

고추씨 기름에 대한 다류 에탄올 추출물의 항산화 효과

정 해 정

대진대학교 식품영양학과

Antioxidative Effect of Ethanolic Extracts of Some Tea Materials on Red Pepper Seed Oil

Hai-Jung Chung

Dept. of Food Science and Nutrition, Dae-jin University, Pocheon 487-711, Korea

Abstract

Antioxidative effect of ethanolic extracts of various tea materials (*Camellia sinensis*, *Cassia tora*, *Lycium chinense*, *Polygonatum odoratum*, *Schizandrae chinensis*) on red pepper seed oil was investigated. Ethanolic extracts were added to red pepper seed oil at a concentration of 0.05% (w/v). Two experimental conditions were employed: $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ for 45 days and $150 \pm 3^\circ\text{C}$ for 24 hours. Oxidation of red pepper seed oil was determined by measuring peroxide value and acid value. Electron donating ability (EDA) and total phenolic contents of each extract were also determined. The result showed that the extracts possess an antioxidative activities. The effectiveness of them was in the following order: *C. sinensis* > *C. tora* > *P. odoratum* > *S. chinensis* > *L. chinense*. Ethanolic extracts of *C. sinensis* showed substantially higher EDA value and total phenol contents than other tea materials. These results indicate that the antioxidative effect was strongly related with EDA and total phenol contents.

Key words: red pepper seed oil, peroxide value, acid value, electron donating ability

서 론

고추씨로부터 추출 정제하여 얻어지는 고추씨 기름에는 capsanthine, carotene 등의 carotenoid 색소와 capsaicin 등의 신미성분이 함유되어 있어 음식에 독특한 색, 맛과 향기를 제공하는 역할을 하고 있다. 고추씨 기름의 지방산 조성을 보면 linoleic acid가 68~72%로 높은 불포화도를 나타내고 있으며 palmitic acid와 oleic acid가 각각 13~15%, 9~11%이고 linolenic acid 함량은 1% 정도인 것으로 보고되고 있다(1-3). 이를 다른 식물성 유지의 지방산 조성과의 비교해 보면 linoleic acid의 함량은 대두유, 미강유, 옥수수기름보다 높고 linolenic acid 함량은 낮아 해바라기씨 기름의 지방산 조성과의 유사한 것으로 보고되고 있다(4).

고추씨 기름과 같은 대부분의 식물성 유지는 불포화 지방산의 함량이 높아 저장 및 조리과정에서 산패되어 과산화물의 생성, 불쾌취의 형성, 영양소의 손실 등이 일어나고 이에 의한 품질 저하가 문제점으로 제기되고 있어 각종 천연 및 합성 항산화제를 사용하여 산화를 억제시키고 있다(5). BHT(butylated hydroxytoluene), BHA(butylated hydroxyanisole) 등의 합성 항산화제는 뛰어난 효과와 경제성으로 널리 사용되고 있으나, 과량 사용시 안전성에 문제가 있어(6) 현재는 그 사용량이 법적으로 규제되어 있

다. 천연 항산화제로 가장 널리 사용되고 있는 tocopherol은 인체에 대한 안정성이 우수하나 항산화 효과가 제한적이고 가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 인체에 무해하고 항산화력이 우수하면서 경제성이 있는 천연 항산화제의 개발이 꾸준히 이루어지고 있다. 향신료, 식물체를 비롯한 생약추출물 등에서 효과가 뛰어난 항산화성분이 분리되었고(7-13), 미량으로 생체기능을 조절하는 유용한 성분 등도 함유하고 있어 이를 대상으로 한 활발한 연구가 진행되고 있다. Kim 등(14)은 국내외에서 유통되고 있는 다류소재 식물류에 대한 항산화물질의 함량을 분석 보고하였다.

