Kimchi* Fermentation

Eun-Young Hong and Gun-Hee Kim

Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University, Seoul 132-714, Korea

Abstract

Vitamin U(S-methylmethionin) levels were affected by cultivars, portion and storage times in *Kimchi* made from Korean Chinese cabbages. From this study, the outward parts contained high levels of vitamin U in two cultivars of Winter Pride and 55 days. Vitamin U levels in *Kimchi* during storage were increased during fermentation at 4°C. Leaf parts were 1.1-5.2 times higher in vitamin U levels than midribs in both cultivars. The levels of vitamin U were shown highest in outward leaf parts of 55 days cultivars. Like vitamin U, free amino acid also showed much higher levels in leaves. Levels of amino acids showed similarly changing patterns at different parts and cultivars of Korean Chinese cabbages in *Kimchi*. Threonine, alanine and proline appeared relatively abundant amino acids in most parts of sample. Moreover, methionine as a precursor of vitamin U has been reported that leaf parts contained the higher levels than midrib parts. But methionine was shown most core leaf parts. Methionine as a precursor of vitamin U, may not play a role in an increase of vitamin U of Korean Chinese cabbages in *Kimchi*.

Key words : vitamin U(S-methylmethionin), methionine, amino acids, *Kimchi*

서 론

최근, 전 세계적으로 건강에 대한 관심이 주목되기 시작하면서 다양한 암과 만성질환의 예방효과(1,2)가 있는 것으로 연구되어지고 있는 과일 및 채소 등의 식물자원의 소비도 증가하고 있다. 또한 식물자원을 대상으로 중요한 기능성 성분에 대한 연구의 필요성과 요구가 증가되고 있으며 일부 많은 연구가 진행되고 있다.

Vitamin U는 아미노산의 유도체인 S-methylmethionine (SMM)으로서 천연생리활성물질(3)로 추정되어지고 있으며 주로 배추를 포함한 십자화과 채소(*Brassica vegetables*)에서 발견되고 있다 이들의 추출물은 항위궤양성 인자로 알려져 있으며(4). 결핍시 위암발병을 초래할 수도 있다. 다른 약리적 기능으로는 anti-inflammatory, analgesic,

hypolipidemic 및 radio-protective effects등이 알려져 있다 (5-6). Vitamin U, 즉 S-methylmethionine은 우리 인체의 필수 아미노산 중 하나인 methionine을 전구물질로하여 S-adenosylmethionine(SAM)을 거쳐 식물효소인 methionin-s-methyltransferase에 의해서 합성이 촉진된다(7-10). 하지만 식물에 존재하는 vitamin U에 대한 생리활성성분 및 특성에 대한 과학적 구명에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지지 않았으나 일본을 비롯한 외국에서는 십자화과 채소를 대상으로 분리 및 생리활성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 우리나라에서 가장 많이 소비되고 있으며 우수한 기능성(11-14)을 가지고 있는 배추를 주로 섭취되는 형태인 김치로 가공하여 품종별, 부위별, 저장조건별 vitamin U 및 amino acids의 함량을 분석하고 특히, methionine과 vitamin U의 관계에 대하여 조사해 보고자 한다.

[†]Corresponding author E-mail : ghkim@duksung.ac.kr,
Phone : 82-2-901-8496, Fax : 82-2-901-8474

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 배추 종자는 동풍(Winter Pride)과 55일(55days) 품종을 흥농종묘에서 구입하여 표준제조법으로 김치를 제조하여 실험재료로 사용하였으며 모든 실험처리군은 3반복 수행하였다.

김치제조

두 품종의 배추를 각각 배추 잎 바깥쪽(outward:green/partly green leaves), 배추 잎 중간(middle:completely yellow leaf), 배추 잎 안쪽(core parts:small, yellow leaves)으로 나누어 10%의 소금물에서 2시간동안 절인 22 kg의 배추에 고춧가루(990 g), 마늘(440 g), 생강(198 g), 젓갈(1100 g), 깨소금(110 g), 설탕(110 g), 찹쌀풀(1870 g)을 넣어 배추김치를 제조한 뒤 4°C에서 1, 2, 3, 4주 동안 저장하였으며 분석 시에는 각각의 부위를 잎 부분(leaf parts)와 줄기 부분(mid-rib parts)으로 나누어 분석하였다.

