

들기름에 대한 침출물 분획의 항산화 효과

한명주 · 임혜영

경희대학교 생활과학대학 식품영양학과

Antioxidant Effect of Ether and Ethylacetate Fractions of *Pueraria thunbergiana* Extract on Perilla Oil

Myung-Joo Han and Hye-Young Im

Department of Food and Nutrition, Kyung Hee University

Abstract

The objective of this study was to determine antioxidant effect of ether and ethylacetate fractions of 70% ethanol extract of some food (acid treated or not) on perilla oil. Each fraction of food extract was added to perilla oil and stored for 0, 3, 6, 9, 11 days at 60°C. Then, the peroxide value (POV) of perilla oil samples were analyzed. Perilla oil contained γ -tocopherol 0.6800 $\mu\text{g}/\text{mg}$, α -tocopherol 0.3189 $\mu\text{g}/\text{mg}$, δ -tocopherol 0.0463 $\mu\text{g}/\text{mg}$, but it was easily oxidized due to high linolenic acid content. To increase yield of ether and ethylacetate fractions from each food extract, the 70% ethanol extract was treated with 0.2% H_2SO_4 and fractionized by ether and ethylacetate. Among ether and ethylacetate fractions of 70% ethanol extracts of some food, the yield of ethylacetate fraction of acid treated *Pueraria thunbergiana* extract was 5 times more than that of ethylacetate fraction untreated with acid. Perilla oil which added 100 ppm ethylacetate fraction of acid treated *Pueraria thunbergiana* extract showed low POV (44.8 meq/kg) compared to POV (80.0 meq/kg) of control.

Key words: antioxidant effect, perilla oil, *Pueraria thunbergiana*

I. 서 론

지방의 자동산화는 공기중의 산소와 불포화지방산의 화학적반응에 의하여 일어난다. 지방산화에 영향을 주는 요인으로는 불포화도, 산소의 농도, 온도, 수분, 산화촉진제, 광선, 항산화제 등이 알려져 있다^{1,2}. 불포화지방산의 자동산화는 free radical 반응에 의하여 진행된다. 이 과정에서 생성된 hydroperoxide는 분해하여 이차적인 산화물인 aldehyde, ketone, alcohol을 형성하여 식품의 맛을 저하시킨다^{3,6}. 불포화도가 높은 식품은 저장하거나 조리하는 과정에서 산화되어 영양가, 안전성, 관능적 특성이 저하되므로 산화를 억제하기 위하여 인공항산화제 또는 천연항산화제를 첨가하고 있다^{7,9}. 항산화제의 첨가는 식품의 저장수명을 연장시키고 필수지방산, carotene, 비타민 A와 biotin의 산화에 의한 감소를 억제할 수 있다¹⁰. 인공항산화제는 BHA, BHT, TBHQ, PG 등이 많이 사용되며 천연항산화제로 주로 사용되는 것은 tocopherol 이다¹¹.

항산화제로서의 조건은 수소를 제공할 수 있는 OH

기가 존재하여야 하고, 식품에 첨가시 낮은 농도에서 효과적이어야 하고, 식품에 첨가시 용해성이 높으며 안정성이 유지되어야 하고, 인체에 유해하지 않고, 이취와 색이 진하지 않고, 가격이 저렴해야 한다⁷. 인공항산화제인 BHA와 BHT를 투여한 쥐의 발암성이 제기된 이후 인공항산화제를 천연물의 항산화제로 대체하려는 연구가 계속되고 있다⁷. Tocopherol 이외의 천연항산화제는 rosemary extract, carotenoids, flavonoids, maillard reaction products, oil seeds, amino acid, peptide, phospholipid 등이 있다¹²⁻¹⁶. 박 등¹⁷은 12종의 식용해조류중 김, 미역, 다시마 등에서 항산화성을 보고하였다. 최 등¹⁸은 옛부터 우리나라에서 식품으로 사용된 각종식물 및 생약제를 ethanol과 물로 추출하여 이 추출물들의 항산화력을 검색한 결과 붉나무 추출물이 팥유 및 돈지의 유통기간을 연장시키는 효과가 높다고 보고하였다. Isoflavonoid가 많이 함유된 칩뿌리추출물 0.5%를 linolenic acid에 첨가하였을 때 높은 항산화효과가 나타났다¹⁹.

