

함초(*Salicornia herbacea* L.)의 채취 시기별 이화학적 특성 탐색

차재영* · 정재준 · 김용택 · 서원석 · 양현주 · 김진숙 · 이용수

대전주조(주) 연구소

Received May 30, 2006 / Accepted June 30, 2006

Detection of Chemical Characteristics in Hamcho (*Salicornia herbacea* L.) according to Harvest Periods. Jae-Young Cha*, Jae-Jun Jeong, Yong-Taek Kim, Won-Seok Seo, Hyun-Ju Yang, Jin-Sook Kim and Yong-Soo Lee. *Alcoholic Beverage Research Institute, Daesun Distilling Co., Ltd., Busan 607-120, Korea* – The chemical compositions of amino acids, minerals, betaine, and polyphenolic compounds from *Salicornia herbacea* (Hamcho) according to harvest periods were analyzed. Changes of chemical characteristics in water and ethanol extracts from Hamcho were evaluated for titratable acidity, pH, soluble solid, and Hunter's color values. The antioxidative activity of water extract from Hamcho was also determined by DPPH (α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl) scavenging radical activity. Total polyphenolic compounds of Hamcho were shown the highest in August harvested by 201.6 ppm. The betaine of Hamcho water-extract was identified by high performance liquid chromatography (HPLC), which content was 0.248%, 0.269% and 0.204% in June, August, and October, respectively. Major compositional amino acids (mg%) were glutamic acid (582: 519: 664), proline (552: 471: 322), phenylalanine (480: 431: 424), aspartic acid (322: 297: 330), and arginine (282: 321: 483) in June, August, and October, respectively, and major free amino acids (mg%) were proline (9.7: 3.4), asparagine (6.7: 1.4), hydroxyproline (6.4: 2.8), valine (3.9: 2.5), arginine (1.7: 3.0) in June and August, respectively. Mineral contents (mg%) were Na (5,695: 7,536: 5,529), K (1,640: 963: 931), Mg (359: 428: 348), Ca (221: 234: 251), and P (207: 189: 259) in June, August, and October, respectively. Especially, K was high in June, Na and Mg were high in August, and Ca and P were high in October, respectively. DPPH scavenging radical activity was shown in the following order; 0.05% butylated hydroxytoluene (BHT) > August > June > October harvested Hamcho. The chemical components of polyphenolic compounds, betaine, amino acids and minerals were changed by harvest periods according to the growing season, and the highest concentrations of polyphenolic compounds and betaine of Hamcho were shown in August harvested.

Key words – Hamcho, *Salicornia herbacea* L., betaine, DPPH (α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl).

서 론

건강 증진을 위한 생리활성 물질 탐색과 기능성 식품 개발에 관한 연구가 여러 방향에서 활발하게 진행되면서 해양 자원식물인 해조류에도 항암, 항변이원성, 면역증강, 혈당 강하, 체중 조절, 지질대사 개선 효과 등 다양한 생체기능 조절 작용이 알려지면서 생활습관병을 개선하거나 예방하는데 효과가 기대되는 좋은 소재로 인식되어 그 이용성이 날로 증대되고 있다[5,15,19,20,22]. 최근, 이러한 생리활성이 기대되는 해양 소재 중의 하나로 해안지역에 널리 서식하는 함초에 관한 연구도 활발하게 이루어지고 있는 실정이다[4,23,24].

함초는 일명 통통마디로 명아주과(Chenopodiaceae)에 속하는 한해살이 초목으로 칠면초, 해홍나무, 나문재와 함께 우리나라에서 자생하는 대표적인 염생식물이다. 또한 함초는 소금을 흡수하면서 자라는 식물로 중국 최고의 의서인 “신농본초경”과 일본의 “대화본초”에 맛이 몹시 짜다고 하여 함

초, 염초로 기록되어 있으며, 민간에서는 몸에 쌓여있는 독소를 없애주고 암, 자궁근종, 축농증, 고혈압, 저혈압, 요통, 당뇨병, 기관지 천식, 갑상선 기능저하 및 항진, 피부병, 관절염 등 생활습관병에 탁월한 효과를 지닌 약초로 많이 이용한 것으로 전해지고 있다. 함초에는 다른 어떤 식품보다 미네랄이 많이 함유되어 있는데, 특히 나트륨, 칼슘, 칼륨, 마그네슘, 철 등 다양한 천연 미네랄이 들어있으며, 발린, 류신, 아이소류신, 쓰레오닌, 메치오닌 등 필수 아미노산이 총 아미노산의 약 40% 이상을 차지하고, 필수지방산인 리놀렌산도 약 50%로 다량 함유되어 있는 것으로 최근 보고 되었다[9,11]. 또한, 함초에는 식이섬유소가 50~70% 정도 들어있어 숙변과 변비를 예방하고 중성지방을 분해 시켜 비만을 억제하는 작용도 알려져 있으며[7-9], β -sitosterol, stigmasterol, uracil 및 isorhamnetin-3-O- β -D-glucopyranoside의 플라보노이드 성분이 분리되어 항산화 작용도 밝혀졌다[10]. 이러한 함초의 생리활성 성분에 의해 변비개선, 체중 조절, 항당뇨, 콜레스테롤 저하, 항산화, 면역증강 작용이 동물실험을 통하여 과학적 근거가 입증되므로써 기능성식품 소재로 다양하게 활용하려는 연구가 진행되어 왔다[10,13,14].

