

메밀의 Rutin 및 기능성 물질의 종류와 변이

최 병 한* · 김 선 림* · 김 성 국*

Rutin and Functional Ingredients of Buckwheat and Their Variations

Byung Han Choi*, Sun Lim Kim* and Sung Kook Kim*

目 次

- | | |
|-----------------------|--|
| 1. 메밀의 영양학적 평가 | 5. Rutin의 색소안정 및 tyrosine inhibitor의 선도유지 효과 |
| 2. Rutin의 변이 및 기능 | 6. 맺는 말 |
| 3. 메밀에 함유된 phenol성 물질 | 참고문헌 |
| 4. 메밀의 약리효과 | |

ABSTRACT : In Korea, buckwheat has historically held a very important position because it has been used as a food and traditional medicine. The objectives of this report were to mainly review the up to present papers includings 75 references about buckwheat's rutin, functional ingredients and their variations. Buckwheat provides an abundance of such nutrition as protein, amino acids, vitamin(B₁, B₂, E, P), minerals(Fe, Zn, Mn, Mg, P, Cu, Ca, Se) and dietary fiber. Buckwheat's essential amino acid, lysine, is notably higher amount than cereals. Rutin(vitamin P), one of a group of flavonoids, is abundant in buckwheat and noted for its beneficial function of reducing every kinds of radiation and vascular diseases, diabetes mellitis and retinal hemorrhage, etc. Rutin also acts as a pigment stabilizer and acetone extracts of buckwheat have a potent tyrosinase inhibitory activity.

Key words : Buckwheat, Minerals, Lysine, Flavonoids, Rutin, Quercetin, Tyrosinase inhibitor.

메밀은 식물분류학적으로 일년생 쌍자엽 식물에 속하는데 이들의 재배종은 단메밀(*Fagopyrum esculentum*; 일반메밀)과 쓴메밀(*Fagopyrum tataricum*)로 분류되고 이들은 다시 염색체(n=8)의 배수성에 따라 2배체 메밀과 4배체 메밀로 구분된다. 4배체 메밀은 최근에 개발된 것으로

2배체 종자를 콜히친 처리하여 만들어진 동질 4배체이다. 현재 우리나라의 재배종은 단메밀로 2배체 및 4배체가 있는데 이들은 자가불화합성이어서 총매로 타가수정이 이루어지나 쓴메밀은 자가화합성 자가수정작물이라고 한다^{9,43}.

메밀은 5세기 중엽 이전부터 재배되어 왔으나

* 작물시험장 (National Crop Experiment Station, RDA, Suwon 441-100, Korea)

〈'96. 1. 15 接受〉

원산지는 중국의 운남성이라고 역사적으로 고찰되고 있다. 우리나라에서도 오랫동안 구황작물로 이용되어 왔으며 주로 단메밀이 재배되고 있으나 쓴메밀은 중국, 네팔을 비롯한 히말라야 고산지대에서 재배되며 쓴메밀은 메밀죽, 빵을 만드는 원료로 이용되거나 쓴맛의 개선을 위해 단메밀, 보리, 밀, 잡곡가루 등을 섞어 식품을 만든다⁷⁴⁾. 세계 여러나라의 메밀 이용방법은 유사하여 캐나다에서는 스파게티, 마카로니를, 이태리 등지에서는 국수로 이용하고 있으며 일본에서는 “소바”라 하여 메밀의 향미와 색택을 그대로 살린 식품이 기호식품으로 대중화 되어 있다. 우리나라에서는 막국수, 냉면, 메밀묵이 대표적이거나 그밖에 수제비 또는 메밀부침 등에 이용되고 있다.

메밀은 생육기간이 60~80일로 짧고 서늘한 기후에서 재배가 잘 되며 강한 흡비력과 병충해에 강한 특성이 있어 많은 양의 화학비료와 농약을 사용할 필요가 없는 무공해 작물이다. 우리나라에서는 주로 山地에서 메밀이 생산되고 있으나 평야지대에서도 이모작의 前後작물로서 또는 대과작물로서 재배되고 있다⁷⁾. 메밀순은 식이섬유와 비타민, 무기질 등이 풍부하여 신선한 녹채소로서 유용하며 종실을 수확하고 남은 메밀짚은 좋은 가축사료가 될 뿐만 아니라 메밀종실의 껍질은 전통적으로 베갯속 재료로 이용하고 있다. 또한 메밀꽃은 蜜源이 됨은 물론 관광자원으로도 가치를 가진다^{6,7,8,9)}. 예로부터 메밀의 식물체는 靑葉, 白花, 紅莖, 黑實, 黃根의 오색을 갖춘 五方之靈物이라 하였고 本草綱目에도 메밀은 胃를 실하게 하고 기운을 돌우며 정신을 맑게 할 뿐만 아니라 五臟의 찌꺼기를 제거한다고 기록되어 있다⁷⁾. 메밀은 단백질 함량이 높고 lysine, glutamic acid, arginine 및 leucine과 같은 필수아미노산의 함량이 높은 우수한 아미노산 조성을 가지고 있으며, 무기물로서 Zn, Mg, Mn, Cu, Fe 등이 풍부하고 비타민 B₁, B₂ 및 E의 함량도 높기 때문에 영양학상 유용한 식품이다^{24,34,56,58,61)}.

최근 우리 나라에서는 식생활이 서구화 되어감에 따라 증가하는 각종 성인병의 예방과 치료에 메밀이 효과가 있다는 각종 보고와 함께 메밀의 소비도 증가하고 있다. 메밀이 새로운 건강 기능

성 식품으로 증가하는 이유 중의 하나는 생리활성 물질인 rutin을 다량 함유하고 있기 때문이다. Rutin은 황색 또는 담황색의 polyphenol 화합물인 flavonoid의 일종으로서 quercetin에 rutin-oxide가 결합된 물질로서 혈관의 지나친 투과성에 의해 발생하는 혈관계 질환의 치료와 모세혈관 강화, 항염증성의 약리효과, 폐출혈 및 망막출혈의 예방은 물론 구충제 등에 사용되는 천연 화합물로서 의약분야에서도 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

본 보고에서는 메밀이 갖는 주요 영양학적 가치를 논의하고 각종 혈관계 질환 및 성인병의 예방과 치료에 유용한 flavonoid 계통의 물질인 rutin과 메밀에 함유된 생리활성물질 및 기능성 물질의 종류와 변이에 대하여 논의하고자 한다.

1. 메밀의 영양학적 평가

메밀이 함유하고 있는 영양성분은 탁월하여 단백질과 각종 필수 아미노산, 중추신경과 혈중 지방에 관계가 있는 niacine 및 각종 비타민류를 비롯한 골다공증의 치료와 혈압조절에 필수불가결한 칼슘, 헤모글로빈의 필수성분인 철분 등의 무기물을 상당량 함유하고 있다. 메밀의 영양성분은 단백질이 대체로 13%, 지방질 2%, 탄수화물이 65~70% 함유되어 있어 열량이 높고 각종 수용성 단백질을 비롯하여 thiamine을 함유하고 있으므로 영양 생화학적인 가치가 높은 식품이다²⁴⁾.

메밀은 탈지 우유분말의 92.3%, 계란분말의 81.4%에 해당하는 높은 단백가를 가지고 있어서 모든 식물계중 가장 양질의 생물학적 가치를 가지고 있다고 하며⁶¹⁾ 유럽에서는 메밀의 분말이 이유식으로서 가장 호평되고 있다. 메밀의 단백질 함량은 전질소 함량의 6.25배로 산출하지만 아미노산의 구성으로 볼 때 5.53배로 산출하여야 한다고 한다⁶³⁾. 메밀의 추정된 단백질 효율은 1.8이며, 일반옥수수 1.2, opaque-2 옥수수 2.3, 백미 1.7, 밀 1.6, 밀의 胚는 2.5라 한다³⁴⁾.

Sokolov 등⁵⁹⁾에 의하면 2배체 메밀과 4배체 메밀의 기본 단백질은 globulin인데 4배체 메밀은 2

배체 메밀보다 globulin의 함량은 높고 albumin의 함량은 낮았지만 전기영동 결과 2배체와 4배체 메밀의 globulin, albumin, glutelin의 질적 차이는 없다고 하였다. Yimin 등⁷⁴⁾도 단메밀과 쓴메밀의 단백질을 밀의 단백질과 비교 검토한 결과 globulin, albumin의 함량은 밀에 비하여 높지만 prolamin과 glutelin은 낮았으며 아미노산의 구성중 lysine의 함량은 밀에 비하여 월등히 높았다고 하였다. 메밀 종실의 아미노산 분포는 화곡류와 다른 양상을 보이며 그 조성도 영양학적으로 우수한 것으로 알려져 있다. Pomeranz와 Robins⁵⁴⁾는 메밀의 10개 품종의 단백질 함량 및 아미노산 조성을 검토하였는데 메밀은 단백질 함량이 높고 lysine의 함량이 높을 뿐만 아니라 다른 곡물에 비하여 glutamic acid 및 proline의 함량이 낮은 반면 arginine과 aspartic acid의 함량이 높으며 glutamic acid와 aspartic acid의 약 56%는 amide로서 존재한다고 하였다. 또한 표 1에서 보는 바와 같이 총아미노산에 대한 필수아미노산의 비율(E/T)은 모든 곡류가 계란의 E/T 비율보다 낮았으나 E/T의 비율은 중요한 의미를 가

지고 있다고 하였다. 특히 총 필수아미노산에 대한 특정 필수아미노산의 비율(A/TE)을 평가하는 것은 영양학적으로 더욱 중요한데 메밀의 경우 아미노산의 조성 및 효율면에 있어 다른 화곡류에 비하여 우수하다고 하였다.

인간은 쾌적하고 균형있는 건강의 유지를 위해 적어도 20종 이상의 무기물을 매일 섭취하여야만 한다. Ikeda 등²²⁾은 메밀 종실에 함유된 무기질을 분석한 결과 Zn, Mn, Mg, P, Cu가 풍부하게 함유되어 있으나 Ca과 Se는 비교적 소량이 함유되어 있다고 하였다. 그러나 Zn과 Mn은 품종간 차이가 컸으나 Cu는 비교적 안정적인 분포를 나타냈고 품종, 재배양식 및 질소시비 수준 등은 종실의 무기질 함량에 영향을 미치는 요인이며, 종실의 Zn 함량은 질소를 파종전에 ha당 90kg을 기비로 사용했을 때 가장 높았다고 하였다. 생장조절제도 Zn의 축적에 영향을 미치는데 낮은 농도의 Miwal은 Zn의 축적을 조장하지만 Krezacyna와 Ergostim은 Zn 축적에 영향을 미치지 않았다고 하였다. Zn은 insulin의 구성성분으로 decarboxylase의 활성화에 중요하고, Mn은 arginase-p-

Table 1. Nutritional values of the proteins of buckwheat compared with several cereal grains and with whole egg protein as a reference⁵⁴⁾

Essential amino acid	E/T values ^a					
	Egg reference pattern 3.22	Wheat 1.99	Oats 2.38	Buckwheat 2.41	Corn	
					Normal 2.65	Opaque-2 2.54
	A/TE values ^b					
Isoleucine	129	122(95) ^c	102(79)	99(77)	94(73)	93(72)
Leucine	172	213	194	166	328	241
Lysine	125	82(66)	110(88)	158	66(53)	116(93)
Tyrosine and phenylalanine	195	243	220	179(92)	217	200
Cystine and methionine	107	196	107	106	76(71)	81(76)
Threonine	99	93(94)	86(87)	101	85(86)	96
Tryptophan	31	41	42	60	17(55)	32
Valine	141	150	139	132(94)	118(84)	135

^a Grams essential amino acids per gram total N. ^b Milligrams specific amino acid per gram of total essential amino acids.

^c Values in parentheses are A/TE for specific amino acid/A/TE for egg reference pattern × 100. The lowest value under a commodity shows the first limiting amino acid and gives a chemical score.

Table 2. Contribution of buckwheat flour as a dietary source of five minerals to recommended dietary allowances(RDA) for minerals in world⁵⁶⁾

Minerals	Contribution of 100g of buckwheat flour to the RDA for minerals (%)	RDA of minerals for adults in the world (mg per day)
Zinc	13 to 27	7 to 15
Copper	16 to 40	1.2 to 3
Manganese	25 to 63	2 to 5
Magnesium	44 to 88	200 to 400
Calcium	1 to 3	400 to 1200

hophatase 및 decarboxylase의 활성화에 영향을 미친다. 또한 Mg는 뼈, 이빨의 형성 및 신경 근육의 기능억제 hexokinase 효소의 활성화에, Cu는 hemoglobin 형성시 Fe의 흡수, 이용에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다³²⁾.

Sayoko 등⁵⁶⁾은 표 2에서 보는 바와 같이 메밀에 함유된 Zn, Mn, Mg 및 Cu는 일반 성인이 정상적인 건강을 유지하기 위해 요구되는 무기질의 1일 권장량을 충족시키는 가장 좋은 자연건강식품이라 하였다.

