

〈研究論文〉



## 열무김치 熟成에 따른 chlorophyll 變化에 관한 研究

A study on the change up chlorophyll  
due to the fermentation of Kim chi

浦項實業專門大學 食品營養學科 教授 吳 勝 熙\*

### 〈Abstract〉

This investigation was attempted to determine changes in chlorophyll. Pheophytin content PH and titratable acidity during young redish Kim chi fermentation. Young redishes divided in to leaf and vein and fermented in dark room for 35 days at 10°C after pickling each group.

Samples were collected at 5 days interval for the chemical analysis.

The following results were obtained.

1. Chlorophyll content in young redish was decreased by decreasing PH during fermentation periods. Chlorophyll content decreased from 11.60mg/g to 7.62mg/g in leaf,

from 0.48mg/g to 0.33mg/g in vein respectively during 35 days fermentation periods.

In contrast to chlorophyll.

pheophytin content increased as chlorophyll content decreased during the period.

The ratio of chlorophyll a and b content in young redish about 3 : 1 in leaf and vein and decreased nearly the same ratio during fermentation periods. In case of pheophytin a and b it was increased without any relation with the rotio chlorophyll a and b.

In generally, the optimum PH for eating was known 4.3 to 5.0

Young redish Kim chi was reached the optimun PH at 15 to 25 days of fermentation at 10°C.

At this periods. Chlorophyll content varied from 11.32mg/g to 9.30mg/g for leaf and from 0.43mg/g to 3.37mg/g for vein, respectively.

2. Titratable acidity(as lactic acid) was increased to 0.54% in leaf at 20 days fermentation period during Kim chi fermentation. and nearly unchanged until 30days.

\* 産業應用 技術士(食品製造加工)

At the end of fermentation period the titratable acidity was about 0.30%.

Titratable acidity was increased as decreasing pH. and the correlation coefficients was  $-0.92$  in leaf and  $-0.77$  in Vien.

3. Correlation between titratable acidity and chlorophyll, pheophytin content was not significant statistically.

## I. 緒 論

Chlorophyll은 식물의 녹색 부분의 주색소로서 carotenoid와 더불어 chloroplast 속에 공존하며, 과실, 야채의 신선도를 나타내며 음식의 식욕을 돋구는 원인이 되기도 한다.

조리나 가공시에 chlorophyll의 보유는 녹색 채소에 있어서 중요한 것이다.

Chlorophyll은 식물이 건전한 호흡을 행할 경우는 비교적 안정하지만 저장이나 가공중에 그 조건에 따라서 pheophytin으로 변한다.

Chlorophyll은 porphyrin의 magnesium 복합염으로 pytol가 ester 상태로 존재하며 chlorophyll a와 chlorophyll b의 비율은 3:1이다. Macknney and Weast<sup>1)</sup>는 1940년에 oxalic acid를 사용하여 chlorophyll에서 pheophytin으로 변하는 관계를 기초로 하여 실험하였다.

자연상태에서 chlorophyll은 protein 또는 lipoprotein과 결합한 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

일반적으로 chlorophyll 함량이 많은 식물은 vitamin C도 많다고 한다.<sup>3)</sup>

筆者는 김치의 熟成에 따른 chlorophyll의變化에 關하여 研究코자 하는 바, 우선 김치에 關한 연구를 살펴보면 vitamin C에 대해서는 李<sup>4)</sup> 金<sup>5)</sup>, 宋<sup>6)</sup> 등 많은 연구가 되어 있는데 대체로 김치 숙성초기에 vitamin C 함량에 증가 현상이 있다가 숙성과 더불어 감소한다고 했다.

蔡<sup>7)</sup> 등은 완숙기에 열무김치 국물에 vitamin C가 국물에 56.4mg% 건지에 25mg%가 있다고 했으며, 禹<sup>8)</sup>는 김치의 숙성 환경이 vitamin C의 생합성 및 파괴에 미치는 영향에 關하여 연구한 바 glucose와 galacturonic acid가 김치 숙성中 vitamin C 生合成의 기질로 利用되며 특히 galacturonic acid가 效과적이며 glass와 오

지 그릇이 paraffin보다 vitamin C 파괴에 큰 영향을 미친다고 報告되었다.

김치 발효는 단순한 젖산 발효만이 아닐 것이라는 것은 200여종의 젖산균과 수종의 호기성 균을 분리 등정한 것을 보아도 짐작할 수 있는 일이다.<sup>9)</sup>

이러한 여러가지 연구 중에서 김치의 chlorophyll에 關한 연구는 없었다.

특히 하절기 열무김치 숙성과정 중 pH 변화에 따른 chlorophyll의 변화에 關한 실험을 하고 그 결과를 考察하였기에 보고하는 바이다.

## II. 實驗材料 및 方法

### 1. 實驗材料

김치 재료인 열무는 1984年 7月 15日경 파종한 열무를 뜰에서 8월 14일경에 平均 잎 37.3cm 뿌리 15.7cm 자란 것을 구입하여 잎맥(vein)과 잎(leaf)두 부분으로 나누어 잎맥은 약 3cm 길이로 절단하였고, 잎은 잘게하여 고르게 섞은 것을 材料로 하였다.

### 2. 實驗方法

#### 1) 김치의 제조

김치 재료는 열무(leaf, vein) 1kg 당 마늘 15g, 생강 10g, 고추 5g, 소금 45g, 증류수(pH 5.80) 750ml의 비율로 하였다.