유리당 분석

양념을 제거한 김치 10 g을 부위별로 취하여 균질화 시킨 다음 증류수 30 mL을 첨가하고 120 rpm에서 30분 동안 shaking한 뒤 15,000 rpm으로 4°C에서 22분간 원심분리 하였으며. 원심분리된 시료의 상층액을 sep-pac(C₁₈)과 membrane filter(0.45 µm)을 이용하여 여과하였다. 여과된 유리당 시료는 CTS-30 oven, RI detectors, SP-930D pump와 Sugar-Pac I column(6.5x30 mm)으로 구성된 HPLC(Younglin instrument, Korea)를 사용하여 함량을 분석하였다.

Vitamin U와 amino acids의 분석시료 제조

양념을 제거한 김치를 부위별로 나누어 균질화 한 뒤 동결건조하여 시료로 사용하였으며 Fig. 1과 같은 방법으로 vitamin U와 amino acids 분석 시료를 제조하였다. 동결건조 시료 1-2 g을 취하여 80% 에탄올 50 mL와 internal standard로 Norvaline 10 µmol을 혼합하여 vitamin U와 amino acid을 추출한 뒤 shaking하면서 하루동안 반응시킨 추출물을 여과하고 80% 에탄올을 첨가하여 100 mL로 만들었다 이 추출물을 약 10 mL로 농축한 뒤 0.2N-sodium citrate buffer solution(pH2.2) 10 mL를 처하고 2-3분 동안 ultrasonic 처리하였다. 이 buffer solution에는 vitamin U, amino acids 및 pigment도 존재하기 때문에 pigment를 제거하기 위해서 Sep-pak C₁₈(Waters, Massachusette, USA)과 0.45 µm filter(13A, GL Science, Tokyo, Japan)를 이용하여 여과한 뒤 2 mL를 분석시료로 사용하였으며 위의 과정을 3반복 하였다.

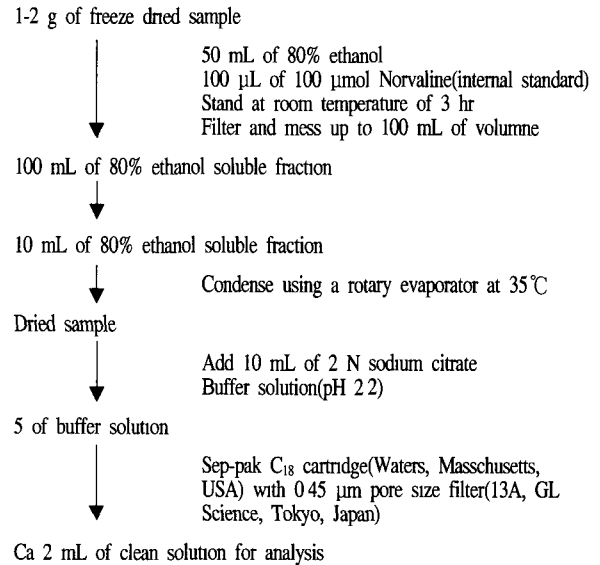


Fig 1. Procedure of sample preparation for vitamin U and amino acids.

Vitamin U와 Amino acid의 분석 기기조건

Vitamin U와 Amino acid은 Shim-PackAmino-Na(6.0 mm x 10 cm) 칼럼과 fluorescence (ex. 340 nm, em. 450 nm) 검출기로 구성된 amino acid analyzer인 Shimadzu liquid chromatography를 이용하여 분석하였다. Amino acid standard solution (Type H, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan)과 DL-methionine-s-methylsulfonium chloride(sigma)을 이용하여 분석하였다. Norvaline (Wako Pure Chemical)은 internal standard로 사용하였으며 모든 표준용액은 100 nmol/mL의 농도로 사용하였다.