2. Rutin의 변이 및 기능

1) Rutin의 화학적 특성

Rutin(2-phenyl-3,5,7,3',4'-pentahydroxy benzopyrone)은 황색 또는 담황색의 polyphenol 화합물인 flavonoid의 일종으로 quercetin (5,7,3',4'-tetrahydroxy flavone)에 rutinoside가 결합된 물질이다(그림 1). Rutin은 수용성이기는 하지만 alcohol, acetone, alkaline 용액에 용해도가 높고 chloroform, ether 등에는 용해되지

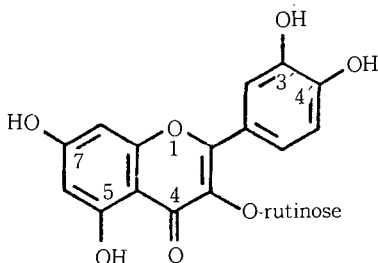


Fig. 1. Chemical structure of rutin¹⁾.

않는 특징이 있다.

Rutin은 메밀에서 최초로 분리되었기 때문에 메밀은 rutin의 기원 식물이 되며 그밖에 rutin을 다량 함유하고 있는 식물로 회화나무, 태산목 (*Magnolia grandiflora*), 팬지(*Viola tricolor*), 마로니에(*Asculus hippocustanum*)의 꽃 또는 담배, 플라타너스, 대황, 차나무, 강낭콩의 잎 등이 알려져 있다⁷⁰⁾.

Flavonoid의 흡수 spectrum은 주로 두 개의 흡수 파장인 240~285nm(band II)와 300~350nm(band I)로 구성되는데, 이 특수파장의 위치 및 강도가 각 flavonoid의 특성에 대한 정보를 제공한다. Rutin은 3-OH가 치환된 flavonol로서 band II가 250~280nm, band I이 330~360nm 인데 반하여 quercetin은 3-OH가 치환되지 않은 flavonol로서 band II가 250~280nm, band I이 350~385nm에서 특수파장의 변화를 나타낸다⁴²⁾. 일반적으로 rutin 정량은 spectrophotometer의 258nm 또는 350nm에서 이루어 졌으나, 맹 등³⁶⁾이 rutin의 흡광도를 검토한 결과 355nm에서 최대 흡수 spectrum을 얻었으며, Morishita 등⁴⁵⁾도 rutin이 256nm와 352nm에서, quercetin은 254nm와 367nm에서 최대 흡수 spectrum을 나타냈다고 하였을 뿐만 아니라(그림 2) 메밀의 acetate buffer 추출물을 rutin 용액에 첨가하였을 때 시간의 경과에 따라 점차 367nm에서 최대의 흡수 spectrum을 나타내는 새로운 사실을 밝혔는데, 이는 메밀 추출물에 rutin-degrading 효소가 존재하고 있기 때문이라 하였다. Rutin-degrading 효소는 단메밀보다 쓴메밀에서 활성이 높고, rutin은 rutin-degrading 효소에 의해 분해되어 quercetin을 생성하는데 quercetin은 여러 약리

효과 및 강한 항산화성과 생리활성을 나타내지만 돌연변이원성 물질의 가능성이²⁾ 알려지면서 이에 대한 관심이 집중되고 있다.

메밀의 rutin과 quercetin은 생체일 경우 95%의 뜨거운 EtOH로 추출하며 건물일 경우에는 70%의 EtOH⁷⁰⁾ 또는 95%의 MeOH로 추출하여 spectrophotometer로 정량하지만 최근에는 HPLC를 이용하여 정량하는 방법도 보편화 되어 있다. HPLC에 의한 rutin의 정량은^{27,36,48,51)} 실험의 정확도를 높일 수 있는 좋은 방법이기도 하지만 실험자의 숙련도, 시간, 노력 및 경비 등이 요구되는 단점을 가지고 있다⁴⁵⁾. 그림 3은 김 등(미발표)이 메밀의 메탄올 추출물을 HPLC의 UV 검출기 355nm의 파장에서 μ Bondapak C₁₈으로 rutin을 분석하였을 때 rutin의 머무름 시간(retention time)과 chromatogram을 나타낸 것이다.

2) Rutin의 변이

Rutin은 flavonoid계 물질이어서 품종은 물론 각종 환경 및 재배양식 등에 의하여 영향을 받지만 생육단계 및 식물체 부위에 따른 함량의 변이가 있기 때문에 rutin을 이용하고자 할 때는 이들

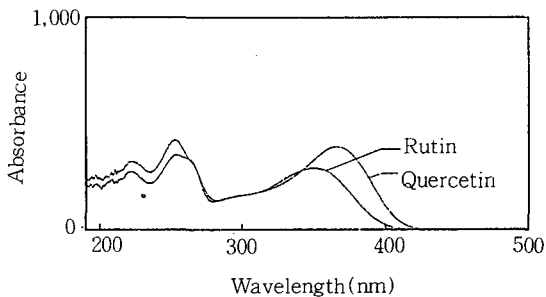


Fig. 2. Spectrum of rutin and quercetin⁴⁵⁾.

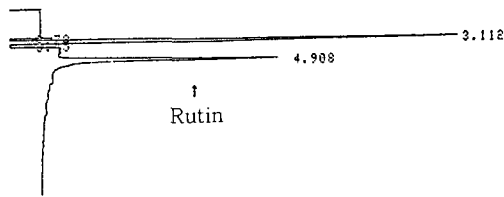


Fig. 3. Typical HPLC chromatogram of rutin in buckwheat.

의 변이에 대한 정확한 검토가 필요하다. 일반적으로 rutin의 함량은 2배체 메밀보다 4배체 메밀이 많고, 일반메밀보다 쓴메밀이 잎의 생산량과 rutin의 함량이 높아 단위면적당 rutin의 생산량도 많다고 한다. 권³⁰⁾은 메밀의 발아에 따른 rutin 함량의 변화를 검토하였는데 발아 초기에 31.5 mg%였으나 발아 1일 후에는 약간 감소하였으나 발아 2일 후부터는 다시 증가하여 5일 후에는 약 3배에 가까운 함량을 나타내었고, 6~7일 이후에는 발아 초에 비하여 약 20배가 증가됨을 보고하였다. 따라서 메밀의 발아는 종실중의 rutin 함량을 증가시킬 수 있는 유일한 방법이며 이를 원료로 항고혈압성 가공식품의 가능성을 제시하였다(표 3). 최 등¹²⁾도 메밀 식품의 생리적 기능과 관련하여 혈당이나 혈청 콜레스테롤 저하 효과, 간장의 중성지방 축적 억제효과 등을 밝혀 새로운 기능성 식품으로서의 가능성을 시사한 바 있고 아울러 메밀을 어린 채소로 재배하여 flavonoid계 화합물의 함량을 높인 녹색식물 형태로 지질대사 조절기능을 갖는 새로운 식품개발을 검토하는 것이 매우 의미 있을 것이라 시사한 바 있다.

Couch 등¹³⁾은 메밀의 rutin함량은 파종후 26일(개화초기)까지 지속적으로 증가하다가 생육후기에는 감소한다고 하였는데 rutin함량이 감소하는 원인은 잎과 화기에 비해 적은 양의 rutin을 함유하고 있는 줄기의 성장 속도가 상대적으로 빠르기 때문이며, 식물 개체당 rutin함량이 파종 후 47~54일에 가장 많았던 것은 이 시기가 메밀의 건물 생산량이 가장 많기 때문이라 하였다(표 4).

Table 3. Changes of rutin content of buckwheat during germination³⁰⁾

Germination time (days)	Rutin content (mg%)
0	31.5
1	26.9
2	27.6
3	32.8
4	34.9
5	119.0
6	832.8
7	1660.3

Table 4. Variations of rutin content of buckwheat by age and plants¹³⁾

Time from planting (days)	Growth stage of plants	Moisture (%)	Rutin*† (%)	Rutin (mg /plant)	Rutin (lbs. /acre)
12	4-leaf	91.2	0.92	0.87	1.86
19	6-leaf, flower buds forming	89.5	2.50	5.4	10.86
26	1~3 blossom heads in bloom	87.9	2.98	6.9	14.18
33	24~30" tall, in bloom	91.0	2.47	19.1	39.3
40	36" tall, in bloom	86.9	1.76	24.2	50.25
47	Seeds setting	86.0	1.21	23.5	48.5
54	All seeds set, one-fourth dark	78.6	0.99	27.3	56.3
61	About one-half of seeds dark	80.2	0.62	19.0	39.2
68	All seeds dark	77.8	0.47	19.5	40.2

* average of duplicate analyses.

† moisture-free basis.

메밀의 식물체 부위에 따른 rutin 함량 변이에 관한 연구도 여러 편이 보고되었다. 박⁵²⁾은 개화 전 식물체 각 부위의 rutin 함량은 잎>엽병>줄기>뿌리의 순이었으나 개화기에는 총 rutin의 68%가 꽃에 함유되어 있었으며, rutin의 변화를 생육 전반에 걸쳐 검토한 결과 생육초기부터 개화기까지 증가하다가 개화 후기에 일시적인 감소를 나타낸 후 다시 증가하며 결실기에 감소된다고 하였다. 일반적으로 메밀의 잎은 줄기에 비하여 rutin의 함량이 높아 상대적으로 잎의 생산량이 많은 쓴메밀은 일반 메밀보다 rutin의 생산량이 많다. 어린 메밀의 식물체는 잎의 비율이 줄기에 비해 높기 때문에 단위당 rutin 함량이 높고, 파종 후 35~45일경에는 rutin 함량이 건물중으로 보아 최고 6%까지 이르나 이후에는 감소되기 때문에 rutin을 목표로 하고자 할 때는 이 시기에 수확을 하여야 한다⁴⁹⁾. 최⁷⁾는 메밀을 채소로 재배할 경우 식물체가 지표면에서 20~30cm 정도 자랐을 때 예취가 가능하며, 약초용으로 재배할 경우 개화 최성기는 단위 면적당 rutin 생산량이 최대에 이르기 때문에 개화초기부터 예취하면 약초용으로 우량하다고 하였다. 어린 메밀 식물체의 rutin 함량은 부위별로 차이가 커 잎에는 건물 100g당 62.8~48.2mg의 rutin이 함유되어 있고, 줄기에는 21.9~13.4mg이 함유되어 있으며 육묘기간이 길어질수록 rutin 함량은 감소된다고 한다.

맹 등³⁶⁾은 메밀의 종실을 메밀쌀과 과피로 구분

하여 rutin 함량을 검토하였는데 식용으로 이용되지 않는 과피가 메밀쌀보다 rutin 함량이 높았고, 재배시기에 따른 종실의 rutin 함량은 차이가 없었으나 종실을 과피와 메밀쌀로 구분하였을 때 봄에 재배된 메밀쌀이 가을에 재배된 것보다 2.8배가 높았다. 김²⁶⁾ 등도 국내 수집종 69계통과 외국도입종 43계통의 종실에 함유된 rutin을 분석하였는데, 이들의 대부분은 21~50mg/100g의 범위에 해당되었으나 50mg/100g 이상 되는 계통도 5종이 있었으며, 생육시기로 볼 때 2~3엽기가 rutin 함량이 가장 높고 특히 4배체의 식물체가 2배체 식물체보다 rutin 함량이 높다고 하였다. 표 5는 메밀의 부위별로 rutin 함량을 분석한 결과를 나타낸 것인데 꽃>잎>줄기>뿌리 순이었고 꽃은 메밀쌀보다 28.2배 정도의 rutin을 함유하고 있었다.

Table 5. Comparative rutin analysis in the plant parts of buckwheat²⁶⁾

Source	Rutin content (mg /100g)
Root	96.4
Stem	99.6
Leaf	214.4
Flower	377.3
Groat	13.4
Hull	47.8

Table 6. Loss of rutin on drying buckwheat¹³⁾

Sample number	Methods of drying	Rutin content (%) [*] of		Loss (%)
		Undried plant	Dried plant	
32	dried in air 4 days, then at 110°C overnight	2.50	0.71	71.6
34	dried [†] at 135°C for 22 minutes	2.12	1.36	35.8
34	dried at 71°C for 135 minutes	2.12	0.00	100.0
34	dried at 110°C for 19 hours	2.12	0.59	72.2
35	dried [†] at 105°C for 50 minutes	2.98	0.84	71.9
35	dried at 92~100°C for 4 hours	2.98	0.81	72.8
37	dried at 92~100°C for 6 hours	2.47	1.53	38.1
37	dried at 105°C for 40 minutes	2.47	1.52	38.1

^{*} Moisture-free basis.

[†] Chopped.