마늘, 생강, 고추는 같은 크기로 채썰었으며, 열무는 3회 씻은 후 15% 소금물에 1시간 절인 후 증류수로 2회 씻어서 30분간 물기를 뺀 다음 재료를 섞어서 같은 크기의 김치 항아리에 담아서 10°C 항온실 어두운 곳에서 숙성시키면서 35日간 5日간격으로 각각 채취하였다. 잎·잎맥의 각각 용기에서 국물과 건지를 일정한 비율로 취하고 국물은 취한 그대로 pH를 측정하고 freezing한 후 titratable acidity 측정시료

로 하였다.

건지는 일정량의 증류수에 2회 씻은 후 chlorophyll과 pheophytin의 측정시료로 하였으며, 각 실험은 3회 반복하였다.

2) 수분 정량

金<sup>10)</sup>의 方法에 의하여 잘게 썰어 혼합한 시료(A)g를 50~60°C에서 3일간 건조 후 12시간 상온에 방치한 것을 평량(B)g한다. 이것을 細末로 하여 (C)g 취한 후 105°C로 건조하여 함량이 될 때까지 평량 (D)g 한 후 다음계산식에 의하여 함량을 산출하였다.

$$\frac{\frac{B}{C} \times D + (A - B)}{A} \times 100 = \%$$

3) Titratable acidity 측정

시료 5ml를 취하여 증류수 15ml로 희석한

다음 pH meter를 사용하여 pH 8.10을 end point로 하여 standardized 0.1N NaOH로 적정하여 lactic acid로 계산하였다.<sup>11)</sup>

4) pH 측정

김치 국물은 채취한 그대로 pH meter로 측정하였으며 건지는 10g을 평량한 후 증류수 50ml를 첨가하여 hamogenization 한 후 pH meter로 측정하였다

5) Chlorophyll과 pheophytin 측정방법

Chlorophyll과 pheophytin은 L. Pvernon<sup>12)</sup> 法에 의해서 측정하였는데, Fig.1과 같다. Sample(잎 : 17.5g 잎맥 : 35g)을 취하고 acetone 125ml를 加하여 homogenization 한 후 filtration 하여 80% acetone으로 250ml까지 채웠다.

Control sample과 conversion sample로 나누어 control sample을 80% acetone 3ml에

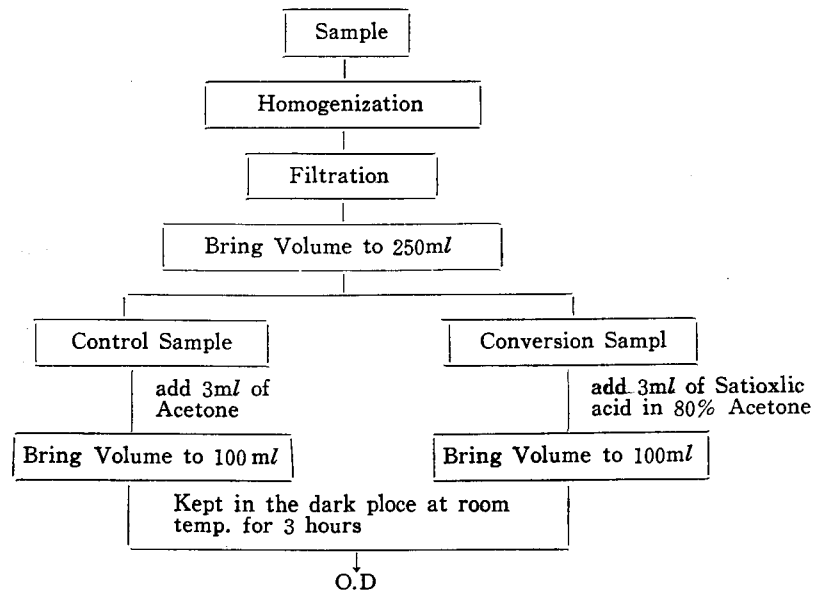


Fig. 1. Determination of Chlorophyll and Pheophytin Contents in Kimchi

sample 97ml을 넣어 100ml로 채웠고, conversion sample은 80% acetone에 oxalic acid를 포화시킨 것 3ml에 sample 97ml를 넣어 100ml로 채웠다.

각 각 상온 어두운 곳에서 3시간 방치한 후 잎은 6배로 희석하였고, 잎맥은 그대로 optical density를 읽었다.

Control sample은 chlorophyll 함량 계산에 사용되었으며, conversion sample은 pheophytin

함량 계산에 사용하였다.

Fig.1에서 얻은 O.D를 다음 계산식에 의해서 chlorophyll, pheophytin의 함량을 계산하였다.

Evaluation for the calculation of chlorophyll and pheophytin contents.

㉔ Total chlorophyll (mg/l)

$$= 6.45(A_{665}) + 17.72(A_{649})$$

㉕ Chlorophyll a (mg/l)

$$= 11.63(A_{665}) - 2.39(A_{649})$$

㉔ Chlorophyll b (mg/l)  
 $=20.11(A649)-5.18(A665)$

㉕ Total pheophytin (mg/l)  
 $=77.58(A536)-0.33(A666)$

㉖ Pheophytin a (mg/l)  
 $=21.67(A666)-17.42(A536)$

㉗ Pheophytin b (mg/l)  
 $=95.00(A536)-22.00(A666)$

6) 통계처리

Randomized block design 을 사용해서 처리 구간의 유의성을 검정했으며, 평균치간의 유의성은 Duncan's multiple range test 에 의해서 했다.

