

총설

김치 및 김치 재료의 항산화성

- *In vitro* 결과를 중심으로 -

최홍식[†], 이영옥*, 최영숙

부산대학교 식품영양학과 및 김치연구소, *부산여자대학 식품영양과

서 론

김치는 여러 가지 채소류를 재료로 사용하여 발효과정에 의하여 숙성되는 우리나라의 대표적인 전통식품이다. 따라서 김치는 천연의 여러 가지 성분을 함유하고 있으며 그 가운데 항산화 기능성 물질도 함유하고 있다고 생각된다(1,2). 산화반응 중 특히, 지방질의 자동산화는 유지 또는 생체 내에서 불포화 지방산을 함유하고 있는 지방질에서 일어나며 free radical 반응에 의하여 진행된다. 먼저 파산화물이 생성되며 이것이 산화분해 및 중합반응을 일으키면서 각종 다양한 2차 산물로 전환되고 또 변패의 원인물질을 만든다. 이러한 지방질의 산화반응은 가열, 과산화물, 관련 효소, 금속이온 등에 의해 촉진되며, 금속제거제나 각종 항산화제는 이를 반응을 억제하는 기능을 지닌다. 지방질에 대한 항산화작용을 나타내는 주요 물질로는 butylated hydroxy anisole(BHA), butylated hydroxy toluene(BHT)과 같은 phenol계 합성 항산화제들이 있으나, 식품위생상 안정성 문제가 제기되고 있으므로 새로운 안전한 천연 항산화제 특히, 식품속에 함유된 항산화물질의 탐색이 요구되고 있는 실정이다(3).

우리 나라 고유의 채소 발효 식품인 김치는 주재료인 배추 외에 부재료로서 파, 고춧가루, 마늘, 생강 등이 사용되어지고 있다(4). 배추 및 갓의 푸른 부분에 많이 함유되어 있는 chlorophyll은 광선이 차단된 상태에서 free radical scavenger로 작용하여 지방질의 자동산화를 방지할 뿐만 아니라 여러 가지 생물학적 활성 특히, 항돌연변이성 및 항암성에 직접 관련이 있다고 보고되어 있다(5-7). 고추의 매운맛 성분인 capsaicin도 항산화성에 관여하는 것으로 보고되고 있으며(6-8), 마늘의 garlic oil은 지방산 산화효소인 lipoxygenase의 활성을 저해한다고 알려져 있다(9). 또한 생강은 gingerol, ginerone 및 shogaol 등의 성분이 항산화 효과를 나타내는 것으로 알려져 있으며(10-12), 파의 녹색부분에는 항산화성과 관련이 있는 비타민 A 물질

과 ascorbic acid가 많은 것으로 보고 되고 있다(4,13,14).

이와 같이 김치재료에는 ascorbic acid, carotenoids, phenolic compounds, chlorophylls, 함황물질 등의 항산화성 물질이 존재하고 있으므로 이런 물질들로 인한 항산화 효과가 기대된다. 그리고 김치의 발효과정 중에 생성되는 각종 천연물질 및 젖산균 등의 효과도 최근 크게 주목되고 있다.

이러한 항산화 물질의 항산화작용은 일차적으로 식품의 품질 유지 및 지방질의 파산화 방지에 직접 관여할 뿐만 아니라 여러 가지 생물학적 활성 특히, 항노화성, 항돌연변이성 그리고 항암성에 직접 관련이 있다고 보고되고 있다(7,9). 따라서 김치와 같은 우리나라 고유의 상용 식품이 항산화성과 같은 활성을 지니고 있다면 김치가 갖는 영양성과 기호성에 이어 소중한 기능성 식품이 될 수 있을 것으로 생각되기 때문에 김치의 우수성과 생리적 활성을 규명 할 필요가 있다. 이에 본 총설에서는 김치 주재료 및 부재료의 항산화성과 김치의 항산화 작용의 특성을 검토하고자 한다. 그러나 이와 관련된 연구는 아직 초기 단계에 있기 때문에 지금까지 이루어진 연구 결과 특히 *in vitro* 연구 결과를 중심으로 정리하는 것을 본 총설의 범위로 하고, 보다 체계적인 관련 이론의 정리는 다음 기회에 행하고자 한다.

김치재료의 항산화성

1. 주재료의 항산화성

1) 배추

김치 재료중 가장 높은 비율을 차지하는 배추는 겨울철 김장 및 저장채소로서 그 중요성이 높고, 최근에는 신품종 및 냉장시설의 보급으로 연중 이용되고 있다. 배추의 품종은 결구 양식에 따라 불결구종, 반결구종, 결구 종으로 구분하고 있는데 지금은 주로 결구종이 재배되고, 반결구종은 일부 재배 될 뿐이다(9).

배추에는 hydroxy benzoic acid, hydroxy cinamic acid,

[†]Corresponding author

kaempferol, quercetin과 같은 항산화 작용을 하는 flavonol이 함유되어 있으므로 배추의 항산화성을 조사하기 위하여 생배추(RC, raw cabbage)와 소금에 절인 후 물기를 제거한 배추(SC, salted cabbage)를 메탄올로 추출하여 추출물의 항산화성을 조사한 결과가 있다. RC와 SC 모두 강한 항산화 효과가 나타났으며, SC가 RC에 비해 항산화성이 낮은 것으로 나타났다. 이는 절임 과정에 의해 침투한 염분의 산화촉진 작용과 일부 성분의 용출에 의한 것으로 여겨진다. 메탄올 추출물의 농도를 달리하여 항산화성을 조사한 이(3)는 첨가농도가 증가할수록 항산화효과가 높게 나타남을 확인하였다. 따라서, 배추 자체의 성분에 의해 항산화성이 나타나고 있음을 알 수 있으며 후에 밝혀지고 있지만 배추 속의 phenolic compounds, chlorophylls, carotenoids 등에 의한 것으로 추정된다(1-3,6).