건조방법도 식물체의 rutin 함량에 영향을 미치는데, 표 6에서 보는 바와 같이 비교적 저온에서 장시간 건조시 rutin의 손실이 크지만 비교적 고온에서 단시간 건조하면 rutin의 손실이 적으며 완전히 건조된 식물체는 6개월 이상 저장하여도 rutin함량은 변화가 없다고 한다¹³⁾. Hagels 등¹⁸⁾도 100°C 이상에서 식물체를 건조할 경우 quercetin이 deglycosidation되며 2~8°C에 저장하면 rutin 함량은 변화가 없지만 -36°C에서는 1주일 저장에도 rutin은 감소된다고 하였다.

Rutin을 추출하기 위하여 메밀을 재배할 때 메밀의 식물체는 수확 즉시 건조하여야 rutin의 손실을 방지할 수 있으며 건조된 잎은 마쇄하여 뜨거운 물이나 낮은 농도의 alcohol로 rutin을 추출한다^{46,70)}. 과거에는 메밀을 원료로 rutin을 생산하였지만 최근에는 회화나무의 꽃에 더 많은 양의 rutin이 함유되어 있음이 밝혀짐에 따라 rutin의 생산원료로 메밀보다는 회화나무의 꽃을 사용하고 있다. 그러나 메밀은 영양학적 의미에서 볼 때 우수한 건강식품 또는 기능성 식품으로 평가되고 있기 때문에 각종 성인병의 예방과 퇴치를 위한 특수영양식품 및 건강보조식품이라는 개념하에 메밀식품의 기능성에 관한 연구가 활발히 진행중이다.

3) Rutin 함량에 영향을 미치는 요인

메밀의 rutin은 생육시기에 따라 변하며 CO₂의 농도, 온도, 광질 및 파장과 토양의 비옥도 등 환경 요인도 rutin 함성에 영향을 미친다. 여러 환경요

인중 온도는 flavonoid의 축적에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 알려져 있다⁴⁵⁾. Marshall 등⁴⁴⁾에 의하면 메밀은 건조하고 서늘한 기후에서 rutin이 축적되므로 메밀을 채소로 이용하고자 할 때는 춘파가 하파보다 유리할 것이라 하였다. 맹 등³⁶⁾도 메밀밭에서 rutin 함량은 하파 메밀밭이 높지만 식물체에서는 그와 상반된 결과를 나타낸다고 하였는데, 그 원인은 춘파된 메밀은 종실의 수확시기가 초여름에 해당되지만 하파된 메밀의 수확시기는 초가을에 해당하기 때문에 주로 온도에 따른 영향이 크게 작용했을 것이라 하였다. Shibata 등⁵⁸⁾도 메밀의 산지에 따른 품질의 차이를 검토하였으며 재배시기도 메밀의 각종 성분에 영향을 미친다는 결과를 얻었다.

파종량과 질소 시비량도 rutin함량에 영향을 미치는데, 파종량이 ha당 20kg일 경우는 이보다 많은 양을 파종한 경우에 비하여 잎의 rutin함량이 감소되고(그림 4) 질소량은 다량(60~90kg/ha) 시비할 경우 건물량은 증가되나 잎의 rutin은 오히려 감소되지만 질소시비의 효과는 주로 강우량에 의존적이라 한다¹⁸⁾. Rutin의 생합성은 광합성에 의하여 영향을 받는다. 즉, 총건물중에서 잎과 꽃의 비율은 약 45~75%에 해당되며, 잎과 꽃에 총 rutin의 80~90%가 함유되어 있기 때문에 광합성은 건물생산의 직접적인 제한요인일 뿐만 아니라 rutin의 생합성에도 영향을 미치고 있는 것이다. 따라서 자연조건에서 자란 메밀이 온실에서 자란 메밀보다 더 많은 rutin을 함유하고 있는 것은 여러가지 환경요인중 광량과 특정파장의 차단

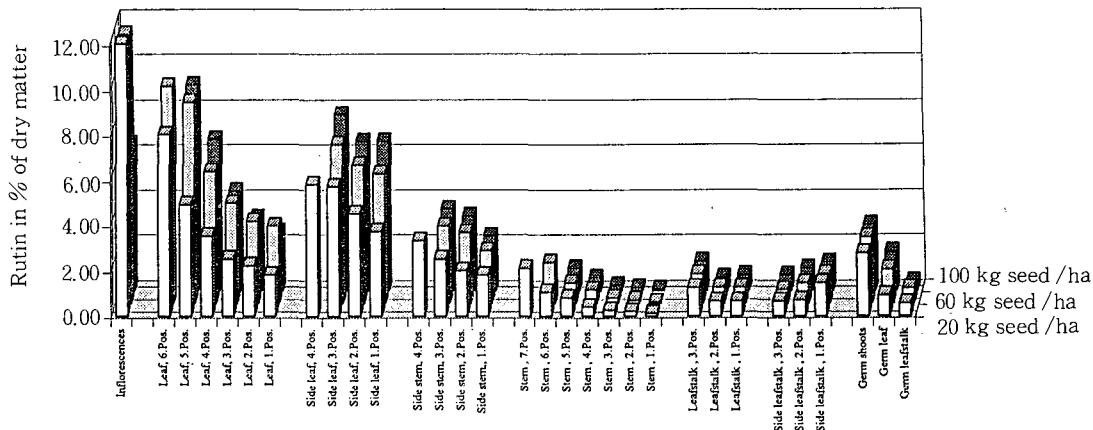


Fig. 4. Rutin content in various part of the buckwheat plant at different sowing densities.¹⁸⁾

에 따른 결과로 해석될 수 있다⁷⁾. 대부분 식물의 색소 형성 및 축적에 관한 연구의 초점은 光에 집중되었다. 메밀 하배축에 발현되는 anthocyanine은 광에 의하여 형성이 촉진되는데 이러한 사실은 메밀의 유묘에 일정량의 광을 시간을 달리하여 照射했을 때 anthocyanine의 형성이 각각 달랐던 결과로 알 수 있다^{64,66)}.

메밀의 유묘는 여러 종류의 flavonoid를 생합성하는데 하배축에서는 주로 anthocyanins, leucoanthocyanidin 및 flavonol-glycoside(rutin)가 생합성되며 자엽에서는 glycoflavones인 vitexin, isovitexin, orientin과 isoorientin가 생합성되는 것으로 알려져 있다³⁸⁾.

메밀 하배축의 anthocyanine은 광질은 물론 청색, 적색 및 근적외선 등의 파장영역에 따라 형성 정도가 다르며^{40,67)}, ion화된 光도 메밀의 anthocyanine은⁶⁵⁾ 물론 flavonoid계 색소의 형성에 영향을 미친다³⁸⁾. 뿐만 아니라 anthocyanine의 전구물질인 leucoanthocyanidine¹⁷⁾의 축적은 糖 등 각종 양분에 의해서도 영향⁴⁹⁾을 받으며, flavonoid의 생합성은 hydroxylamine에 의하여 억제되거나 각종 질소화합물 등에 의하여 영향을 받는다^{39,47)}. Nikolaus는⁴⁷⁾ 압조건에서 자란 메밀의 유묘에 chlorogenic acid, rutin, leucoanthocyanine 등의 flavonoid계의 물질이 식물체내에 이미 존재하고 있었으나 이들의 지속적인 생성과 축적은 光에 의해 영향을 받고 있다고 하였다. 또한

AOA(aminooxalacetate)는 메밀의 phenylalanine transamination 또는 deamination을 억제하여 메밀 하배축의 색소 중에 빛에 의해 유도되는 anthocyanine을 비롯한 chlorogenic acid, rutin, leucoanthocyanine의 합성을 방해하는 물질이라 하였다. 고등식물에 있어 각종 phenol성 화합물은 각종 방사선에 의하여 합성이 촉진된다는 사실은 여러 실험을 통하여 밝혀진 바 있다. Sparrow 등⁶⁰⁾은 35종의 식물에 X선 또는 γ 선을 조사했을 때 모든 식물체의 잎은 anthocyanin이 증가되었음을 보고하였다. Fomenko 등²⁵⁾도 방사선을 조사한 여러 종의 유묘에서 phenol화합물이 증가됨을 보고하였는데 이 중 6종은 caffeic acid가 증가하였고 4종은 quercetin이 증가되었다고 하였다. Karabanov²⁵⁾는 메밀종자에 낮은 강도로 γ 선 처리시 비록 현저한 효과는 없었으나 식물체의 flavonoid의 생성이 촉진되었으나 10~20KR을 조사하면 leucoanthocyanidins 및 flavonols이 심하게 감소되었다고 하였다. 하지만 이 식물체에 20KR의 γ 선을 다시 조사하면 잎은 flavonols의 합성능력을 영원히 상실하였던 반면 줄기 상단의 flavonol과 leucoanthocyanidin의 합성능력은 변화가 없다고 하였다. 그러나 이들의 flavonol과 leucoanthocyanidin의 형성속성은 각종 stress 또는 불량환경에서 식물체가 나타내는 전형적인 반응과는 그 양상이 달랐다고 하였다. 일반적으로 stress 조건하에서 식물체에 poly-

phenol성 물질이 집적되는 것은 기초대사과정중 단백질 대사의 변화에 기인하며 이중에서도 phenylalanine의 변화가 가장 큰 영향을 미친다. 즉 방사선의 stress에 의해 식물체는 polyphenol성 물질의 집적, 단백질 생합성의 억제 및 glycolytic 으로 부터 pentosephosphate로 전이되는 과정의 이상 등 생화학적 변화를 나타내는데, 특히 세포의 phenylalanine 이용도가 증대하여 hydroxycinnamic acid, flavonoid 및 각종 phenylalanine 유도물질의 생합성이 조장되거나 축적되기 때문이라 한다.

표 7에서 보는 바와 같이 메밀의 유묘에 γ 선을 조사하면 子葉의 경우 3KR을 제외한 모든 처리구에서 leucoanthocyanidin 및 rutin이 증가되었으나 下胚軸의 경우 3KR의 rutin을 제외한 모든 처리구에서 anthocyanins 및 leucoanthocyanidin 및 rutin이 감소되어 γ 선의 조사에 따라 자엽과 하배축의 반응이 상이함을 알 수 있다. 그러나 표 8 및 9에서 보는 바와 같이 γ 선이 조사된 메밀

의 종자를 3년간 보관 후 발아된 유묘의 초장, 건물중이 감소되었으며 flavonoid는 최대 35% 정도가 감소되었다. 이는 γ 선이 조사된 종자는 저장기간중 종자의 활력이 감소되어 결과적으로 발아력이 낮아지고 생육도 부진하여 flavonoid의 합성에도 영향을 미쳤기 때문이라 하였다. Sparrow 등⁶⁰⁾은 방사선에 의해 조직은 노화가 촉진되며 anthocyanin 등 polyphenol 물질의 축적이 조장되나 대부분의 식물체는 몇 주 이내에 枯死하기 때문에 γ 선 및 각종 방사선에 의한 phenol성 물질의 축적과 식물의 생리반응은 앞으로도 많은 검토가 이루어져야 할 과제라 하였다.

4) Flavonoid의 생합성과 phenylalanine ammonialyase(PAL)의 관계

식물에 있어 phenylalanine ammonialyase (PAL)은 2차 대사에 관계된 효소로 L-phenylalanine에서 NH_3 를 분리하고 trans-cinnamic acid를 생성한다. PAL에 의해 생성된 cinnamic

Table 7. Effect of gamma-irradiation of the seeds upon flavonoid accumulation in buckwheat seedlings, nmoles /seedling³⁷⁾

Flavonoid	Mean level in untreated seedlings	Mean difference [†] from the control seedlings, d \pm sd		
		3KR	6KR	12KR
Cotyledons				
Leucoanthocyanidins	479	-7.4 \pm 11.7	+41.5* \pm 14.8	+55.7* \pm 7.4
Rutin	110	+4.3 \pm 2.1	+8.4* \pm 2.0	+16.9* \pm 2.6
Hypocotyls				
Anthocyanins	4.58	+0.04 \pm 0.08	-0.36* \pm 0.07	-0.73* \pm 0.08
Leucoanthocyanidins	243	-10.1 \pm 5.5	-15.0* \pm 5.9	-19.5* \pm 5.9
Rutin	29.4	+0.28 \pm 0.89	-1.05 \pm 0.57	-1.48 \pm 0.71

[†] Average data over 15 individual experiments ; asterisk attached to the mean value designates significant difference at the level of $p=0.05$ ($t_{0.05}$ for 14 degrees of freedom is equal to 2.145).

Table 8. Growth of buckwheat seedlings raised from the gamma-irradiated seeds stored for 3 years after irradiation*³⁷⁾

Dose level	Length of hypocotyl (mm)	Weight of hypocotyl (mg)	Weight of a pair of cotyledons (mg)
Untreated	22.0	28.0	26.7
3KR	19.1	24.4	24.0
6KR	19.2	25.2	26.0
12KR	18.1	25.2	24.7

* Average data over populations consisting of 120~150 seedlings.