Correlation coefficient 를 구하여 상관의 유무를 비교하였다.<sup>13)</sup>

### Ⅲ. 結果 및 考察

#### 1. 김치 숙성에 따른 titratable acidity 변화

본 실험에서 titratable acidity 의 변화는 Fig. 2 와 같이 점점 증가하다가 일정한 상태를 유지한 후 감소하였다.

Table. 2 에서 보는 바와 같이 잎의 경우 5 일째 lactic acid 로서 0.20%에서 점점 증가하다가 25 일째 0.56%로서 최고에 달했으며, 그후는 약간씩 감소하는 경향이였다.

잎맥의 경우 5 일째 0.07%에서 25 일째 0.35%

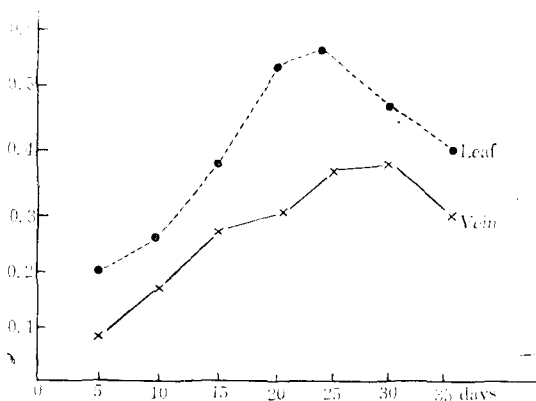


Fig. 2. Changes in titratable acidity during Kim chi fermentation (as lactic acid)

로 최고에 달한 후 거의 일정한 상태로 유지된 후 약간씩 감소하였으며 잎의 잎맥의 acidity 보다 높은 상태를 유지하였다.

鄭<sup>14)</sup>은 산도가 침지후 7 일까지는 점점 증가하다가 그 후는 거의 일정하였다고 보고하였고, 金<sup>15)</sup>은 pH는 산량에 관계없이 변화하였으며, 김치의 산량은 염분 농도에 반비례 한다고 하였다.

즉 acidity 에 있어서 pH가 가장 낮다고 산 함

Table 1. Analysis of Variance of the titratable acidity during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	F.
Leaf	Total	20		
	Replicates	2	0.0009	1.86
	Treatments	7	0.1030	206.00**
	Error	11	0.0004	
Vein	Total	20		
	Replicates	2	0.0034	8.50
	Treatments	7	0.0513	128.25**
	Error	11	0.0004	

\*\* Significant at 0.01 level of probability

Table 2. Changes in titratable acidity during kim chi fermentation<sup>1)</sup>

	Replicates fermentation periods(days)	Replicates			Mean <sup>2)</sup>
		I	II	III	
Leaf	5	0.19	0.22	0.20	0.20e
	10	0.25	0.27	0.27	0.26de
	15	0.38	0.38	0.38	0.38b.e
	20	0.54	0.56	0.53	0.54a
	25	0.51	0.58	0.58	0.56a
	30	0.44	0.44	0.44	0.44b
	35	0.36	0.37	0.33	0.33c.d
Vein	5	0.08	0.07	0.08	0.07e.f
	10	0.15	0.15	0.17	0.15e
	15	0.25	0.25	0.25	0.25c.d
	20	0.25	0.24	0.30	0.28b.c.d
	25	0.33	0.32	0.41	0.35a.b
	30	0.32	0.34	0.41	0.35a
	35	0.30	0.29	0.33	0.30a.b.c

Note: 1) expressed as % lactic acid

2) The mean value followed by the same letter are not significantly different at 0.05 level

량이 최고로 증가하는 것은 아니었으며, 잎, 잎맥 모두 점점 증가하다가 일정한 상태로 유지된 후 약간씩 감소하였다. titratable acidity와 pH의 correlation coefficient는 잎이  $-0.92$ 이고 잎맥이  $-0.77$ 이다.

## 2) 김치 숙성에 따른 pH 변화

本實驗에서는  $10^{\circ}\text{C}$ 에서 숙성시키면서 pH 변화를 조사한 것이 Fig.3과 같이 점차 감소하는 경향이 있다.

Table.4에서 보면 잎의 경우 국물, 건지 모두 25日까지 감소하였는데 최저 pH 4.78까지 내려갔으며, 잎맥의 경우 30日째 최저 3.79까지 감소하였다.

李, 李<sup>4)</sup> 등은 김치를 담근 후 숙성과정에 있어서 급속히 pH가 감소하다가 서서히 감소한다 하였으며, 김치 맛이 좋은 상태에 있어서의 pH는  $5.0\sim 4.5$ 이었고, 우리가 먹을 수 있는 범위는 pH 4.0 이상에서 였다고 보고하였다.

宋, 曹, 朴<sup>6)</sup> 등은 blanching하여 담근 김치 국물의 산 생성 效能은 정상적인 방법에 의하여 담근 것 보다 억제되었으나 blanching한 김치의 신선도가 약화되었다고 보고하였다.

宋, 曹, 金<sup>16)</sup> 등은 김치는  $30^{\circ}\text{C}$ 에서 30~35시간 숙성시킨 것이 발효미생물의 消長으로 보나 김치 성분 변화로 보아 가장 맛있고 영양이 좋은 김치라 할 수 있다고 보고 하였다.