들기름은 우리나라에서 오랫동안 식용으로 사용하고

있으나 α -linolenic acid의 함량이 60~70%로 높아 저장 중 산패가 쉽게 일어난다³⁰⁾. 이와 신³⁰⁾은 역미설계를 이용하여 아스코르브산을 첨가한 들기름의 산화가 억제되는 것을 보고하였고 안 등²¹⁾은 들기름에 레시틴의 첨가량이 증가할수록 산화억제작용이 증가됨을 보고하였다. 본 연구에서는 들기름의 산패를 지연시키기 위하여 우리 주변에서 흔히 사용되고 있는 식품을 ethanol로 추출하여 그대로 또는 산으로 처리한 후 기름에 용해성이 높은 ether와 ethylacetate로 순차적으로 분획하여 수득량을 측정하고, 이 분획물들을 들기름에 첨가하였을 때 천연항산화제로서의 사용가능성을 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 사용한 항산화성 실험재료인 대추, 영지, 칩, 생강, 미늘, 고사리, 미역은 경동시장에서 구입하였으며, 들기름은 휘경시장에서 들깨를 볶아서 착유하여 구입하였다. α , γ , δ -Tocopherol과 borontrifluoride는 Sigma Co.(USA)에서 구입하였고 기타시약은 특급을 사용하였다.

2. 방법

(1) 들기름의 tocopherol 함량 측정

들기름에 함유된 tocopherol의 함량은 HPLC(Youngin 910 system, Korea)에 Silica gel column(μ -Porasil 3.9×300 cm, Waters Inc.)을 사용하였고 이동상으로 1.5% isopropyl alcohol/n-hexane, flow rate는 1.5 ml/min을 사용하였다. UV검출기(D520B computing integrater가 부착된 M720 UV absorbance detector)를 사용하여 295 nm에서 측정하였다. 들기름 1 g에 1.5% isopropyl alcohol 20 ml를 가하여 0.45 μ m filter를 통과시킨 후 10 μ l를 HPLC에 injection하였다. 현재 식용으로 가장 많이 이용하는 대두유의 tocopherol 함량도 분석하였다.

(2) 대상시료의 추출물 제조

시료 500 g과 70% ethanol 2 l를 냉각관을 부착시킨 플라스크에 넣고 95°C의 수욕상에서 6시간 추출한 후 여과하였다. 여과하고 남은 잔사에 70% ethanol 1 l를 플라스크에 넣고 3시간동안 재추출한 후 여과하였다. 이 여과액을 rotary evaporator에서 500 ml로 농축하여 ethanol 추출물을 얻었다.

(3) 산처리하지 않은 식품추출물의 분획 제조

실험(2)에서 얻은 추출물 50 ml에 100 ml ether를 첨가하여 ether 분획을 얻고 남은 ethanol 추출물에 100 ml ethylacetate를 첨가하여 ethylacetate 분획을 얻었다. 각 분획물은 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거한

후 식품추출물 분획으로 사용하였다.

(4) 산처리한 식품추출물의 분획 제조

실험(2)에서 얻은 추출물 50 ml에 1 ml의 10N H₂SO₄를 가하여 혼합한 후 30분 동안 증탕하였다. 이 산처리한 추출물에 100 ml ether를 첨가하여 ether분획을 얻고 남은 추출물에 100 ml ethylacetate를 첨가하여 ethylacetate 분획을 얻었다. 각 분획물은 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거한 후 식품추출물 분획으로 사용하였다.

(5) 식품추출물 분획의 수득량 측정

실험(2)에서 얻은 추출물 50 ml를 ether와 ethylacetate로 분획한 후 각 분획물을 건조시킨 후 남은 잔사량을 측정하여 수득량을 계산하였다.

(6) 식품추출물 분획의 들기름에 대한 항산화 효과 측정

식품추출물 분획을 100 ppm, 200 ppm 들기름에 첨가하여 0, 3, 6, 9, 11일간 60°C에서 저장하는 동안 AOCS(1983) Official Method Cd2-66에 의하여 POV를 측정하였다²²⁾. 식품추출물 분획을 첨가하지 않고 0, 3, 6, 9, 11일간 60°C에서 저장한 들기름을 대조군으로 하였다.