2) 갓

갓은 십자화과에 속하는 경엽채소류 중의 하나로서 잎 및 줄기는 독특한 향미를 가져갓김치의 주재료로서 많이 사용되고 배추김치의 부재료로 사용하기도 한다(15-18).

갓의 항산화성을 시금치의 항산화 활성과 비교 실험한 한 등(16)의 연구결과를 보면 대조군에서는 시간이 경과함에 따라 과산화지질이 급격히 증가하여 2시간에 4배 가량 증가하다가 이후 거의 일정한 수준에 도달하였다. 그러나갓 또는 시금치의 원액을 첨가한 군에서는 거의 완전히 지질과산화를 억제하였으며, 잣이 시금치보다 약간 지질과산화 억제 효과가 강한 것으로 나타났다. 또한 이들은 갓과 겨자의 항산화 활성 성분이 sinapine임을 분리 동정하여 보고하였다.

겨자의 항산화작용에 관해서는 Yamaguchi 등이 서양고추냉이와 겨자의 항산화작용에 대하여 비교한 바 있는데, 이들은 서양고추냉이 보다 겨자가 더 강한 항산화작용이 있으며, 물로 끓이거나 70% 메탄올로 myrosinase를 불활성화시키면 항산화작용은 증가된다고 하였다. 또한 sinigrin은 항산화작용은 있으나 매우 미약하며, 겨자의 지질분획은 항산화작용이 없으나 탈지한 겨자는 2배 가량 강한 항산화작용이 있다고 하였다. 그리고 겨자의 항산화작용은 tocopherol보다 2배 가량 강하며 tocopherol과 겨자를 혼합하였을 때 항산화작용이 상승한다고 하였다(15-18).

2. 부재료의 항산화성

1) 생강

생강은 생강과에 속하는 아열대 및 열대성 다년생 초본으로 근경을 주로 식용하며, 매운맛과 함께 특유의 방향으

로 인하여 전세계적으로 많이 이용되고 있는 향신료이며 우리 나라에서도 식품과 음료 및 김치의 부재료로 널리 이용되고 있는 향신료이다(10-12). 생강의 항산화 효과를 살펴본 김 등(12)은 대두유와 면실유를 기질로 하여 생강의 유기용매 추출물을 농도별로 첨가시켜 항산화 효과를 비교 조사한 결과 생강 추출물을 첨가한 모든 시료에서 항산화 효과를 나타내었으며 그 효과는 3%를 첨가시 가장 높았고 그 정도는 BHT와는 비슷한 효과를 보였으나 tocopherol에 비해서는 월등히 높은 항산화 효과를 나타내는 것으로 나타났다. 또한 가열처리시에도 생강 추출물의 농도에 관계없이 비슷한 정도의 항산화 효과를 나타내었으며, 특히 대두유의 경우에는 BHT, tocopherol 보다 뚜렷하게 높은 항산화 효과를 보였다. 한편, 0.02%의 gingerol을 linoleic acid-carotene-water에 멀젼에 첨가하여 그 항산화 효과를 실험한 결과, gingerol의 항산화 효과는 BHT나 BHA의 효과보다는 떨어졌으나 우수한 항산화 효과가 있었으며(10), crude gingerol이 첨가된 대두유의 과산화물가 변화를 측정하여 crude gingerol의 항산화 효과를 BHT와 비교한 결과, crude gingerol의 항산화 효과는 gingerol의 농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다(11).

한편, 생강의 풍미성분은 정유성분(essential oil)과 매운맛 성분을 함유하는 oleoresin으로 분류되며, 특히 gingerol, ginerone 및 shogaol등이 매운맛 성분으로서, 이들이 항산화 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다(4,10-11).

2) 고추

고추는 남미가 원산지로 우리나라를 비롯한 동남아 지방에서 널리 이용하고 있는 주요 향신료로서, 특히 우리나라에서는 이미 오래 전부터 식탁에서 빼놓을 수 없는 중요한 전통조미료가 되었다. 고추의 매운맛의 성분은 capsaicin이며, 이는 생체 내에서 지질대사 증진 및 열생산에 관여하는 것으로 보고되어 있다. 그리고 고추의 붉은색은 carotenoids계의 capsanthin으로 밝히지고 있으며 이를 붉은색소를 질도 항산화성에 관여할 것으로 기대된다(1,5,6,8,9,19).

고추씨와 고추피분말의 과산화물 형성 저해효과를 연구한 양 등(19)은 고추씨분말과 고추피분말의 경우 모두 과산화물 형성 저해효과를 나타냈으며 고추피분말은 고추씨분말보다 항산화 효과를 강하게 나타내는 것으로 보아 고추씨보다 고추피에 항산화 효과를 나타내는 물질이 더 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 고춧가루, 고추껍질의 알코올 추출물을 식용대두유에 첨가하여 과산화물 형성 억제작용을 검토한 결과 고추 중 고추껍질가루에 대

부분의 항산화 효과를 나타내는 성분이 존재하고 있다고 보고하였다(19). 또한 고추의 매운 성분인 capsaicin 0.02% 첨가수준보다 항산화 효과가 더 크게 나타났다(5,8). 또한 국산고추과피 및 고추종자에서 추출된 기름성분의 항산화력을 α -tocopherol의 항산화력과 비교 검토한 결과 고추의 기름성분의 항산화력을 capsaicin보다는 함유되어 있는 tocopherol에 더 크게 기인하는 것이며 또한 고추씨 기름성분에서 분리된 고형물의 항산화력은 pepper oil이나 pepper seed oil보다 더 큰 항산화력(약 270%)을 나타내는 것으로 보아 고추기름성분 중에 들어 있는 어떤 미지성분이 항산화력의 증가에 원인이 되고 있을 것이라고 고찰한 바 있다(19).