즉 잎, 잎맥의 pH 변화는 점점 감소하다가 거

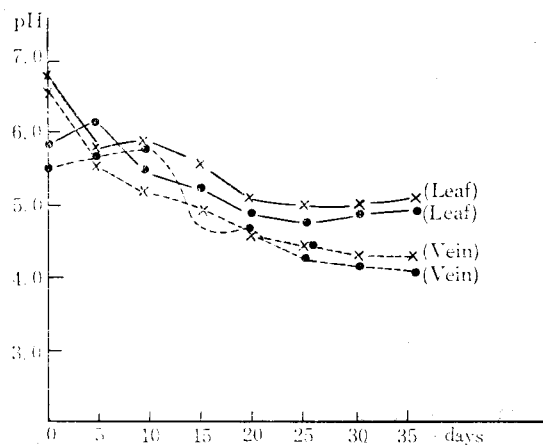


Fig. 3. Changes in PH during Kimchi fermentation

의 일정한 상태로 유지되면서 미세한 변화를 보였다.

Table. 3. Analysis of variance of PH change during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	F.
Leaf	Total	23		
	Replicates	2	0.08	1.33
	Treatments	7	0.85	14.17**
	Error	14	0.06	
Vein	Total	23		
	Replicates	2	0.18	4.50
	Treatments	7	1.22	30.50**
	Error	14	0.04	

\*\* Significant at 0.01 level of probability

Table. 4. Changes in PH during Kim chi fermentation

	Replicates fermentation periods (days)	Replicates			Mean <sup>1)</sup>
		I	II	III	
Leaf	0	5.95	5.90	5.90	5.91a
	5	6.29	6.16	6.25	6.23a, b
	10	5.45	5.35	5.25	5.35b, c
	15	5.20	5.20	5.10	5.16c
	20	4.80	4.75	4.80	4.78c
	25	4.89	4.86	4.92	4.89c
	30	4.58	4.90	5.22	4.90c
	35	4.95	4.31	5.59	4.95c
Vein	0	5.50	5.47	5.52	5.49a
	5	5.73	5.82	4.68	5.74b, c
	10	4.75	4.80	4.70	5.75a, b, c
	15	4.70	4.70	4.60	4.66a, b, c, d
	20	4.50	4.60	4.00	4.56a, b, c, d
	25	4.13	4.29	3.93	4.11e
	30	3.83	3.78	3.78	3.79e
	35	3.95	3.92	3.94	3.93e

Notes: 1) The mean value followed ley the same letter are not significantly different at 0.05 level.

## 3) 김치 숙성에 따른 chlorophyll의 변화

Chlorophyll은 酸에 의하여 Mg가 떨어져 나와서 pheophytin이 된다. 한편 chlorophyll은 chlorophyllase에 의해서 pytol이 分離되어 chlorophyllide가 되고 이것은 산에 의해서 다시 Mg

가 제거되어 pheophorbide가 되기도 한다.

이와 같이 chlorophyll은 산과 작용하면 그 함량은 감소한다고 생각된다.

Chlorophyllase는 Willstater과 Stoll<sup>17)</sup>에 의해서 1910년에 일찍 발견된 효소이다.

本實驗에서는 침지후 10°C로 숙성시키면서 수분함량을 조사한 바 신선한 열무 잎에 90.62%에서 5日째 90.15%로 감소하였고 잎맥은 신선물에 93.11%서 5日째 90.73%로 감소하였는데 그 후는 신선물의 수분함량과 같이 비교적 평행을 유지하였다.

5日까지는 절일 때 탈수된 열무가 국물의 염도와 평행이 유지되지 못했기 때문이라 생각한다.

Total chlorophyll의 함량 변화에 관해서 35日째 약 40% 정도 감소하여 7.86mg/g이 되었다.

잎맥의 경우 0.48mg/g에서 35日째 0.33mg/g으로 감소했는데 잎은 25日 후부터 미세한 변화를 보였고 잎맥은 30日以後부터 미세한 변화를 보였다.

chlorophyll a의 변화는 Table. 8과 같고 chlorophyll b의 함량 변화는 Table. 10과 같은데 chlorophyll a와 b의 비율은 열무의 leaf와 vein에 있어서 3:1로 존재하였는데 숙성기간 동안 거의 비슷한 비율로 감소하는 경향을 나타내었다.

宋<sup>18)</sup>는 chlorophyllase에 관한 연구에서 chlorophyll의 안정성에 관한 것으로서 chlorophyllase 반응의 최적조건은 25~30°C, pH 7~8에 acetone 농도 50%부근이 가장 좋다고 보고하였다.

宋, 松本<sup>19)</sup> 등은 chlorophyll과 chlorophyll유도체의 광분해에 관한 연구에서 수분의 존재는 chlorophyll의 광분해를 증대시킨다고 보고하였다.

Sweeny and Martin<sup>20)</sup> 등은 pH의 buffer 사용이 7보다 높아지면 그 결과로 flavor는 나빠지고 색깔은 조금 좋아진다고 했으며, 宋<sup>21)</sup>는 chlorophyll과 chlorophyll-protein의 안정성에 관하여 加熱, 酸, 光, 遷移金屬(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) 등의 영향에 대해서 연구한 바에 의하면 chlorophyll-protein 복합체가 안정하다고 보고하였다.

Foda Waraki<sup>22)</sup> 등은 chlorophyll의 잔존은 blanching 시간, 온도의 증가에 따라 감소한다고 하였다.

