

β -Glucosidase 처리된 참깨박 추출물의 항산화 및 상승효과

손종연[†] · 강동우 · 신길만*

국립 한경대학교 식품공학과 식품생물산업연구소, *순천대학교 조리과학과

Antioxidant and Synergistic Effect of Sesame Oil Cake Extract Treated from β -Glucosidase

Jong-Youn Son[†], Dong-Woo Kang and Gil-Man Shin*

Department of Food Technology, Institute of Food Industry and Biotechnology Hankyong National University,

*Department of Food & Cooking Science, Suncheon National University

Abstract

The antioxidant and synergistic effects of sesame oil cake extract treated with β -glucosidase were examined. The sesamin and sesamol were identified from the 80% ethanol extract of sesame oil cake treated with β -glucosidase, which suggested the presence of the active substances as their glycosides in sesame seed. The contents of sesamin and sesamol in sesame oil cake extract were about 8.32% (8,315.4 mg/100g) and 0.28% (2,824.5mg/100g), respectively. Sesame oil cake extract showed antioxidant activity at concentrations of 50ppm, 100ppm and 200ppm, and the effect was increased with the addition of sesame oil cake extract. The antioxidant effect of sesame oil cake extract was stronger than that of α -tocopherol or ascorbyl palmitate, but weaker than of BHT. Also, when the sesame oil cake extract (50 ppm) was used in combination with α -tocopherol (50 ppm), the sesame oil cake showed very strong synergistic effect.

Key words : sesame cake, β -glucosidase, antioxidant.

서 론

참깨종자 및 참기름은 기원전부터 널리 세계 각지에서 약용효과를 갖는 식품으로 이용되어져 왔으며, 최근 이들의 항산화 작용을 비롯한 여러 생리활성이 밝혀지고 있다^{1,2)}.

참깨종자에 함유되어 있는 특수성분은 lignan 화합물들로서 유리형 또는 당과 결합한 배당체의 형태로 존재하고 있다. 이 중 가장 양적으로 많은 것은 sesamin과 sesamol이며, 4종의 lignanphenol류는 유리형으로 소량 존재하는 반면, 당과 결합한 배당체의 양은 약 0.1% 정도로 상당량 존재한다³⁾.

참기름 착유시에는 이들 lignan 화합물 중 지용성

의 sesamin, sesamol과 배전시에 생성되는 일부 sesamol의 분해산물이 원유에 함께 용출된다⁴⁾. 배전참기름은 통상 여과과정만 걸치기 때문에 기름 중에 sesamin, sesamol 및 sesamol을 함유하게 되며 이들 성분의 항산화작용이 참기름의 산화 안정성에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다.

한편 참깨 탈지박 중에 잔존하는 lignan 화합물은 포도당과 결합된 수용성 배당체로 존재하고 있다⁵⁾. Kuriyama와 Murai⁶⁾는 lignan 배당체에 과산화억제 효과가 존재하며 그 첨가농도에 의존하여 효과가 증가하였음을 보고하였다. 이들은 또한 기존 항산화제와 비교했을 때 활성의 강도는 BHT > α -tocopherol > lignan 배당체 > quercetin > chatechin > mannitol

[†] Corresponding author : Jong-Youn Son

의 순이었다고 하였다. 또한 Fukuda 등¹⁾은 참깨 탈지박을 80% 에탄올 추출하여 얻어진 추출물에 β -glucosidase를 작용시킨 결과, sesamol, sesaminol 등의 유용성 lignan 화합물이 고수율로 얻어졌으며 이들의 항산화 효과를 보고하였다.

한편 Fukuda 등⁷⁾은 sesamin은 유리형 페놀성 수산기를 갖고 있지 않지만 참기름 중에 0.5~1.0%를 함유하며, sesamin은 매우 높은 농도에서 항산화성이 확인되었다고 보고하였다. 또한 참기름 중에 함유되어 있는 lignan 화합물은 유용성 화합물 즉, sesamol, sesamol, sesaminol, sesamol, sesamol, sesamol 등으로 산화 안정성의 주성분으로 알려져 있지만 그들 단독으로는 강한 산화안정성을 나타낼 수 없고 그들의 상승효과에 의한 것이라고 보고되고 있다.