Table 9. Flavonoid accumulation* in buckwheat seedlings raised from the gamma-irradiated seeds stored for 3 years after irradiation (nmoles /seedling, $\bar{X} \pm s_x$)³⁷⁾

Flavonoid	Untreated	3KR	6KR	12KR
Hypocotyls				
Anthocyanins	4.67 ± 0.13	3.64 ± 0.14	3.22 ± 0.07	2.98 ± 0.12
Rutin	36.5 ± 0.3	27.8 ± 0.4	26.2 ± 0.3	22.5 ± 0.5
Cotyledons				
Anthocyanins	3.24 ± 0.21	3.24 ± 0.15	2.53 ± 0.03	2.33 ± 0.05
Rutin	118.2 ± 2.0	83.4 ± 2.2	92.0 ± 1.4	99.0 ± 0.4
Orientin	77.7 ± 4.1	59.2 ± 1.7	53.4 ± 1.6	54.2 ± 2.5
Iso-orientin	122.6 ± 1.9	103.1 ± 1.5	100.6 ± 3.0	97.6 ± 3.3
Vitexin	82.1 ± 1.2	60.3 ± 1.3	63.9 ± 1.8	68.6 ± 2.2
Iso-vitexin	179.8 ± 4.6	143.7 ± 6.0	164.2 ± 1.6	151.0 ± 6.5

* Average data over 3 or 5 (anthocyanins) replicate experiments.

acid는 여러 종류의 2차 대사물질의 전구물질이 되며 특히 flavonoids 및 각종 phenylalanine으로부터 유도된 polyphenol물질의 전구물질이기도 하다(그림 5). PAL의 활력이 flavonoids와 polyphenol물질의 축적과 밀접한 관계가 있음이 알려지면서 과연 PAL이 제한요소로 작용하고 있는지에 대한 연구가 활발히 이루어졌다. Camm 등¹¹⁾은 오이의 유묘가 암조건에서도 높은 PAL의 활력을 나타내고 있었으나 광에 노출되었을 때만 hydroxycinnamic acid의 축적과 더불어 PAL의 활력이 증가되었고, 무의 유묘는 far-red의 빛을 조사했을 때 PAL의 활력은 감소하였음에도 불구하고 anthocyanin은 증가하였으며 gibberellic acid는 당근의 anthocyanin 축적을 억제하였으나 PAL의 활력에는 영향을 미치지 않았다고 하였다.

메밀도 PAL과 flavonoid의 축적과의 관계를 밝히고자 하는 연구가 이루어졌다. Margna는³⁷⁾ 표 10에서 보는 바와 같이 메밀, 무, 호밀의 유묘에서 PAL과 flavonoid의 축적과의 관계를 검토하였는데 PAL의 활력을 phenylalanine의 탈암모니아 반응에 의해 생성되는 trans-cinnamic acid량으로 측정하고 생성된 flavonoid를 측정하여 그 비율을 검토한 결과 생성된 trans-cinnamic acid는 실제로 flavonoid의 합성에 소요된 양보다 충분히 존재하고 있다고 하였다. Phenol성 물질의 생합성은 光, 光質 및 각종 병균에 의한 감염과 불량환경 등에 의하여 영향을 받고

있다는 사실이 각종 실험을 통하여 증명되었기 때문에 이러한 결과들과는 polyphenol의 축적은 PAL의 활력과 밀접한 관계가 있다기보다는 기질인 phenylalanine이 제한 요인으로 작용하고 있는 것이라는 사실을 뒷받침한다. Tang 등⁶²⁾은 발아중인 단메밀과 쓴메밀의 PAL 활력과 flavone 축적과의 관계를 검토한 결과 PAL 활력의 증가에 따라 flavone도 같이 증가했다고 하였다. 또한 단메밀은 쓴메밀보다 flavone의 함량이 낮았음에도 불구하고 PAL의 활력은 높게 나타나서 단메밀은 생장과 발육 및 적절한 flavone의 유지를 위해 높은 PAL의 활력이 요구된다고 하였다. 뿐만 아니라, 표 11에서 보는 바와 같이 단메밀과 쓴메밀의 유묘에 X선을 조사하여 본 결과 대조구에 비하여 PAL 및 flavone의 증가가 현저하여 PAL이 메밀의 phenol성 물질의 대사에 있어 제한요인으로 작용하고 있음을 제시하였다⁵⁰⁾. 따라서 이상에서 논의된 결과들을 종합적으로 고찰하여 볼 때 PAL은 식물의 flavonoid의 합성에 밀접한 관계를 맺고 있는 중요한 효소임에는 틀림 없지만 PAL이 결정적인 제한요인인지 아니면 PAL의 활력이 다른 요인에 의해 좌우되는지, 또는 phenylalanine이 제한요인으로 작용하고 있는지에 대해서는 앞으로 보다 구체적인 연구가 이루어져야 할 과제라 하겠다.

PAL과 더불어 flavonoid의 생합성에 관련된 물질로서 논란의 대상이 되고 있는 물질은 phloroglucinol이다. Ali 등¹¹⁾은 phloroglucinyl cinna-

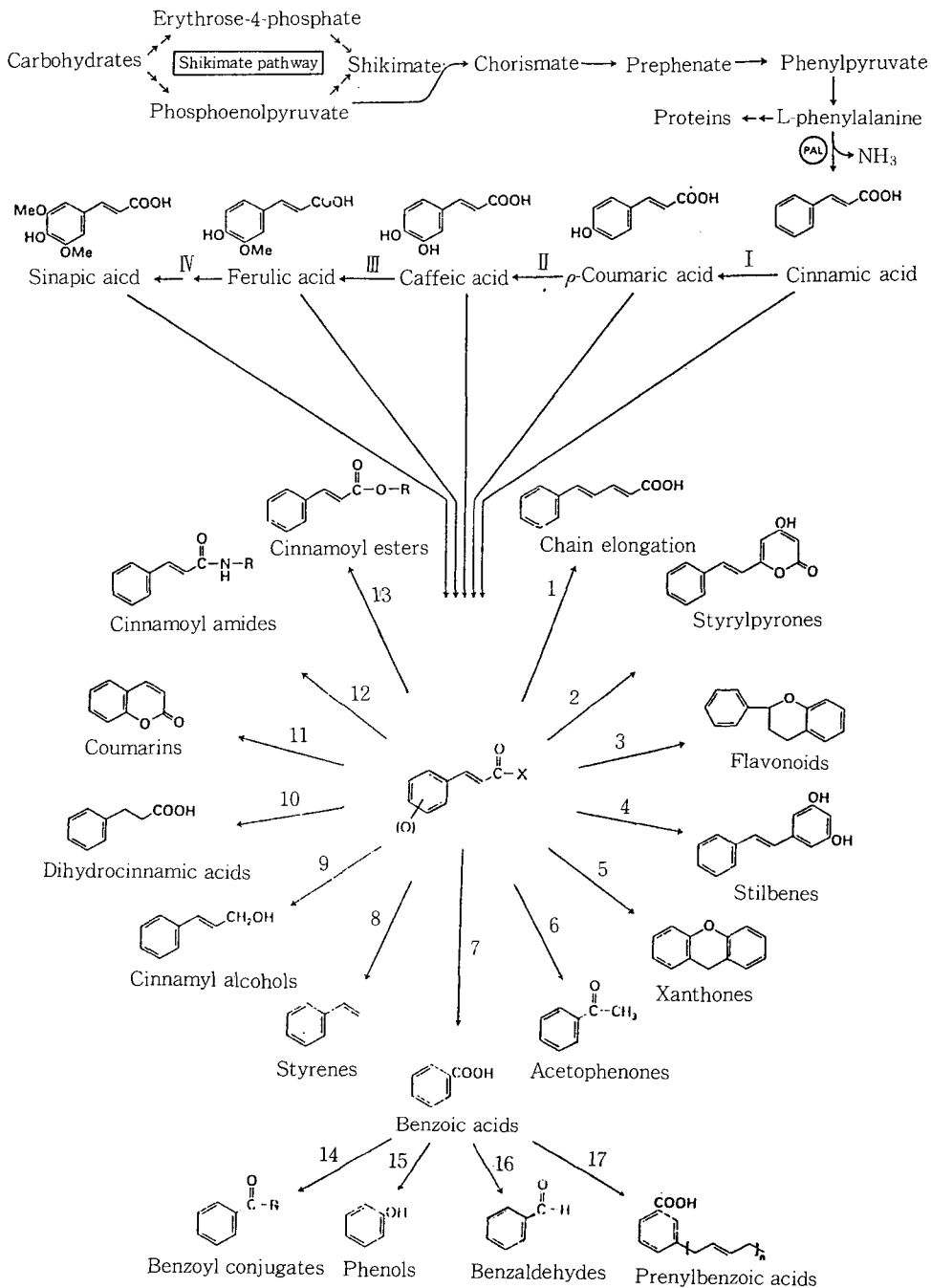


Fig. 5. Scheme of shikimate-cinnamate pathway and the central role of cinnamic acids in the formation of various plant phenolics. I : cinnamic acid 4-hydroxylase, II : *p*-coumaric acid 3-hydroxylase, III : catechol *O*-methyltransferase, IV : ferulic acid 5-hydroxylase and catechol *O*-methyltransferase. Pathways. I : Side-chain elongation without and (2~5) with formation of additional ring systems; 6~8 and 15; side chain degradation; 9. 10. 16 side chain reduction, II : *o*-hydroxylation and lactonisation, 12. 13. 14 : conjugation. X=OH, CoA(thioester) or glucose(1-*O*-acyl glucoside).

Table 10. Catalytic activity of PAL* and flavonoid accumulation in plant tissues during a 40 hour experimental period (16 hr light+24 hr darkness)³⁷⁾

Plant tissue [†]	PAL $\mu\text{mol}/\text{seedling}$	Flavonoids [‡] $\mu\text{mol}/\text{seedling}$	Approximate ratio
Buckwheat seedlings (intact) :			
hypocotyls	>1.0	0.099	10 : 1
cotyledons	>3.0	0.482	6 : 1
First primary leaf of rye seedlings :			
intact	0.752	0.0084	90 : 1
excised	0.724	0.0053	137 : 1
Hypocotyls of radish seedlings :			
intact	0.079	0.0061	13 : 1
excised	0.321	Traces	∞

* Expressed as the amount of trans-cinnamic acid which might have been produced theoretically during the experimental period at the level of PAL activity observed.

† All seedlings grown in water; intact seedlings exposed to the light at the age of 56 hr. excised organs-at the age of 80 hr.

‡ in buckwheat seedlings-total sum of anthocyanins, leucoanthocyanidins, rutin and glycoflavones (present in cotyledons only), in rye and radish seedlings- anthocyanins (the major flavonoid present).

Table 11. Effect of X-ray on PAL activity and flavone content in buckwheat seedling⁵⁰⁾

Buckwheat cultivar	X-ray treatment	Flavone content (%)	Control	Flavone content (%)
	PAL activity ($0.1\text{Ag}^{-1}, \text{FW} \cdot \text{h}^{-1}$)		PAL activity ($0.1\text{Ag}^{-1}, \text{FW} \cdot \text{h}^{-1}$)	
Common buckwheat	16.00	4.6	15.30	3.80
Tartary buckwheat	15.50	8.6	15.00	7.50
Mean	15.75	6.6	15.15	5.65

mate가 자외선에 의하여 flavonoid의 전구물질인 cinnamoylphloroglucinol(chalcone)로 전환되었다고 하였다. Chalcone은 모든 flavonoid의 생합성에 직접 이용되는 전구물질이기 때문에 phloroglucinol 또는 phloroglucinyll cinnamate이 flavonoid의 합성에 어떠한 형태로 관여하고 있는지는 상당히 흥미로운 사실이다. Phloroglucinol 그 자체는 단지 *Allium cepa*, *Geum urbanum*, *G. rivale*의 3종에서만 유리 상태로 존재한다고 알려져 있다⁷⁰⁾. 여러 생화학 실험을 통하여 flavonoid의 C₆-C₃ 골격은 shikimate경로에서 유래되었으며 phloroglucinol의 'A'환은 acetate에서 유래되었다는 사실이 밝혀졌다. Ali 등은 phloroglucinol이 flavonoid의 생합성에 직접 이용되고 있는지 아니면 다른 경로를 거쳐 flavonoid를 생합성에 관여하는지를 검토하기 위하여

¹⁴C으로 표식된 phloroglucinol-2,4,6-¹⁴C을 메밀에 공급하여 본 결과 phloroglucinol-2,4,6-¹⁴C이 rutin에서 검출되기는 하였지만 이들의 대부분은 여러 종류의 당류와 rutin의 배당체인 quercetin의 A와 B 환에서 검출되었다고 하였다. 따라서 phloroglucinol은 flavonoid의 생합성에 직접 관여하고 있다기 보다는 식물체내에서 광범위하게 이용되고 있는 물질이라 하였다. 그러나 Neish 등은 미발표된 자료에서 ¹⁴C으로 표식된 phloroglucinol-2,4,6-¹⁴C을 메밀에 공급하였을 때 quercetin에서는 이들이 검출되지 않았다는 상반된 결과를 얻었기 때문에 phloroglucinol이 flavonoid의 생합성에 직접 이용되고 있는지 아니면 다른 경로를 거쳐 flavonoid 생합성에 관여하는지는 보다 구체적인 연구가 이루어져야 할 과제라 하였다.

