

메밀 및 메밀식품에서의 루틴함량의 분석

맹영선 · 박혜경 · 권태봉
한림대학교 한국영양연구소

Analysis of Rutin Contents in Buckwheat and Buckwheat Foods

Young-Sun Maeng, Hye-Kyung Park and Tae-Bong Kwon

Korea Nutrition Institute, Hallym University

Abstract

In this study, the rutin contents in buckwheat and buckwheat foods were determined. Rutin in buckwheat and buckwheat foods was extracted with methanol and separated by High Performance Liquid Chromatography(HPLC) equipped with Lambda-Max Model 481 detector set at 355 nm using a μ Bondapak C₁₈ column and a 2.5% acetic acid:methanol:acetonitrile (35:5:10, v:v:v) solvent. There were differences in the rutin contents among the different species of buckwheat. The rutin contents in buckwheat groats were ranged from 8.84 mg to 24.77 mg/100g. The rutin contents in commercial buckwheat groats and flours were ranged from 15.04 mg to 20.92 mg/100g. The rutin contents in commercial dried buckwheat noodles, steamed buckwheat noodles, and buckwheat cookies were ranged from 1.76 mg to 10.84 mg/100g.

Key words : rutin, buckwheat, buckwheat foods, HPLC

서 론

자연에 널리 분포되어 있는 flavonoids는 담황색 또는 노란색을 띠고 있는 색소화합물이며, 기본구조인 flavone (2-phenyl-1,4-benzopyrone)과 flavonols, flavanones, flavanols 및 isoflavone 등의 유도체들이 있다.

Flavonoids의 하나인 flavonols은 많은 식물체내에서 생성되는 polyphenol 화합물로서 소량 존재하지만 대부분의 식물체내에서 중요한 작용을 한다. Flavonols은 vitamin P복합체로서 알려져 있으며, 혈관의 지나친 투과성을 억제시켜주는 약리작용을 가지고 있다⁽¹⁾.

최근, flavonols의 생리적 기능이 chloroplast와 mitochondria에서의 energy transduction reaction에 대한 작용 및 chloroplast의 photodynamic damage에 대한 보호효과에 관계되어 많이 논의되고 있으며⁽²⁻⁶⁾, 또한 flavonols의 microsomes과 mitochondria내에서의 lipid peroxidation에 대한 억제효과에 대해서도 논의되고 있다^(7,8).

Flavonols의 하나인 rutin(2-phenyl-3,5,7,3',4'-penta-hydroxybenzopyrone)은 quercetin의 rutinoside로서 혈관의 비정상적 투과성으로 인해 야기되는 혈관계 질환의 치료제로서 일반적으로 사용되고 있다⁽⁹⁾.

한편, 메밀(*Fagopyrum esculentum Moench.*)은 마디 풀과에 속하는 일년초이며, 분류학상으로는 밀이나 곡류와는 구별되지만, 상업적으로 곡류의 범주에 포함시키고 있다⁽¹⁰⁾.

메밀은 보통 분쇄되어 동부유럽에서는 죽과 수우프의 재료로, 북미에서는 밀가루, 옥수수가루, 쌀가루 및 팥창제와 혼합하여 pancake mix로서 주로 판매되고 있다^(9,11). 메밀은 또한 빵, 국수, 스파게티 및 마카로니의 제조를 위하여 밀가루와 혼합되어 사용되기도 한다^(12,13). 우리나라에서 메밀은 주로 국수의 제조를 위한 메밀가루로서, 또는 메밀쌀(메밀피를 제거한 후 남아있는 알곡)의 형태로서 시판되고 있다.

메밀에 rutin이 함유되어 있다는 사실은 잘 알려져 있으며, 메밀의 성장시 rutin 함량의 변화에 대한 보고⁽¹⁴⁾도 되어 있지만 메밀식품 중의 rutin 함량 분석에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

생리활성이 있는 성분을 함유한 식품으로부터 그 성분의 함량을 분석하고, 제조 및 조리과정 동안 그 함량의 변화를 추적하는 것은 중요한 과제라고 생각된다. 메밀종자는 메밀잎이나 줄기보다 상당히 적은 양의 rutin을 함유하고 있지만, 약제로서 rutin을 섭취하기보다는 소량이라도 식품으로서 섭취하는 것이 인체에 보다 유익하리라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 우선 HPLC(High performance liquid chromatography)를 이용하여 메밀종자 및 시판

Corresponding author : Young-Sun Maeng, Korea Nutrition Institute, Hallym University, Chunchon, Kangwondo 200-702, Korea

되고 있는 메밀식품에서 rutin 함량을 분석하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 시료로서 사용한 재래종 및 신농 1호 메밀종자들(buckwheat grains)은 농촌진흥청(경기도 수원시)에서 구입하였으며, 시판 메밀쌀(buckwheat groats)과 메밀가루(buckwheat flours)는 서울 및 춘천시 내에 소재하는 제분회사로부터 구입하였다. 시판되는 건조메밀국수(dried buckwheat noodles)와 메밀전병(buckwheat cookies)은 서울 및 춘천시내 소재의 여러 슈퍼마켓과 제과점으로부터 구입하였으며, 막국수(steamed buckwheat noodles)는 춘천시내 소재의 막국수집 으로부터 직접 국수를 삶아낸 직후 수집하였다.