결과 및 고찰

유리당 함량

동풍 배추(Winter Pride) 및 55일 배추(55days)로 김치를 제조하여 저장하는 동안 glucose, fructose, sucrose의 유리당을 분석한 결과는 Fig.2에 나타내었으며 종자별, 부위별, 저장 동안에 함량차이 및 변화가 있는 것으로 나타났다. 동풍배추의 경우 midrib 부분이 leaf 부분의 함량보다 높은 것으로 나타났으며 core, middle, outward 부위 순으로 함량이 높은 것으로 측정되었다. 저장기간에 따른 함량변화를 측정하여 본 결과 sucrose와 fructose의 경우 저장일수가 증가 할수록 midrib 부위의 함량이 감소하는 것으로 나타났으며 이는 김치발효과정에서 당류가 젖산의 기질로 쓰이기 때문이다(15). 55일 배추의 경우 glucose와 sucrose의 경우 midrib 부위가 leaf 부위에 비하여 함량이 높은 것으로 나타났다. Core midrib 부위의 경우 저장 3주에서 4주 사이에 함량이 크게 증가하는 결과가 나타났으나 이것을 일반적인

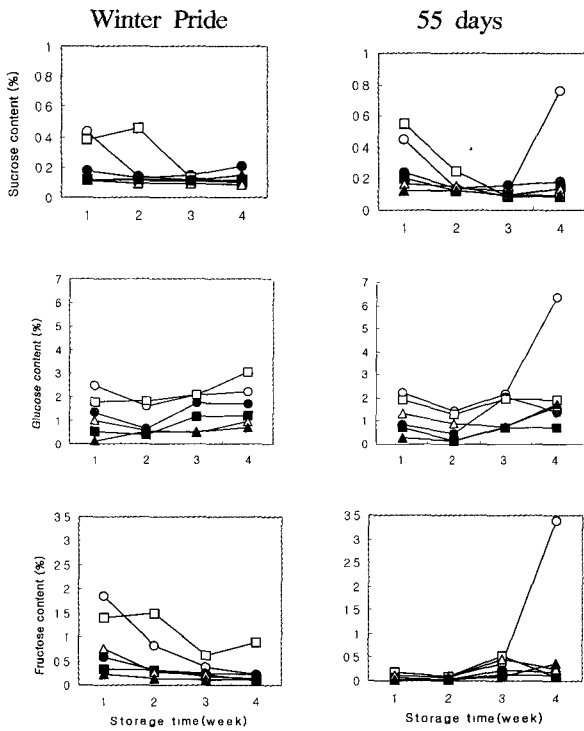


Fig. 2. Changes in soluble sugar levels during storage of Kimchi stored at 4°C.

○ : core midrib □ : middle midrib △ : outward midrib
● : core leaf ■ : middle leaf ▲ : outward leaf

발효과정에서의 유리당 함량변화와는 다른 경향을 나타내었다.

Vitamin U의 함량

배추 품종별, 부위별, 저장기간에 따른 vitamin U의 함량과 변화 경향은 Fig.3에 나타내었다. 품종별 함량을 비교하여 본 결과 55일 배추의 함량이 동풍배추의 함량보다 다소 높은 것으로 측정되었으나 큰 함량 차이를 나타내지는 않았다. 두 품종 모두 부위별 함량을 분석하여 본 결과 leaf 부위의 함량이 midrib 부위 비하여 함량이 높은 것으로 나타났으며, outward, middle, core의 순으로 함량이 높은 경향을 나타내었다. 특히, 55일 배추의 core midrib의 경우 저장 2주후부터의 함량이 크게 증가하는 것으로 분석되었다. 또한 숙성기간이 경과할수록 vitamin U의 함량이 증가하는 것으로 보아 김치의 발효과정이 vitamin U 함량에 영향을 주는 것으로 추정된다. Vitamin C의 경우 숙성기간 동안 vitamin C 합성효소에 의해 vitamin C가 합성되기 때문이라는 연구결과(16)가 보고되었으나 vitamin U에 대해 보고된 내용이 없으며, 본 연구결과를 바탕으로 김치 숙성과정 동안 vitamin U 합성효소의 작용이 증가하는 것으로 추정된다.