고추씨 기름의 산화 안정성에 대한 연구는 자체의 천연 항산화 성분을 조사하거나 저장 가열에 따른 이화학적 변화에 관한 연구 보고(2,3,5,15)가 있으나 항산화제를 첨가하여 실험한 연구보고는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 일반 가정에서 이용하는 한국적인 음료 소재 중 쉽게 구입할 수 있는 결명자, 구기자, 녹차, 둥글레, 오미자를 선정하여 에탄올로 추출하고 이를 고추씨 기름에 첨가하여 항산화 효과를 측정하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 결명자(*Cassia tora*), 구기자(*Lycium*

chinense), 녹차(*Camellia sinensis*), 둥글레(*Polygonatum odoratum*), 오미자(*Schizandrae chinensis*)는 1999년 5월 경기도 포천에서 구입하여 분쇄기로 분쇄한 후 5±2°C에 냉장 보관하면서 실험에 사용하였다. 실험용 고추씨 기름은 경기도 포천군 소재 금강 유지산업에서 항산화제가 첨가되지 않은 정제유를 기증 받아 사용하였다. 이들의 물리적, 화학적 특성은 Table 1과 같다. 과산화물가, 산가 및 검화가는 식품공전상의 방법(16)으로 각각 측정하였고 굴절률은 Abbe refractometer(No. 5502 Model, Japan)로 측정하였다. 표준시약은 Sigma사(St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였고 추출용 용매는 1급시약을 사용하였다.

다류 에탄올 추출액의 조제

분쇄한 시료를 에탄올과 1 : 10(w/v)이 되도록 하여 상온에서 약 15시간 교반한 후 10°C에서 9,000 rpm으로 30분간 원심분리하였다. 상등액과 잔사를 분리한 후 잔사에 다시 5배의 에탄올을 가하여 4시간 교반하여 같은 조건으로 원심분리하여 상등액을 처음의 것과 합하였다. 이 상등액을 여과한 후 40°C에서 감압농축하여 여과액이 처음의 1/3 정도 되었을 때 anhydrous magnesium sulfate를 가하여 여분의 수분을 제거하였다. 이를 다시 여과하여 농축시킨 후 진공 오븐에서 2시간 건조시킨 것을 에탄올 추출물로 사용하였다.

에탄올 추출물의 항산화력 측정

추출물을 소량의 에탄올에 녹인 후 기질인 고추씨 기름 200ml에 0.05%(w/v)농도로 첨가하여 완전히 혼합한 뒤 항온수조에서 가온하여 용매를 제거하였다. 대조구는 기질인 고추씨 기름만을 사용하였고 BHT는 에탄올에 녹여 0.02% 농도로 고추씨 기름에 첨가, 혼합한 후 같은 방법으로 용매를 제거하였다. 추출물의 첨가농도는 예비실험 결과 0.05%, 0.1%를 각각 첨가시 항산화 효과의 뚜렷한 차이가 발견되지 않아 저농도인 0.05%를 채택하였다.

각 시료를 약 25ml씩 screw cap test tube에 담은 후 50±0.1°C의 항온기(Vision, Korea)에 45일간 저장하면서 5일 간격으로 시료를 채취하여 과산화물가(POV)를 측정함으로써 항산화효과를 비교하였고 POV가 일정량에 도달하는 시간을 임의적으로 정하여 antioxidative index(AI : 각 항산화제 첨가구의 유도기간을 대조구의 유도기간으로 나눈 값)로 표시하였다.

또한 각 시료를 150±3°C의 oil bath상에서 24시간 가

열하면서 6시간 간격으로 시료를 채취하여 가열 산화 조건에서의 다류 추출물의 항산화력을 측정하였다.

전자 공여능(electron donating ability, EDA)의 측정

전자 공여능은 Blois(17)의 방법에 따라 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil)의 환원성을 이용하여 516nm에서 UV/VIS Spectrophotometer(UVIKON 523, Kontron Instruments, Italy)를 사용하여 측정하였다. 즉, 4.0×10⁻⁴ M DPPH 용액(99.9% ethanol에 용해) 2.8ml에 각 시료 0.2ml(5.0×10⁻³g 추출물/ml ethanol)를 가한 후 5초간 vortex mixer로 혼합하여 30분 후 대조구에 대한 흡광도의 감소 비율로써 전자 공여능을 나타내었다.