즉 김치 숙성중 pH의 감소와 시간의 경과에 따라서 chlorophyll 함량이 감소하는 경향이 있다.

Table. 5. Analysis of variance of total chlorophyll during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	F.
Leaf	Total	23		
	Replicates	2	0.005	0.20
	Treatments	7	8.186	19.26**
	Error	14	0.425	
Vein	Total	23		
	Replicates	2	0.0018	1.50
	Treatments	7	0.0090	7.50**
	Error	14	0.0012	

\*\* Significant at 0.01 level of probability.

Table. 6. Changes in total chlorophyll during Kim chi fermentation<sup>1)</sup>

	Replicates				
	fermentation periods(days)	I	II	III	Mean <sup>2)</sup>
Leaf	0	11.10	11.44	12.24	11.60a
	5	11.58	11.13	11.21	11.50b.c
	10	10.00	12.81	11.32	11.38a.b.c
	15	11.10	11.22	11.34	11.32a.b.c
	20	11.10	11.29	10.85	11.10a.b.c.d
	25	10.07	10.57	10.67	9.30e
	30	7.26	7.97	7.62	6.62e
Vein	0	0.49	0.48	0.47	0.48a
	5	0.44	0.44	0.44	0.44a.b
	10	0.40	0.45	0.47	0.44a.b.c
	15	0.48	0.39	0.42	0.43a.b.c.d
	20	0.47	0.35	0.35	0.39a.b.c.d
	25	0.35	0.37	0.40	0.37b.c.d
	30	0.35	0.29	0.34	0.33d
35	0.35	0.32	0.33	0.33d	

Notes: 1) expressed as mg/g D.W.

2) The mean value followed by the same letter are not significantly different at 0.05 level

**Table 7.** Analysis of variance of chlorophyll a during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	
Leaf	Total	23		
	Replicates	2	0.13	0.68
	Treatments	7	3.76	19.79**
	Error	14	0.19	
Vein	Total	23		
	Replicates	2	0.0003	0.30
	Treatments	7	0.0042	4.20*
	Error	14	0.0010	

\* Significant at 0.05 level of probability  
 \*\* Significant at 0.01 level of probability

**Table 8.** Changes in Chlorophyll a during Kim chi fermentation<sup>1)</sup>

	fermentation periods(days)	Replicates			Mean <sup>2)</sup>
		I	II	III	
Leaf	0	8.14	8.45	8.38	8.32a
	5	8.34	8.41	7.98	8.24a.b.c
	10	7.23	8.58	8.13	7.98a.b.c.d.e
	15	7.67	8.29	8.90	8.29a.b
	20	8.38	8.15	7.70	8.08a.b.c.d
	25	7.31	7.29	6.52	7.04a.c.d.e.f
	30	5.42	6.01	5.02	5.48g
	35	6.17	5.77	6.22	6.05f.g
Vein	0	0.34	0.35	0.33	0.34a
	5	0.33	0.31	0.32	0.32a.b
	10	0.32	0.27	0.21	0.27a.b.c
	15	0.18	0.24	0.27	0.23c
	20	0.29	0.24	0.25	0.26a.b.c
	25	0.25	0.26	0.28	0.26a.b.c
	30	0.26	0.22	0.27	0.25a.b.c
	35	0.27	0.23	0.25	0.25b.c

Notes: 1) expressed as mg/g D.W.  
 2) The mean value followed by the same letter are not significantly different at 0.05 level

**Table 9.** Analysis of variance of chlorophyll b during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	F.
Leaf	Total	23		
	Replicates	2	0.01	0.13
	Treatments	7	1.20	15.00**
	Error	14	0.08	

Vein	Total	23		
	Replicates	2	0.0010	2.5
	Treatments	7	0.0028	7.00**
	Error	19	0.0004	

\*\* Significant at 0.01 level of probability.

**Table 10.** Changes in chlorophyll b during Kim chi fermentation<sup>1)</sup>

	fermentation periods(days)	Replicates			Mean <sup>2)</sup>
		I	II	III	
Leaf	0	2.80	2.90	3.05	3.15a.b
	5	3.25	3.38	3.15	3.26a
	10	2.77	3.40	3.19	3.12a.b.c.d
	15	3.29	3.03	3.10	3.14a.b.c
	20	3.27	3.13	2.87	3.09a.b.c.d.e
	25	2.57	2.45	2.31	2.45b.c.d.e.f
	30	1.84	1.96	1.47	1.76f
	35	1.76	1.76	1.86	1.80f
Vein	0	0.16	0.19	0.15	0.17a
	5	0.15	0.13	0.14	0.14a.b.c
	10	0.13	0.15	0.16	0.15a.b
	15	0.20	0.15	0.14	0.16a.b.c
	20	0.17	0.14	0.15	0.15a.b.c
	25	0.14	0.11	0.14	0.13a.b.c
	30	0.15	0.08	0.07	0.10a.b.c
	35	0.08	0.08	0.08	0.08c

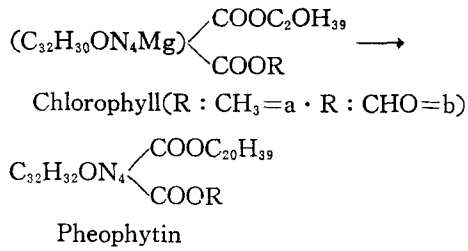
Notes: 1) expressed as mg/g D.W.  
 2) The mean value followed by the same letter are not significantly different at 0.05 level

#### 4. 김치 숙성에 따른 Pheophytin의 변화

Chlorophyll은 alkali에 의해서는 유리가 방지되어 매우 안정하다.