본 실험에서 표준물질로서 사용한 rutin과 quercetin은 Sigma Chemical Co.(U.S.A.)로부터 구입하였으며, HPLC 용 용매인 acetic acid, acetonitrile 및 methanol은 각각 J.T. Baker Inc.(U.S.A.), Fisher Scientific(U.S.A.) 및 Mallinkrodt Inc.(U.S.A.)로부터 구입하였다.

시료의 전처리

농촌진흥청에서 구입한 메밀종자들은 whole grain 으로부터 피(皮)를 제거한 메밀쌀(groats), 메밀피(hulls) 및 whole grains으로 분리하여 분쇄기(micro-mill, Belart product, U.S.A.)로 1분간 분쇄하여 시료로서 사용하였다. 시판되고 있는 메밀쌀, 건조메밀국수 및 메밀전병도 분쇄기로 1분간 분쇄하였고, 삶아낸 막국수는 수집 즉시 동결건조한 후 분쇄기로 1분간 분쇄하였다.

한편, 시판되고 있는 메밀가루는 구입한 그대로 시료 로서 사용하였다.

분쇄된 모든 시료는 유리병에 넣어 밀봉한 후, 냉암 소에 저장하여 분석에 사용하였다.

일반성분의 분석

시료의 수분, 조회분, 조지방 및 조단백질은 AOAC 법⁽¹⁵⁾에 준하여 분석하였다.

Rutin의 spectrum분석

Rutin과 quercetin의 자외, 가시부 흡수 spectrum을 Beckman Du-65 spectrophotometer(U.S.A)를 사용하여 측정하였다.

HPLC 분석용 시료용액의 조제

Rutin 분석을 위한 HPLC분석용 시료용액은 Fig. 1과 같이 조제하였다.

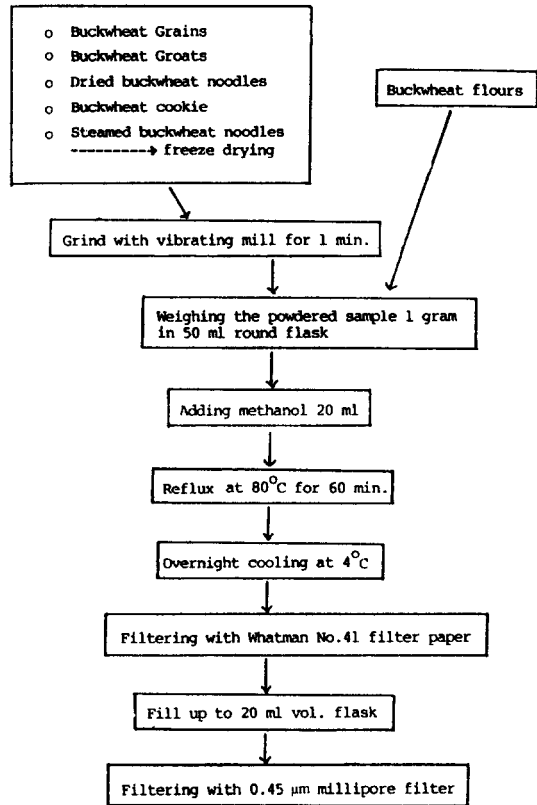


Fig. 1. Sample preparation and extraction procedure for HPLC analysis

Table 1. Analytical conditions of HPLC for rutin

Apparatus	: Waters M-45
Detector	: Lambda-Max Model 481
Wave length	: 355 nm
Column	: μ Bondapak C ₁₈
Mobile phase	: 2.5% Acetic acid:Methanol : Acetonitrile=35:5:10(v:v:v)
Flow rate	: 1.0 ml/min.
Column temp.	: 30°C

HPLC에 의한 rutin의 분석

Park 등⁽¹⁶⁾과 Ohara 등⁽¹⁷⁾의 방법을 응용하여 시료의 methanol 추출액으로부터 rutin 함량을 HPLC로 분석 하였다. 사용한 HPLC 분석조건은 Table 1과 같았다.

결과 및 고찰

일반성분

메밀종자, 메밀쌀, 메밀가루, 시판건조메밀국수, 메밀 전병 및 동결건조한 막국수의 일반성분을 분석한 결과는

Table 2와 같았다.