유리 amino acid의 함량

주요 아미노산의 함량을 품종별, 부위별, 저장기간별 분석하여본 결과는 Table 1-1,2,3에 각각 나타내었다. Vitamin

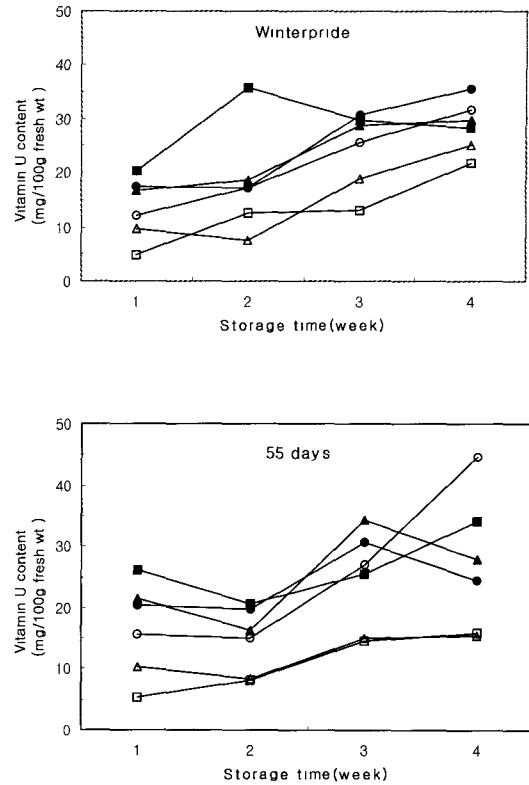


Fig. 3. Vitamin U content in Kimchi made from different parts of Chinese cabbages.

○ : core midrib □ : middle midrib △ : outward midrib
● : core leaf ■ : middle leaf ▲ : outward leaf.

U의 함량결과와 유사하게 free amino acids의 함량의 경우도 leaf 부위의 함량이 midrib 부위 비하여 함량이 높은 것으로 나타났으며 core>middle>outward 부위 순으로 함량이 높은 것으로 분석되었다. 특히, threonine, alanine, proline은 배추김치에서 분석한 아미노산중 함량이 상대적으로 높은 것으로 분석되었으며 이는 Lee(17)의 유리아미노산 함량 분석결과와도 유사한 결과이다. 부위별 함량을 보면 leaf 부위가 midrib 부위보다 더 높은 함량을 나타내었으며 품종별 함량차이를 분석하여 보면 55일 배추의 amino acids 함량이 더 높은 것으로 조사되었다. Vitamin U는 natural amino acids(8-9)로 알려져 있는 것으로 보아 amino acids의 함량과 관련 있을 것으로 추정하였으며 실험분석 결과 유사한 경향을 나타내는 것으로 조사되었다. 특히, vitamin U의 전구체인 methionine과의 관계를 조사하여 본 결과(Fig.4) leaf 부위의 함량이 midrib 부위보다 높고 저장기간이 증가할수록 함량도 증가한다는 결과는 유사한 것으로 분석되었으나 vitamin U의 경우는 outer 부위의 함량이 높고, methionine의 경우 core 부위의 함량이 높은 것으로 다소 다른 함량을 나타내었다. 따라서 vitamin U의 함량과 methionine의 상관관계에 대해서는 더 많은 연구가 진행 되어야 할 것으로 사료된다.