총페놀 함량측정

총페놀 함량은 Rhee(18), Seo 등(19)의 방법을 변형하여 측정하였다. 즉, 시료(5.0×10⁻³g 추출물/ml ethanol)에 증류수를 가해 일정 부피로 하고 2% Na₂CO₃용액 2ml를 넣어 혼합한 후 2N Folin-Ciocalteu's reagent 0.2ml를 첨가하여 30분 뒤에 750nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 chlorogenic acid를 사용하여 작성하였다. 모든 분석은 각 시료당 3번 반복 실시하였다.

결과 및 고찰

에탄올 추출물의 수율

에탄올을 사용하여 추출한 다류물질의 추출수율은 Table 2와 같았다. 추출수율은 추출에 사용된 시료(건량)에 대한 추출물의 총 soluble solid 함량의 백분비로 계산하였다. 그 결과 오미자의 추출 수율이 47.0%로 가장 높았고 그 다음으로는 구기자>녹차>둥글레>결명자 순으로 나타났다. 결명자의 수율은 4.6%로 가장 낮았고 구기자는 14.2%로 Kang 등(12)이 보고한 5.17%보다 높게 나타났다. 추출용매로 에탄올을 선택한 이유는 물과 함께 식품공업에서 다양하게 이용되는 용매이며 일부 생약추출물의 경우 물 추출물보다 높은 항산화 효과를 보이고(12, 13) 다른 용매보다 인체에 대한 안정성이 높기 때문이다. 또한 추출 수율이 중요시되는 것은 아무리 항산화력이 높

Table 1. Some physicochemical characteristics of refined red pepper seed oil as substrate

Acid value	0.41	Peroxide value	2.73
Refractive index (at 25°C)	1.4725	Saponification value	189.08
Specific gravity	0.9252		

Table 2. Extraction yield of tea materials with ethanol

Scientific name	Korean name	Yield(%) ¹⁾
<i>Camellia sinensis</i>	Nokcha	13.0
<i>Cassia tora</i>	Gyeolmyoungja	4.6
<i>Lycium chinense</i>	Googija	14.2
<i>Polygonatum odoratum</i>	Doongglae	9.4
<i>Schizandrae chinensis</i>	Omija	47.0

¹⁾%, w/w, dry basis

다 하더라도 수율이 낮으면 생산면에서 경제성이 떨어지기 때문이다.

항온 저장시 과산화물가의 변화

결명자, 구기자, 녹차, 둥글레, 오미자의 에탄올 추출물을 기질인 고추씨 기름에 각각 첨가한 후 항온 저장하면서 측정된 과산화물가(POV)의 변화는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 유도기간은 과산화물가가 40meq/kg oil에 도달할 때까지의 시간으로 임의로 정하였고 각종 추출물의 항산화력을 비교하여 AI로 표시한 결과는 Table 3에 나타내었다. 항산화제 무첨가 시료인 고추씨 기름(대조구)은 저장 기간이 길어질수록 과산화물가가 급격히 증가하여 저장 30일에는 69.7meq/kg oil, 35일에는 96.3meq/kg oil, 45일에는 173.5meq/kg oil까지 증가하였다. 녹차 첨가구는 저장기간 동안 지속적으로 항산화력을 나타내어 저장 45일 후에도 14.2meq/kg oil을 나타내었다. 결명자 첨가구는 녹차 시료 다음으로 강한 산화 방지 효과를 나타내었고 저장 20일까지 녹차 첨가구와 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 또한 둥글레 첨가구도 낮은 POV를 나타내어 BHT보다 우수한 항산화 효과를 보여주었고 오미자 첨가구는 저장 25일까지는 POV가 BHT 첨가구보다 낮았으나 그 이후 증가하기 시작하여 저장 45일에는 126.0

meq/kg oil로 BHT의 87.9meq/kg oil보다 높게 나타났다. 구기자 첨가구의 경우에는 산화 지연 효과가 저장 초기에 관찰되었으나 저장 26일이 경과한 후에는 POV가 대조구보다 높아져 오히려 산화를 촉진하는 것으로 나타났다. 이같은 결과를 AI로 표시하면 구기자 첨가구는 1.05로 나타났다. 다른 연구자의 연구(8)에서는 구기자의 methylene chloride 추출물의 AI를 1.28로 보고하였고 Kang 등(12)은 추출물의 첨가 농도에 따라 1.19~1.30임을 보고하였다. 둥글레 첨가구의 AI가 1.59, 오미자 1.24, 결명자 1.80으로 측정되어 BHT 첨가구의 1.14에 비해 항산화 효과가 높게 인정되었다. 특히 녹차 첨가구의 경우는 대조구에 비하여 2배 이상 유도기간이 연장되는 강한 산화 지연효과를 보여 주었다.