3. 메밀에 함유된 phenolic 물질

우리 나라에서 다양한 식품으로 이용되고 있는 메밀은 전통의 맛을 찾고자 하는 사람들이 선호하는 음식이기도 하지만 종종 메밀이 함유된 음식을 섭취하면 소화가 잘 되지 않을 뿐만 아니라 심한 경우에는 알레르기 증세⁵³⁾를 보이는 경우도 있기 때문에 이를 기피하는 사람들도 적지 않다. Ikeda 등^{22,23)}은 메밀에 단백질의 protease 활성을 저해하는 물질이 존재하고 있음을 보고한 바 있고, 최근의 연구에서 메밀에 단백질류의 물질로 추정되는 억제 물질이 존재하고 있는데 이 물질은 사람의 타액 및 돼지 췌장의 α -amylase의 활성을 억제하는 작용은 있으나 세균(*Bacillus subtilis*)의 α -amylase 및 고구마의 β -amylase의 활성에는 영향을 미치지 못한다고 하였다²²⁾.

소화억제에 관련되어 연구가 진행중인 또 다른 물질의 하나는 메밀의 종피와 호분층에 함유되어 있는 페놀성 물질이다. 페놀성 물질은 식물계에 널리 분포되어 있는 2차 대사산물의 하나로서 다양한 구조와 분자량을 가진다. 페놀성 물질은 phenolic acid와 coumarin류(C_6-C_1 , C_6-C_3), flavonoid류($C_6-C_3-C_6$) 및 tannin류(hydrolyzable 및 condensed tannins)로 구분되는데 구조에 따라 이화학적 성질과 생리적 기능이 다르다.

메밀의 종피와 호분층에는 단백질 함량이 높으나 phenolic acid와 tannin을 함유하고 있어 메밀

을 원료로 하는 식품의 색택을 나쁘게 하고 짙은 맛 또는 신맛, 쓴맛을 낸다. 일반적으로 수수, 보리 등을 제외한 화본과 작물은 tannin을 함유하고 있지 않다. 비록 화본과는 아니지만 잡곡으로 분류되는 메밀은 ferulic acid와 hydroxycinnamic acid류의 함량이 적은 반면 다량의 축합형 tannin을 함유하고 있다. Durkee는¹⁴⁾ 메밀의 종피와 호분층에 분포되어 있는 phenolic acid와 tannin류를 검토하였는데, 표 12와 13에서 보는바 같이 phenolic acid로 syringic acid, p-hydroxybenzoic acid, vanillic acid 및 p-coumaric acid 등이 있었으며 tannin은 수용성 proanthocyanidine(flavons)인 pelargonidin과 cyanidin을 기본구조로한 축합형 tannin이 존재하고 있다고 하였다. 메밀의 phenolic acid 및 tannin류는 짙은 맛에 관여하기도 하고 소화효소중 α -amylase와 친화성이 높아 효소의 활성을 저하시키는 작용을 하기도 한다³¹⁾. 페놀성 물질은 뿌리의 형성 및 분포에 영향을 미치며 식물 특유의 색깔을 부여할 뿐만 아니라 산화-환원 반응에 있어 기질로서 작용하며 미생물의 감염으로부터 식물을 보호하는 동시에 짙은 맛, 쓴맛, 신맛 등 식물성 식품의 고유한 맛에 관계한다. 식품중의 페놀성 물질은 인간에게 심각한 독성을 나타내지는 않지만 tannin과 같은 물질은 동물이나 인간에게 영양저해인자로 인식되어 이를 제거하고자 하는 연구와 노력이 있어 왔다^{29,31,32)}. 그러나 식물계에 널리 분포되어 있는 페놀성 물질은 그들의 phenolic hydroxyl그룹 때문에 단백질, 효소단백질 및 여러 종류의 거

Table 12. Phenolic acids in buckwheat bran-aleurone and flour fraction hydrolysates¹⁴⁾

Substance	R _f ^a		Color ^a Diaz S	Identity	Hydrolysis	Fraction
	TAW(5)	TAW(48)				
Compound A	0.29	b	Red	Syringic acid	HCl	Bran only
Compound B	0.08	0.32	Yellow	p-Hydroxybenzoic acid	HCl + NaOH	Both
Compound C	0.48	b	Orange	Vanillic acid	HCl + NaOH	Both
Compound D	0.15	0.70	Red	p-Coumaric acid	HCl + NaOH	Flour only
Unknown 1	0.40	b	Yellow		HCl + NaOH	Both
Unknown 2	0.15	0.20	Pink		HCl + NaOH	Both

^a TAW(5), toluene-acetic acid-water(4:1:5), 5-h development; TAW(48), toluene-acetic acid-water (4:1:5), 48-h development; Diaz S, diazotized sulfanilic acid, followed by 20% sodium carbonate.

^b Completely run off the paper.

Table 13. Flavones, flavonols, and derived anthocyanidins buckwheat bran-aleurone layer meal fraction¹⁴⁾

Substance	BAW	R_f Forestal	Color			Spectra max, nm	Identity
			UV ^a	Van	Diaz S ^b		
Band 1	0.15			Pink	Yellow	530 ^c	Flavon-3,4-diol
Band 2	0.35			Pink	Yellow	534 ^c	Flavon-3,4-diol
Pigment 1	0.70	0.64				523	Pelargonidin
Pigment 2	0.45	0.50				535	Cyanidin
Unknown flavonol		0.85	y				?
Quercetin		0.40	y				Standard
Kaempferol		0.58	y				Standard

^ay=yellow fluorescence in UV.

^bVan=vanillin reagent; diaz S=diazotized sulfanilic acid.

^cMaximum after treatment with hot BuOH-HCl(5:1).

대분자들과 결합하는 성질과 항산화효과, 2價 금속이온과 결합되는 성질을 가지고 있다. 특히 단백질과 결합하는 성질은 미생물의 세포에 작용하여 성장을 억제하기 때문에 항미생물 효과를 보여 주고 항산화 작용에 의한 항암효과가 제안되고 있으며, Pb 및 Cd와 같은 유해 중금속을 제거시키는 효과, 특정한 호르몬과 모세혈관의 유연성에 관계하는 등 다양한 약리효과도 있는 것으로 알려져 있다⁵⁵⁾. Hagels 등¹⁸⁾은 메밀에 함유된 페놀성 물질을 분리하고 그 약리효과와 각종 기능성을 제시하였다(표 14). 메밀의 flavonoid는 phenol성 물질중 가장 많이 함유되어 있는 물질로서 rutin과 quercetin은 수확 직전의 화기에 가장 많이 함유되어 있었는데 건물을 기준으로 각각 12%, 0.35%라 하였다. 특히 항산화물질의 일종인 quercetin은 측지의 葉이 0.02~0.03%로 주경의 葉(0.005~0.02%) 보다 높았고 기타 조직에서는 0.005% 미만이라 하였으며 flavonoid의 일종인 hyperoside는 주로 화기에 분포하고 있었으나 0.04%로 비교적 소량이 검출되었다고 하였다. Flavonoid 다음으로 많이 함유된 물질은 chlorogenic acid를 포함한 caffeoylquinic acid 였는데, 식물체의 부위에 따른 변이가 커 chlorogenic acid의 경우 화기에 0.25%가 함유되어 있었고 잎은 0.01~0.03%가 함유되어 있다고 하였다. Neochlorogenic acid는 잎에 0.3% 함유되어 있었으나 화기에는 0.025%로 낮았고 줄기에 0.03%가 함유되어 있었다. Caffeoylquinic acid는 rutin에

비하여 안정성이 높으나 뿌리에서는 거의 검출되지 않았고, 단순 phenol성 물질의 일종인 gallic-3-O-glucoside도 0.025%가 화기에 함유되어 있었으나 잎 및 줄기에는 각각 0.2, 0.1%가 함유되어 있었다. 그러나 유리 gallic acid는 화기와 줄기에 각각 0.03, 0.02%로 낮은 함량의 분포를 나타냈고 protocatechic acid(0.001~0.03%), gentisic-5-O-glucoside, p-hydroxybenzoic-, p-coumaric 및 ferulic acid도 소량(0.001~0.01%) 이 존재하고 있음을 확인하였다. Phenolic amide의 일종인 N-feruloyltyramine와 7-hydroxy-N-feruloyltyramine도 주로 뿌리에 각각 0.5%, 0.1%가 함유되어 있었으나 다른 부위에서는 거의 검출되지 않았다. 메밀이 함유하고 있는 naphthodianthrones 물질은 fagopyrin과 pseudofagopyrin으로서 화기에 각각 0.05와 0.03%정도 함유되어 있으나 잎에는 이보다 적은 양이 함유되어 있었고 식물체를 고온에서 건조하거나 2~8℃의 저온상태로 장기간 저장하면 naphthodianthrones는 감소된다고 하였다.

4. 메밀의 약리효과

1) 당뇨병 치료효과

최 등¹⁰⁾은 메밀을 함유하는 식이를 흰쥐에 4주간 급여한 결과 대조군은 실험개시전과 비교하여 혈압의 변동이 거의 없었으나 메밀 보충 급여군에

Table 14. Pharmacological effects of phenolics of buckwheat¹⁸⁾

Compounds	Pharmacology
Flavonoids	The Pharmacological use of flavonoids is multifarious, rutin is used against edema because it stabilizes blood vessels, It is an antioxidant being able to capture oxygen-radicals.
Caffeoylquinic acids	Chlorogenic acids are known as antioxidants, they inhibit linolic acid peroxidation and haemolysis. Furthermore they inhibit proteolytic enzymes like trypsin; they are choleric active, stop nitrosation of amines by reduction or forming a C-nitroso derivate.
Simple phenolic acids	Gallic acid is known to have anti-inflammatory activity, p-cumaric acid even more ferulic acid inhibit the generation of superoxide anion and lipid peroxidation.
Phenolic acids	N-feruloytyramine shows a strong inhibitory effect against platelet aggregation
Naphthodianthrone	Up to now there are no pharmacological experiments with these substances. The main problem concerning analysis with fagopyrins is their small solubility during isolation. We can only compare them with the near related hypericins, the naphthodianthrone of <i>Hypericum</i> sp. <i>Hyperici herba</i> extracts are used as antidepressiva. Like with <i>Fagopyrum</i> sp. the uptake of <i>Hypericum</i> plant material in big amounts leads to photo sensitization of white coated cattle. Hypericin is able to inactivate HIV when treated with light.

서는 실험개시전보다 혈압이 6.5mmHg 정도 낮아진 결과를 얻었고, 특히 메밀보충급여군과 대조군에 포도당을 투여한 후 시간의 경과에 따른 혈당량의 변화를 조사한 결과 메밀 보충급여군은 대조군에 비하여 유의하게 낮아졌음을 보고한 바 있다. 고²⁸⁾ 등도 정상인에게 메밀, 감자, 쌀 등을 급여한 결과 메밀이 혈당 변화가 가장 적었으며 다음으로 감자, 쌀의 순이었다고 하였다. 최 등³³⁾도 메밀껍질의 메탄올 추출물은 *in vitro* 실험에서 HMG-CoA reductase의 효소활성을 현저하게 억제하여 혈중 콜레스테롤 농도를 저하시키는 효과가 있음을 제시한 바 있다.

최 등¹¹⁾은 새로운 기능성 식품으로서의 가능성을 제시하기 위하여 메밀함량을 달리하여 제조된 인스턴트 면류를 동물에 투여한 후 영양학적인 면에서의 식품의 효용성과 메밀의 함유량에 따른 소화율 및 지방 대사에 미치는 영향을 검토하였는데 표 15에서 보는 바와 같이 메밀이 30% 첨가된 소맥분은 소화율, 성장률, 혈청의 콜레스테롤 및 HDL-콜레스테롤의 농도에서 소맥분과 뚜렷한 차이가 없고 HDL-콜레스테롤/총 콜레스테롤 농도의 비율도 비슷한 결과를 나타냈다고 하였다. 그

러나 혈청 및 간장의 triacylglycerol의 증가의 완화 및 고지방혈증이나 지방간 형성을 예방하고 개선하는데 도움이 될 뿐만 아니라 질식 후에도 소맥분과 비슷한 지속적인 혈당유지 효과가 있기 때문에 중성지방 대사조절을 위한 기능성 식품으로서의 인스턴트 메밀국수의 개발의 가능성과 효과를 아울러 제시하였다.