(7) 침추출물의 ethylacetate 분획을 첨가한 들기름을 저장하는 동안 지방산의 변화

침추출물의 ethylacetate 분획을 첨가한 들기름을 60°C에서 저장하는 동안 지방산의 변화를 GC(Hewlett Packard 5890 Series II, USA)에 Fused silica capillary column (Supelco Inc., USA), Flame ionization detector를 사용하여 분석하였다¹⁹⁾. column의 온도는 100-220°C(5°C/min), injector의 온도는 220°C, detector의 온도는 220°C, carrier gas는 nitrogen을 사용하고 flow rate는 10 ml/min이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 들기름의 tocopherol 함량

들기름과 튀김용기름으로 많이 이용하는 대두유의 α , γ , δ -tocopherol 함량을 HPLC로 정량하였는데 HPLC chromatogram에서 보는 바와 같이 α -tocopherol의 retention time이 가장 짧았다(Fig. 1). 본 실험에서 사용한 들기름은 γ -tocopherol 0.6800 μ g/mg, α -tocopherol 0.3189 μ g/mg, δ -tocopherol 0.0463 μ g/mg 순으로 함유되어 있고 대두유와 비교할 때 γ -tocopherol과 δ -tocopherol의 함량이 낮은 것으로 나타났다(Table 1).

2. 식품추출물의 ether와 ethylacetate 분획의 수득량

식품추출물을 ether와 ethylacetate로 분획하고 또는 추출물을 산으로 처리하여 같은 용매로 분획한 후 수득량을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 산처리하지 않

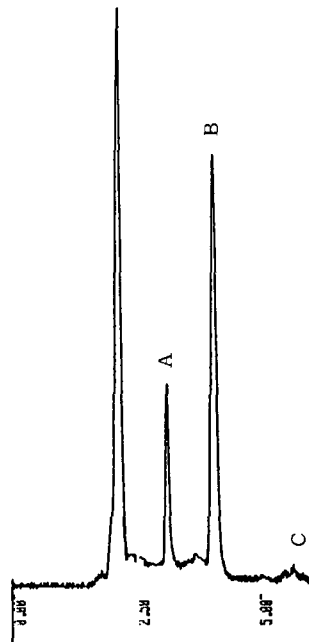


Fig. 1. HPLC chromatogram of α , γ , δ -tocopherol in perilla oil.

A: α -tocopherol, B: γ -tocopherol, C: δ -tocopherol.

Table 1. Content of tocopherol in perilla and soybean oils ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

	Perilla oil	Soybean oil
α -Tocopherol	0.3189	0.3094
γ -Tocopherol	0.6800	0.8211
δ -Tocopherol	0.0463	0.5147

Table 2. Yields of ether and ethylacetate fractions from 70% ethanol extract of each food source which was treated with acid or not (mg)

Sample*	Non-acid treated		Acid treated**	
	Ether	Ethylacetate	Ether	Ethylacetate
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)	131.7	66.1	138.5	135.9
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)	112.4	48.8	118.1	50.0
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑥)	35.1	77.6	168.1	316.6
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)	49.4	24.5	83.9	22.4
<i>Allium sativum</i> (마늘)	27.9	26.5	50.2	19.6
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)	21.1	130.8	333.4	16.3
<i>Unearia pinnatifide</i> (미역)	194.4	16.6	87.3	16.0

*50 ml 70% ethanol extracts.

**treated with 1 ml 10N-H₂SO₄.

은 식품추출물의 ether 분획 중 대추, 영지, 미역의 수득량이 131.7 mg, 112.4 mg, 194.4 mg으로 높게 나타났고 ethylacetate 분획 중 고사리의 수득량이 130.8 mg으로

높게 나타났다. 식품추출물이 항산화 효과가 있다 하더라도 용매에 대한 추출수율이 낮으면 효과적인 항산화제로 이용하는데 어려움이 있다. 그러므로 ether와 ethylacetate 분획의 추출수율을 높이기 위하여 식품의 ethanol 추출물을 산으로 가수분해한 후 용매로 분획하여 각 분획의 수득량을 조사한 결과 산처리한 ether 분획의 수득량은 쑥과 고사리의 경우 산처리하지 않았을 때 보다 증가하였다. 쑥의 경우 산처리한 ether 분획의 수득량은 31.5 mg에서 168.1 mg으로 ethylacetate의 수득량도 77.6 mg에서 316.6 mg으로 각각 5배 정도 증가하였다. 고사리의 경우 산처리한 ether 분획의 수득량은 21.1 mg에서 333.4 mg으로 15배 정도 증가하였다. 최 등¹⁸⁾에 의하면 95종의 약용식물 추출물 중 항산화 효과가 인정된 식물이라 하더라도 용매에 대한 추출수율이 낮으면 경제성이 없다고 하였다. 본 실험에서 사용한 쑥 추출물을 산처리 할 경우 ether와 ethylacetate 분획의 수득량이 높아지고 냄새와 색도 강하지 않으므로 항산화물질로서 경제성이 높은 것으로 사료된다. 그러나 산처리한 고사리의 ether 분획은 수득량이 높아 경제적이거나 냄새가 강하고 진한 녹색을 띄므로 항산화제로 사용하기 위하여 냄새와 색을 제거하여야 할 것이다.

