

조리방법을 달리한 신선초(*Angelica keiskei*)의 생리활성 성분의 변화

전순실[†] · 박종철* · 김성환** · 이도영** · 최현미*** · 황은영****

순천대학교 식품영양학과

*순천대학교 한약자원학과, **경북보건환경연구원

부경대학교 식품공학과, *부경대학교 식품생명과학과

Changes in Biologically Active Component of *Angelica keiskei* by Cooking Methods

Soon-Sil Chun[†], Jong-Cheol Park*, Sung-Hwan Kim**, Do-Young Lee**, Hyeon-Mee Choi*** and Eun-Young Hwang****

Dept. of Food and Nutrition, and *Dept. of Oriental Medicine Resources,
Sunchon National University, Sunchon 540-742, Korea

**Kyongbuk Institute of Health, Environment, Daegu 702-702, Korea

Dept. of Food Science and Technology, and *Dept. of Food and Life Science,
Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Abstract

The effects of various cooking methods(blanching, microwave heating, and deep-fat frying) on biologically active components of *Angelica keiskei* were determined by HPLC. Cynaroside, the biologically active component of *Angelica keiskei* leaves was 4.82%, which was rapidly decreased by blanching, showing 3.79%, 2.59% and 1.74% at 1 min, 2 min and 3 min, respectively. Microwave heating also decreased the cynaroside contents slowly by 2 min and rapidly by 3 min, showing 4.25% at 1 min, 3.38% at 2 min, and 1.49% at 3 min. Among the cooking methods tested, deep-fat frying was shown to preserve the cynaroside most. Only 3.90% of cynaroside was lost by 5 min frying. The decrease in cynaroside in each cooking method was supposed to be due to the conversion of cynaroside, a glycoside of flavonoid, into luteolin through lysis of glucose at C-7 position of cynaroside.

Key words: *Angelica keiskei*, cynaroside, blanching, microwave heating, deep-fat frying

서 론

신선초(*Angelica keiskei* Koidz.)는 아열대지방에서 자생하는 미나리과의 대형 다년생 초목으로서 명일엽, 선삼초, 신립초라 하고, 중국에서는 도관초, 힘초라고 부른다. 신선초의 줄기의 높이는 45cm이며, 줄기와 잎은 삶아 먹고, 뿌리는 빵아서 가루로 먹는다고 한다.

신선초는 옛부터 고혈압, 간장병, 신경통 같은 성인 병의 민간요법으로 사용되어 왔으며, 생리활성 물질인 각종 flavonoid, coumarin, saponin 등이 들어있는 기능성 식품 또는 자연 전강식품으로 각광받고 있다. 또한 신선초는 비타민, 무기질, 식이섬유소 등이 풍부하여 채소로도 이용할 수 있으며, 현재는 주로 녹즙으로 소비

되고 있으며, 분말, extracts 등의 건강보조식품으로 사용되고 있다.

최근 자연에 존재하는 식물자체의 생리활성 물질에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 박 등(1,2)의 한국산 식용식물의 화학성분 및 생리활성에 관한 연구에서 참죽나무잎, 미나리, 쑥 등의 생리활성 성분을 밝힌 바 있으며, 박 등(3)은 참죽나무잎의 조리시 quercitrin의 함량 변화에 관한 연구 등이 있다. 김 등(4)은 어성초를 이용하여 quercitrin과 isoquercitrin을 확인했다.

신선초에 관한 연구로는 박과 김(5)의 신선초 생즙의 베타카로틴과 비타민 C의 함량 및 항산화능의 변화, 김 등(6)의 명일엽 전초 및 생즙의 영양성분 분석 및 염(7)의 명일엽(신선초)의 형태, 유적 생장 및 화학성분

*To whom all correspondence should be addressed

에 대한 기초적인 연구가 있다. 박 등(8)은 신선초의 지상부 ethylacetate 분획물에서 adenosine, hyperoside 및 sucrose를 동정하였다. 박 등(9)의 고지혈증 개선효과 및 2종의 플라본 7-O-배당체의 분리, 박 등(10)의 신선초가 흰쥐의 지질대사에 미치는 영향 및 신선초 뿌리에서 4-hydroxyderricin, psoralen, angelicin, bergapten, xanthotoxin 등의 화합물이 보고되어 있다(11-15). 그러나 이러한 생리활성 물질인 flavonoid를 함유한 식품의 조리에 의한 함량 변화에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전남지역 농가의 연중 재배작물 중의 하나인 신선초를 대량 이용하기 위한 방안으로 나물, 뒤김으로 조리하였다. 즉 신선초를 물에 데친 군, 전자오븐에 가열한 군 및 deep-fat frying한 군의 조리 시간에 따른 생리활성 성분(cynaroside)의 변화를 HPLC로 분석하였다.