Wang 등⁶⁸⁾은 75명의 당뇨병 환자를 3군으로 구분하여 1~2개월에 걸쳐 썬메밀이 당뇨병에 효과가 있는지를 검토하였는데(표 16) 메밀가루 40%, 밀가루 45%, 콩가루 15%, 계란과 식물성 기름을 첨가하여 메밀과자를 만들어 매일 2~3개를 식사때마다 당뇨병 환자에게 투여한 후 당뇨병 약인 Glybenzcyclamide를 복용시킨 환자와 비교한 결과 썬메밀로 만든 과자를 복용한 환자의 혈당량은 Glybenzcyclamide 및 메밀과자와 Glybenzcyclamide를 혼합 복용한 환자의 경우와 마찬가지로 혈당량이 감소되는 결과를 얻었다. 특히 당뇨병은 내분비 장애로 인해 발생되기 때문에 음식과 밀접한 관련이 있으며 당뇨병 치료약들은 부작용이 수반되는 단점을 가지고 있으나 메밀의 식이요법은 부작용이 전혀 없고 환자에게 좋은 영양

Table 15. The concentrations of serum lipids and glucose in rats (mg /dl)¹¹⁾

Groups	TC	HDL-C	TG	PL	HDL /TC(%)	NEFA	Glucose
CON	93.2±7.7	52.8±2.5	185±26	189±9 ^a	59.7±6.8	8.6±0.48	82.9±3.6
BWV	79.4±4.7	47.2±2.5	159±19	162±4 ^b	59.8±1.9	9.0±0.59	88.6±3.7
Rutin	79.6±6.0	53.4±2.2	104±6	183±9 ^{ab}	68.5±4.0	9.7±0.38	90.2±6.0

Mean ± S.E. of 7 rats

CON : control group, TC : total cholesterol, HDL-C : HDL-cholesterol, TG : triacylglycerol, PL : phospholipid, NEFA : non esterified fatty acids, BWV : Buckwheat vegetable.

Table 16. Changes of blood glucose contents in the 3 groups after treatment⁶⁸⁾

Group*	Courses(months)	No. of patients	Before treatment	After treatment
			(mmol /L)	
ExpG. 1	1~1.5	20	10.15±2.85	6.45±1.38
	2	3	12.76±2.51	8.30±1.75
ExpG. 2	1~1.5	17	11.58±2.01	7.24±1.92
	2	15	14.08±2.64	6.86±1.58
Control	1~1.5	16	12.42±3.15	9.16±2.37
	2	4	9.46±0.97	8.81±2.52

* ExpG. 1 : Tartary buckwheat was used alone

ExpG. 2 : Tartary buckwheat was used in combination with glybenzcyclamide

Control : Glybenzcyclamide was used alone.

공급과 치료효과를 겸하고 있어 성인병의 예방과 치료에 적합 식품이라 하였다.

2) 비만방지 효과

Xiping과 Xianquiong⁷²⁾도 60명의 비만증 환자를 대상으로 매일 아침과 저녁에 썬메밀로 만든 음식을 40g씩 복용시킨 결과, 8주 후에 triglycerid와 cholesterol, 혈압 및 체중이 현저하게 감소되었다고 하였다. 그 이유로서 썬메밀은 밀이나 쌀에 비하여 Mg를 2~4배 함유하고 있는데 Mg는 심장 및 혈관의 정상적인 활동을 조절할 뿐만 아니라 저밀도의 lipoprotein의 함량을 감소시키고 동맥경화의 예방에 효과가 있는 고밀도의 lipoprotein의 함량을 증가시키며 혈중 cholesterol의 농도를 감소시키기 때문에 체지방의 제거 효과는 물론 혈압을 저하시키는 작용이 있기 때문이며, 썬메밀이 다량 함유하고 있는 rutin은 모세혈관의 파열과 지나친 투과성을 억제하며 vitamine E는 동맥의 노화를 방지하고 혈액순환을 조장하고 쌀의 2배에 해당하는 cellulose는 triglycerid와 cholesterol의 농도를 저하시키는데

탁월한 효과를 가지고 있기 때문이라 하였다.

3) 항돌연변이 효과

Flavonoid glucoside는 각종 식물에서 소량으로 검출되는 polyphenol성 물질로서 비록 적은 양일지라도 신체 대사에 있어 중요한 역할을 하고 있다. 일반적으로 우리들이 섭취하는 음식물에 함유되어 있는 flavonoid glucoside을 1일 섭취량으로 환산할 때 대략 1~2g 정도에 이른다.

대부분 flavonoid glucoside는 내열성이 있으며 발효도 잘 되지 않는 특성이 있는 것으로 알려져 있다. Flavonoid와 aglycone들이 돌연변이를 유발하는 물질임이 경고^{2,4)}된 이래 과일, 채소 및 각종 식품에 함유되어 있는 flavonoid가 돌연변이를 유발하는지에 관한 많은 연구가 여러 영양학자 및 병리학자들에 의하여 이루어졌다. 아직도 이들 aglycone들이 암을 직접 유발하는지 아니면 간접적으로 작용하고 있는 물질인지에 대한 명확한 구명은 없다.

Flavonoid는 동물의 세포 특히 간세포의 각종 기능과 대사에 관여하는데 이들의 체내 잔류 여부

를 검토하기 위하여 이루어진 실험에서 ^{14}C 로 표시된 3,5-dihydroxyphenylacetate와 3-dihydroxyphenylacetate들이 소변에서 전량 검출되기 때문에 체내에 잔류하는 flavonoid는 없다고 한다. 동물에 대한 flavonoid의 독성은 매우 낮아서 쥐의 경우 대부분의 flavonoid는 LD_{50} 이 2~10g 이나 사람의 경우는 이러한 효과가 거의 나타나지 않는다고 한다. 아직도 구명되지 않은 부작용에 대비하여 1일 1g이상은 섭취하지 않는 것이 바람직하다고 하였다²⁰⁾.

Aglycone은 섭취된 flavonoid glucoside가 장내의 bacteria에 의해 가수분해되어 끊임없이 생산되는 물질로서 여기서 생성된 flavone 環은 세균들에 의해 더 많은 대사과정을 거쳐 돌연변이를 유발할 수 없는 물질을 형성하게 된다. 지금까지 알려진 약 2,000여종의 flavonoid glucoside중에 rutin, quercetrin, robinin은 식품중에 가장 널리 분포되어 있는 물질이다. 그런데 rutin과 quercetin은 장내 세균에 의하여 가수분해되어 quercetin을 생성하며, robinin은 장내 세균에 의하여 가수분해되어 kaempferol을 생성한다. Macdonald 등³⁵⁾은 인간의 장내에서 rutin을 가수분해하는 세균인 faecal flora에서 생성된 효소인 fecalase와 saliva에서 생성된 효소인 salivase를 분리하였으며, 장내 미생물인 *Bacteroides fragilis*가 생성한 효소에 β -glucosidase의 활력이 있음을 보고한 바 있다. Bokkenheuser 등³⁾은 인간의 장내에 있는 *Bacteroides distasonis*계열의 세균중 rutin과 robinin 및 quercetrin을 가수분해할 수 있는 세균을 분리·동정하여 이들을 *Bacteroides uniformis* 및 *Bacteroides ovatus*로 명명하였는데, 다른 장내 세균들이 일반적으로 β -glucosidase를 생성하지만 이들이 생성하는 효소는 그림 6 및 7에서 보는 바와 같이 α -rhamnosidase 및 β -galactosidase이라 하였다. 음식을 통하여 섭취된 flavonoid glucoside는 회腸 및 盲腸 하단부의 세균에 의해 가수분해되어 돌연변이의 유발 가능성이 있는 aglycone을 일시적으로 생성하지만 이들은 세균에 의하여 가수분해가 더욱 이루어지거나 다른 물질로 전환되어 더 이상 돌연변이를 유발할 수 없는 물질로 남게 된

다. 그러나 이 물질도 肝에서 glucuronide 또는 sulphate와 결합되어 신장으로 이동 후 최종적으로는 체외로 배출된다. 한편 이들 물질은 flavonoid의 A환을 환원시키는 steroid 계열의 호르몬들과 결합될 가능성도 있으나 이 물질 역시 장내의 세균에 의해 수차례 가수분해되거나 간에서는 상기에 설명된 과정을 거쳐 결국은 체외로 배출된다고 하였다³⁾.

Hill 등²¹⁾은 메밀식품의 암에 대한 효과는 아직 확인된 바 없으나 부분적으로 첨가되는 메밀의 과피에서 식이 섬유나 각종 특수 성분에 의한 항암 효과도 생각해 볼 수 있다고 하였다. 함 등¹⁹⁾도 표 17에서 보는 바와 같이 메밀 잎의 에탄올 추출물과 그 분획물의 항돌연변이성을 검토하였는데 메밀잎 추출물에 돌연변이를 유발하는 물질이 존재하고 있는지를 *Salmonella typhimurium* TA98과 TA100균주에 S9 mix를 첨가하여 본 결과 메밀잎 추출물을 첨가하지 않았을 때와 마찬가지로 돌연변이를 나타내지 않았다고 하였고, 메밀잎 추출물의 200~1,600 μg 사이의 어떤 농도에서도 생존균수에는 영향이 없었다고 하였다. 한편, 함 등¹⁹⁾은 메밀잎의 에탄올 추출물의 항돌연변이 원성을 검토하기 위하여 에탄올 추출물을 다시 핵산, 클로로포름, 에틸아세테이트, 부탄올 및 물 등으로 분획하여 양성변이 물질으로 알려진 MN-NG(N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine)가 10 μg 씩 첨가된 TA100균주에 각 분획물을 투여하였는데 에틸아세테이트, 부탄올, 물 분획에서는

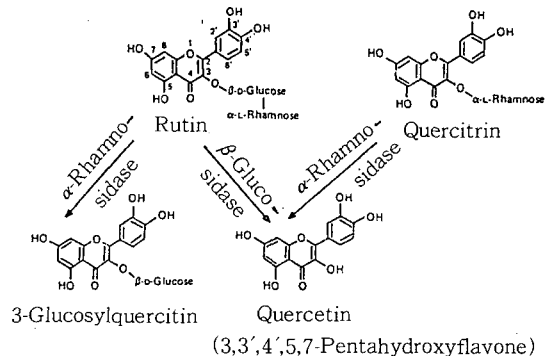


Fig. 6. Hydrolysis of rutin and quercitrin by bacterial enzymes³⁾.

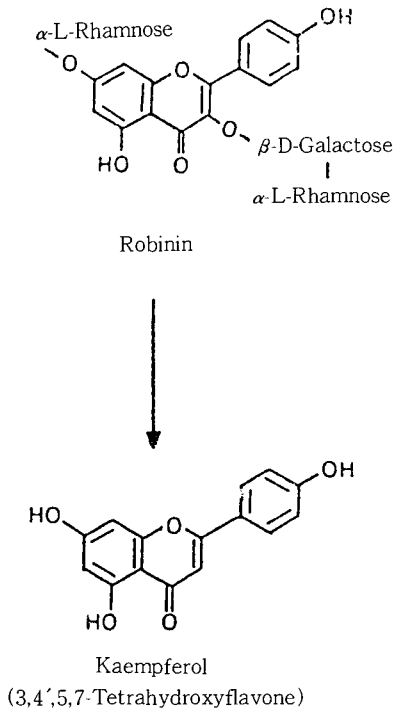


Fig. 7. Hydrolysis of robinin to kaempferol by bacterial enzymes³⁹.

Table 17. Mutagenicity of ethanol extract from buckwheat leaves in *Salmonella tyhimurium* TA98 and TA100¹⁹⁾

Dose (μg /plate)	Without S9 mix		With S9 mix	
	TA98	TA100	TA98	TA100
0	32 \pm 3 ¹⁾	142 \pm 9	35 \pm 3	145 \pm 9
200	38 \pm 4	131 \pm 8	33 \pm 2	143 \pm 10
400	34 \pm 4	139 \pm 10	37 \pm 5	149 \pm 13
800	38 \pm 4	143 \pm 7	41 \pm 4	144 \pm 12
1600	39 \pm 6	145 \pm 11	43 \pm 6	152 \pm 117

¹⁾ Mean \pm S.E.

Table 18. Curative effect of tartary buckwheat flour on peridontitis and gum bleeding⁷⁵⁾

(Unit : patients)

Symptom	Red and swollen gum	Gum bleeding	Halitosis
Before treatment	20	28	27
Half a month after treatment	10	8	12
One month after treatment	6	4	10

낮은 억제효과를 나타냈지만 핵산, 클로로포름 분획에서는 강한 억제효과를 나타내었고 클로로포름 분획도 400 μg 투여시 거의 자연복귀 수준인 99%가 억제되었다고 하였다.