3. 산처리하지 않은 식품추출물 분획의 들기름에 대한 항산화 효과

Table 3은 산처리하지 않은 식품추출물의 ether 분획을 100, 200 ppm 첨가한 들기름을 저장하는 동안의 POV이다. 대조군의 경우 11일간 저장하는 동안 POV는 80.0 meq/kg으로 나타났는데 들기름에 α -tocopherol을 100, 200 ppm 첨가한 경우 11간 저장한 들기름의 POV는 59.2 meq/kg, 64.8 meq/kg으로 항산화 효과가 낮게 나타났다. 0.02% BHA를 첨가한 들기름은 11일간 저장하는 동안 POV가 64.0 meq/kg으로 α -tocopherol을 첨가하였을 때와 유사한 결과를 나타내었다. 쑥, 미역의 ether 분획 100 ppm 첨가한 들기름을 11일간 저장하는 동안의 POV는 43.9, 45.9 meq/kg으로 항산화효과가 크게 나타났다. Ether 분획 200 ppm 첨가한 들기름을 11일간 저장하는 동안 쑥, 마늘, 고사리, 미역에서는 POV가 43.9, 43.9, 45.1, 44.8 meq/kg으로 항산화효과가 크게 나타났다. 대추의 ether 분획은 들기름에 대한 항산화효과가 가장 낮은 것으로 나타났다. 박 등¹⁷⁾은 12가지 해조류의 메탄올 추출물을 0.2%씩 대두유에 첨가하여 98°C의 항온조에서 산소를 이용하여 자동산화율 유발시키면서 POV를 측정된 결과 김, 미역, 다시마의 순으로 항산화 효과가 나타났는데 본 실험에서도 미역추출물이 들기름에 항산화 효과가 있는 것으로 나타났다. Table 4는 산처리하지 않은 ethylacetate 분획 100, 200 ppm을 들기름에

Table 3. Peroxide value of perilla oil containing α -tocopherol, BHA, ether fraction of each food extract(non acid treated) for 11 days of storage at 60°C (meq/kg oil)

Sample	Days of Storage				
	0	3	6	9	11
Control*	1.0	6.0±0.4**	35.2±2.8	51.2±0.1	80.0±3.4
α -Tocopherol (100 ppm)		5.6±0.1	33.6±1.4	48.8±0.0	59.2±2.8
α -Tocopherol (200 ppm)		8.0±0.0	29.6±2.7	46.4±0.0	64.8±1.7
BHA (0.02%)		6.4±0.1	28.8±0.1	45.6±0.1	64.0±2.9
<u>Ether fraction (100 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		4.4±0.3	19.9±0.2	44.0±2.8	71.9±2.6
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		2.1±0.0	13.9±0.2	38.4±1.7	50.9±2.8
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑤)		4.3±0.1	17.0±1.3	34.8±4.2	43.9±0.0
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		4.6±0.0	20.0±0.1	46.1±0.1	56.8±1.3
<i>Allium sativum</i> (마늘)		2.7±0.1	27.0±1.4	37.7±2.5	64.8±0.1
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		4.3±0.1	19.9±0.3	40.1±0.1	49.9±2.9
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		3.5±0.1	21.8±1.8	40.0±2.8	45.9±2.5
<u>Ether fraction (200 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		4.7±0.1	21.0±1.2	49.0±1.6	71.2±2.6
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		2.9±0.1	12.0±0.0	41.1±0.6	50.9±1.3
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑤)		3.7±0.1	21.8±0.3	41.0±1.7	43.9±2.6
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		5.2±0.3	22.0±2.7	43.7±0.1	64.6±0.9
<i>Allium sativum</i> (마늘)		3.5±0.1	27.0±1.3	37.6±0.6	43.9±2.6
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		4.5±0.1	17.9±2.7	42.9±4.2	45.1±1.5
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		3.5±0.1	25.0±1.6	39.9±0.1	44.8±1.2

*perilla oil only.