즉 alkali로 가열하면 pytyl ester group이 가수분해되어 짙은 초록색의 chlorophyllide가 형성되고 다시 methyl ester group이 가수분해되면 짙은 초록색의 수용성인 chlorophylline이 형성된다. 식품 중에는 알칼리성의 것이 거의 없으므로 대부분의 chlorophyll은 조리중에 조직이 파괴되어 chlorophyllase가 유리되어 나와 chlorophyllide가 된다.

Chlorophyll은 산에 의해서는 pheophytin이나 pheophorbide가 된다.<sup>23)</sup>



김치류의 녹엽·오이 등이 홍색을 띠는 것은 발효에 의하여 생긴 초산·유산이 chlorophyll에 작용하기 때문이다.

본 실험에서는 숙성중 김치의 PH가 낮아지고 chlorophyll의 감소가 나타나는데 반해서 pheophytin은 증가현상을 나타내는데 그 결과는 Table. 12와 같다. total pheophytin은 잎의 경우 신선물 9.53mg/g에서 35일째 13.97mg/g으로 증가했고 잎맥의 경우 신선물 0.38mg/g에서 35일째 0.84mg/g으로 증가 했음을 알 수 있었다.

Chlorophyll 함량의 감소에 있어서 잎의 경우 25일부터, 잎맥의 경우 30일부터의 미세한 변화보다 더 많은 양의 증가 현상을 볼 수 있었다

Pheophytin a의 변화는 Table. 14와 같고 pheophytin b의 변화는 Table. 16과 같다. Pheophytin a, pheophytin b는 잎, 잎맥에 있어서 pheophytin a보다. pheophytin b의 증가율이 크게 나타남을 알 수 있었다.

Clydesdale, Francis<sup>24)</sup> 등은 Spinach의 chlorophyll 변화를 실험하였는데 155°F에서 10분간 blanching 한 것은 chlorophyll a가 12개월 저장 후 1.36μ moles/g D.W.에서 0.00μ moles/g으로 감소했고, pheophytin a는 5.24μ moles/g에서 0.81μ moles/g으로 증가했으며, 155°F에서 MgCO<sub>3</sub>로서 PH adjusted 한 것에 10분간 blanching 한 것은 chlorophyll a가 2.40μ moles/g에서 12개월 저장 후 0.00μ moles/g으로 감소했고, pheophytin a는 0.93μ moles/g에서 12개월 저장 후 3.92μ moles/g이었다.

李, 朴, 李<sup>25)</sup> 등은 고추에 열처리한 영향에 관한 연구에서 chlorophyll 함량은 일반적으로 가열시간이 길어짐에 따라 감소하는 경향이었으며 pheophytin 생성은 chlorophyll 함량이 감소함에 따라 증가한다고 보고 하였다.

즉, 김치 숙성에 따른 chlorophyll의 감소는 pheophytin의 증가현상을 볼 수 있었다. Chlorophyll과 pheophytin의 상관계수는 잎이 -0.87이며, 잎맥이 -0.71이므로 chlorophyll의 감소와 pheophytin의 증가 현상은 正의 상관을 나타낸다.

**Table. 11.** Analysis of variance of total pheophyton during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	F.
Leaf	Total	23		
	Replicates	2	0.13	0.28
	Treatments	7	5.82	12.65**
	Error	14	0.46	
Vein	Total	23		
	Replicates	2	0.0008	0.17
	Treatments	7	0.0835	18.15**
	Error	14	0.0046	

\*\* Significant at 0.01 level of probability

**Table. 12.** Changes in total Pheophytin during Kim chi fermentation<sup>1)</sup>

	Replicates	fermentation periods(days)			Mean <sup>2)</sup>
		I	II	III	
Leaf	0	8.88	9.95	9.76	9.53d
	5	11.32	9.18	10.25	10.25c.d
	10	10.25	10.63	11.01	10.63c.d
	15	11.19	11.38	11.00	11.19b.c.d
	20	10.98	11.46	11.22	11.22b.c.d
	25	12.20	11.60	11.00	11.60b.c
	30	12.00	12.61	13.22	12.61a.b
	35	14.94	13.00	13.97	13.97a
Vein	0	0.40	0.40	0.34	0.38f
	5	0.47	0.41	0.42	0.43e.f
	10	0.55	0.62	0.56	0.58c.d.e.f
	15	0.55	0.70	0.64	0.63b.c.d.e
	20	0.83	0.63	0.68	0.71a.b.c.d
	25	0.65	0.72	0.76	0.71a.b.c
	30	0.80	0.74	0.89	0.81a.b
	35	0.91	0.79	0.83	0.84a

Notes: 1) expressed as mg/g D.W.