재료 및 방법

실험재료

신선초는 1996년 7월 20일 순천대 약용식물원에서 신선한 재료를 채집하여 조리에 이용하였으며, flavonoid 분석을 위해서는 음전, 세절하여 동결건조한 후 사용하였다. 실험에 사용한 신선초는 순천대 한약자원학과 표본실에 보관 중이다.

신선초의 조리 방법

신선초를 3회 수세하여 물기를 제거한다. 데치기는 남비(직경 20cm, 깊이 10cm) 속에 300ml의 초순수를 넣어 비등 10초 후에 시료 50g을 넣고 두껑을 덮은 후 1분, 2분, 3분간 가열하였다. 가열이 끝나면 체에 반찬 후 300ml의 초순수에 식혀서 다시 체에 반혀 물기를 뺏다. 전자오븐 가열은 3회 수세한 시료 50g을 폴리에틸렌 비닐에 싸서 금성 전자렌지 ER-650M형으로 1분, 2분, 3분간격으로 가열하였다. 그후의 조작은 데치기와 같았다. Deep-fat frying은 시료 50g을 $130 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 기름(해표식용유) 1L에 넣어서 4분, 5분 간격으로 가열하였다.

Flavonoid 배당체 함량분석

시약 및 기기

HPLC 분석기는 liquid chromatograph(spectra physics, USA)로 Spectra 100 detector, column은 μ-Bondapak C₁₈(3.9mm × 300mm)을 사용하였다. 내부 표준 물질로 사용한 luteolin은 고들빼기에서 분리한 것

을 사용하였다.

화학구조 분석용 기기는 Gallen Kamp Melting Point Apparatus(UK), Bornen MB 100-C1 5 FT-IR spectrophotometer(USA), CE 599 Universal automatic scanning spectrophotometer, Brucker AM-200 spectrometer (Germany)를 이용하였으며 column chromatography 용 silica gel은 Kisel gel 60(Merck Art. 7729), thin layer chromatography 용 precoated plates는 Kiesel gel 60 F₂₅₄(Merck Art. 5735, Germany)을 사용하였다.

추출, 분획 및 flavonoid 화합물의 분리

신선한 신선초 1.45kg을 채집한 후, 각 방법으로 조리한 시료를 수육상에서 환류냉각시키면서 MeOH로 3회 추출하였다. 이 추출액을 감압하에서 용매를 유거 하여서 얻은 MeOH추출물 120g을 10% MeOH에 혼탁 시킨 후, 박 등(3)의 방법으로 계통 분획을 실시하여 C-HCl₃, ethylacetate, n-BuOH 및 수층으로 분획하였다. 이 중 ethylacetate 분획을 silica gel column chromatography를 행하여 CHCl₃ : MeOH : H₂O(65 : 35 : 10, 하층)의 용매로 용출하여 cynaroside(Fig. 1)를 분리하였으며, 이 flavonoid 성분을 HPLC의 표준물질로 사용하였다.

HPLC 분석조건

이동상으로는 1M H₃PO₄-CH₃CN(72 : 28)을 사용해서 isocratic elution 시켰다. 분석은 실온에서 실시하였으며 용매의 유속은 1.0ml/min, UV detector는 365nm을 사용하였고 감도는 0.1 Aufs, chart speed는 0.5cm/min으로 하였다.

표준검량선의 작성

표준검량선은 내부표준물질로서 luteolin 5mg을 정평하여 MeOH 10ml에 용해시켜 500μg/ml의 표준액을 조제하였다. Flavonoid 배당체인 cynaroside은 15mg으로 정평하여 MeOH 5ml에 용해시킨 용액을 stock solution으로 해서 이를 일정량씩 취한 후 각각 MeOH를 가해 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5mg/ml로 조제하였다. Cynaroside 및 내부표준물질을 각각 1:1로 혼합하여 얻은 액 10μl를 취하여 HPLC를 실시하여 chromatogram을

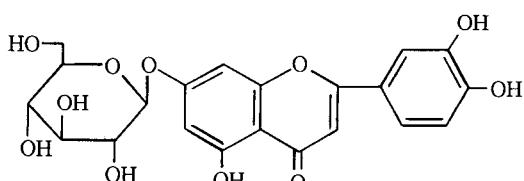


Fig. 1. Structure of cynaroside.