**Mean \pm SD.

Table 4. Peroxide value of perilla oil containing α -tocopherol, BHA, ethylacetate fraction of each food extract(non acid treated) for 11 days of storage at 60°C. (meq/kg oil)

Sample	Days of Storage				
	0	3	6	9	11
Control*	1.0	6.0±0.4**	35.2±2.8	51.2±0.1	80.0±3.4
α -Tocopherol (100 ppm)		5.6±0.1	33.6±1.4	48.8±0.0	59.2±2.8
α -Tocopherol (200 ppm)		8.0±0.0	29.6±2.7	46.4±0.0	64.8±1.7
BHA (0.02%)		6.4±0.1	28.8±0.1	45.6±0.1	64.0±2.9
<u>Ethylacetate fraction (100 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		6.7±0.1	19.9±3.3	42.9±0.4	76.5±2.6
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		7.3±0.3	23.7±1.6	51.9±1.2	76.9±1.1
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑤)		3.9±0.1	17.8±1.3	34.1±4.2	46.9±0.0
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		4.9±0.1	24.6±1.7	16.1±2.9	66.7±0.5
<i>Allium sativum</i> (마늘)		4.1±0.1	25.8±2.8	30.6±1.5	43.2±0.9
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		4.5±0.1	18.8±1.1	33.6±0.1	42.0±2.9
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		3.7±0.1	23.7±0.4	36.7±4.8	44.2±3.3
<u>Ethylacetate fraction (200 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		6.7±0.1	19.9±0.0	42.9±1.1	76.5±0.2
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		7.3±0.1	23.8±3.2	51.9±0.2	76.9±1.2
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑤)		4.3±0.1	17.0±1.3	28.6±0.8	40.9±0.9
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		5.6±0.0	24.0±0.1	48.2±2.8	71.9±3.4
<i>Allium sativum</i> (마늘)		4.1±0.1	25.8±2.8	30.6±1.3	43.2±0.1
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		4.1±0.1	10.9±1.2	44.8±4.2	51.6±3.3
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		4.3±0.1	23.9±0.2	35.1±1.3	49.7±1.5

*perilla oil only.

**Mean \pm SD.

Table 5. Peroxide value of perilla oil containing α -tocopherol, BHA, ether fraction of each food extract(acid treated) for 11 days of storage at 60°C (meq/kg oil)

Sample	Days of Storage				
	0	3	6	9	11
Control*	1.0	6.0±0.4**	35.2±2.8	51.2±0.1	80.0±3.4
α -Tocopherol (100 ppm)		5.6±0.1	33.6±1.4	48.8±0.0	59.2±2.8
α -Tocopherol (200 ppm)		8.0±0.0	29.6±2.7	46.4±0.0	64.8±1.7
BHA (0.02%)		6.4±0.1	28.8±0.1	45.6±0.1	64.0±2.9
<u>Ether fraction (100 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		5.6±0.1	28.0±5.6	45.6±0.2	73.6±0.0
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		4.0±0.1	23.2±0.1	46.4±0.3	71.2±0.1
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑥)		3.2±0.2	20.8±2.9	33.6±1.7	60.8±2.7
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		3.2±0.1	18.4±1.5	44.0±2.8	60.8±0.5
<i>Allium sativum</i> (마늘)		4.8±0.7	24.8±1.7	38.4±2.8	60.0±4.5
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		3.2±0.4	16.8±1.4	37.6±0.0	52.0±2.6
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		4.0±0.1	26.4±1.4	62.4±0.1	70.4±1.5
<u>Ether fraction (200 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		4.0±0.4	23.2±1.3	52.8±4.2	77.6±1.8
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		4.0±0.0	23.2±0.2	52.8±3.0	71.2±1.6
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑥)		2.9±0.1	15.8±0.0	34.6±0.1	56.5±5.3
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		3.2±0.1	22.4±2.8	34.4±4.2	51.2±1.4
<i>Allium sativum</i> (마늘)		4.8±0.2	21.0±0.1	31.0±1.4	55.0±0.1
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		4.0±0.0	25.6±4.2	52.0±1.0	65.6±1.5
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		4.0±0.1	22.4±0.1	61.6±0.1	62.4±0.1

*perilla oil only.