특히 핵산의 분획물과 클로로포름의 분획물은 농도의 증가에 따라 그 억제효과도 증가되는 농도 의존적 현상을 나타냈으며 메밀잎 추출물의 용매 분획물은 nitrite와 amine의 결합에 의한 N-nitroso compounds의 생성을 억제할 뿐만 아니라 N-nitroso 화합물인 MNNG의 돌연변이를 유발 효과를 감소시켰다고 하였다. Fang 등¹⁵⁾도 쓴메밀의 추출물이 종양, 암, 백혈병에 어떤 효과를 나타내는가를 검토하기 위하여 쓴메밀의 추출물을 인간의 폐암유발 병원체인 A548과 백혈병 병원체인 HL-60에 각각 0.12, 0.24, 0.48, 0.96mg/ml를 투여하였을 때 폐암 병원체의 증식 억제효과가 추출물 투여량에 따라 각각 25, 52, 72, 94%에 해당하였으며, 백혈병 병원체의 증식 억제효과도 30, 60, 84, 100%에 해당하였다고 하였다. 뿐만 아니라 쓴메밀의 추출물을 종양세포에 투여할 경우 24~48시간 이내에 종양세포가 파괴되었음을 보고하여 쓴메밀을 이용한 새로운 항암치료제의 개발 가능성을 시사하였다.

4) 치근막염 방지효과 및 각종 약리작용

우리 나라와 중국에서는 옛날부터 전해온 말로 메밀을 먹으면 머리가 검어지고 이가 좋아진다고 한다. Zhanping⁷⁵⁾은 치근막염의 환자와 심한 구취증세의 환자 75명을 대상으로 쓴메밀 가루로 매일 아침과 저녁에 이를 닦도록 하여본 결과 1개월 치료로 62%가 완치되었고 20.7%가 많이 좋아졌으며 13.7%가 약간의 효과가 있었고 3.4%는 효과가 없었기 때문에 쓴메밀은 치근막염과 잇몸출

혈치료에 현저한 효과가 있다고 하였다. 그 이유로써 메밀은 일반 화곡류에는 없는 필수 미량원소와 비타민류, 특히 비타민 B와 P(rutin, quercetin)를 많이 함유하고 있어 모세혈관을 튼튼하게 하고 잇몸 염증을 없애주기 때문이라 하였다(표 18). 쓴메밀은 중국의 전통의학에서 각종 질병의 치료에 효과가 있다고 하여 중요시한 작물인데 Xiaoling 등⁷²⁾은 쓴메밀에는 rutin과 quercetin이 다량 함유되어 있기 때문에 각종 혈관계의 질환과 감기, 두통, 염증 치료에 탁월한 효과를 나타낼 뿐만 아니라 부작용이 거의 없는 좋은 식품이자 약용작물이라 하였다.

표 19는 메밀에 다량 함유되어 있는 rutin과 quercetin이 질병증상에 따른 약리효과를 나타낸 것이다.

5. Rutin의 色素安定 및 tyrosine in-

hibitor의 鮮度維持 효과

메밀이 함유하고 있는 rutin과 tyrosinase 억제 물질은 식품의 색소안정제와 선도유지제로 개발의 가능성이 높다. 일반적으로 anthocyanin은 쉽게 변색되는 성질을 가지고 있기 때문에 식품의 색소로 사용하기에는 많은 문제점이 있다. Scheffeldt 등⁵⁷⁾은 pH 3.2의 anthocyanin-용액에 rutin-용액을 첨가하면 색소의 강도(intensity)가 증가한다 하였으나, anthocyanin의 구조적 변형은^{57,69)} 그림 8에서 보는 바와 같이 (I)적색의 flavylum염, (II)purple색의 anhydro 염기, (III)무색의 carbinol염기의 세 가지 유형이 있는데, rutin을 포도주스에 첨가하면 anthocyanin과 결합하여 이들 색소를 안정화 시키는 것은 rutin이 purple색의 anhydro 염기(그림 9)를 안정화 시키기 때문이라 하였다. 또한 rutin은 포도주스와 동등한 조건하에서 anthocyanin과 결합하여 혼

Table 19. Disease treated with flavonoids²⁰⁾

Disease	Target	Flavonoid	Result proven
Inflammation	PG* synthesis	Quercetin etc.	Local pain relieved; body temp normalized
Diabetes mellitus	Aldose reductase	Quercetin etc.	pressure in eye reduced
Allergy	Capillary wall(PG) H ⁺ -ATPase of mast cell	Rutin /citrin Disodium chromoglycate Quercetin etc.	Bleeding ceased Secretion of histamine etc. prevented Symptoms disappeared
Headache	PG synthesis	Quercetin etc.	Pain relief
Parodontosis	Capillary wall(PG)	Quercetin etc.	Bleeding ceased;gum tissue normalized
Cancer	(Na ⁺ -K ⁺)ATPase	Quercetin etc.	Cells normalized(only tissue culture tested)
Virus infection	H ⁺ -ATPase of lysosome membrane	Quercetin etc.	Coat removal prevented
Common cold	H ⁺ -ATPase of lysosome membrane	Quercetin etc.	No scientific evidence
Chemical oncogenesis	Aryl hydroxylase Epoxide hydroxylase	Quercetin etc.	Only laboratory experiment
Bee sting	PG synthesis	Quercetin etc.	Local pain relieved
Oral surgery	PG synthesis	Quercetin etc.	Local pain relieved
Stomach /duodenal ulcer	PG synthesis	Quercetin etc.	Bleeding stops;pain relief

* PG = prostaglandins,thromboxanes and leucotrienes.

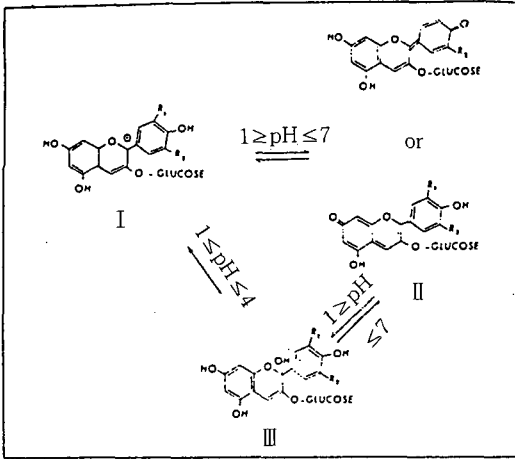


Fig. 8. Structural transformation reactions of anthocyanins in the pH range 1~7. At low pH's the red colored flavylium salt and the anhydro base forms are interconvertible to the colorless carbinol base(III) form, which predominates in the pH region 4~5⁵⁷⁾.

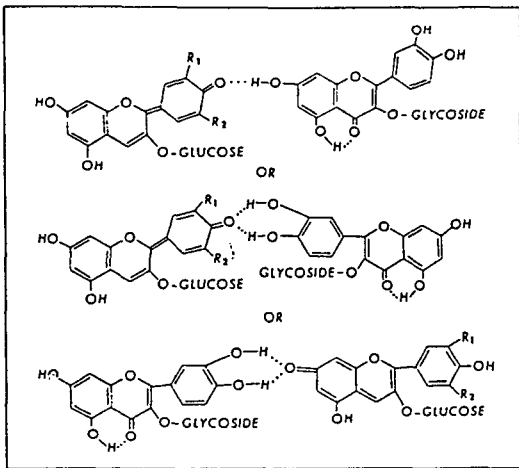


Fig. 9. Proposed structure of the anthocyanin-rutin complex⁵⁷⁾.

합물을 형성하여 색소를 안정화하는데, pH 1~7의 범위에서 anthocyanin용액은 색소 강도는 서로 상이한 반응을 보였다. 이는 anthocyanin색소 B환의 치환형태 또는 3- 및 5-에 치환되는 물

질에 따라 달리 반응을 하기 때문이라 하며 pH 4.2 범위에서 3-glucoside가, pH 3.1 범위에서는 acetone 3,5-diglucoside 또는 3-acylglucoside-5-glucosides가, pH 4.0~4.5 범위에서는 3-acylglucoside가 최대 형성된다고 한다. 각종 음료와 식품에 함유된 천연색소의 안정성 유지와 더불어 또 다른 하나의 중요한 문제점은 신선채소와 과일의 갈변화를 억제하여 신선도를 최대한 유지하려고 하는 노력에 있다.

식물체에서 melanine색소를 합성하는데 가장 중요한 역할을 담당하고 있는 효소는 Cu를 함유하고 있는 tyrosinase이다. Tyrosinase는 각종 과일과 채소의 갈변을 촉진하여 신선도를 저하시킬 뿐만 아니라 상품성을 저하시키기 때문에 이를 억제 또는 제거하고자 하는 노력이 있어 왔다. 최근 들어 개발된 kojic acid 및 arbutin은 tyrosinase의 억제물질로 사용되고 있으나 이들 물질은 가격면이나 선택면에서 아직도 불리한 점이 많이 지적되고 있다. Yamazaki 등⁷³⁾은 쓴메밀의 75% acetone 추출물이 강한 tyrosinase의 억제 효과를 가지고 있으며 쓴메밀 추출물의 IC₅₀(tyrosinase의 활력을 50% 억제하는데 요구되는 tyrosinase 억제물질의 농도)치는 0.045mg/ml로 이는 arbutin의 보다는 훨씬 높은 효과를 나타내는 것일 뿐만 아니라 가격면에서도 우수하다고 하였다. 또한 Yamazaki 등이 쓴메밀의 75% acetone 추출물을 다시 4개의 분획물로 분리하여 본 결과 이중 gallic acid의 분획물이 가장 강한 tyrosinase 억제효과를 나타내었으며 이때의 IC₅₀치는 0.003mg/ml라 하였다. 나머지 분획물은 화학적으로 빛에 쉽게 변성되는 성질을 가지고 있을 뿐만 아니라 화학적 구조와 성질이 아직 불분명하기 때문에 앞으로 많은 연구가 이루어져야 한다고 하였다. 따라서 앞으로 쓴메밀을 이용한 각종 과일 및 신선채소의 신선도유지를 위한 새로운 천연물 첨가제의 개발은 높은 안정성과 경제성을 시사한다고 하겠다.

6. 맺는 말

메밀은 오랫동안 우리나라에서 구황작물로 재배되어온 중요한 작물의 하나이다. 최근 들어 자연 건강식품과 기능성을 갖는 식품에 대한 요구가 증가하고 있는데 메밀은 각종 성인병의 예방과 퇴치에 가장 좋은 기능성 식품이 될 수 있음이 제시되면서 우리나라에서도 메밀에 대한 학계의 관심과 이를 원료로 하는 각종 건강식품에 대한 개발의 의욕이 증대되고 있다. 메밀은 단백질 함량이 높을 뿐만 아니라 필수아미노산인 lysine의 함량이 다른 화곡류에 비하여 월등히 높고 Zn, Mg, Mn 및 Cu를 풍부하게 함유하고 있다. 특히 메밀에 함유된 flavonoid계 물질인 rutin은 당뇨병, 각종 혈관계의 질환 및 치근막염의 예방과 치료에 효능이 있으며, quercetin을 비롯한 각종 phenolic 물질은 천연의 항산화제는 물론 각종 의약품의 원료로서 유용하다. 식품업계에 있어서도 rutin은 각종 음료 및 주류의 색소안정 첨가제로 개발의 여지가 있을 뿐만 아니라 메밀에 함유된 tyrosine inhibitor는 각종 야채 및 과일의 갈변을 방지하는 천연의 선도유지제로 앞으로의 개발이 유망시된다. 현재 우리나라에서는 메밀의 재배 면적이 감소되고 있는 실정이라는 하지만 최근에 개발된 양절형 메밀(수원 1호)과 4배체인 수원 12호 등이 보급단계에 이르렀고 현재 도입되어 육성중에 있는 tartary 메밀(쓴메밀)이 개발되면 앞으로 메밀은 각종 기호식품은 물론 자연 건강식품으로서의 위치를 확고히 하게 될 것으로 전망된다. 국내에서는 아직도 메밀에 함유된 각종 기능성 물질에 대한 탐색 및 이에 관한 각종 기초연구가 미흡한 실정이기 때문에 앞으로 이에 대한 연구와 노력이 보다 심도 있게 진행되어져야 하겠다.