*Corresponding author

Tel : +82-51-500-0330, Fax : +82-51-503-3269

E-mail : e996390@yahoo.co.kr

이와 같이 다양한 약리작용이 기대되는 함초의 개발은 많은 부가가치 창출이 기대되나 생리활성에 대한 기초 자료가 아직 부족하므로 소비자의 관심을 유도할 만한 과학적이고 실증적인 연구가 필요하다. 이러한 특성을 가진 함초가 우리나라에서는 민간에서 봄철에 몸이 나른하고 밥맛이 없을 때 어린줄기의 함초 나물을 먹으면 눈이 밝아지고 밥맛이 좋아진다고 하였고, 유럽에서는 어린줄기를 샐러드로 만들어 먹기도 하였으나, 대부분 약리적 효능을 기대하기 위해서는 함초의 성숙이 완전히 이루어진 10월경에 채취되고 있다. 이때 함초의 자생지역별, 부위별 및 건조 방법별로 polysaccharide, betaine, polyphenolics, 아미노산, 미네랄 등 이 화학적 성분 분석이 주로 연구되었다[7,8,11,17]. 그러나 식물의 생리활성 물질은 채취 시기별로 다르게 나타나는 경우가 많으며, 추출 방법에 따라서도 각 생리활성 성분의 활성도가 다른 경우도 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 함초에 함유된 생리활성 물질인 폴리페놀 화합물, 베타인, 구성 및 유리 아미노산, 미네랄 농도를 생육 시기별로 측정하여 함초를 첨가한 기능성식품 소재로 활용하기 위한 기초자료로 이용하고자 한다.

재료 및 방법

함초 시료 및 추출물 조제

함초의 채취 시기별 이화학적 특성을 검토하기 위하여 함초가 생육하고 있는 남해안 지역에서 6월, 8월 및 10월에 시료를 직접 채취하여 사용하였다. 시기별로 채취한 함초는 음건시킨 후 분쇄하여 사용하였으며, 이들 함초 분말을 증류수 및 50% 에탄올에 각각 2% (w/v) 농도로 첨가하여 상온에서 1시간 교반한 후 여과시킨 여액을 실험에 사용하였다.

함초의 채취시기에 따른 추출물의 총당 측정

함초의 채취 시기별 수용성 및 에탄올 추출물의 총당은 phenol-sulfuric acid법으로 측정하였다. 즉, 시험관에 2% 함초 추출물을 각각 0.5 ml씩 취하고, 동시에 표준용액을 0.5 ml씩 각각 취하여 5% 정제페놀수를 0.5 ml 가해 잘 혼합시켰다. 여기에 농황산 2.5 ml를 순간적으로 가하여 발열반응에 의하여 발색시켜 20분 경과 후 490 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선으로부터 구해진 전당량의 비율로 총당 함량을 계산하였다.

함초의 채취시기에 따른 추출물의 총 폴리페놀 함량 측정

총 폴리페놀 화합물의 함량은 페놀성 물질이 phosphomolybdate와 반응하여 청색을 나타내는 현상을 이용한 Folin-Denis법을 약간 변형시켜 측정하였다[28]. 즉, 함초의 채취 시기별 수용성 및 에탄올 추출물 2 ml에 Folin-ciocalteu phenol reagent 2 ml를 첨가하여 잘 혼합하고 3분간 실온에서

방치하였다. 정확히 3분 동안 반응시킨 후 Na_2CO_3 포화용액 0.4 ml를 가하여 혼합하고 증류수를 첨가하여 4 ml로 만든 다음, 실온에서 1시간 방치하여 상층액을 취하여 725 nm에서 OD 값을 측정하였다. 이때 총 폴리페놀 화합물은 tannic acid를 이용하여 작성한 표준곡선으로부터 함량을 구하였다. 표준곡선은 tannic acid 1 g을 50% 메탄올용액 1 mL에 녹이고 최종농도가 0, 50, 100, 150, 200, 300 및 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 용액이 되도록 취하여 시료 측정과 동일한 방법으로 725 nm에서 흡광도를 측정하여 작성하였다.

함초의 채취시기에 따른 추출물의 가용성 고형분, pH, 산도 및 색도 측정

함초의 채취 시기별 수용성 및 에탄올 추출물의 가용성 고형분(Soluble solid)은 디지털 당도계(Refractometer PR-101a, Atago Co., Ltd. Japan)로 측정하여 °Brix로 표시하였다. 함초의 채취 시기별 수용성 및 에탄올 추출물의 pH는 pH meter (Methrohm 691, Swiss)로 직접 측정하였고, 산도는 시료 용액 10 ml에 각각 증류수 50 ml를 가한 후 잘 흔들어 1% phenolphthalein 용액을 4~5 방울 떨어뜨리고 0.1 N NaOH로 적정할 후 그 소모량을 측정하여 아래의 식으로 총 산도를 환산하였다. 총 산도는 citric acid 값인 0.0064를 계산식에 적용하였다.

$$\text{Total acidity (\%)} = (\text{Consumed } 0.1 \text{ N NaOH ml} \times 0.0064 \times \text{factor} \times 100) / \text{sample ml}$$

함초의 채취 시기별 수용성 및 에탄올 추출물의 색도는 색차계(Handy colorimeter NR-3000, Nippon enshoku, Japan)를 이용하여 Hunter's value L^* (명도), a^* (적색도), b^* (황색도) 값으로 측정하였다.