Mean \pm SD.Table 6. Peroxide value of perilla oil containing α -tocopherol, BHA, ethylacetate fraction of each food extract(acid treated) for 11 days of storage at 60°C** (meq/kg oil)

Sample	Days of Storage				
	0	3	6	9	11
Control*	1.0	6.0±0.4**	35.2±2.8	51.2±0.1	80.0±3.4
α -Tocopherol (100 ppm)		5.6±0.1	33.6±1.4	48.8±0.0	59.2±2.8
α -Tocopherol (200 ppm)		6.8±0.0	29.6±2.7	46.4±0.0	64.8±2.7
BHA (0.02%)		6.4±0.1	28.8±0.1	45.6±0.1	64.0±2.9
<u>Ethylacetate fraction (100 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		4.0±0.1	25.6±2.9	51.2±1.2	71.2±1.5
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		5.6±0.0	28.8±2.7	48.8±1.4	77.6±2.8
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑥)		2.4±0.0	14.4±1.5	40.0±1.2	44.8±1.5
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		4.0±0.1	21.6±1.5	31.2±2.8	57.6±0.0
<i>Allium sativum</i> (마늘)		4.8±0.1	28.8±4.0	40.8±0.9	54.4±0.1
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		4.0±0.1	16.8±0.2	44.8±4.3	53.6±2.8
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		3.2±0.1	21.6±1.6	54.4±4.7	53.6±2.8
<u>Ethylacetate fraction (200 ppm)</u>					
<i>Zizyphus jujube</i> (대추)		4.8±0.1	24.0±2.7	52.8±0.3	80.0±4.1
<i>Ganoderma lucidum</i> (영지)		4.0±0.0	23.2±1.4	52.8±0.1	76.3±0.1
<i>Pueraria thunbergiana</i> (쑥)		2.4±0.1	15.0±0.1	36.8±1.1	49.6±1.3
<i>Zibgiber officinale</i> (생강)		6.4±0.5	25.6±0.0	44.0±4.2	56.8±3.4
<i>Allium sativum</i> (마늘)		5.6±0.9	28.0±1.5	39.2±2.6	56.8±0.3
<i>Pteridium aquilinum</i> (고사리)		4.0±0.1	23.2±1.2	58.4±4.2	68.0±0.6
<i>Uneria pinnatifide</i> (미역)		4.0±0.0	32.0±4.6	64.8±0.5	80.0±1.1

*perilla oil only.

**Mean \pm SD.

첨가한 후 저장하는 동안의 POV를 나타낸다. Ethylacetate 분획 100 ppm 첨가하여 11일 저장한 들기름의 POV는 쉰, 마늘, 고사리, 미역에서 46.9, 43.2, 42.0, 44.0 meq/kg으로 항산화효과가 크게 나타났으나 대추는 ether 분획과 마찬가지로 항산화효과가 낮게 나타났다.

4. 산처리한 식품추출물 분획의 들기름에 대한 항산화 효과

Ether와 ethylacetate 분획의 추출수율을 높이기 위하여 식품의 ethanol 추출물을 산으로 가수분해한 후 용매로 분획하고, 각 분획물을 100, 200 ppm 들기름에 첨가하여 항산화효과를 검색하였다(Table 5, 6). 산처리한 식품 추출물의 ether 분획 100, 200 ppm을 들기름에 첨가한 후 11일간 저장하는 동안의 POV는 Table 5에서 보는 바와 같이 쉰, 생강, 마늘, 고사리에서 60.8, 60.8, 60.0, 52.0 meq/kg으로 대조군에 비해 항산화효과가 높게 나타났으나 산처리하지 않은 ether 분획 보다는 항산화효과가 낮았다. Table 6은 산처리한 ethylacetate 분획 100, 200 ppm을 들기름에 첨가한 후 저장하는 동안의 POV를 나타낸 것이다. 특히 산처리한 쉰의 ethylacetate 분획 100 ppm 첨가하여 11일간 저장한 들기름의 POV는 44.8 meq/kg으로 항산화효과가 크게 나타났고 200 ppm 첨가한 경우에도 49.6 meq/kg으로 항산화효과가 크게 나타났다. Table 2에 나타난 식품추출물 분획의 수득량과 비교하여 볼 때 산처리한 침추출물의 ethylacetate 분획은 추출수율이 높을 뿐만 아니라 항산화효과도 크게 나타났다. 그러므로 쉰의 ethylacetate 분획은 앞으로 산업적으로