가열시 산가의 변화

기질 고추씨 기름에 다류소재 에탄올 추출물을 0.05%로 첨가하고 150±3°C에서 24시간 가열하면서 측정된 acid value(AV)의 변화는 Fig. 2와 같다. 가열 초기 6시간까지 AV는 급격히 증가하고 그 이후에는 가열시간이 경과함에 따라 점진적으로 증가하여 24시간 후에는 대조구의 AV가 0.41에서 1.35, BHT가 1.27로 각각 측정되었다. 또한 녹차, 결명자, 구기자, 둥글레, 오미자 첨가구는 각각 1.20, 1.08, 1.42, 1.30, 1.37로 나타났으며 둥글레 첨가구는 가장 완만한 증가를 보였고 결명자의 경우에는 가열 24시간 후 AV 측정치가 감소하였다. 전체적으로는 녹차와 결명자 첨가구가 대조구에 비하여 낮은 산가를 보여주어 일관되게 유리지방산 생성을 억제함으로써 높은 항산화 효과를 나타냈고 그 다음으로는 BHT가 효과적인 것으로 관찰되었다. 구기자 첨가구는 50°C 항온 저장시와 마찬가지로 대조구보다 높은 산가를 나타내어 시간이 경과할수록 가열조건에서 불안정한 것을 알 수 있었다. 전반적으

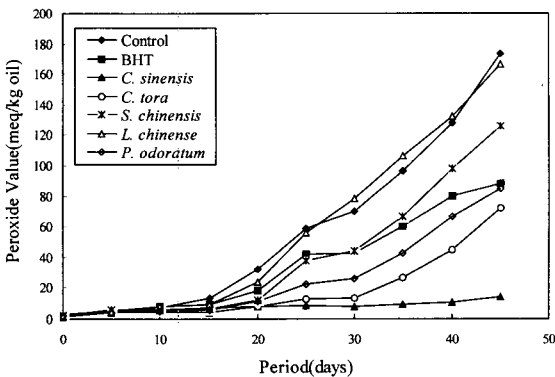


Fig. 1. Changes in peroxide value of the red pepper seed oil containing various ethanolic extracts of tea materials stored at 50°C.

Table 3. Induction periods and AI of ethanolic extracts of tea materials

Scientific name	Korean name	Induction periods (days)	AI
Control		21.50	1.00
BHT		24.58	1.14
<i>Camellia sinensis</i>	Nokcha	>45	>2.09
<i>Cassia tora</i>	Gyeolmyoungja	38.7	1.80
<i>Lycium chinense</i>	Googija	22.47	1.05
<i>Polygonatum odoratum</i>	Doongglae	34.25	1.59
<i>Schizandrae chinensis</i>	Omija	26.62	1.24

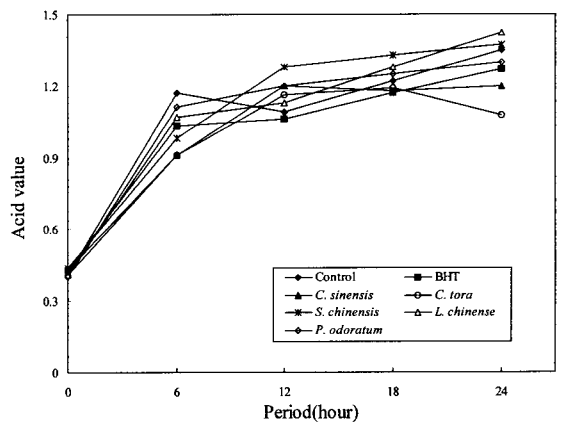


Fig. 2. Changes in acid value of the red pepper seed oil containing various ethanolic extracts of tea materials heated at 150°C.

로 볼 때 각 다류소재 에탄올 추출물의 가열시 기질 고추씨 기름에 대한 항산화 효과는 50°C 저장 조건에서 POV 측정치의 변화와 비슷한 경향을 보여주었다.