함초의 채취시기에 따른 아미노산 측정

채취 시기별 함초의 유리 아미노산 분석은 분말시료 1 g을 20 ml로 정용하여 30°C 항온수조에서 20분 진탕한 후 16,000 rpm에서 20분간 원심분리 하여 얻은 상등액 10 ml에 sulfosalicylic acid 25 mg을 첨가하여 4°C에서 4시간 방치한 후 원심분리 하여 얻은 상등액을 0.22 μm membrane filter로 여과하여 아미노산 자동분석기(Pharmacia Biotech Biochrom 20, USA)를 이용하여 분석하였다. 구성 아미노산 분석은 분말 시료 200 mg을 가수분해용 시험관에 취하여 6 N-HCl 2~3 ml를 가하여 탈기한 후 질소가스로 충전 시키면서 밀봉하여 110°C에서 24시간 가수분해 시키고, 반응이 종료된 시료를 개관하여 염소를 제거 시키고 0.2 N-sodium citrate buffer (pH 2.2)에 용해시켜 0.22 μm membrane filter로 여과하여 아미노산 자동분석기를 이용하여 분석하였다. Betaine 정량 분석을 위한 HPLC system은 pump (Waters 510),

manual injector (Rheodyne 7725), column oven (Waters CHM), RI detector (Waters 410)로 구성하였으며, carbohydrate column (7.8 mm × 300 mm, Bio-rad)을 80℃ 에서 사용하여 분석하였고, 이동상 용매는 물을 사용하여 유속 1.0 ml/min, 시료 주입량은 10 µl로 측정하였다.

함초의 채취시기에 따른 mineral 함량 측정

함초의 채취 시기별 미네랄 함량은 고주파 플라즈마법으로 측정하였다. 즉, 함초 각 분말 시료를 회분 처리한 후 HNO₃ 3 ml과 H₂O₂ 0.1 ml를 테프론 가압용기에 넣고 120℃ 에서 4시간 동안 산 분해 시킨 후 산을 제거하여 약 1~5% 정도의 HNO₃ 농도로 만들어 ICP-MS spectrometry SPQ 9000 (Inductively Coupled Plasma, Jobin Yvon Co., France)으로 측정하였다.

함초의 채취시기에 따른 수용성 추출물의 betaine 함량 측정

함초의 각 채취 시기별 분말을 증류수에 10% (w/v) 농도로 첨가한 후 40℃ 항온수조에서 1시간 동안 진탕한 후 12,000 rpm에서 20분간 원심분리 하여 상등액을 얻고, 이를 0.2 µm syringe filter로 여과하여 Table 1과 같은 HPLC system 조건으로 betaine을 정량하였다. 이때 betaine 표준용액은 0.125%, 0.25%, 0.5% 및 1.0% 농도로 하여 직선상의 검량선을 작성하였고, 함초 수용성 추출물의 betaine 함량은 표준용액의 betaine 유지시간과 일치하는 peak의 면적을 적분하여 정량하였다.

함초의 채취시기에 따른 물 추출물의 DPPH법에 의한 항산화 활성 측정

DPPH (α,α'-diphenyl-β-picrylhydrazyl) 용액의 조제는 에탄올 100 ml에 DPPH 16 mg을 녹인 후 증류수 100 ml를 혼합하여 여과(Whatman filter paper NO. 2)시켜 제조하였다. 이 용액 5 ml에 각 시료 2% 추출 용액 1 ml을 혼합한 후 실온에서 30분간 반응시킨 다음 528 nm에서 흡광도의 감소를 측정하였다. 이때 대조구인 BHT는 0.05% 농도로 첨가하여 위와 동일하게 방법으로 흡광도 감소를 측정하였다. DPPH를 이용한 전자공여능(EDA: electron donating activ-

Table 1. Analysis conditions of betaine by HPLC

Instrument	Waters HPLC (USA)
Column	Carbohydrate (7.8 mm × 300 mm)
Detector	RI
Mobile phase	Water
Column temp.	80℃
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	10 µl

ity)[1]은 시료 첨가구와 무첨가구의 흡광도차를 백분율(%)로 표시하였다.

$$EDA (\%) = \{ 1 - (Abs/Abc) \} \times 100$$

Abc : Absorbance of control treatment at 528 nm

Abs : Absorbance of sample treatment at 528 nm

결과 및 고찰

채취 시기별 함초 추출물의 이화학적 특성

함초의 채취 시기별 수용성 및 에탄올 추출물의 이화학적 특성은 Table 2에 나타내었다. 함초의 성숙 단계별 수용성 추출물의 pH는 6월, 8월, 10월에서 각각 6.03, 6.04 및 5.84였으며, 에탄올 추출물의 pH는 6월, 8월, 10월에서 각각 6.18, 6.14 및 5.99였다. 수용성 추출물의 총 산도는 6월, 8월, 10월에서 각각 0.013%로 동일하였고, 에탄올 추출물은 6월, 8월, 10월에서 각각 0.019, 0.013 및 0.019%로 나타났다. 수용성 추출물의 가용성 고형분(°Brix)은 6월, 8월, 10월에서 각각 0.44, 0.66 및 0.61%였으며, 에탄올 추출물은 6월, 8월, 10월에서 각각 0.58, 0.71 및 0.64%로 나타났다.