3) 마늘

마늘은 원산지가 중앙아시아 지중해 연안지방이나, 요즈음에는 동남아를 비롯한 세계전지역에서 재배되고 있으며 그 품종 또한 다양하다. 마늘은 주로 조미료, 향신료로 이용되어 특이한 맛과 향을 부여한다. 특히 마늘특유의 자극성은 소화기 점막을 자극하여 소화액분비를 높이고 장의 연동운동을 촉진하여 소화 흡수를 촉진하는 역할도 있다고 알려져 있다(20-22).

전 등(20)은 마늘의 유효성분인 allinin, garlic acid, scordinin성분 및 non-kaolin분획 및 ethanol분획들이 과산화지질생성을 저해한다고 보고하였다.

마늘의 항산화작용은 garlic oil > allinin > ethanol fraction 순으로 인정되었으나, scordinin이나 non-kaolin 분획 등에는 뚜렷한 항산화작용을 인정할 수 없는 것으로 나타났다. 또한 마늘의 에탄올 획분에는 sulfide류의 함량(3.0mg/g)이 높으며 sulphydryl(-SH)기의 환원성이 항산화성과 관련될 가능성이 높았다. 또한 마늘의 essential oil이 lipoxygenase활성을 저해한다는 보고도 있다(9).

4) 파 및 부추

파는 중국에서 들어와 삼국시대 이전부터 재배되었으며 조선중기 이전에 김치에 사용된 재료중의 하나이다(24). 파에 함유되어 있는 quercetin 4'-O- β -D-glucoside, quercetin 3,4'-O-bis-glucoside, quercetin 7-4'-O-bis-glucoside 등의 flavonoid계 물질이 항산화 효과를 나타낸다고 보고

되고 있다(23). 또한 파에는 다른 채소에 비해 β -carotene과 비타민 C의 함량이 높다(13,24).

부추는 달래파에 속하는 다년초로 중국과 인도가 원산지로 알려져 있고, 한국 및 일본 등지의 아시아에서만 재배되고 있다(25). 부추의 푸른부분에는 kaempferol 3-O- β -D-glucoside, kaempferol 3-O- β -xylosyl-D-glucoside, quercetin 3-O-glucoside 등이 함유되어 있으며, 이들 성분이 항산화성에 관여하고 있다(26).

3 주 · 부재료 조합의 항산화효과 및 관련 효소계에 미치는 영향

이와 같은 주부재료가 김치의 항산화성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Control(salted cabbage, SC), GO-K(green onion 4%+SC), Ga-K(garlic 2%+SC), RP-K(red pepper 2%+SC), Gi-K(ginger 1%+SC), Su-K(sugar 1%+SC)로 제조된 시료를 15°C에서 7일간 발효시킨 후 물과 메탄올로 추출하여 항산화 효과를 측정한 결과가 있다. 물과 메탄올 추출물의 첨가는 높은 항산화성을 나타내었으며, GO-K의 경우 물 추출물의 항산화성이 메탄올 추출물보다 높았다. Ga-K, RP-K, Gi-K, Su-K도 이와 비슷한 양상을 나타내며 물 추출물과 메탄올 추출물의 항산화성은 크게 차이가 나지 않았다. 위 실험결과에서는 Ga-K, RP-K, Gi-K 추출물의 항산화성이 높게 나타났다.

김치재료인 배추, 고추, 마늘이 간조직의 항산화 효소계에 어떤 영향을 미치는가를 알아보기 위해 catalase, glutathione peroxidase(GSM-px), Cu, Zn-SOD 등의 활성 및 Mn-SOD 활성을 측정한 결과는 Table 1과 같다(27).

간의 catalase함량은 대조군에 비해 배추군은 19% 감소하였고, 고춧가루군은 19%, 마늘군은 106% 증가하였으며, glutathione peroxidase(GSH-px) 활성은 대조군 58.05, 배추군 58.78, 고춧가루군 57.23, 마늘섭취군은 53.92 unit/mg protein으로 각 군간의 유의적인 차이는 없었다. Cu, Zn-SOD 활성은 대조군이 1.32, 배추군이 1.65, 고춧가루군이 1.78, 마늘군이 0.77 NU/mg protein으로 대조군에 비해 배추군 25%, 고춧가루군은 35% 증가하는 반면, 마늘군은 42% 감소하였고, Mn-SOD 함량은 대조군에 비해 배추군

Table 1. Activities of antioxidative enzymes in the hepatic tissue of rabbit fed kimchi ingredient diet for 12 weeks.