얻고 이로부터 평균 area ratio를 구하였다. Cynaroside 검량선의 회귀직선 방정식은 $Y=0.8692X+0.002$ 이며 상 관계수가 0.9999로서 1.0에 접근하므로 표준물질과 내 부표준물질의 중량비와 peak area ratio간에 직선성이 인정되었다.

조리시 MeOH액스중 cynaroside의 정량 물에 데친 신선초, 전자오븐에 가열한 신선초, deep-fat frying한 신선초를 MeOH로 추출하였다. 즉, MeOH 추출물을 동결건조한 시료들을 200mg으로 정평한 후 MeOH 10ml에 용해시켜 검액으로 사용하였다. 검액, 내 부표준액 및 MeOH을 1:1:1로 혼합한 액을 5㎕를 취해 HPLC를 이용하여 area ratio값을 구하였다.

Cynaroside의 분광학적 특성

Fig. 2, 3은 ^1H -NMR, ^{13}C -NMR의 spectrum을 나타낸 것이다.

mp: 250~252°C

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹; 3,450(OH), 1,660(C=O), 1,615, 1,450(C=C), 1,090, 1,030(C=O)

UV $\lambda_{\text{max}, \text{nm}}$; (MeOH): 254, 268, 349; (NaOMe): 265, 398; (NaOAc): 262, 370, 403; (NaOAc + H₃BO₃): 260, 372; (AlCl₃): 274, 300, 329, 431; (AlCl₃ + HCl): 273, 298, 359, 392

^1H -NMR(DMSO-d₆, 200MHz) δ 13.0(1H, brs., C₅-

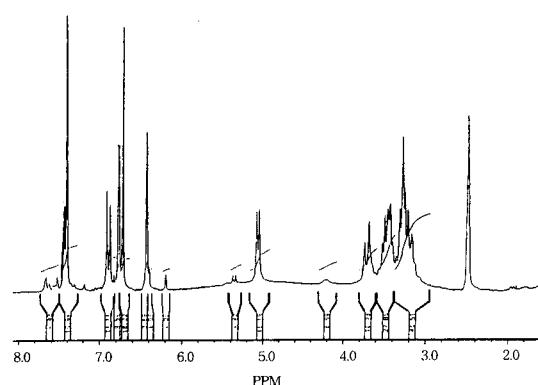


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of cynaroside.

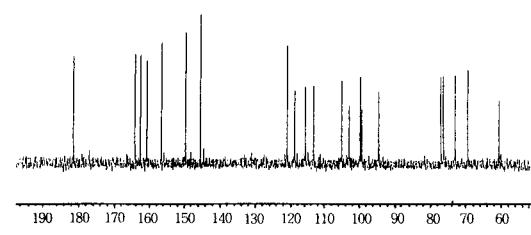


Fig. 3. ^{13}C -NMR spectrum of cynaroside.

OH), 7.64(1H, d, J=8.8Hz, H-6'), 7.58(1H, s, H-2'), 6.91(1H, d, J=8.8Hz, H-5'), 6.78(1H, d, J=2.1Hz, H-8), 6.73(1H, s, H-3), 6.43(1H, d, J=2.1Hz, H-6), 5.05(1H, d, J=7.2Hz, anomeric H)

^{13}C -NMR(DMSO-d₆, 50.4MHz) δ 181.74(C-4), 164.41(C-2), 162.85(C-7), 161.05(C-5), 156.83(C-9), 149.92(C-4'), 145.71(C-3'), 121.22(C-1'), 119.01(C-6'), 115.91(C-5'), 113.51(C-2'), 105.22(C-10), 103.05(C-3), 99.84(C-1''), 99.44(C-6), 94.61(C-8), 77.1(C-5''), 76.38(C-3''), 73.02(C-2''), 69.52(C-4''), 60.62(C-6'')

결과 및 고찰

신선초의 MeOH 액스로 부터 ethylacetate 분획물에서 silica gel column chromatography로 분리한 화합물의 화학구조는 분광학적 분석에 의해 flavonoid 배당체인 cynaroside로 결정하였다. 즉, ^1H -NMR spectrum에서 86.78과 86.43에서의 meta coupling signal은 전형적인 flavonoid A환의 H-8과 H-6의 signal로 추정할 수 있다. 특징적인 86.73에서의 single peak는 이 화합물이 C-3위치에 치환기가 존재하지 않는 flavone화합물임을 의미하고 있다. 그리고 당부분은 δ 5.07에서 anomeric proton의 signal이 관측되고 ^{13}C -NMR spectrum에서 D-glucopyranose 유래의 signal[δ 99.90(C-1''), 77.12(C-5''), 76.36(C-3''), 73.08(C-2''), 69.55(C-4''), 60.60(C-6'')]이 관찰된다.