채취 시기별 함초 추출물의 총 폴리페놀 화합물 함량

페놀성 화합물은 식물계에 널리 분포되어 있는 2차 대사산물의 하나로써 다양한 구조를 가지며 flavonoid, catechin, tannin류 등으로 크게 구분되는데, 최근 이들 성분들의 생리활성에 관한 연구로 항당뇨작용, 항산화 작용, 노화 방지작

Table 2. Chemical properties of water and ethanol extracts from Hamcho according to harvest periods

Harvest periods		Conc. (%)	pH	Total acidity (%)	Soluble solid (°Brix)
Water extracts	June	2	6.03	0.013	0.44
	August	2	6.04	0.013	0.66
	October	2	5.84	0.013	0.61
50% Ethanol extracts	June	2	6.18	0.019	0.58
	August	2	6.14	0.013	0.71
	October	2	5.99	0.019	0.64

용, 고지혈증 억제작용 및 항종양 작용 등이 보고 되어있다 [2,3]. 이러한 페놀성 물질은 식물의 고유한 색을 부여하고, 떫은맛과 쓴맛의 주체로 식물성 식품의 고유한 맛에도 깊이 관여한다. 함초 성숙 단계별 수용성 추출물의 폴리페놀 화합물 함량은 Table 3과 같이 건물 중량 100 g당 6월, 8월 및 10월에서 각각 0.682, 1.005 및 0.754%였으며, 에탄올 추출물의 폴리페놀 화합물 함량은 건물 중량 100 g당 6월, 8월 및 10월에서 각각 1.015, 1.158 및 0.953%였다. 함초 폴리페놀 화합물 함량은 수용성 추출보다는 에탄올 추출물에서 그 함량이 높았으며, 특히 8월 채취 함초에서 높게 나타났다. 국내산 식물성 식품 중의 총 폴리페놀 화합물 함량을 분석한 결과를 보

면 건조 중량당 호두 2.06%, 칩뿌리 2.01%, 선인장 열매 3.4%, 뽕나무 잎 1.32%, 꾸지뽕나무 잎 1.34%, 솔잎 1.61%, 감자 0.42~0.76%, 후지사과 0.11% 및 아오리사과 0.12% 함유한 것으로 보고 된 바 있다[3,18,21].

채취 시기별 함초 추출물의 색도

함초 성숙 단계별 추출물의 색도를 Hunter's value L*, a*, b* 값으로 나타낸 결과는 Table 3과 같다. 함초 성숙 단계별 수용성 추출물의 색도 L* 및 b*값은 6월 채취 시료에서 각각 30.43 및 29.95로 8월과 10월 채취 시료보다 높았고, 특히 a* 값은 10월 채취 시료에서 19.14로 가장 높았다. 함초 성숙 단

Table 3. Polyphenolic compound concentration and Hunter color values of water and ethanol extracts from Hamcho (*Salicornia herbacea*) according to harvest periods

Harvest periods	Conc. (%)	Polyphenol		Hunter's color values			
		ppm	g/100g d.w.	L* (Lightness)	a* (Redness)	b* (Yellowness)	
Water extracts	June	2	136.3	0.682	30.43	5.12	29.95
	August	2	201.6	1.005	29.78	4.95	25.47
	October	2	150.8	0.754	18.61	19.14	18.33
50% Ethanol extracts	June	2	203.0	1.015	36.70	-2.47	32.84
	August	2	231.5	1.158	35.30	-0.30	31.70
	October	2	190.5	0.953	25.89	17.33	16.98

d.w. : dry weight

Table 4. Changes of compositional amino acids from Hamcho according to harvest periods

Compositional amino acids (mg%)	June	August	October
Aspartic acid	322	297	330
Threonine*	233	222	209
Serine	217	208	235
Glutamic acid	582	519	664
Proline	552	471	322
Glycine	227	215	245
Alanine	246	235	223
Cystine	36	30	46
Valine*	253	236	218
Methionine*	113	113	82
Isoleucine*	244	230	221
Leucine*	301	293	281
Tyrosine	203	207	200
Phenylalanine	480	431	424
Histidine	179	160	181
Lysine	298	291	290
Arginine	282	321	483
Total (mg%)	4,770	4,479	4,654

*Essential amino acid.

계별 에탄올 추출물의 색도도 수용성 추출물과 동일한 경향을 보였다.