	Cu, Zn-SOD (NU/mg protein)	Mn-SOD (NU/mg protein)	Catalase (U/mg protein)	GSH-px (U/mg protein/min)
Control	1.43±0.23	0.14±0.04	0.035±0.004	41.92±4.04
Chinese cabbage	1.65±0.53	0.15±0.01	0.031±0.005	58.05±13.40
Red pepper powder	1.78±0.69	0.18±0.07	0.043±0.004	57.23±22.37
Garlic	0.77±0.22	0.08±0.05	0.076±0.006	53.92±14.48

은 별 차이를 보이지 않았으며, 고춧가루군은 29% 증가하였지만, 마늘군은 43% 감소하였다(27).

김치의 항산화 작용

1. 김치의 항산화성

배추와 부재료에서 항산화성을 나타냈으므로 이러한 재료를 혼합하여 발효시킨 김치의 항산화성을 살펴보기 위해 가열 우육지방질을 CGM(cooked ground meat 10g only), CGM-W(CGM 10g + distilled water 10ml), CGM-B(CGM 10g + brine solution 10ml), CGM-K(CGM 10g + kimchi 10g)의 4종류의 model system을 만들어 함유지방질의 산화양상을 파산화물가로 살펴본 결과는 Table 2와 같다(3).

파산화물가는 저장 첫날에는 4.0~6.0의 값을 보였으나 5주후에는 CGM-K는 24내외를, 기타는 79 이상의 높은 값을 나타내었다. 이(9)는 동일한 model system으로 TBA (thiobarbituric acid)를 조사한 결과 CGM, CGM-W, CGM-B의 경우 모두 우육지방질의 산화가 비교적 활발히 진행되는 반면 CGM-K의 경우 지방질의 산화를 크게 저지하였다. 이와 같은 TBA가 및 파산화물가의 변화는 CGM-K가 높은 산화안전성을 나타낸 것으로 김치의 항산화성을 확인할 수 있었다. 그리고 김치를 용매추출물로 추출하여 linoleic acid mixture에 첨가하여 37°C에서 산화반응을 시키면서 지방산의 산화반응에 대한 항산화 효과를 비교 검토한 결과는 Fig. 1과 같다(28). 즉, 반응시간이 경과함에 따라 김치의 물 추출물과 메탄올 추출물 첨가구에서는 대조구에 비해 파산화물의 생성에 대한 저해효과가 현저하게 나타났으며, 에테르 추출물에서도 상당한 항산화효과를 나타내었다. 따라서 김치에 존재하는 수용성 물질 또는 지용성 물질이 그 정도의 차이는 있지만 지질의 산화반응으로 인한 파산화물의 생성을 저지하는 항산화성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 2. Peroxide values of model systems after 5 weeks storage at 4°C

Model system	Peroxide value(mEq/kg)	
	Initial	Final
CGM(cooked ground meat)	4.9±3.0 ¹⁾	87.6±7.8
CGM-W(water)	4.7±3.3	79.7±10.3
CGM-B(brine solution)	5.4±4.0	98.4±12.3
CGM-K(kimchi)	4.0±2.2	24.1±4.3

¹⁾Mean±SD

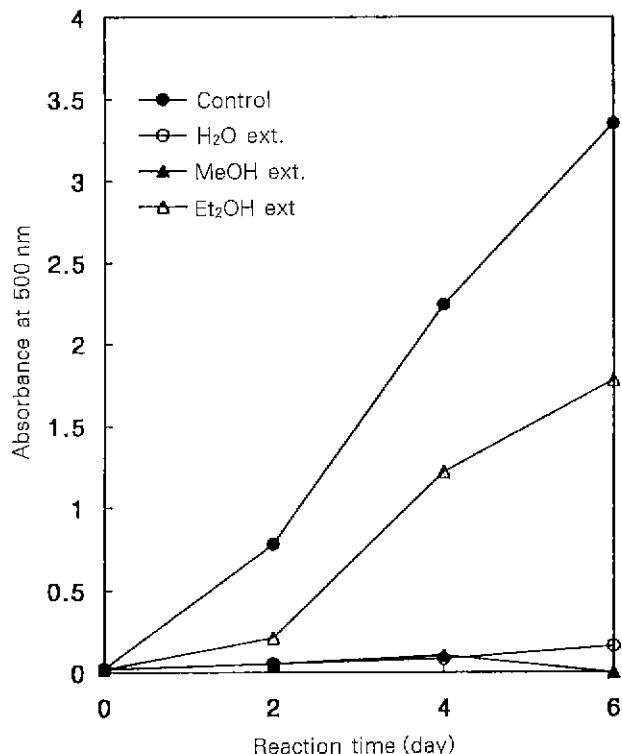


Fig. 1. Changes of peroxide content during the autoxidation (37°C) of linoleic acid mixture with addition (2.5% level) of solvent extract of kimchi.

2. 발효기간에 따른 김치의 항산화성

발효기간에 따른 김치의 항산화성을 살펴보기 위하여 가열 우육지방질을 이용한 모델시스템에 0일, 7일, 16일 발효(15°C)한 김치를 첨가하여 항산화성을 측정한 결과, 김치의 첨가량에 관계없이 담금 직후 김치와 발효 16일 김치는 알맞게 익은 발효 7일 김치보다 항산화성이 낮다는 결과를 확인한 바 있다(2). 김치의 발효는 지속적으로 진행되고 있으므로 발효진행에 따른 김치의 항산화성을 좀 더 자세히 살펴본 실험 결과가 있다. 이에 의하면 발효가 진행됨에 따라 항산화 효과도 점점 증가하여 3일에서 6일간 발효된 김치의 항산화성은 거의 비슷하게 나타났으며, 7일 간 발효된 잘 익은 김치의 경우 항산화성이 가장 높게 나타났다. 그러나 그 이후 점점 감소하였으며 8~9일간 발효된 김치의 항산화성은 더 급격히 저하되었으나 그 이후에는 완만하게 감소하였다. 이러한 경향은 발효적기의 기간인 6~8일의 김치에서 더 높은 항산화성을 나타내고 있음을 알 수 있었다(2).