현재 BHA 등의 합성 항산화제는 우수한 항산화 효과를 보이고 있지만 안전성 면에서 문제가 되기 때문에 안정성이 높고 유효한 천연 항산화제의 개발이 요망되고 있는 실정이다.

따라서 참깨박에 다량 존재하는 수용성 lignan 배당체를 β -glucosidase로 처리하여 얻어진 참깨박 추출물의 항산화 효과 및 기존 항산화제들과의 상승효과를 비교, 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본실험에 사용된 참깨박은 2000년 2월 참기름공장(유정식품, 안산)에서 참기름 제조 후 얻어진 참깨박을 40 mesh로 분쇄하여 -40°C 의 냉동실에 보관하면서 사용하였다.

2. Lignan 배당체의 추출

1kg의 참깨박에 3배 가량의 n-hexane을 가하여 24시간 침지, 여과한 후, 다시 동일한 방법으로 침지, 여과하여 유지성분을 제거하였다. 유지성분을 제거한 잔사에 다시 80% 에탄올로 3회 추출하여 80% 에탄올 추출물을 얻었다. 80% 에탄올 추출액을 회전 증발기로 $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 농축 건조하여 lignan 배당체를 추출하였다.

3. β -Glucosidase에 의한 참깨박 추출물 제조¹⁾

80% 에탄올로 추출한 lignan 배당체 10g을 취하고 0.1M acetate buffer(pH 5.0) 100ml에 녹인 후 37°C 에서 5분간 방치하였다. 20mg의 β -glucosidase(Sigma Co. Ltd., U.S.A.)를 첨가한 0.1M acetate buffer 400

ml와 혼합하였다. 37°C 에서 24시간 방치한 후 ethyl acetate로 3회 추출한 후 ethyl acetate 휘분을 anhydrous sodium sulfate로 탈수시킨 후 여과지(Whatman No. 2)로 여과하였다. 이 여과액을 감압 회전 증발기로 $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 농축 건조하여 시료로 사용하였다.

4. Sesamol, Sesamin 및 Sesamol 함량⁸⁾

참깨박 추출물 중에 존재하는 sesamin 및 sesamol 함량 분석 이용된 HPLC의 분석조건은 Table 1과 같았다. 참깨박 추출물 0.2ml를 메탄올로 활성화시킨 Sep-pak C18 cartridge에 주입한 후 20ml 메탄올로 용출하여 색소와 저극성 불순물을 제거한 후 분석하였다.

5. 항산화효과 측정

참깨박 추출물을 소량의 99.5% 에탄올에 녹인 후 linoleic acid(Sigma Co. Ltd., U.S.A.)에 50ppm, 100ppm 및 200ppm 농도로 첨가하였다. 참깨박 추출물이 농도별로 첨가된 기질은 각각 50mL의 비이커에 20g씩 분취하여 $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ 를 유지하는 항온기에 저장하면서 일정간격으로 과산화물가(AOCS Official Method Cd 8-53)를 측정하였다⁹⁾. 또한 기존 항산화제 중 α -tocopherol, ascorbyl palmitate 및 BHA의 항산화 효과도 위와 동일한 방법을 사용하여 비교 조사하였다. 아울러 각각 50 ppm 참깨박 추출물과 각각의 50ppm의 α -tocopherol, ascorbyl palmitate를 병용하여 첨가했을 때의 상승효과를 비교 조사하였다. 한편 유도기간(induction period)은 각 기질의 저장중의 과산화물가가 40 meq/kg oil에 도달할 때 까지의 시간으로 임의적으로 정하였다.

결과 및 고찰

1. 추출수율

n-Hexane으로 탈지한 참깨박 1kg을 80% 에탄올로

Table 1. The specification and operation conditions of the HPLC apparatus used for the analysis of sesamin, sesamol and sesamol contents

Instrument	Waters 501
Column	Nova-Pak C18 column
Mobile phase	MeOH : Water = 7 : 3
Flow rate	0.7ml/min
Detector	UV 288nm

추출하여 이를 여과한 여액을 감압농축한 후 동결건조하여 얻어진 lignan 배당체의 함량은 65g이었으며, 이 lignan 배당체 10g을 β -glucosidase를 처리하여 얻어진 참깨 추출물은 1.19g으로 lignan 배당체의 무게를 기준으로 11.9%의 추출수율을 나타내었다.