합초 채취 시기별 아미노산 함량

합초 성숙 단계별로 채취한 시료의 구성 아미노산 함량은 Table 4와 같다. 전체적으로 볼 때 합초에는 glutamic acid 농도가 가장 높았고, 그 다음으로 proline, phenylalanine, aspartic acid, arginine 순으로 높았다. 합초의 생육 시기별 총 구성 아미노산 함량은 6월 4,770 mg%, 10월 4,654 mg%, 8월 4,479 mg% 순으로 성숙시기에 있는 6월 시료에서 아미노산 함량이 가장 높았다. 이러한 결과는 홍화화 같은 각종 식용작물에서도 glutamic acid와 aspartic acid가 많이 함유되어 있어서 역시 비슷한 양상을 보였다[12,14]. 녹차에 함유된 총 아미노산 함량은 3,312 mg%였으며, 발효정도에 따른 강 발효차에 4,144 mg%, 중 발효차에 3,451 mg%, 약 발효차에 3,147 mg% 함유되어 있다고 하여 이들에 비해 합초에 아미노산 함량이 높은 것을 알 수 있다[6,26]. 6월에 채취한 합초의 구성 아미노산 함량은 glutamic acid 582 mg%, proline 552 mg%, phenylalanine 480 mg%, aspartic acid 322 mg%, leucine 301 mg% 순으로 많이 함유되어 있었다. 8월에 채취한 합초의 구성 아미노산 함량은 glutamic acid 519 mg%,

proline 471 mg%, phenylalanine 431 mg%, arginine 322 mg%, aspartic acid 297 mg% 순으로 많이 함유되어 있었고, 10월 채취 시료에서는 glutamic acid 664 mg%, arginine 483 mg%, phenylalanine 424 mg%, aspartic acid 330 mg%, proline 322 mg%로 함유되어 있었다. 특히 proline, alanine, valine, isoleucine, leucine은 성장이 진행됨에 따라 점점 이들 아미노산 함유량이 줄어드는 것으로 나타났다.

합초 성숙 단계별로 채취한 시료의 유리 아미노산 함량은 Table 5와 같다. 합초에 함유된 유리 아미노산은 6월 시료에서 L-proline 9.68 mg%로 가장 많고, 그 다음 L-asparagine 6.65%, hydroxy-L-proline 6.39 mg%, L-valine 3.87 mg%, amonium chloride 3.56 mg% 순으로 많이 함유되어 있었다. 8월에 채취된 시료의 경우도 L-proline 3.37 mg%로 가장 많고 amonium chloride 3.21 mg%, L-arginine 2.97 mg%, hydroxy-L-proline 2.97 mg%, L-alanine 2.60 mg% 순으로 많이 함유되어 있었다. 총 유리 아미노산 함량은 6월 채취 시료에서 54.05 mg%로 가장 높고, 8월 시료에서는 이 보다 적은 28.30 mg% 함유되어 있었다. 그러나 10월에 채취된 합초의 유리 아미노산은 유일하게 amonium chloride 0.27 mg%와 1-methyl-L-histidine 0.18 mg%만 함유되었고 나머지 아미노산 성분은 전혀 함유되어 있지 않았다.

Table 5. Changes of free amino acids from Hamcho according to harvest periods

Free amino acids (mg%)	June	August	October
O-Phospho-L-serine	0.36	-	-
Hydroxy-L-proline	6.39	2.97	-
L-Threonine	1.13	0.53	-
L-Serine	1.82	0.77	-
L-Asparagine	6.65	1.44	-
L-Proline	9.68	3.37	-
Glycine	0.34	0.28	-
L-Alanine	2.75	2.60	-
L-Citrulline	0.18	2.48	-
L- α -Aminoiso-n-butyric acid	0.12	-	-
L-Valine	3.87	2.48	-
Cystathionine	0.12	-	-
L-Isoleucine	2.67	1.02	-
L-Leucine	2.01	0.91	-
L-Tyrosine	2.13	1.06	-
L-Alanine	0.60	0.19	-
L-Phenylalanine	2.67	1.68	-
γ -Amino-butylic acid	2.69	0.75	-
Ethanolamine	0.66	0.60	-
Amonium chloride	3.56	3.21	0.27
L-Lysine	1.07	0.97	-
1-Methyl-L-histidine	0.29	0.29	0.18
L-Histidine	0.43	0.23	-
L-Arginine	1.73	2.97	-
Total (mg%)	54.05	28.30	0.45

-: not detected.

합초 채취 시기별 미네랄 함량

합초 채취 시기별 이화학적 특성 중 미네랄 함량을 측정 한 결과는 Table 6과 같다. 채취 시기별 합초의 미네랄 성분 조성비율은 전체적으로 Na이 가장 많았고 그 다음으로 K, Mg, Ca, P 순이었다. 시기별로 보면 Na 성분의 경우 8월, 6월, 10월 순으로 각각 7536 mg%, 5695 mg%, 5529 mg%였으며, K 성분의 경우는 6월, 8월, 10월 순으로 각각 1,640 mg%, 963 mg%, 931 mg%로 나타났다. Kim 등은 남해안 지역에서 4월 6월 9월에 합초를 채취하여 미네랄 성분을 분석한 결과 Na, K, Mg는 6월 가장 높았고, Ca, P는 9월에 가장 높다고 하였다[16]. 특이하게도 미네랄 성분 중에서 Na 성분은 염생 식물 중에서도 합초에 가장 많이 함유되어 있는데, 염분 농도에 따른 생존을 측정에서 40%까지의 범위 내에서 적응이 가능하다고 하여 염스트레스에 대해 강력한 내성을 갖는 특징이 있다고 하였다[9].