한편, 김치 발효기간에 따라 담금 직후, 7일 및 16일 등의 김치를 조제하여 동결건조하고 이를 건조김치로부터 메탄올 추출물을 만들어 이들의 항산화성을 살펴본 결과는

Table 3과 같다(28).

발효기간에 따라 추출물의 항산화 효과는 차이가 있었으며, 알맞게 숙성된 발효 7일 김치 추출물이 가장 항산화성이 높았고 담금 직후나 16일 발효김치의 경우는 상대적으로 발효 7일 김치보다 낮은 경향을 보였다. 이는 발효기간에 따른 김치의 우육지방질에 미치는 항산화성을 측정한 결과(2)와 일치하였다.

발효의 진행에 따라 항산화성이 달라지고 있었으므로 항산화 관련 물질 역시 발효진행에 따라 변화할 것으로 추정되며 이러한 변화가 김치의 항산화성에 직접 영향을 줄 것으로 여겨진다. 이와 같은 영향을 주는 항산화 관련물질은 chlorophylls, carotene, ascorbic acid 및 phenolic compounds로 추정되고 또 미지의 발효생성물도 관련이 있을 것으로 생각된다.

3. 김치 첨가농도별 항산화성

김치의 첨가농도가 가열우육의 산화에 미치는 항산화효과를 관찰하기 위해 가열우육에 농도를 달리한 김치를 조합하여 TBA가를 측정한 결과 김치의 첨가농도가 높을수록 항산화 효과가 높은 것으로 나타났다(9). 그리고 가장 항산화성이 높게 나타난 7일간 발효된 김치의 메탄올 추출물을 linoleic acid mixture에 0.5, 1, 2.5, 5% 농도로 첨가하여 37°C에서 6일간 산화반응 시켰을 때 이를 추출물의 항산화효과를 측정한 결과(28) 첨가농도가 높을수록 항산화효과가 높게 나타났으며 특히 2.5% 이상인 경우 강한 항산화 효과를 나타내었다(Table 4).

이처럼 김치의 첨가 농도가 높을수록 항산화 작용이 증가하는 것은 비교적 많은 양을 섭취하는 우리의 전통 식품인 김치가 항산화물로서 인체내에서도 중요한 의의를 가질 것으로 사료된다.

4. 발효기간에 따른 김치의 항산화관련 성분들의 변화

발효기간에 따라 항산화성의 차이가 확인됨에 따라 김

Table 3. Changes of peroxide content during the autoxidation(37°C) of linoleic acid mixture with addition (0.5% level) of methanol extracts of the kimchi by different fermentation period

Fermentation period (Kimchi)	Absorbance at 500nm			
	0	2	4	6
Control	0.021	0.779	2.217	3.35
0 day	0.023	0.772	1.674	1.771
7 day	0.024	0.495	1.469	1.715
16 day	0.024	0.740	1.667	1.84

Table 4. Changes of peroxide content during the autoxidation(37°C) of linoleic acid mixture with addition of methanol extracts of kimchi(7day fermented)

Conc. (%)	Absorbance at 500nm			
	Reaction time(day)			
	0	2	4	6
0.5	0.021	0.495	1.469	1.715
1	0.021	0.2	0.7	1.15
2.5	0.022	0.054	0.104	0.182
5	0.026	0.028	0.052	0.076

치 발효 중 항산화성이 있는 것으로 알려진 chlorophylls, chlorophyll derivatives, β-carotene 및 ascorbic acid와 총 phenol의 함량변화는 Table 5, 6과 같다(9,29).

Chlorophyll이 pheophytin으로 전환되는 과정은 담금 직후부터 시작되어 처음 7일 동안 급격히 진행됨에 따라 김치의 색은 초록색에서 갈색으로 변화되었다. Chlorophylls과 함께 chlorophyllides는 높은 농도는 아니지만 12일까지는 존재하고 있으나 그 이후 모두 pheophytins과 pheophorbides로 변했다. 담금 직후에는 chlorophyll a가 b보다 함량이 높으나 발효 7일째 부터는 chlorophyll a가 b보다 더

Table 5. Changes of chlorophylls during the fermentation of kimchi

Sample	Chlorophylls and chlorophyll derivatives ¹⁾							
	C _a	C _b	Cd _a	Cd _b	Py _a	Py _b	Po _a	Po _b
0d-K	68.5	24.8	4.0	0	2.7	0	0	0
2d-K	51.9	21.4	15.5	6.4	4.8	0	0	0
4d-K	20.1	5.6	11.7	7.6	18.2	0.3	25.5	10.9
7d-K	6.8	2.1	7.5	11.8	28.5	0.8	27.9	14.6
12d-K	0	0	2.9	7.3	37.5	9.7	29.6	12.9
16d-K	0	0	0	0	37.8	11.1	34.8	17.3

¹⁾Pigment values expressed as % of total pigment.

Means of triplicated samples fermented at 15°C

C_a: Chlorophyll a, C_b: Chlorophyll b, Cd_a: Chlorophyllide a, Cd_b: Chlorophyllide b,

Py_a: Pheophytin a, Py_b: Pheophytin b, Po_a: Pheophorbide a, Po_b: Pheophorbide b.