Table 1. Levels of various amino acids in core parts of Korean Chinese cabbage of during different *Kimchi* storage times

Amino acid	Part of Chinese cabbage							
	Core leaves				Core midribs			
	1 weeks	2 weeks	3 weeks	4 weeks	1 weeks	2 weeks	3 weeks	4 weeks
Winter Pride cultivar								
L-Alanine	1098.73	829.31	1065.92	1112.12	1312.81	1190.04	1044.55	1254.43
L-Arginine	235.54	139.22	80.71	49.49	135.63	103.19	64.59	61.84
L-Aspartic acid	120.03	90.21	130.44	135.47	87.78	64.09	103.47	122.21
L-Glutamic acid	504.71	363.65	483.74	446.77	298.58	283.56	348.99	390.12
Glycine	81.77	75.14	113.32	138.67	125.62	115.96	113.07	148.15
L-Histidine	88.65	80.67	105.86	108.71	99.77	118.63	101.75	119.64
L-Proline	1080.72	1038.09	1210.88	1115.15	1070.59	991.31	993.63	948.71
L-Serine	224.79	181.29	244.66	232.02	236.65	223.63	212.74	239.23
L-Threonine	1011.98	890.08	1211.26	1299.08	1581.14	1414.75	1245.20	1315.02
55 days cultivar								
L-Alanine	906.17	713.42	1015.44	750.50	1552.01	834.12	1075.44	1497.57
L-Arginine	215.04	107.62	58.59	34.53	106.82	60.09	46.81	62.37
L-Aspartic acid	102.01	93.56	119.35	98.33	83.08	83.63	105.20	173.42
L-Glutamic acid	472.65	397.11	498.52	391.42	386.73	327.20	437.30	683.61
Glycine	97.50	96.50	150.54	121.28	186.53	118.70	144.88	223.19
L-Histidine	75.68	61.61	91.25	70.64	81.65	58.80	88.06	133.67
L-Proline	962.46	781.66	991.40	818.26	844.55	724.74	749.14	1230.85
L-Serine	289.57	240.58	314.73	252.57	367.47	267.43	298.23	463.90
L-Threonine	1205.05	932.79	1489.07	1162.78	1555.81	1319.83	1235.10	2006.45

Table 2. Levels of various amino acids in middle leaf parts of Korean Chinese cabbage of during different *Kimchi* storage times

Amino acid	Part of Chinese cabbage							
	Middle leaves				Middle midribs			
	1 weeks	2 weeks	3 weeks	4 weeks	1 weeks	2 weeks	3 weeks	4 weeks
Winter Pride cultivar								
L-Alanine	738.14	677.62	678.55	772.38	784.77	725.93	734.02	847.80
L-Arginine	193.03	149.68	59.21	38.97	135.08	138.59	116.53	72.06
L-Aspartic acid	116.14	117.31	125.83	119.10	80.15	90.73	108.37	105.57
L-Glutamic acid	448.80	400.82	425.33	452.11	343.55	338.40	406.13	429.18
Glycine	52.74	59.41	69.31	87.13	82.54	72.41	76.99	90.55
L-Histidine	54.87	59.42	60.66	61.18	52.34	57.27	60.52	60.69
L-Proline	721.60	856.65	757.49	665.19	705.68	730.58	811.01	632.70
L-Serine	182.46	206.19	186.99	206.21	172.10	209.71	208.62	204.95
L-Threonine	917.35	982.31	1034.59	1214.80	1311.53	1437.65	1356.80	1227.08
55 days cultivar								
L-Alanine	966.64	549.80	1016.94	699.06	1218.90	655.27	773.74	766.12
L-Arginine	222.01	106.98	120.03	56.95	139.15	109.32	108.49	108.91
L-Aspartic acid	149.35	103.66	167.66	127.19	111.49	89.48	86.00	94.95
L-Glutamic acid	527.20	393.50	620.69	473.10	427.14	355.74	332.24	397.75
Glycine	79.37	57.33	88.93	78.84	95.26	67.75	69.58	82.36
L-Histidine	71.50	45.06	80.82	57.64	62.59	39.93	51.47	52.13
L-Proline	903.37	583.25	786.16	599.97	747.28	574.71	628.24	568.71
L-Serine	264.51	136.56	227.22	173.30	299.13	169.83	160.23	173.38
L-Threonine	1258.91	761.52	1214.95	1123.50	1532.54	1316.12	1142.50	1197.91