2) The mean Value followed ley the same letter are not significantly different at 0.05 level



**Table 13.** Analysis of variance of pheophytin a during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	F.
Leaf	Total	23		
	Replicates	2	0.02	0.17
	Treatments	7	0.47	3.92*
	Error	14	0.13	
Vein	Total	23		
	Replicates	2	0.0102	20.40
	Treatment	7	0.0033	9.60**
	Error	14	0.0005	

\* Significant at 0.05 level of probability  
 \*\* Significant at 0.01 level of probability

**Table 14.** Change in pheophytin a during Kim chi fermentation<sup>1)</sup>

	fermentation periods(days)	Replicates			Mean <sup>2)</sup>
		I	II	III	
Leaf	0	8.55	8.22	7.89	8.22b.c
	5	8.67	8.96	8.35	8.66b.c.d
	10	8.86	8.80	8.80	8.82a.b.c.d
	15	10.15	8.99	8.99	9.37a.b
	20	9.00	9.40	9.95	9.45a
	25	9.75	8.85	8.95	8.84a.b.c.d
	30	9.54	8.80	8.27	8.87a.b.c
	35	8.60	8.80	8.64	8.68a.b.c.d
Vein	0	0.23	0.22	0.34	0.27e
	5	0.30	0.29	0.27	0.29c.d.e
	10	0.33	0.34	0.31	0.33a.b.c.d
	15	0.35	0.34	0.28	0.33a.b.c
	20	0.30	0.30	0.25	0.28c.d.e
	25	0.35	0.31	0.43	0.36a
	30	0.34	0.30	0.37	0.34a.b
	35	0.37	0.32	0.33	0.32a.b.c.d.e

Notes: 1) expressed as mg/mg D.W.  
 2) The mean value followed by the same letter are not significantly different at 0.05 level

**Table 15.** Analysis of variance of pheophytin b during Kim chi fermentation

	Sources	D.F.	M.S.	F.
Leaf	Total	23		
	Replicates	2	0.91	15.16
	Treatments	7	1.42	23.67**
	Error	14	0.06	

Vein	Total	23		
	Replicates	2	0.0005	0.10
	Treatments	7	0.0538	10.98**
	Error	14	0.0049	

\*\* Significant at 0.01 level of probability.

**Table 16.** Changes in pheophytin b during Kim chi fermentation

	formontation periods(days)	Replicates			Mean <sup>2)</sup>
		I	II	III	
Leaf	0	1.71	1.48	1.25	1.48f
	5	1.40	1.90	1.17	1.49f
	10	2.73	2.73	2.73	2.73a.b.c
	15	2.64	2.20	2.24	2.25c.d.e
	20	2.36	2.63	2.09	2.36c.d.e
	25	2.03	2.94	2.50	2.49a.d
	30	3.19	3.10	3.25	3.18a.b
	35	3.35	3.40	3.30	3.35a
Vein	0	0.10	0.11	0.12	0.11e
	5	0.19	0.13	0.13	0.15e
	10	0.26	0.25	0.28	0.26c.d.e
	15	0.20	0.28	0.38	0.29a.b.c.d.e
	20	0.48	0.34	0.22	0.35a.b.c.d
	25	0.30	0.41	0.33	0.35a.b.c
	30	0.45	0.44	0.52	0.47a.b
	35	0.54	0.47	0.43	0.48a

Notes: 1) expressed as mg/g D.W.  
 2) The mean value followed by the same letter are not significantly different at 0.05 level.

### 5. Correlation

얼무 김치 숙성중 chlorophyll 함량 변화 pheophytin 함량 변화, PH 변화, titratable acidity 변화등의 상관관계를 나타내면 Table. 17 과 같다.

**Table 17.** Correlation coefficient among PH titratable acidity chlorophyll and pheophytin

	Correlation coefficient	
	Leaf	Vein
PH and titratable acidity	-0.92	-0.77
Chlorophyll and pheophytin	-0.87	-0.71

PH and chlorophyll	+0.73	+0.86
PH and pheophytin	-0.63	-0.88
Titratable acidity and chlorophyll	-0.58(N.S)	-0.50(N.S)
Titratable acidity and pheophytin	+0.48(N.S)	+0.61(N.S)

PH와 acidity, chlorophyll과 pheophytin PH와 chlorophyll, PH와 pheophytin의 상관관계는 잎, 줄기 모두 유의성이 있으며, PH와 chlorophyll만이 正의 상관관계이다.

Acidity와 chlorophyll acidity와 pheophytin의 상관관계는 유의성이 없었다.

#### IV. 結 論

이상에서 하절기에 즐겨 애용되는 열무김치의 숙성과정중 chlorophyll, pheophytin, PH, titratable acidity의 변화에 관한 것을 실험한 바 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열무의 chlorophyll 함량은 숙성기간중 PH가 저하됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

Leaf의 경우 숙성된 dry weight 당 11.60mg/g에서 35일간의 숙성결과 7.62mg/g으로, Vein에 있어서는 0.48mg/g에서 숙성 후 0.33mg/g으로 감소하였다.

Pheophytin은 chlorophyll과는 반대되는 경향으로 Leaf의 경우 숙성전 9.53mg/g에서 숙성후 13.97mg/g으로 Vein은 숙성전 0.38mg/g에서 0.84mg/g으로 증가하였다.

Chlorophyll a와 chlorophyll b의 비율은 Leaf와 Vein에 있어서 약 3:1로 존재하였는데 열무의 Leaf와 Vein에 있어서 숙성기간 동안 거의 비슷한 비율로 감소하였다.

Pheophytin a,b의 경우는 chlorophyll a,b의 비율과는 관계없이 증가하는 경향을 나타내었다.

일반적으로 김치는 이의 PH가 약 4.3~5.0일 때 최적이라고 알려져 있는데 10°C에서 숙성한 열무김치는 15~25일 사이에 이 정도의 PH에 도달하였다.

식용 최적 PH에 도달하였을 때의 chlorophyll의 함량은 Leaf 11.32~9.30mg/g이었고, Vein이 0.43~0.37mg/g으로 비교적 많았다.