Table 6. Changes of ascorbic acid, β-carotene and total phenol content during kimchi fermentation at 15°C

Sample	Ascorbic acid (mg/100g)	β-Carotene (mg/100g)	Total phenol content	
			Absorbance	Content (%)
0d-K	10.5±0.3 ¹⁾	0.3±0.001	0.79±0.020	0.027 ²⁾
2d-K	14.1±0.3	0.3±0.014	0.85±0.005	0.029
4d-K	18.6±0.8	0.3±0.001	0.88±0.041	0.030
7d-K	19.4±0.3	0.2±0.004	1.13±0.007	0.038
12d-K	11.3±0.2	0.2±0.004	1.11±0.004	0.037
16d-K	4.2±0.5	0.2±0.002	1.03±0.022	0.035

¹⁾Mean±SD

²⁾Standard material is chlorogenic acid

낮은 수준으로 감소했고 12일 이후에는 거의 남아있지 않았다. 한편, 담금 직후의 β -carotene 함량은 0.3015mg/100g이었으나 발효가 진행됨에 따라 감소하였고, ascorbic acid 함량은 담금 직후에 비해 7일째 발효한 김치에서 2배 가량 증가하였으며, 총 phenol 함량 역시 적숙기인 7일째 김치에서 가장 높게 나타났다.

이와 같이 김치속의 항산화 관련성분 즉, ascorbic acid, chlorophyll 화합물, pectin성분, phenol성분 등이 발효기간에 따라 각각 생화학적 변화를 하고 있는 것으로 알려지고 있다. 따라서 이들의 변화가 김치의 항산화성의 차이에 직접 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다(9).

김치에서 분리한 항산화성 물질의 작용특성

김치의 chlorophylls과 carotenoids 중 김치 담금 직후와 발효 적기 및 발효 후기의 주요한 성분은 chlorophyll a와 b, pheophytin a와 b 그리고 β -carotene이라는 것을 이들 성분의 함량 분석과 UV-vis 흡수 spectrum 및 HPLC 분석에 의해 밝혀졌다(9,15). 이들 성분의 항산화 작용특성을 linoleic acid 자동산화에 대한 과산화물 생성저해, 수소공여등, 금속 이온의 산화 촉진 작용 억제 등을 조사한 결과가 있다.

먼저 김치 담금 직후, 발효 적기 및 후기의 CCC(crude

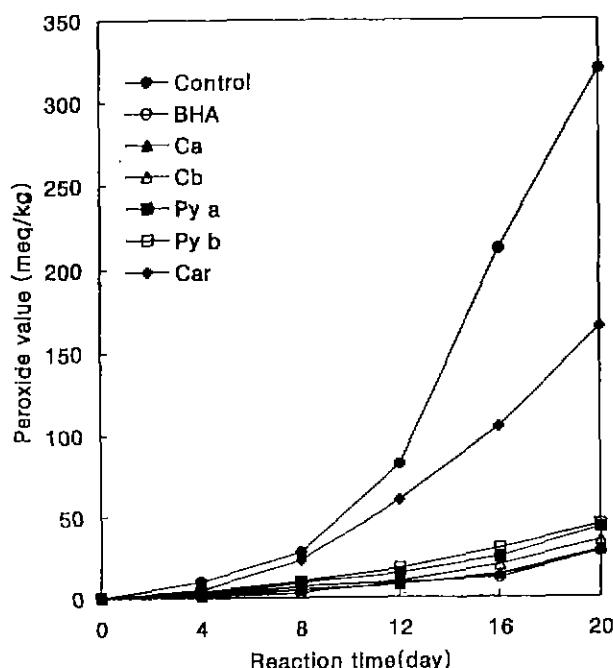


Fig. 2. Changes of peroxide values during the autoxidation of linoleic acid mixture with addition of chlorophyll(C) a and b, pheophytin(Py) a and b, β -carotene(Car) at 30°C for 20 days. Each extract was added 0.01% respectively.

chlorophylls and carotenoids) 분획의 주성분인 chlorophyll(C) a와 b, β -carotene이 지방질의 자동산화에 각각 어떤 양상으로 영향을 미치는지를 알아보기 위해서 0.01%의 농도로 linoleic acid에 첨가하여 암소에서 30°C로 유지된 항온기에 저장하면서 4일 간격으로 과산화물기를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다(14). 즉, Ca는 BHA와 항산화 효력이 비슷하였으며 C a, b, Py a, b, β -carotene의 순으로 항산화력이 높았다. BHA는 항산화 효력이 높아서 지방질 식품에 널리 사용되고 있는데 Ca자체의 안전성, 식품 위생상의 문제, 소화 흡수율이 고려된다면 BHA 못지 않은 천연 항산화제로 이용되어질 수 있으리라고 여겨진다. 그리고 앞의 Table 2, 3, 4에서 보는 바와 같이 김치 중의 각종 성분은 지질의 과산화를 현저하게 저지하고 있다.