합초 채취 시기별 betaine 함량

합초와 같은 염생식물은 고농도의 염스트레스에 내성을 가지기 위하여 베타인과 같은 물질을 다량 함유하고 있다. 베타인은 동식물계에 널리 분포하며 콜린의 생체내 최종대사 산물로 간에서 호모시스테인으로부터 메티오닌 생성을 위한 메틸 공여체로 작용한다[25]. 합초 성숙 단계별 베타인 함량을 측정 한 결과 수용성 추출물에서 6월, 8월 및 10월 채취 합초에서 각각 0.248%, 0.269% 및 0.204% 수준으로 검출되었다(Fig. 1). 그러나 전남 해안에서 채취한 합초의 잎과 줄기 부분을 나누어 건조한 분말을 50% 메탄올에 10% 농도로 추출한 다음 이온교환수지 컬럼으로 정제한 후 PBPB 시약으로 유도체화 하여 UV-labelling 조작 한 후 HPLC로 베타인

Table 6. Changes of mineral concentrations from Hamcho according to harvest periods

Minerals (mg%)	June	August	October
K	1,640	963	931
Ca	221	234	251
Mg	359	428	348
Na	5,695	7,536	5,529
Fe	18	13	30
Zn	8	3	5
Mn	6	2	4
P	207	189	259

을 측정 한 결과 약 0.49% 수준으로 검출되어 본 실험에서보다 약간 높았다[17].

DPPH법에 의한 전자공여능

DPPH는 비교적 안정한 free radical로써 ascorbic acid, tocopherol, polyhydroxy 방향족 화합물, 방향족 아민류에 의해 환원되어 짙은 자색이 탈색되는 원리를 이용하여 항산화 활성을 측정하는데, 이러한 DPPH법은 식물 추출물의 항산화 활성을 간단히 측정할 수 있는 동시에 실제 항산화 활성과도 연관성이 매우 높기 때문에 많이 이용되는 방법이다. 합초 성숙 단계별 시료 추출물의 항산화 활성은 Fig. 2와 같다. 본 실험계의 대조구로 사용한 강력한 합성 항산화제인 BHT 0.05%는 항산화 작용으로 반응시간과 함께 528 nm에서 짙은 자색을 가지는 DPPH 용액의 흡광도가 반응 초기에 급격히 감소함으로써 항산화 활성이 높은 것으로 나타났다.

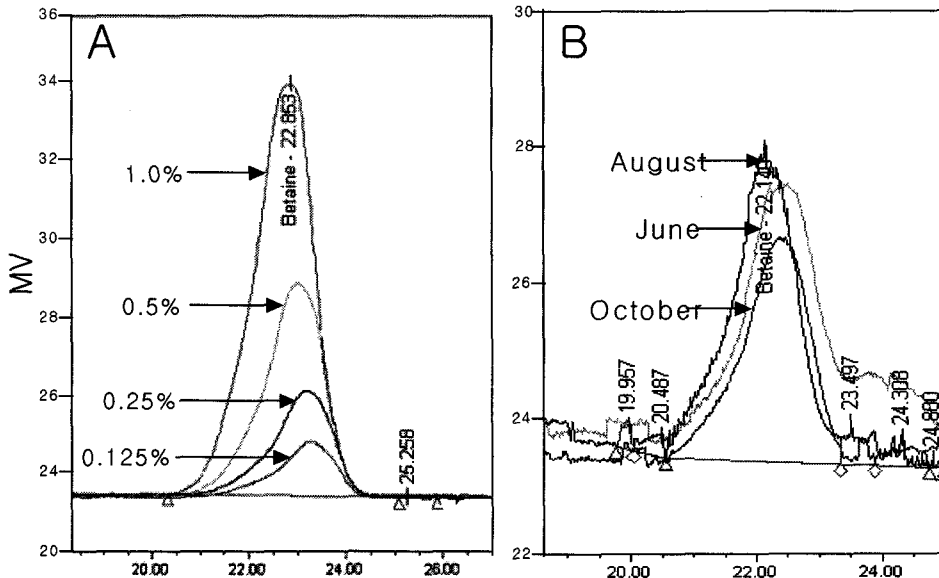


Fig. 1. Chromatographic profiles of betaine from Hamcho (*Salicornia herbacea* L.) extract according to harvest periods. A: Betaine standard, B: Hamcho betaine.

함초 시료에서는 8월에 채취한 시료가 항산화 활성이 가장 높고 그 다음으로 6월과 10월 시료 순서로 높았다.