2. 참깨박 추출물 중의 Lignan 화합물의 함량 및 조성

배전참기름 및 참깨박 추출물 중의 lignan 화합물의 함량을 각각 비교, 분석한 결과(Fig. 1), 배전참기름 중의 sesamol, sesamin 및 sesamol인 함량은 각각 0.06%(59.7 mg/100ml), 0.64%(636.6mg/100ml) 및 0.17%(169.7 mg/100ml)으로 배전 참기름 중의 주요 lignan 화합물은 sesamin과 sesamol이며 sesamol의 함량은 극히 적은 것으로 나타났다.

한편 참깨박 추출물 중에서도 배전 참기름 중의 주요 lignan 화합물로 존재하는 sesamin 및 sesamol인 peak가 확인되었으며, 그들의 함량은 각각 8.32%(8,315.4mg/100g) 및 2.8%(2,824.5mg/100g)이었다.

이상의 결과로부터 주요 항산화 성분으로 알려져 있는 sesamin과 sesamol인은 참깨종자의 지용성 부분, 즉 참기름뿐만 아니라 배당체의 aglycone으로서 탈지방 중에 존재하는 것으로 나타났다.

3. 참깨박 추출물과 기존 항산화제의 효과 비교
참깨박 추출물을 50ppm, 100ppm 및 200ppm의 농

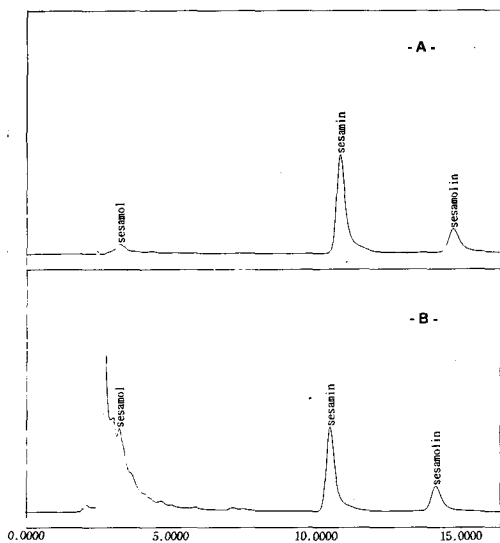


Fig. 1. HPLC chromatograms of roasted sesame oil(A) and sesame oil cake extract treated from β -glucosidase(B).

도를 각각 첨가된 linoleic acid의 과산화물가의 변화를 측정된 결과(Fig. 2), 참깨박 추출물을 첨가한 모든 농도에서 항산화효과가 확인되었으며, 첨가농도가 증가됨에 따라 항산화효과는 증가되었다. 50 ppm, 100 ppm 및 200 ppm 참깨박 추출물을 첨가한 실험구의 저장 6일째의 과산화물가는, 각각 70meq/kg oil, 50 meq/kg oil 및 41meq/kg oil로 참깨박 추출물을 첨가하지 않은 대조구 105meq/kg oil에 비해 과산화물의 생성억제효과가 있는 것으로 나타났다.

참깨 추출물을 첨가하지 않은 대조구의 유도기간은 6.78일인 반면 50, 100, 200ppm의 참깨박 추출물을 첨가한 실험구의 유도기간은 각각 7.99일, 9.05일 및 9.88일로서 대조구에 대한 이들의 유도기간은 1.17배, 1.33배 및 1.45배 연장효과를 보였다.

참기름의 안정성은 sesamol이 가장 크게 기여하는 것으로 알려져 있으나 최근 연구에서는 sesamol, sesamol의 산화로 생성된 sesamol dimer, 산촉매하에서 sesamol로부터 생성되는 sesaminol과 참깨 종실에 있다고 알려져 있는 sesamol인 등도 산화안정성에 기여하는 것으로 보고되고 있다^{10~13)}.