참고문헌

1. Ali Mir Amir and Kagan Jacques. 1974. The biosynthesis of flavonoid pigment: on the incorporation of phloroglucinol and phloroglucinyll cinnamate into rutin in *Fagopyrum esculentum*. *Phytochemistry*. 13:1479-1482.
2. Bjeldanes, L. F. and G. W. Chang. 1977. Mutagenic activity of quercetin and related compounds. *Science*. 197:577-578.
3. Bokkenheuser, Victor D., Cedric H. L. Shackleton and Jeanette Winter. 1987. Hydrolysis of dietary flavonoid glycosides by strains of intestinal bacteroides from humans. *Biochem. J.* 248:953-956.
4. Brown, J. P., P. S. Dietrich and R. J. Brown. 1977. *Biochem. Soc. Trans.* 5:1482-1492.
5. Camm Edith L. and G. H. Neil Towers. 1973. Phenylalanine ammonia lyase. *Phytochemistry*. 12:961-973.
6. 최병한. 1992. 메밀의 특수성분들. *농촌생활과학*. 13(2):53-54.
7. _____. 1993. 건강별미식품 메밀의 생산가공과 표상. *한림저널사*.
8. _____. 1993. 메밀의 영양과 이용법. *식생활과학*. 4월호 :47-49.
9. _____. 1993. 메밀은 용도가 다양한 전통건강식품 양질 다수성 여름메밀 수원 1호. 재배기술. *연구와지도(농촌진흥청)*. 34(2):76-78.
10. 최 먼, 김종대, 박경숙, 오상룡, 이상영. 1991. 메밀보충 급여가 백서의 혈당 및 혈압에 미치는 영향. *한국영양식량학회지*. 20(4):300-305.
11. 최용순, 안 철, 심호흡, 최면, 오상룡, 이상영. 1992. 인스탄트 메밀국수가 백서의 소화흡수율, 간장 및 혈청지질 농도에 미치는 영향. *한국영양식량학회지*. 21(5):478-483.
12. _____, 서정호, 김천호, 김영미, 함승시, 이상영. 1994. 흰쥐에 있어서의 메밀채소의 투여가 지질대사에 미치는 효과. *한국영양식량학회지*. 23(2): 212-218.
13. Couch, James F., Joseph Naghski and

- Charles F. Krewson, 1946. Buckwheat as a source of rutin. Science(February):197-198.
14. Durkee Arthur B. 1977. Polyphenols of bran-aleurone fraction of buckwheat seed (*Fagopyrum sagittatum*, Gilib). J. Agric. Food Chem. 25(2):286-287.
 15. Fang Jiachun, Pon Jiang, Guan Jinping, Gao Jei, Kazuo Ichimura, Qi Yongchong and Gao Junde. 1995. Studies on activities of the extract chinese tartary buckwheat *in vitro*. Current advances in buckwheat research: 1001-1003.
 16. Fomenko, B. S. and A. I. Medvedyev. 1969. the influence of gamma-irradiation of the seeds of various plant species on the metabolism of tyrosine, phenylalanine and 3,4-dihydroxyphenylalanine in the seedlings. Radiobiology. 9:129-133.
 17. Govindarajan, V. S. and A. G. Mathew. 1965. Anthocyanidines from leucoanthocyanidins. Phytochemistry. 4:985-988.
 18. Hagels Hansjorg, Wagenbreth Dietmar and Schilcher Heinz. 1995. Phenolic compounds of buckwheat herb and influence of plant and agricultural factors (*Fagopyrum esculentum Moench* and *Fagopyrum tataricum* Gartner. Current advances in buckwheat research:801-809.
 19. 함승시, 최근표, 최용순, 이상영. 1994. 메밀 Flavonoid의 항돌연변이원성 및 지질대사 조절 기능에 관한 연구-메밀잎 에탄올 추출물의 항돌연변이원성 연구. 23(4):698-703.
 20. Havsteen, B. 1983. Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. Biochemical Pharmacology. 32(7):1141-1148.
 21. Hill, M. J. and V. C. Aries. 1971. Fecal steroid composition and its relationship to cancer of the large bowel. J. phytol., 104: 129.
 22. Ikeda, K. and T. Kusano. 1978. Isolation and some properties of a trypsin inhibitor from buckwheat grain. Agri. Biol. Chem. 42: 309-314.
 23. _____, Kiyoko Shida and Masayo Kishida. 1994. α -amylase inhibitor in buckwheat seed. Fagopyrum. 14:3-6.
 24. James Udesky. 1995. Buckwheat: The wonderful nutritional values of buckwheat. Current advances in buckwheat research: 1027-1029.
 25. Karabanov, I. A. and V. YE. Veremeitschik. 1972. The influence of irradiation on the productivity and the content of polyphenols in buckwheat. Dokl. ANSSR. 203:448-490.
 26. 김정수, 박용진, 양무희, 심재욱. 1994. 메밀 유전자원의 종실 및 식물체내 루틴 함량의 변이. 한육지. 26(4):384-388.
 27. 김영순, 정수현, 서형주, 정승태, 조정순. 1994. 한국산 개량메밀의 성장시기에 따른 rutin과 무기질의 함량. 한국식품과학회지. 26(6): 759-763.
 28. Koh, E. S. T., M. G. Choi, J. S. Ju, T. H. Yoon and S. O. Kim. 1988. Long-term effects of buckwheat, potato and rice on glycemic indices in healthy subjects. Annual report of Korea Nutr. Ins., Hallym Univ., 6:1
 29. Kumar, R. and M. Singh. 1984. Tannins: Their adverse role in ruminant nutrition. J. Agri. Food Chem. 32:447-453.
 30. 권태봉. 1994. 메밀의 발아과정중 rutin과 지방산의 변화. 한국식품영양학회지. 7(2):124-127.
 31. 이정희, 이석래. 1994. 식물성 식품중 페놀성 물질의 몇가지 생리활성. 한국식품과학회지. 26(3):317-323.
 32. 이성우, 김광수, 김순동 공저. 1993. 食品化學 (三稿). 修學社.

33. 이윤형, 신용목, 이재은, 최용순, 이상영. 1990. 식물추출물로부터 3-hydroxy-3-methylglutarylcoenzyme A reductase의 활성 저해제 탐색. 생물공학회지. 6:55.
34. Lockhart, H. B. and R. O. Nesheim. 1978. Nutritional quality of cereal grains. Y. Pomeranz, ed. Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul. MN.:201-217.
35. Macdonald, I. A. & J. A. Mader. 1983. Carcinogens and mutagens in the environment. vol. 2:Naturally occurring compounds(Stich, H. F., ed.), CRC Press, BocaRaton, FL:41-52.
36. 맹영선, 박혜경, 권태봉. 1990. 메밀 및 메밀 식품에서의 루틴 함량의 분석. 한국식품과학회지. 22(7):732-737.
37. Margna, U. 1977. Control at the level of substrate supply- an alternative in the regulation of phenylpropanoid accumulation in plant cells. Phytochemistry. 16: 419-426.
38. _____ and T. Vainjarv. 1976. Irradiation effecty upon flavonoid accumulation in buckwheat seedlings. Environmental and experimental botany. 16:201~208.
39. _____ and _____. 1979. Inhibiting effect of hydroxylamine on flavonoid biosynthesis in buckwheat and barley seedlings. Sov. Plant Physiol. 25(6):942-948.
40. _____, _____ and Margna E. 1972. The influence of exogenous sugar feeding on the accumuluation of anthocyanins and rutin in buckwheat seedling hypocotyls. Akad. Nauk Est. Ssr. Izv. Ser. Biol. 21 (2): 141-150.
41. _____, L. Laanest, E. Margna, M. Otter and T. Vainjarv. 1973. The influence of temperature on the accumuluation of flavonoids in the buckwheat and some other plant seedlings. Biol. Eesti. NSV Tead. Akad. 22(2): 163-174.
42. Markham, K. R. 1982. Techniques of flavonoid identification. Academic Press. New York:36.
43. Marshall, H. G. 1969. Isolation od self-fertile homomorphic in buckwheat, *Fagopyrum esculentum* Gilib. Crop Sci. 9:651-653.
44. _____ and Y. Pomeranz. 1983. Buckwheat:Description, breeding, production and utilization. Advances in Cereal Science and Technology. Vol. (V):157-210.
45. Morishita Toshikazu, Hajika Makita, Sakai Shinji and Tetsuka Takahisa. 1995. Development of simple spectrophotometric assay for the rutin-degrading enzyme in buckwheat. Current advances in buckwheat research: 833-837.
46. Naghski, J., C. F. Krewson, W. L. Porter and J. F. Couch. 1950. Factors affecting the rutin contents of dried buckwheat leaf meals. Am. Pharm. Assoc. J. 29: 696-698.
47. Nikolaus Amrhein. 1978. Biosynthesis of cyanidin in buckwheat hypocotyls. Phytochemistry. 18:585-589.
48. Ohara, T., H. Ohinata, N. Muramatsu and T. Matsushashi. 1989. Determination of rutin in buckwheat foods by High Performance Liquid Chromatography. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 36:114-117.
49. Otter, M. and T. Vainjarv. 1974. Azote-induced changes in the accumulation in buckwheat seedling flavonoids. Biol. Eesti. NSV Tead. Akad. 23(4):298-304.
50. Ouyang, G. C. and Y. L. Xue. 1988. Physiological role and regulation of phenylpropanoid metabolism in plant. Plant Physiol. Comm. 3:9-16.
51. Park, G. L., S. M. Avery, J. L. Byers and D. B. Nelson. 1983. Identification of

- bioflavonoid from citrus. Food Technol. 36(2):98-101.
52. 朴秀善. 1964. 모밀(*Fagopyrum esculentum* Moench) 식물체 중에서 polyphenol 분석의 대사에 관하여. 숙대논문집 5:325-339.
 53. Perlman, F. 1980. Allergens. In: Toxic constituents of plant food stuffs, I. E. Linder(Ed.) Academic Press, New York: 295-327.
 54. Pomeran, Yeshajahu Z. and George S. Robbins. 1972. Amino acid Composition of buckwheat. J. Agr. Food Chem., 20(2), 270-274.
 55. Salunkhe, D. K., J. K. Chavan and S. S. Kadam. 1990. Dietary tannins: Consequences and remedies. CRC Press, Inc., Boca Raton.
 56. Sayoko, Ikeda, Toshiko Yamashita and Tomomi Murakami. 1995. Minerals in buckwheat. Current Advances in buckwheat research. 789-792.
 57. Scheffeldt, P. and G. Hrazdina. 1978. Anthocyanins as food ants: Co-pigmentation of anthocyanins under physiological additions. J. Food Sci. 43:517-520.
 58. Shibata, S., T. N. Imai and T. Miyahara. 1979. The composition of buckwheat flour of cultivar at various period. Rep. Nat. Food Res. Inst. 34:1
 59. Sokolov, O. A. and F. V. Semikhov. 1971. Protein complex of polygonum seeds dependent on ploidy and nutrition conditions. Chem. Abstr. 74: 22196y.
 60. Sparrow, A. H., M. Furuya and S. S. Schwemmer. 1968. Effect of X and gamma radiation on anthocyanine content in leaves of rumex and other plant genera. Radiobiology. 8:7-16.
 61. Sure, B. 1955. Nutritive value of proteins in buckwheat and their role as supplements to proteins in cereal grains. J. Agri. Food Chem. 3:793-795.
 62. Tang Yu and Zhao Gang. 1992. Relationship between flavone content and phenylalanine ammonialyase activity in buckwheat. Proceedings of the 5th International Symposium on Buckwheat. 20-26 August Taiyuan, China:127-131.
 63. Tkachuk, R. 1969. Nitrogen-to-protein conversion factors for cereals and oil-seed meals. Cereal Chem. 46:419-423.
 64. Tokehver, A. K. 1970. Dependence of the dark formation of anthocyanin in buckwheat seedling on the duration of preliminary illumination. Sov. Plant Physiol. 17 (1):44-46.
 65. _____ and E. R. Margna. 1978. Study of the aftereffects of blue, red, and far-red light on anthocyanin accumulation in buckwheat. Sov. Plant Physiol. 25(3) :404-408.
 66. _____ and N. P. Voskresenskaya. 1969. Dependence of the formation of anthocyanin pigments in buckwheat hypocotyls on the system of illumination. Sov. Plant Physiol. 16(2):154-160.
 67. _____ and _____. 1971. Light curves of anthocyanin accumulation in buckwheat seedlings under light of different quality. Sov. Plant Physiol. 18(5):765-770.
 68. Wang Jie, Liu Xiping, Fu Xianqiong, Run Meirong. 1992. A clinical obserbation on the hypoglycemic effect of Xinjiang buckwheat. Proceedings of the 5th International Symposium on Buckwheat 20-26. August Taiyuan, China:465-467.
 69. Williams, M. and G. Hrazdina. 1979. Anthocyanins as food colorants: Effect of pH on the formation of anthocyanin-rutin complexes. J. Food Sci. 44(1):66-67.
 70. 우원식. 1984. 천연물 화학 연구법. 대우학술총서, 자연과학 14.

71. Xiaoling Hu, Xie Zhiyun N, Na Yi and Li Jinliang. 1992. Outline of the investigation on the leaf of *F. tataricum* by the means of traditional chinese medicine and western mordern medicine. Proceedings of the 5th International Symposium on Buckwheat 20~26 August Taiyuan, China : 470-476.
72. Xiping Liu and Xianqiong Fu. 1995. Clinical effect of tartary buckwheat on senile hyperlipemia. Current advances in buckwheat research: 947-950.
73. Yamazaki Rikio, Taigaku Ogo and Tsunetoshi Owa. 1995. Tyrosinase inhibitory activity of tartary buckwheat(*F. tartaricum*) flour. Current advances in buckwheat research:839-843.
74. Yimin Wei, Guoquan Zhao, Zhixi Li. 1992. Study on physico-chemical -properties of buckwheat flour. Proceedings of the 5th international symposium on buckwheat 20~26. August Taiyuan, China:127-131.
75. Zhanping Song. 1992. Curative effect of tartary buckwhat flour on peridontitis and gum bleeding. Proceedings of the 5th International Symposium on Buckwheat 20~26 August Taiyuan, China:468-469.