Park과 Kim은 함초 methanol 추출물로부터 quercetin 3-O-β-glucopyranoside과 isorhamnetin 3-O-β-glucopyranoside의 폴리페놀 화합물 2종류를 분리하였는데 DPPH 라디칼 소거능이 quercetin 및 rutin과 비슷한 강한 활성을 나타내었다고 하였다[27]. 한편, Lee 등은 함초로부터 에탄올 추출물을 얻어 항산화 활성을 DPPH법에 의한 전자공여능으로 측정할 결과 5,000 ppm 농도에서 96%의 활성을 보였고, 열수 추출물 500 ppm 농도에서는 전자공여능이 60% 이상 나타나 free radical 소거능이 탁월하다고 보고 하였다[14]. 따라서, 본 실험에서 8월에 채취한 함초에서 항산화 활성이 높은 것은 폴리페놀 화합물에 의한 것으로 사료되어 진다.

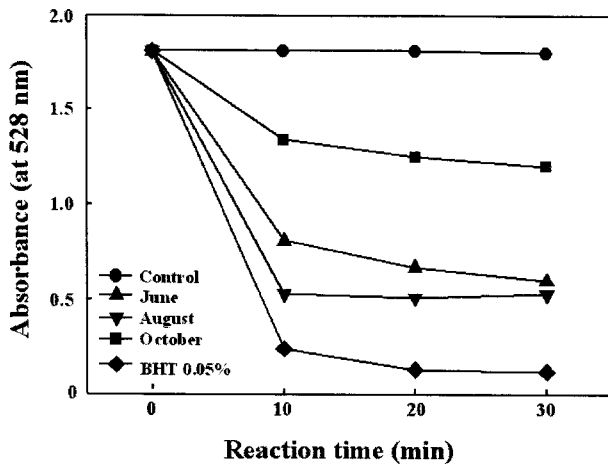


Fig. 2. DPPH-radical scavenging activity of water extract from Hamcho according to harvest periods. BHT : butylated hydroxytoluene.

요 약

함초의 생리활성 물질을 활용하여 기능성 식품을 개발하기 위한 기초 자료로 이용하기 위하여 함초의 채취 시기별 함초의 수용성 추출물의 폴리페놀 화합물 함량은 건물 중량 100 g당 6월 0.682%, 8월 1.005% 및 10월 0.754%였으며, 에탄올 추출물에서는 6월 1.015%, 8월 1.158% 및 10월에 0.953%로 8월 에탄올 추출물에서 가장 높았다. 함초 수용성 추출물의 betaine 성분을 HPLC를 이용하여 측정한 결과 6월, 8월, 10월에서 각각 0.248%, 0.269% 및 0.204%로 나타났다. 함초 성숙 단계별로 채취한 시료의 주요 구성 아미노산 함량 (mg%)이 6월, 8월, 10월에서 각각 glutamic acid (582: 519: 664), proline (552: 471: 322), phenylalanine (480: 431: 424), aspartic acid (322: 297: 330), 및 arginine (282: 321: 483)이었으며, 주요 유리 아미노산 함량 (mg%)은 6월과 8월에 각각 proline (9.7: 3.4), asparagine (6.7: 1.4), hydroxyproline (6.4:

2.8), valine (3.9: 2.5) 및 arginine (1.7: 3.0) 이었다. 그러나 10월에 채취된 함초의 유리 아미노산은 유일하게 ammonium chloride 0.27 mg%와 1-methyl-L-histidine 0.18 mg%만 함유되어 있었다. 채취 시기별 함초의 미네랄 성분 함량 (mg%)은 전체적으로 Na이 가장 많았고 그 다음으로 K, Mg, Ca, P 순이었다. 채취 시기별로 미네랄 함량이 각각 Na (5695: 7536: 5529), K (1640: 963: 931), Mg (359: 428: 348), Ca (221: 234: 251) 및 P (207: 189: 259) 순으로 함유되어 있었고, 6월에 K, 8월에 Na와 Mg, 10월에 Ca과 P가 각각 높게 함유되어 있었다. 전자공여능(EDA) 측정에서는 0.05% BHT > 8월 > 6월 > 10월 순으로 항산화 활성을 나타내었다. 이상의 결과로 함초의 이화학적 성분은 채취 시기별로 다르게 나타났으며, 폴리페놀 화합물 및 베타인의 생리활성 성분은 8월에 채취한 함초에서 가장 높았다.

감사의 글

본 연구는 2005년 신라대학교 RIS 사업의 연구비 지원에 의해 수행된 연구결과와 일부로써 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Blois, M. S. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* **26**, 1199-1204.
2. Cha, J. Y. and Y. S. Cho. 1997. Effects of hesperidin, naringin and their aglycones on the *in vitro* assay phosphatidate phosphohydrolase, and on the proliferation in cultured human hepatocytes HepG2 cells. *Agri. Chem. Biotech.* **40**, 577-582.
3. Cha, J. Y. and Y. S. Cho. 1999. Effect of potato polyphenolics on lipid peroxidation in rats. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **28**, 1131-1136.
4. Cha, J. Y., B. S. Jeon, J. W. Park, B. K. Kim, C. Y. Jeong, J. S. Ryu, C. K. Choi and Y. S. Cho. 2004. Hypocholesterolemic effect of yogurt supplemented *Salicornia herbacea* extract in cholesterol-fed rats. *Korean J. Life Sci.* **14**, 747-751.
5. Cho, K. J., Y. S. Lee and B. H. Ryu. 1990. Antitumor effect and immunology activity seaweeds toward sarcoma-180. *J. Korean Fish Soc.* **23**, 345-352.
6. Choi, O. J. and K. H. Choi. 2003. The physiological properties of Korean wild teas (green tea, semi-fermented tea, and black tea) according to degree of fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **32**, 356-362.
7. Han, S. K. and M. S. Kim. 2003. Antioxidative effect of *Salicornia herbacea* L. grown in closed sea beach. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **32**, 207-210.
8. Han, S. K., M. S. Kim and B. S. Pyo. 2003. Antioxidative effect of glasswort (*Salicornia herbacea* L.) on the lipid oxidation of pork. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **23**, 46-49.
9. Ihm, B. S. and J. S. Lee. 1986. The strategies of *Salicornia herbacea* and *Suaeda japonica* for coping with environmental fluctuation of salt marsh. *Korean J. Environ. Biol.* **4**, 15-25.
10. Im, S. A., G. W. Kim and C. K. Lee. 2003.