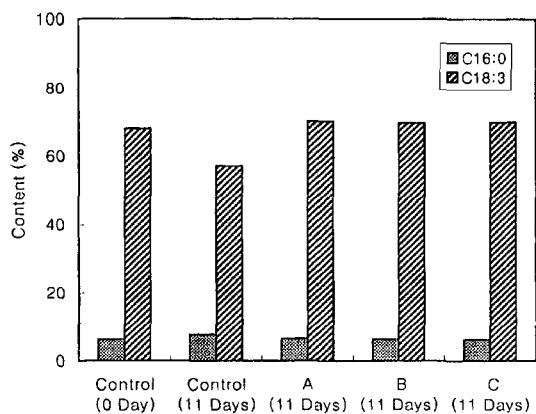


Fig. 2. The content of fatty acids in perilla oil containing α -tocopherol or ethylacetate fraction of *Pueraria thunbergiana* extract (non-acid treated or acid treated) for 11 days of storage at 60°C.

Control: perilla oil only. A: perilla oil containing 100 ppm α -tocopherol, B: perilla oil containing 100 ppm ethylacetate fraction(non-acid treated), C: perilla oil containing 100 ppm ethylacetate fraction(acid treated).

이용을 검토할 수 있을 것으로 생각된다.

5. 침추출물 ethylacetate 분획을 첨가한 들기름을 저장하는 동안 지방산의 변화

산처리하거나 산처리하지 않은 침추출물 ethylacetate 분획을 첨가한 들기름을 11일간 저장하는 동안 palmitic acid와 linolenic acid의 변화를 조사하였다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 들기름은 포화지방산인 palmitic acid가 5.3%, 불포화지방산인 linolenic acid가 67.9% 함유하고 있다. 이 들기름을 11일간 저장하는 동안 linolenic acid가 12% 감소하였다. 그러나, palmitic acid의 경우에는 거의 변화가 없었다. 여기에 모두 나타내지는 않았지만 oleic acid와 linoleic acid도 감소하는 경향이 높았다. 들기름에 침추출물을 첨가한 경우 이러한 불포화지방산의 감소는 tocopherol 첨가한 경우와 유사한 효과를 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼때 들기름자체에 함유된 tocopherol만으로는 산패를 억제할 수 없으며 여기에 쉰의 산분해 ethylacetate 분획물을 첨가한다면 들기름의 산패를 효과적으로 억제할 수 있을 것으로 생각된다.

IV. 요약 및 결론

들기름은 linolenic acid를 65% 정도 함유하고 있으므로 저장하는 동안 산패가 쉽게 일어나므로 우리가 흔히 사용하고 있는 식품을 ethanol로 추출하여 그대로 또는 산처리한 후 ether와 ethylacetate로 분획하여 각 분획물의 천연항산화제로 사용가능성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 추출수율을 높이기 위하여 식품의 ethanol 추출물을 산으로 가수분해한 후 용매로 분획한 결과 쉰의 경우 산처리한 ether 분획의 수득량은 31.5 mg에서 168.8 mg으로 ethylacetate 분획의 수득량은 77.6 mg에서 316.6 mg으로 각각 5배 정도 증가하였다.

2. 쉰, 미역추출물의 산처리하지 않은 ether 분획 100 ppm 첨가한 들기름을 11일간 저장하는 동안 POV가 43.9, 45.9 meq/kg으로 대조군의 POV 80.0 meq/kg에 비해 항산화효과가 크게 나타났다. 쉰, 마늘, 고사리, 미역 추출물의 산처리하지 않은 ethylacetate 분획 100ppm 첨가하여 11일간 저장한 들기름에서도 POV가 46.9, 43.2, 42.0, 44.0 meq/kg으로 항산화효과가 크게 나타났다.