이상의 data로부터 flavonoid화합물은 flavone 유도체인 luteolin glucoside로 추정되었다. 한편 이 화합물은 UV spectrum에서 MeOH용매로 측정하였을 경우 band I의 349nm에서 관측되어 flavone화합물임을 시사하며, NaOAc용매 중에서 측정하였을 경우 band I의 파장변화가 보이지 않으므로서 C-7위치에 당이 결합한 flavone배당체임을 알 수 있다.

이러한 사실은 ^{13}C -NMR data 검토결과와 함께 당시의 결합위치는 luteolin의 C-7위치에 D-glucopyranose가 결합하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 이들의 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR spectrum을 종합하여 볼 때 이 화합물은 luteolin 7-O- β -D-glucoside인 cynaroside로 결정하였으며, 문현치의 ^{13}C -NMR data와도 잘 일치하였다. 본 실험에서는 신선초를 물에 데친 군, 전자오븐을 이용하여 가열한 군, deep-fat frying한 군의 시간에 따른 생리활성 성분의 변화를 HPLC로 분석하였다. 즉, 조리한 시료의 cynaroside의 함량 분석을 위해 MeOH로 추출하였으며 각 MeOH추출물 중의 cynaroside 함량은 실험방법에 따라 검액을 취하여 HPLC로 분석

한 결과를 Table 1, 2, 3에 나타내었다. Table 1은 물에 데친 시료의 시간에 따른 cynaroside의 함량 변화를 나타내었다. 생시료는 4.82%, 1분 데친 시료는 3.79%, 2분 데친 시료는 2.59%, 3분 데친 시료는 1.74%였다. 데치는 시간이 길어질수록 cynaroside 함량은 급격히 감소하였다.

Table 2는 전자렌지에 가열한 시료의 cynaroside 함량 변화를 나타내었다. 생시료는 4.82%였으며, 1분 가열시 4.25%, 2분 가열시 3.38%, 3분 가열시 1.49%로 점차로 감소하는 경향을 보였다. 이것은 차와 오(16)의 연구에서 조리방법을 데치기와 전자오븐에 가열했을 때 전자오븐에 가열시 무기질의 잔존률이 높았다는 보고와도 잘 일치한다.

Table 3은 deep-fat frying에 의한 cynaroside의 함량 변화를 나타내었다. 생시료는 4.82%였으며 4분 튀김시 3.97%, 5분 튀김시는 3.90%였고 조리방법 중 frying이 cynaroside의 함량이 제일 높게 나타났다.

① cynaroside의 화학구조는 배당체인 luteolin의 C-7 위치에 β-D-glucose의 당이 결합한 구조를 가지고 있는데, 각 방법으로 조리시 열을 가할 경우 이 화합물의 C-7 위치에 결합한 glucose가 개열되어 flavonoid 배당체인 cynaroside가 비당체인 luteolin으로 변화되는 것으로 추정되었다.

따라서 위의 조리방법으로 열을 가하는 시간이 길어질수록 생물활성 물질인 cynaroside의 함량은 감소됨을

알 수 있었다. 이와 같은 연구결과는 식용하는 신선초의 식품영양학적 품질 평가에 이용할 수 있으리라 사료된다.

요 약

신선초는 물에 데친 군, 전자오븐을 이용하여 가열한 군, deep-fat frying한 군의 시간에 따른 생리활성 성분(cynaroside)의 변화를 HPLC로 분석하였다. 물에 데친 시료의 시간에 따른 cynaroside의 함량은 생시료 4.82%, 1분 데친 시료는 3.79%, 2분 데친 시료는 2.59%, 3분 데친 시료는 1.74%였다. 데치는 시간이 길어질수록 cynaroside 함량은 급격히 감소하였다. 전자오븐에 가열한 시료의 cynaroside 함량은 생시료가 4.82%였으며, 1분 가열시 4.25%, 2분 가열시 3.38%, 3분 가열시 1.49%로 점차로 감소하는 경향을 보였다. Deep-fat frying에 의한 cynaroside의 함량은 생시료가 4.82%였으며, 4분 튀김시 3.97%, 5분 튀김시는 3.90%였고 조리방법 중 frying이 cynaroside의 함량이 가장 높게 나타났다.