전자 공여능(electron donating ability, EDA)

DPPH 용액을 기질로 하여 측정한 다류 에탄올 추출물의 전자 공여능은 Table 4에 나타난 바와 같이 28.7%에서 89.7%의 범위로 나타났다. 시료에 따른 전자 공여능을 살펴보면 녹차가 89.7%, 결명자가 83.4%이었으며 그 다음으로 둥글레>오미자>구기자의 순으로 나타났다. 특히 녹차와 결명자 추출물을 DPPH 용액에 첨가한 후 곧 DPPH의 색이 소실되는 것으로 보아 전자를 공여하는 능력이 강한 물질이 존재하는 것으로 추정된다. 전자 공여능은 유리 라디칼(radical)에 전자를 공여하여 지질 산화를 억제시키는 척도로 사용되고 있다. 즉, 항산화 물질은 지질의 산화과정 중 생성되는 R·, RO·, ROO· 등의 유리 라디칼에 전자를 전해주는 역할을 함으로서 산화가 계속되는 것을 방지해 준다(5). 본 실험의 결과에서 전자 공여능이 가장 큰 녹차 추출물이 가장 강한 항산화 효과를 나타내고 전자 공여능이 가장 낮은 구기자 추출물의 항산화력이 가장 낮은 점으로 미루어 보아 항산화 효과는 전자 공여능과 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다.

총페놀 함량측정

천연물에서 얻어지는 항산화성 물질은 주로 phenolic compound와 flavonoid류의 화합물로서 특히 caffeic acid, chlorogenic acid, gentistic acid 등이 강한 항산화 효과가 있음이 밝혀졌다. 따라서 에탄올 추출 다류 물질 중에 존재하는 총페놀 함량은 고추씨 기름에 대한 항산화 효과의 차이와 관계가 있으리라 기대되어 함량을 측정하였다 (Table 4). 페놀성 화합물의 함량은 chlorogenic acid를 표준물질로 사용하여 비색법으로 측정시 녹차가 10.26%로 가장 높았고 결명자, 둥글레, 오미자, 구기자가 2.30%, 1.13%, 0.94%, 0.44%로 각각 측정되었다. Kim 등(14)의 연구에서는 물을 사용하여 페놀성 물질을 추출 분석한 결과 녹차 100g당 6.88g, 결명자 0.96g, 구기자 0.95g, 둥글레

1.41g, 오미자 0.56g으로 보고하여 본 연구의 결과와 차이를 나타냈으나 이는 phenolic 물질 추출에 사용된 용매의 종류가 다르고 추출방법, 분석방법, 표준물질 및 품종 등의 차이에 따른 결과로 생각된다. 그러나 본 실험에서 나타난 다섯 종류 다류 추출물간의 총페놀 함량의 차이는 고추씨 기름에 대한 항산화 효과 순서와 일치된 결과를 보여주고 있어 항산화 효과는 전자 공여능 뿐만 아니라 총페놀 함량과도 밀접한 관계가 있다는 것을 보여주고 있다.

요 약

고추씨 기름의 저장 안정성을 향상시키고자 다류소재 중 결명자, 구기자, 녹차, 둥글레, 오미자를 선정하여 에탄올로 추출한 후 0.05% 농도로 고추씨 기름에 각각 첨가하여 일정기간 저장하며 항산화력을 비교하였다. 그 결과 50±0.1°C서 45일간 저장시 다류 종류에 따른 항산화 효과는 녹차>결명자>둥글레>오미자>구기자 순으로 나타났고 특히 녹차 첨가구의 효과는 가장 뛰어나 대조구에 비하여 유효기간이 2배 이상 연장되었고 결명자와 둥글레도 BHT보다 우수한 항산화력을 보여주었다. 가열 조건(150±3°C)에서 측정된 산가의 결과는 녹차와 결명자 첨가구가 기질 고추씨 기름에 대한 항산화 효과가 우수한 것으로 나타났고 BHT보다 높은 항산화력이 관찰되었다. 전자 공여능과 총페놀 함량을 측정된 결과 녹차에서는 89.7%와 10.26%로 각각 측정되어 가장 높은 값을 나타냈으며 구기자에서는 28.7%와 0.44%로 다류 추출물 중 가장 낮게 측정되어 고추씨 기름에 대한 항산화 효과와 일관된 결과를 보여주고 있어 다류 추출물의 항산화 효과는 총페놀 함량 및 전자 공여능과 밀접한 관계가 있다는 것을 시사하고 있다.