3. 산처리한 쉰, 생강, 마늘, 고사리추출물의 ether 분획 100 ppm을 첨가한 들기름을 11일간 저장하였을 때 POV가 60.8, 60.8, 60.0, 52.0 meq/kg으로 산처리하지 않은 ether 분획을 첨가한 경우 보다 항산화효과가 낮게 나타났다. 그러나 산처리한 침추출물의 ethylacetate 분획

100 ppm 첨가하여 11일간 저장한 들기름의 POV는 44.8 meq/kg으로 항산화효과가 크게 나타났다.

4. 산처리한 칩추출물의 ethylacetate 분획을 첨가한 들기름을 11일간 저장하는 동안 linolenic acid의 감소는 대조군에 비해 낮게 나타났다.

이상의 결과에 의하면 산처리한 칩추출물의 ethylacetate 분획을 첨가하여 들기름의 산패를 억제하는 방법을 산업적으로 검토할 수 있을 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 경희대학교 교내연구비에 의해 수행되었기에 감사를 드리는 바입니다.

참고문헌

- Chan, H.W.S., Coxon, D.T., Peers, K.E. and Price, K.R.: Oxidative reactions of unsaturated lipids. *Food Chem.*, **9**: 21(1982).
- Nawar, W.W.: Lipids. in Food Chemistry, Fennema, O.R. (ed.), Marcel dekker Inc., New York, p. 139 (1985).
- Melton, S.L.: Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. *Food Technol.*, **37**(7): 105(1983).
- deMan, J.M.: Lipids in Principles of Food Chemistry, AVI Publishing Co. Inc., Westport, CT, p. 35(1980).
- Frankel, E.N.: Lipid oxidation. *Prog. Lipid Res.*, **19**: 1(1980).
- Paquette, G., Kupranycz, D.B. and van de Voort, F.R.: The mechanisms of lipid autoxidation. *Can. Inst. J. Food Sci. Technol.*, **18**(2): 112 (1985).
- Hahm, T.S., King, D.I. and Min, D.B.: Food antioxidants. *Food Biotechnol.*, **2**(1): 1(1993).
- Pratt, D.E.: Natural antioxidant of soybean oil. in Flavor Chemistry of Fats and Oils, Min, D.B. and Smouse, T.H. (ed.), AOCS, Champaign, IL, p. 145(1985).
- Coppen, P.P.: The use of antioxidants. in Rancidity in Foods, Allen, J.C. and Hamilton, R.J. (ed.) Elsevier Applied Sci., New York, p. 83(1989).
- Duve, K.J. and White, P.J.: Extraction and identification of antioxidants in oats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**: 365(1991).
- Jung, M.Y. and Min, D.B.: Effects of α -, γ - and δ -tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, **55**: 1464(1990).
- Bradley, D. and Min, D.B.: Singlet oxygen oxidation of foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutri.*, **31**: 211(1992).
- Pratt, D.E., Dipietro, C., Porter, W.L. and Giffie, J.W.: Phenolic antioxidants of soy protein hydrolyzation. *J. Food Sci.*, **47**: 24(1981).
- Elizalde, B.E., Dala Rosa, M. and Lericci, C.R.: Effect of Maillard reaction volatile products on lipid oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**: 758(1991).
- Risom, T., Sims, R.J. and Fioriti, J.A.: Effect of a mono acids on the autoxidation of safflower oil in emulsions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**: 354(1980).
- Hildebrand, D.H., Terao, J. and Kiton, M.: Phospholipids plus tocopherols increase soybean oil stability. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**: 1042(1984).
- 박재한, 강규잔, 백상봉, 이윤형, 이규순: 식용 해조류에서 항산화물질의 분리. *한국식품과학회지*, **23**(1): 3(1991).
- 최웅, 신동화, 장영상, 신재익: 식물성 천연항산화물질의 검색과 그항산화력 비교. *한국식품과학회지*, **24**(2): 142(1992).
- 오만진, 이기순, 손화영, 김성렬: 칩뿌리의 항산화 성분. *한국식품과학회지*, **22**(7): 793(1990).
- 이옥숙, 신현경: 역미설계를 이용한 들깨기름의 산화안정성에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **21**(5): 706(1989).
- 안태희, 김종수, 박성준, 김현위, 박기문, 최춘언: 들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 산화방지 작용. *한국식품과학회지*, **23**(3): 251(1991).
- A.O.C.S.: Official and Tentative Methods of Analysis of the American Oil Chemists Society. AOCS, Champaign, IL (1983).

(1999년 2월 23일 접수)