한편 100ppm α -tocopherol, ascorbyl palmitate 및 BHA를 첨가한 실험구의 항산화효과를 비교한 결과(Fig. 3), 100ppm α -tocopherol, ascorbyl palmitate 및 BHA를 첨가한 실험구의 과산화물가는 각각 85 meq/kg oil, 88 meq/kg oil 및 15.3 meq/kg oil로서 BHA가 가장 강한 효과를 보였다. 참깨 추출물을 첨가하지 않은 대조구의 유도기간은 6.78일인 반면 α -tocopherol, ascorbyl palmitate 및 BHA를 첨가한 실험구의 유도기간은 각각 7.46일, 7.64일 및 12.76일로서 대조구에 대한 이들의 유도기간은 1.10배, 1.13배 및

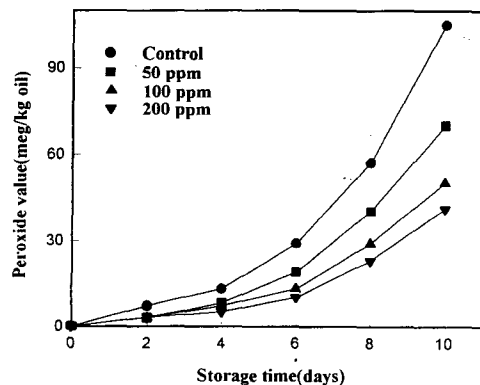


Fig. 2. The peroxide values of linoleic acid substrate containing sesame oil cake extract treated from β -glucosidase at various concentrations.

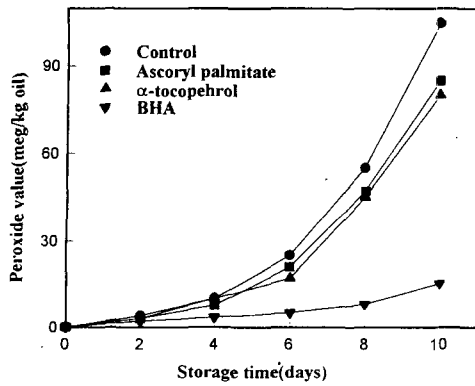


Fig. 3. The peroxide values of linoleic acid substrate containing some antioxidant, respectively.

1.88배 연장효과를 보였다.

이들의 결과에서 100ppm 참깨박 추출물을 첨가한 실험구는 α -tocopherol, ascorbyl palmitate 및 BHA를 첨가한 실험구보다는 우수한 효과를 보였으나 100 ppm BHA를 첨가한 실험구보다는 약한 것으로 나타났다.

4. 참깨박 추출물과 기존 항산화제와의 상승효과

50ppm의 참깨박 추출물을 50ppm의 α -tocopherol, ascorbyl palmitate 및 BHA과 각각 병용하여 첨가한 결과(Fig. 4), 저장 기간 6일째 과산화물가는 각각 67 meq /kg oil, 46 meq/kg oil 및 11 meq /kg oil로 나타났다. 참깨 추출물을 첨가하지 않은 대조구의 유도기간은 6.78일인 반면 50ppm의 참깨박 추출물을 50ppm의 α -tocopherol, ascorbyl palmitate 및 BHA과 각각 병용하여 첨가한 실험구의 유도기간은 각각 7.82일, 9.30일 및 13.30일로서 대조구에 대한 이들의

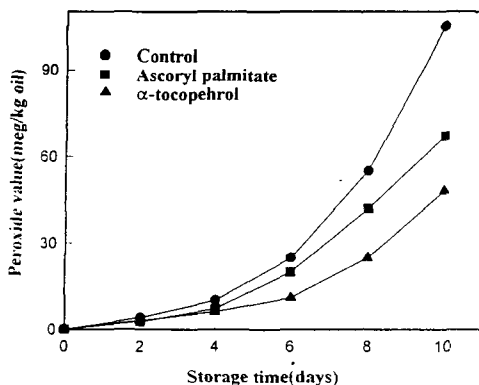


Fig. 4. The peroxide values of linoleic acid substrate containing sesame oil cake extract treated from β -glucosidase and natural antioxidant.