문 헌

1. Choi, Y. J. and Ko, Y. S. : Studies on the lipid components of red pepper seed oil. *Korean J. Home Economics*, **28**, 31-36(1990)
2. Kim, B. J. and Ahn, M. S. : The physico-chemical properties of Korean red pepper seed oil by species and dried methods. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **14**, 375-379(1998)
3. 이양자 : 유지영양의 문제점과 개선방향. *식품과학과 산업*, **23**, 13-30(1990)
4. 최영진 : 고추씨의 화학적 조성에 관한 연구. *관동대 논문집*, **21**, 269-280(1993)
5. Nawar, W. W. : Lipids. In "Food chemistry" Fennema, O. R.(ed.), Marcel Dekker, New York, p.255(1996)
6. Branen, A. L. : Toxicology and biochemistry of butylated hydroxy anisole and butylated hydroxytoluene. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 123-126(1975)
7. Oh, M. J., Lee, K. S., Son, H. Y. and Kim, S. Y. : Antioxidative components of Pueraria root. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 793-798(1990)
8. Kim, H. K., Kim, Y. E., Do, J. R., Lee, Y. C and Lee,

Table 4. Electron donating ability(EDA) and the content of total phenolics of ethanolic extracts of tea materials

Scientific name	Korean name	EDA (%)	Total ¹⁾ phenolics (%)
<i>Camellia sinensis</i>	Nokcha	89.7	10.26
<i>Cassia tora</i>	Gyeolmyoungja	83.4	2.30
<i>Lycium chinense</i>	Googija	28.7	0.44
<i>Polygonatum odoratum</i>	Doongglae	68.8	1.13
<i>Schizandra chinensis</i>	Omija	32.2	0.94

¹⁾Contents were corrected in the dry basis.

- B. Y. : Antioxidative activity and physiological activity of some Korean medicinal plants. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 80-85(1995)
9. Kim, Y. J., Kim, C. K. and Kwon, Y. J. : Isolation of antioxidative components of *Perillae semen*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 38-43(1997)
 10. Kim, N. M., Sung, H. S. and Kim, W. J. : Effect of solvents and some extraction conditions on antioxidant activity in Cinnamon extracts. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **25**, 204-209(1993)
 11. Chang, S. S., Ostric-Matijsevic, B., Hsieh, O. L. and Huang, C. L. : Natural antioxidants from rosemary and sage. *J. Food Sci.*, **42**, 1102-1106(1977)
 12. Kang, W. S., Kim, J. H., Park, E. J. and Yoon, K. R. : Antioxidative property of tumeric ethanol extract. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 266-271(1998)
 13. Choi, U., Shin, D. H., Chang, Y. S. and Shin, J. I. : Screening of natural antioxidant from plant and their antioxidative effect. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **24**, 142-147(1992)
 14. Kim, M., Kim, M. C., Park, J. S., Park, E. J. and Lee, J. O. : Determination of antioxidants contents in various plants used as tea materials. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 273-279(1999)
 15. Kim, B. J. and Ahn, M. S. : A study on the oxidative stabilities and organoleptic properties of Korean red pepper seed oil upon species and dried methods. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **14**, 380-387(1998)
 16. 한국식품공업협회 : 식품공전 II. 문영사, 서울, pp.21-24 (1997)
 17. Blois, M. S. : Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, **181**, 1199-1200(1958)
 18. Rhee, K. S., Ziprin, Y. A. and Rhee, K. C. : Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J. Food Sci.*, **46**, 75-77(1981)
 19. Seo, Y. H., Kim, I. J., Yie, A. S. and Min, H. K. : Electron donating ability and contents of phenolic compounds, tocopherols and carotenoids in waxy corn(*Zea mays L.*). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 581-585(1999)

(1999년 9월 2일 접수)