Table 3. Levels of various amino acids in outward leaf parts of Korean Chinese cabbage of during different Kimchi storage times

amino acid	Part of Chinese cabbage							
	Outward leaves				Outward midribs			
	1 weeks	2 weeks	3 weeks	4 weeks	1 weeks	2 weeks	3 weeks	4 weeks
Winter Pride cultivar								
L-Alanine	314.15	307.61	303.41	275.95	123.25	203.03	209.09	258.41
L-Arginine	155.78	46.52	12.45	27.23	35.53	22.72	22.73	19.56
L-Aspartic acid	85.79	92.72	82.64	78.75	40.17	44.44	44.61	72.20
L-Glutamic acid	229.23	334.17	302.31	288.06	164.71	179.49	197.13	164.08
Glycine	46.04	46.87	49.59	45.85	21.60	29.11	32.11	44.18
L-Histidine	36.91	40.74	44.86	41.51	13.59	17.94	24.56	32.14
L-Proline	210.63	117.56	180.34	175.80	78.06	72.25	108.22	141.61
L-Serine	129.81	113.22	118.05	106.03	55.56	56.34	76.20	94.46
L-Threonine	201.18	543.86	190.25	176.38	217.42	261.59	124.45	141.95
55 days cultivar								
L-Alanine	425.26	273.73	335.33	475.45	163.08	169.81	252.35	272.18
L-Arginine	120.78	19.66	12.68	12.94	25.66	15.97	19.82	16.03
L-Aspartic acid	122.22	82.08	103.25	146.73	40.74	43.85	66.97	76.25
L-Glutamic acid	361.99	224.64	327.73	448.37	189.98	154.19	252.35	266.15
Glycine	64.54	46.47	60.28	83.88	21.82	28.06	47.64	52.05
L-Histidine	41.67	30.95	39.91	49.33	12.31	15.90	25.42	26.07
L-Proline	474.95	238.63	335.85	425.65	170.92	171.39	254.68	239.03
L-Serine	87.61	79.42	107.49	137.62	51.87	51.28	71.12	72.28
L-Threonine	126.19	149.26	191.16	248.18	211.88	227.57	133.01	135.14

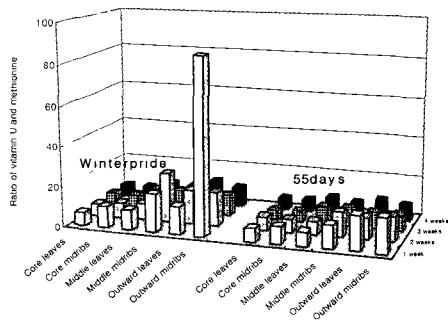


Fig. 4. Ratio of vitamin U and methionine in different parts of Chinese cabbage Kimchi made from Winterpride and 55days cultivars.

요 약

본 연구에서는 배추김치를 종자별, 부위별, 저장조건별 유리당, vitamin C, amino acids의 함량을 분석하고 변화 경향을 조사하여 보았으며 vitamin C의 전구물질인 methionine과의 상관관계에 대한 연구를 수행하였다. 유리당의 경우 core > middle > outward 부위 순으로 높은 함량을 나타냈으며, midrib 부위의 함량이 높은 것으로 조사되었다. Vitamin U의 경우 55일 배추 outward leaf 부위에서 함량이 가장 높았으며 저장기간이 증가 할수록 함량이 증가하는

경향을 나타내었다. 유리 amino acids의 함량은 vitamin U와 같이 outward leaf 부위가 전반적으로 높았으며 특히 threonine, alanine, proline이 가장 풍부한 아미노산으로 조사되었다. Vitamin U의 전구물질인 methionine의 함량은 부위별, 저장조건별 큰 차이를 보여주었으나, vitamin U 함량에 미치는 영향에 대한 뚜렷한 상관관계는 보이지 않았다.