유도기간은 1.15배, 1.37배 및 1.96배 연장효과를 보였다.

참깨박 추출물에 대한 상승효과는 ascorbyl palmitate보다 α -tocopherol에서 강한 것으로 나타났다. 50 ppm 참깨박 추출물과 50 ppm α -tocopherol 병용하여 첨가시 100 ppm 참깨박 추출물 첨가시와 거의 같은 정도의 항산화효과를 나타내었다.

따라서 참깨박 추출물에 대한 α -tocopherol의 효과적인 상승효과를 확인할 수 있었으며 ascorbyl palmitate와의 상승효과는 이보다 낮음을 알 수 있었다.

Fukuda 등⁷⁾은 sesamin은 sesamol과 tocopherol 등과 달리 킬레이트작용 등 별도의 항산화기작을 나타내며, 2종의 항산화성분을 혼합할 때 상승효과를 나타내며, 특히 tocopherol과의 조합에 의해 현저히 증가하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 잘 일치하였다.

요 약

참깨 탈지박에 다량 존재하는 수용성 lignan 화합물을 β -glucosidase로 처리하여 얻어진 참깨박 추출물의 항산화 효과 및 기존 항산화제들과의 상승효과를 비교, 검토하고자 하였다.

참깨박 추출물 중에서도 sesamin 및 sesamol이 peak가 확인되었으며, 각각 8.32%(8,315.4mg/100g) 및 0.28%(2,824.5mg/100g)의 함량을 나타냈다. Sesamin과 sesamol은 배당체의 aglycone으로서 탈지박 중에 존재하는 것으로 나타났다. 참깨박 추출물의 항산화효과는 첨가농도가 증가함에 따라 증가되었으며, 이들의 효과는 같은 농도(100ppm)의 α -tocopherol이나 ascorbyl palmitate 첨가구보다 항산화효과가 우수하였으나 BHA보다는 다소 약한 효과를 보였다. 또한 가수분해물은 α -tocopherol과 강한 상승작용을 보여주었으나 ascorbyl palmitate와는 비교적 약한 상승작용을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한경대학교 2000년 학술연구조성비의 지원에 의한 것이며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M. and Ozaki, T. Studies on antioxidative substance in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.*, 49, 301~306 (1985).

2. Shahidi, F., Amarowixz, R., Abou-Gharbia, H. A. and Shehata, A. A. Endogenous antioxidants and stability of sesame oil as affected by processing and storage, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74(2), 143~148 (1997).
3. Fukuda, Y. Functional properties of sesame oil, *Food science, Japan* 32(6), 11~13 (1990).
4. Lyon, C. K.: Sesame : Current knowledge of composition and use, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49, 245~349 (1972).
5. Katsuzaki, H., Kawasumi, M., Kawakishi, S. and Osawa, T.: Structure of novel antioxidative lignan glucosides isolated from sesame seed, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56(12), 2087~2088 (1992).
6. Kuriyama, K and Murai, T. : Inhibition of effects of lignan glucosides on lipid peroxidation, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 70(2), 161~167 (1996).
7. Fukuda, Y., Koizumi, Y., Ito, R. and Namiki, M. : Synergistic action of the antioxidative components in roasted sesame seed oil, *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi*, 43(12), 1272~1277 (1996).
8. Han, J. S., Moon, S. Y. and Ahn, S. Y.: Effects of oil refining processes on oxidative stability and antioxidative substances of sesame oil, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29(1), 15~20 (1997).
9. AOCS : Method Cd 8-53. In: "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition, American Oil Chemists' Society, Chicago (1990).
10. Lyon, C. K. : Sesame : Current knowledge of composition and use, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49, 245 (1972).
11. Fukuka, Y., Osawa, T and Namiki, M. : Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1027 (1986).
12. Kikugawa, K., Arai, M. and Kurechi, T.: Participation of sesamol in stability of sesame oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 1528 (1983).
13. Osawa, T., Nakata, M., Namiki, M. and Fukuka, Y.: Sesamolol, a novel antioxidant isolated from sesame seeds, *Agric. Biol. Chem.*, 49, 3351 (1985).

(2001년 11월 7일 접수)