한편, 김치 성분에는 유리기 소거능 혹은 수소공여능이 있으며 이를 측정하기 위한 방법으로 흔히 DPPH(α,α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl)방법이 이용된 바 있다. DPPH는 안정한 free radical로 cysteine, glutathione과 같은 항황아미노산과 ascorbic acid, tocopherol, polyhydroxy aromatic compounds, aromatic amine 등에 의해서 환원되어 짙은 자색이 털색되므로 DPPH는 수소공여제 또는 유리기

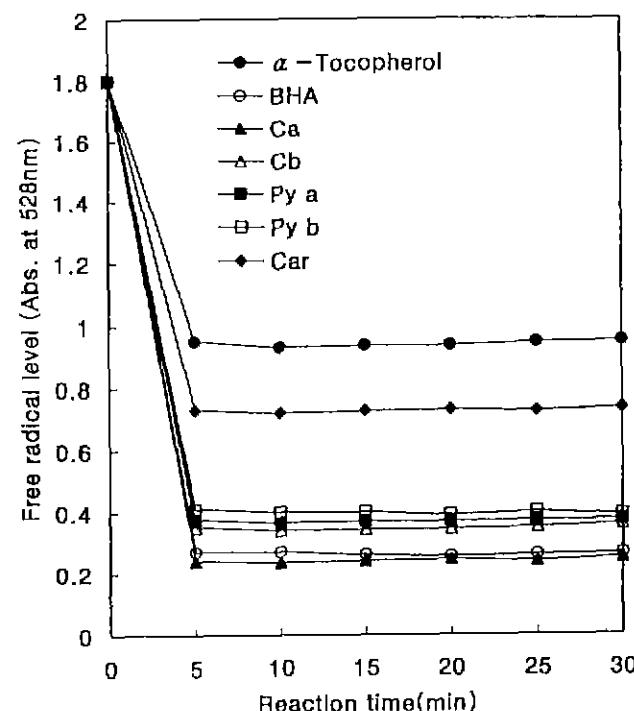


Fig. 3. Changes in the free radical level of DPPH by addition of chlorophyll(C) a and b, pheophytin(Py) a and b, β -carotene(Car). The free radical level was determined by the α,α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH) method. Each extract was added 0.01% respectively

소거작용의 항산화성을 측정하는데 널리 사용되어지고 있다.

기존의 항산화제인 BHA와 α -tocopherol을 대조군으로 하여 김치에서 분리한 chlorophyll과 β -carotene의 수소공여성을 DPPH를 이용하여 측정한 결과는 Fig. 3과 같다(15). 이 그림에서 보는 바와 같이 Ca가 다른 것보다 수소공여성이 높았는데 C의 기본적인 항산화 효과는 porphyrin구조에 의한 것이며 C는 암소의 조건하에서 DPPH 같은 유리기를 감소시키는 hydrogen donor로 작용한다고 알려져 있다.

한편, 김치 성분에는 지질과산화를 촉진하는 금속이온의 활성을 저하시키는 기능이 있는 것으로 보고 되고 있다. 금속이온은 unsaturated acyl lipids의 자동산화를 개시하는데 크게 촉진한다. 일반적으로 금속이온 활성을 위해서는 hydroperoxide group의 존재가 필요하며 철의 Fe²⁺ 산화 상태는 Fe³⁺ 산화상태보다 10배나 빠른 hydroperoxide 분해비율(유리기 생성율)을 제공한다고 알려져 있다. 지방질의 산화에서 금속의 농도가 아주 클 때에는 촉매작용 대신 역제작용을 나타내는 경우도 보고되고 있다(9). 철(ferric chloride)을 사용하여 linoleic acid mixture에 C, Py 및 β -carotene을 첨가하여 그 저해 작용을 관찰한 결과에 의하면 Ca가 가장 강한 금속 봉쇄 작용을 나타내고 있으며 이(9)의 보고에 의하면 금속이 함유된 linoleic acid mixture에 chlorophyll 유도체를 첨가하였을 때 금속으로 산화가 촉진된 지질용액의 산화를 강하게 저해시키는 것을 볼 수 있으며 첨가량이 증가할수록 항산화 효과도 증가한다고 한다.

결 론

김치는 한국의 고유한 발효식품으로서 독특한 방향과 감칠맛 그리고 조작감을 가지고 있어 식욕을 돋울 뿐만 아니라 비타민, 무기질 그리고 식이섬유의 훌륭한 금원이다. 이와 같이 김치의 기호성과 영양성을 고려해 볼 때 김치는 한국인의 식생활에서 대단히 중요한 위치를 차지하는 전통 발효식품이다. 또한 김치는 여러 가지 항산화 관련 물질이 존재할 것으로 추정되고 있으며 항산화성 식품으로서도 기대된다. 그러나 현재까지의 김치연구는 김치의 역사, 발효 및 관여 미생물, 유기산의 여러 성분의 변화, 가공저장 방법 등에 대한 많은 연구가 되어 있으나 김치의 항산화성에 대한 연구는 아직도 크게 부족한 실정이다. 본 총설에서는 김치 주재료 및 부재료의 항산화성과 김치의 항산화 작용 특성에 대하여 *in vitro* 결과를 중심으로 검토하였다. 김치의 항산화성과 항산화성 물질에 대한 연구 결과, 김치는 비교적 강한 항산화성이 있음을 확인

하였고 이 특성은 발효가 진행됨에 따라 차이를 보였으며 숙성적기에 가장 강하게 나타났다. 이와같이 김치의 항산화성에 영향을 주는 물질은 chlorophylls, carotenoids, ascorbic acid 및 phenolic compounds로 추정된다. 또한 김치의 항산화 주요성분인 chlorophyll a 와 b, pheophytin a와 b 및 β -carotene의 항산화성을 살펴본 결과, chlorophyll a > chlorophyll b > pheophytin a > pheophytin b > β -carotene의 순으로 chlorophyll a가 가장 높은 항산화성을 나타내었다. 이와 같은 연구결과는 주로 *in vitro* 실험 결과에 의한 것으로, 김치 및 그 재료의 항산화성에 대한 광범위한 추가 연구가 필요한 실정이다.