2. 김치 숙성 중 titratable acidity(as lactic acid)는 Leaf의 경우 20일에 0.54%까지 증가하다가 일정한 상태로 유지된 후 30일에 0.44%로 감소하였고, Vein의 경우 25일에 0.35%까지 증가하다가 35일에 0.30%로 감소하였다. Titratable acidity의 증가에 따라 PH의 감소가 나타났으나 lactic acid의 양이 최대일 때 PH가 가장 낮은 것은 아니었다.

이들의 상관계수는 Leaf와 Vein의 경우 -0.92와 -0.77로 각각 나타났다.

3. Titratable acidity의 증가와 chlorophyll 함량 pheophytin 함량의 상관관계는 有意性이 나타나지 않았다.

#### 參 考 文 獻

- 1) Weast C.A. and MACKINNIY, G 1940 Chlorophyll Jour, Bio, Chem. 133; 551-558
- 2) N.L. Alliger M.P. Cava D.D. JONGH C.R. JOHNSON NALBED C.L. STEVENS, 1971 organic chemistry p.822 WORTH publishers INC
- 3) 金星翹, 尹燁重, 1957  
한국 발효 식품에 대한 생화학적 연구(제 5보)  
김치 발효 원인에 대하여 중앙화학 연구보고 6.33
- 4) 李熙星, 李根培 1965  
방사선을 이용한 김치 저장에 관한 연구  
원자력 논문집 5,64
- 5) 金貞子 1960  
하기 열무김치의 Vitamin C에 관하여  
이화여자대학교 대학원 논문
- 6) 宋錫勳, 曹哉銑, 朴根昌 1966  
김치 보존에 관한 연구(제 2보)  
가열김치의 효소작용 억제에 관하여  
기술연구보고 6.10
- 7) 蔡禮錫, 朱軫淳 1955  
한국 식품中の Vitamin C 함량에 대한 조사연구
- 8) 禹敬子 1969  
김치의 숙성 환경이 Vitamin C의 생합성 및 파괴에 미치는 영향  
서울대학교 대학원 논문
- 9) 金浩植, 曹眞鉉, 李春寧 1963

- Gas chromatography에 의한 김치의 유기산검색  
Seoul Univ. J.(B) 14
- 10) 金光湖, 曾一協, 朴大成 1973  
실험생 화학 p.2 경인출판사
- 11) AOAC 1960  
Official Methods of Analysis p.337 p.245  
Assoc, offic Agr. Chemists Washington D.C.
- 12) LEO P. Vernon, 1960  
Spectrophotometric determination of chlorophylls and pheophytins in plant Extracts analytical chem. 32.9
- 13) 朴炳勳, 車鍾熙, 孫膺龍 1974  
농, 생물 통계학, 선진문화사
- 14) 鄭東考 1970  
김치 성분에 관한 연구(제 3 보)  
동치미의 산화 환원 전위에 대하여  
한국 식품과학회지 2.2
- 15) 金昌湜 1958  
한국 김치의 저장에 관하여  
—제 1 보 병조립—  
경대 논문집 2.221
- 16) 宋錫勳, 曹哉銑, 金燾 1967  
김치 보존에 관한 연구(제 3 보)  
김치 발효에 미치는 방부제의 영향의 관하여  
기술연구보고 5.5
- 17) WILLSTATTER R. and STOLL. A 1913  
Untersuchungen über chlorophyll pp.1~424,  
J. Springer Berlin
- 18) 宋康則 1971  
クロロフィターゼに 關する 研究  
日本 家政學 雜誌 22. 428
- 19) 宋康則, 繩田尙子, 池田由美子, 松本苗美 1970  
クロロフィル おとび クロロフィル 誘導體의 光分解  
に關する 研究  
日本家政學 雜誌 21.7
- 20) Sweeny J.P. and M.E. Martin 1961 Stability  
of chlorophyll in vegetables as affected by PH  
Food Tech 15263
- 21) 宋康則 1971  
クロロフィル-タンパク 質系の 安定性 に關する 研究  
日本 家政學 雜誌 22.7
- 22) Y.H. FODA A. EL-Warki & M.A. Zaid 1968  
Effect of blanching and dehydration on the conversion of chlorophyll to pheophytin in green beans  
Food Teah 22, 233
- 23) 李盛雨 金尙淳 1971  
영양식품화학 p.103 修學社
- 24) F.M. Clydesdale & F.J. Francis 1968 Chlorophyll changes in thermally processed spinach as influenced by Enzyme conversion and PH Adjustment. Food Tech 22 793
- 25) 李甲郎, 朴正隆, 李盛雨 1974  
The effect of heat treatments on the chlorophyll in Green PEPPER  
한국 영양식품학회지 3.1
- 26) Ditrich W.C. 1960 중양화학 연구보고 4.47 Determination of the conversion of chlorophyll to pheophytin.  
Food Tech 12, 428
- 27) Holden M. 1960  
The breakdown of chlorophyll by chlorophyllase Bio. Chem.J. 78. 359
- 28) 金浩植, 金在根 1966  
김치 발효中の 세균의 동적 변화에 관한 연구  
원자력 논문집, 6, 112
- 29) 李泰寧, 金点植, 鄭東考, 金浩植 1960  
김치성분에 관한 연구(제 2 보)  
김치 숙성 과정에 있어서의 Vitamin 함량의 변화  
과연 휘보 5,43