- Immunomodulatory activity of *Salicornia herbacea* L. components, *Nat. Prod. Sci.* **9**, 273 - 277.
11. Jo, Y. C., J. H. Ahn, S. M. Chon, K. S. Lee, T. J. Bea and D. S. Kang. 2002. Studies on pharmacological effects of glasswort (*Salicornia herbacea* L.). *Korean J. Medicinal Corp Sci.* **10**, 93-99.
 12. Kim, E. S., K. J. Im, H. Park and S. K. Chun. 1978. Studies on amino acid composition of Korean foods (I). *Korean J. Food Sci. Technol.* **10**, 371-378.
 13. Kim, C. S. and T. G. Song. 1983. Ecological studies on the halophyte communities at Western and Southern coasts in Korea, *Korean J. Ecology* **6**, 167 - 176.
 14. Kim, S. K., J. Y. Cha, S. J. Jeong, C. H. Chung, Y. L. Choi and Y. S. Cho. 2000. Properties of the chemical composition of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) sprout. *J. Life Sci.* **10**, 68-73.
 15. Kim, D. S. and C. H. Kim. 2001. Effect of sea tangle, *Laminaria japonicus*, extract on activities of glucokinase and hexokinase in alloxan-induced diabetic mellitus mice. *Korean J. Life Sci.* **11**, 467-482.
 16. Kim, Y. S., M. R. Huh and J. C. Park. 2001. Effects of culture media and seawater on growth and mineral concentrations in glasswort (*Salicornia herbacea*). *Korean J. Hort. Sci. Technol.* **19**, 342-347.
 17. Lee, C. H., I. H. Kim, Y. E. Kim, S. W. Oh and H. J. Lee. 2004. Determination of betaine from *Salicornia herbacea* L. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **33**, 1584-1587.
 18. Lee, J. H. and S. R. Lee. 1994. Analysis of phenolic substances content on Korea plant foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**, 310-316.
 19. Lee, H. S., M. S. Choi, Y. K. Lee, S. H. Park and Y. J. Kim. 1996. A study on the development of high-fiber supplements for the diabetic patients (2)-Effect of seaweed supplementation on the lipid and glucose metabolism in streptozotocin-induced diabetic rats. *Korean J. Nutr.* **29**, 296-306.
 20. Lee, K. S., J. S. Seo and Y. S. Choi. 1998. Effect of sea tangle and hypoglycemic agent on lipid metabolism in diabetic rats. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **27**, 960-967.
 21. Lee, J. J., C. S. Kim, S. H. Kim, C. S. Huh and Y. H. Baek. 1999. Changes of polyphenol contents in unripe apples according to heat treatments. *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 147-152.
 22. Lee, E. J. and M. K. Sung. 2001. Effect of fiber-rich sea mustard feeding on AOM-induced colon aberrant crypt formation and colonic cell proliferation in Sprague Dawley rats. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **30**, 535-539.
 23. Lee, J. T., Y. S. Jeong and B. J. An. 2002. Physiological activity of *Salicornia herbacea* and Its application for cosmetic materials. *Kor. J. Hearology* **17**, 51-60.
 24. Lee, Y. S., H. S. Lee, K. H. Shin, B. K. Kim and S. Lee. 2004. Constituents of the halophyte *Salicornia herbacea*. *Arch. Pharm. Res.* **27**, 1034-1036.
 25. Park, E. I. and T. A. Garrow. 1999. Interaction between dietary methionine and methyl donor intake on rat liver betaine-homocysteine methyltransferase gene expression and organization of the human gene. *J. Biol. Chem.* **274**, 7816-7824.
 26. Park, J. H., K. S. Kim and H. K. Choi. 1997. Studies on the free amino acid, organic acid and fatty acid content of Korean tea plants. *J. Korean Tea Soc.* **3**, 73-87.
 27. Park, S. H. and K. S. Kim. 2004. Isolation and identification of antioxidant flavonoids from *Salicornia herbacea*. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* **47**, 120-123.
 28. Swain, T., W. E. Hillis and M. Oritega. 1959. Phenolic constituents of *Ptunus domestica*. I. Quantitative analysis of phenolic constituents. *J. Sci. Food Agric.* **10**, 83-88.