감사의 글

본 총설은 농림부에서 지원한 농림수산특정연구사업의 일환으로 시행된 관련연구중 기초연구의 하나이며, 이의 연구지원에 깊은 감사의 뜻을 표합니다.

문 헌

- Cheigh, H. S. and Park, K. Y : Biochemical, microbiological and nutritional aspects of kimchi (Korean fermented vegetable products). *Critical Reviews in Food Sci. Nutr.*, **34**(2), 109 (1994)
- 이영옥, 박건영, 최홍식 : 발효기간이 다른 김치의 우육지방질에 대한 항산화성. *한국영양식량학회지*, **25**(2), 261-266 (1996)
- 이영옥, 최홍식 · 우육지방질의 산화에 미치는 김치의 항산화작용에 관한 연구. *한국영양식량학회지*, **24**(6), 1005-1009 (1995)
- 노홍균, 이신호, 김순동 : 부재료가 배추김치 숙성에 미치는 영향 *한국영양식량학회지*, **24**(4), 642(1995)
- 이치호, 정구용, 임성천, 최도영, 김천제, 최병규 : 베이컨육에 있어서 고추 capsaicin 및 oleoresin의 항산화 작용에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **26**(5), 496-499(1994)
- 이정수, 최홍식 : Free radical scavenger로서의 plant phenolics의 특성과 항산화 활성 생명과학. **4**(1), 11-18 (1994)
- 박건영, 최홍식 : 김치의 항돌연변이성 및 항암성. 김치의 과학, *한국식품과학회*, 서울, **20**, 5(1995)
- 최옥수 : 고추 oleoresin의 유화안전성 및 가열 조리중의 항산화활성 변화. *한국영양식량학회지*, **25**(1), 104-109(1996)
- 이영옥 : 김치의 항산화 특성과 항산화성 물질에 관한 연구. *부산대학교 박사학위논문*(1996)
- 이인경, 안승요 . Gingerol의 산화방지 효과. *한국식품과학회지*, **17**(2), 58(1985)
- 백숙은, 유상규 : Crude gingerol의 항산화효과 1. 생강 gingerol의 열안정성 및 대두유에 대한 농도에 따른 항산화

- 효과. *한국조리과학회지*, 9(1), 33-36(1993)
12. 김은정, 안명수 : 생강추출물의 항산화 효과에 관한 연구. *한국조리과학회지*, 9(1), 37-42(1993)
13. 장경숙, 김미정, 오영애, 강명수, 김순동 : 배추김치의 속성 중 부재료와 젖산균에 따른 carotene의 함량변화. *한국영양식량학회지*, 20(1), 5-12(1991)
14. 이신호, 김순동 : 김치의 부재료가 김치숙성에 미치는 효과. *한국영양식량학회지*, 17(3), 249, 254(1988)
15. 송은승 : 갓김치에 함유된 chlorophylls 및 carotenoids의 항산화 특성. *부산대학교 박사학위논문*(1997)
16. 한용봉, 김미라, 한병훈, 한용남 : 갓과 겨자의 항산화 활성 성분에 관한 연구. *생약학회지*, 18(1), 41-49(1987)
17. 조영숙, 박석규, 전순실, 문주석, 하봉석 : 들산갓의 일반성 분. 당 및 아미노산 조성 *한국영양식량학회지*, 22(1), 48-52(1993)
18. 박혜진, 한영식 : 갓의 첨가가 김치의 품질과 관능적 특성에 미치는 영향. *한국영양식량학회지*, 23(4), 618-624(1994)
19. 양기선, 유주현, 황적인, 양용 : 고추의 항산화에 대한 citric acid의 상승효과. *한국식품과학회지*, 6(4), 193-198(1974)
20. 전유정, 이성우 : 마늘성분의 산화방지작용에 관한 연구, Part I ; Effects of garlic components on electron donating ability and inhibitory effect of lipoperoxide formation. *대한가정학회지*, 24(1), 43-51(1986)
21. 전유정, 이성우 : 마늘성분의 산화방지작용에 관한 연구, Part II : Effects of garlic components on peroxidase and superoxide dismutase activity. *대한가정학회지*, 24(1), 53-58(1986)
22. 이상금, 신말식, 전덕용, 홍윤호, 임현숙 : 마늘 첨가량을 달리한 김치의 속성에 따른 변화. *한국식품과학회지*, 21(1), 68-74(1989)
23. Karl Herrmann : On the occurrence of flavonol and flavon glycosides in vegetables
24. 한지숙, 이숙희, 이경임, 박건영 : 경상도 별미김치의 표준화 연구. *동아시아 식생화학회지*, 5(2), 27-38(1995)
25. 정근옥 : 부추김치의 재료 및 발효방법의 표준화 연구. *부산대학교 석사학위논문*(1997)
26. Alexander Bilyk and Gerald M. Sapers : Distribution of Quercetin and Kaempferol in Lettuce, Kale, Chive, Garlic Chive, Leek, Horseradish, Red Radish, and Red Cabbage Tissues.
27. 권명자 : 배추김치의 동맥경화 예방효과에 관한 연구. *부산대학교 박사학위논문*(1998)
28. 송은승, 전영수, 최홍식 : 갓김치의 발효과정 중 chlorophylls 및 carotenoids의 변화와 동획분의 항산화성. *한국영양식량학회지*, 26(4), 563-567(1997)