감사의 글

이 연구는 1996년 학술진흥재단의 연구비 지원(과제 번호 : 01 D 0214)에 의한 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

문 헌

- 박종철, 전순실, 양한석, 김성환 : 한국산 식용식물의 화학성분 및 생리활성에 관한연구(II)-HPLC에 의한 참죽나무잎 중 Flavonoid 성분의 확인 및 정량-. 한국영양식량학회지, 22, 581(1993)
- 박종철, 유영범, 이종호, 김남재 : 한국산 식용식물의 화학성분 및 생리활성(VI)-참죽나무잎, 미나리, 쪽의 항염 및 진통효과-. 한국영양식량학회지, 23, 116(1994)
- 박종철, 전순실, 김성환 : 참죽나무 잎의 조리시 quer-citrin의 변화. 한국조리과학회지, 11, 303(1994)
- 김준형, 정동효, 이영춘, 윤광노, 강규찬 : 어성초 추출물의 이화학적 성질과 그의 식품에의 응용. 중앙대학교 자연과학연구소 논문집, 제2집, p.113(1988)
- 박원봉, 김덕숙 : 저장조건에 따른 신선초 생즙의 베타카로텐과 비타민C의 함량 및 항산화능의 변화. 한국식품과학회지, 27, 375(1995)
- 김옥경, 궁성실, 박원봉, 이명환, 함승지 : 명일엽 전초 및 생즙의 영양성분 분석. 한국식품과학회지, 24, 592(1992)
- 엄병현 : 명일엽(신선초)의 형태, 유적생장 및 화학성분에 대한 기초적인 연구. 서울대학교 석사논문(1991)
- 박종철, 우영범, 이종호, 최명락, 육광대 : *Angelica keiskei* 지상부의 화학성분. 생약학회지, 27, 80(1996)
- 박종철, 조영숙, 박석규, 박정로, 전순실, 육광대, 최종원 : *Angelica keiskei*의 고지혈증 개선효과 및 2종의 플라

Table 1. Changes in the content of cynaroside in *Angelica keiskei* during blanching

Cooking time(min)	Content(%)
0	4.82
1	3.79
2	2.59
3	1.74

Table 2. Changes in the content of cynaroside in *Angelica keiskei* during Microwave heating

Cooking time(min)	Content(%)
0	4.82
1	4.25
2	3.38
3	1.49

Table 3. Changes in the content of cynaroside in *Angelica keiskei* during deep-fat frying

Cooking time(min)	Content(%)
0	4.82
4	3.97
5	3.90

- 본 7-0-배당체의 분리. 생약학회지, 26, 337(1995)
10. 박정로, 박석규, 조영숙, 전순실, 최성희, 박종철 : *Angelica keiskei*가 환경의 지질대사에 미치는 영향. 한국 식품영양과학회지, 26, 308(1997)
11. Kozawa, M., Morita, N., Baba, K. and Hata, K. : Chemical components of the roots of *Angelica keiskei* the structure of the chalcone derivatives. *Yakugaku Zasshi*, 98, 210(1978)
12. Hata, K. and Kozawa, M. : Pharmaconostical studies on umbelliferous plants. VII. On the constituents of the roots of *Angelica keiskei*. *Yakugaku Zasshi*, 81, 1647 (1961)
13. Kozawa, M., Morita, N., Baba, K. and Hata, K. : Chemical components of the roots of *Angelica keiskei* III. The structure of a new dihydrofurocoumarin. *Yaku-gaku Zasshi*, 98, 636(1978)
14. Okuyama, T., Takata, M., Takayasu, J., Hasegawa, H., Tokuda, H., Nishino, A., Nishino, H. and Iwashima, A. : Anti-tumor-promotion by principles obtained from *Angelica keiskei*. *Planta Med.*, 57, 242(1991)
15. Okuyama, T., Takata, M., Nishino, H., Nishino, A., Takayasu, J. and Iwashima, A. : Studies on anti-tumor-promoting activity of naturally occurring substances. II. Inhibition of tumor-promoter-enhanced phospholipid metabolism by Umbelliferous materials. *Chem. Pharm. Bull.*, 38, 1084(1990)
16. 차민아, 오명숙 : 조리방법에 따른 엽채류의 무기질 함량변화. 한국조리과학회지, 12, 34(1996)

(1997년 10월 25일 접수)