감사의 글

본 연구는 '2004년 덕성여자대학교 교내연구비' 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Willians, G., Lambert, N., Plumb, G.W., Chamber, S., Tawfiq, N. and Rhodes, MJC. (1996) Antioxidant activity of extracts from fruit and vegetables : effects of processing, in AGRI-Food Quality : An Interdisciplinary Approach, Ed by Fenwick GR, Hedley C, Richards RL and Khokhar S The Royal Society of Chemistry, Cambridge., 351-359

2. Okubo, K. (1996) Health enhancing ingredients of soybean in foods: oxygen radical scavenging characteristics of DDMP saponins and the related substances in AGRI-Food Quality: an Interdisciplinary approach, Ed by Fenwick GR, Hedley C, Richards RL and KhoKhar S. The Royal Society of Chemistry, Cambaridge., p.380-385
3. Maw, G.A. (1981) The Chemistry of the Sulfonium Group. John Wiley and Sons, Ltd., London., p.704-770
4. Leung, C.P. and Leung, W.K.H. (1989) Determination of vitamin U and its degradation products by high-performance lipid chromatography with fluorescence detection. J. Chromatgr., 479, 361-367
5. Bukin, V.N. and Anisimov, V.E. (1973) Viramin U: Priroda, Svoistva, Primenenie(Vitamin U: Nature, Features and Application). Nauka, Moscow., 160
6. Gessler, N.N., Bezzubov, A.A., Podlepa, E.M. and Bykhovskii, V. Ya. (1991) S-methylmethionine (vitamin U) metabolism in plants. Applied Biochemistry and microbiology., 27, 192-199
7. Gessler, N.N., Kharchenko, L.I., Pavlovskaya, T.E. and Bykhovskii, V. Ya. (1996) Radioprotective effects of S-methylmethionine(vitamin u). Applied Biochemistry and Microbiology., 32, 599-601
8. Green, R.C. and Davis, N.B. (1960) Biosynthesis of S-methylmethionine in the jack bean. Biochim Biophys Acta., 43, 360-362
9. Giovanelli, J., Mudd, S.H., and Datko, A.H. (1980) Sulfur amino acid in plants. The Biochemistry of Plants, Miffin, B.J.,Ed., Academic Press, New York., 5, 453-505
10. Baum, H.J., Madison, J.T. and Thompson, J.F. (1983) Feedback inhibition of homoserine kinase from radish leaves. Phytochemistry., 22, 2409-2412
11. Park, K.T., Baek, K.A., Rhee, S.H. and Cheigh, H.S. (1995) Antimutagenic effects if Kimchi. Foods Biotech., 4, 141-145
12. Choi, M.W., Kim, K.H. and Park, K.Y. (1997) Effects of *Kimchi* extracts on the growth of sarcoma-180 cells and phagocytic activity of mice (in Korean). J. Korean Soc. Food Nutr., 26, 254-269
13. Son, T.J. (1992) Antimutagenic activities of lactic acid bacteria isolated from *Kimchi* (in Korean). M.S. Thesis, Pusan National Univ. Korea.
14. Hwang, S.Y., Hur, Y.M., Choi, Y.H., Rhee, S.H., Park, K.Y. and Lee, W.H.(1997) Inhibitory effects of *Kimchi* extracts on mutagenesis of aflatoxin B1 (in Korean). Environ. Mut. Carcino., 17, 133-137
15. Ha, J.H., Hawer, W.S., Kim, Y.J., Nam, Y.J. (1989) Changes go Free Sugars in *Kimchu* during Fermentation. Korean J. Food Sci Technol., 21, 633-638
16. Choi, S.Y, Hahn, Y.S. (1997) The changes of vitamin C content in Yulmoo Mulkimchi according to the shift of fermentation temperature. J. Korean Soc. Food Sci., 13, 364-368
17. Lee, Y.K., Lee, M.Y., Kim, S.D. (2004) Effect of Monosodium Glutamate and Temperature Change on the Content of Free Amino Acids in *Kimchi*. Korean J. Food Sci Technol., 33, 399-404

(접수 2005년 5월 7일, 채택 2005년 7월 29일)