메밀종자, 메밀쌀, 메밀가루에 비해 건조메밀국수와 막국수의 조지방 함량은 낮았으며, 메밀전병의 조지방 함량은 높았는데, 이는 메밀전병 제조시 쇼트닝이 첨가되기 때문인 것으로 사료된다.

한편, 시료간의 약간의 차이가 있었지만, 메밀전병을 제외한 모든 시료의 조단백질 함량은 거의 비슷하였다.

Rutin의 spectrum 분석

Rutin과 rutin의 aglycone 부분인 quercetin의 흡수 spectrum은 Fig. 2와 같았다.

Rutin과 quercetin의 특수흡수파장은 Ohara⁽¹⁷⁾가 보고한 파장과 일치하였다.

Flavonoid의 흡수 spectrum은 보통 두 개의 특수흡수파장 즉, 240~285 nm(band II) 및 300~350 nm(band I)으로 구성되며, 이 특수흡수파장의 위치와 강도가 각 flavonoid의 특성에 대한 정보를 제공해 준다. 3-OH가 치환된 flavonol, 예로서 rutin 같은 경우, band II는 250~280 nm, band I은 330~360 nm인데 비하여 3-OH가 치환되지 않은 flavonol 즉, quercetin은 band II 250~280 nm, band I은 350~385 nm로서 특수파장의 변화를 보여준다⁽¹⁸⁾. 한편, rutin 추출용매인 methanol과 HPLC 용출용매(2.5% acetic acid:methanol:acetonitrile

=35:5:10)을 각각 용매로 사용하여 spectrum을 측정할 결과 특수흡수파장의 변화는 나타나지 않았다. Rutin의 분석은 보통 350 nm 또는 258 nm에서 행해졌으나, 본 실험에서는 spectrum 분석결과 최대 흡수파장인 355 nm를 사용하였다.

Rutin의 HPLC 용출 pattern

Rutin의 분리를 위한 HPLC 조건을 검토하여 column의 종류, 용출용매, column 온도 및 유량 등을 Table 1과 같이 설정하였으며, 이 조건하에서의 rutin과 quercetin의 HPLC 용출 pattern은 Fig. 3과 같았다.

메밀종자 및 메밀식품의 rutin 함량

농촌진흥청에서 시험재배된 메밀종자의 rutin 함량은 Table 3과 같았다.

메밀종자의 rutin 함량은 재래종(21.42 mg/100g)과 신농 1호(30.40 mg/100g 및 30.21 mg/100g) 사이에 상당한 차이가 있었으나, 신농 1호 품종간 즉, 여름형과 가을형간에는 차이가 없었다. 그러나 메밀피를 제거한 후 메밀쌀과 메밀피의 rutin 함량을 분석한 결과 여름형 신농 1호와 가을형 신농 1호 사이에는 rutin 함량에 현저한 차이가 있었다. 여름형 신농 1호의 경우 재래종메밀보다 메밀쌀내의 rutin 함량이 높았으며 메밀피의 ru-

Table 2. Proximate composition of buckwheat and buckwheat products

(unit : %)

Sample group	Sample name ^{a)}	Moisture	Crude ash	Crude fat	Crude protein
Buckwheat Grains	Wild type	12.7	1.9	2.4	10.7
	Shinnong No.1A	11.5	2.2	2.3	10.2
	Shinnong No.1B	9.7	2.3	2.3	12.2
Buckwheat Groats	Wild type	12.4	2.0	3.3	13.7
	Shinnong No.1A	11.7	2.3	3.3	11.7
	Shinnong No.1B	10.4	2.4	3.1	13.5
	FMC-I	15.0	2.2	3.3	12.2
	FMC-II	14.7	2.4	3.3	12.8
Buckwheat Flours	FMC-I	14.7	2.9	4.4	16.3
	FMC-II	14.5	2.6	3.9	12.6
	FMC-III	13.5	2.2	3.1	11.9
Dried Noodles	NC-I	10.7	3.4	0.3	9.9
	NC-II	11.6	2.6	0.5	12.8
	NC-III	11.9	4.1	0.2	12.1
	NC-IV	11.7	4.4	0.6	10.0
	NC-V	9.0	1.8	0.3	11.1
Steamed Noodles (Magkukusu)	NS-I	2.3	1.4	0.9	13.5
	NS-II	5.1	1.0	0.6	11.5
	NS-III	2.9	1.0	3.3	10.9
	NS-IV	3.8	0.8	0.6	11.7
	NS-V	8.1	2.2	2.5	11.8
Buckwheat Cookies	BK-I	1.4	0.8	7.2	8.1
	BK-II	2.1	0.8	8.5	8.5

a) Shinnong No.1A : Summer-harvested buckwheat, Shinnong No.1B : Autumn-harvested buckwheat FMC : Flour mill company, NC : Noodle company, NS : Noodle shop, BK : Bakery

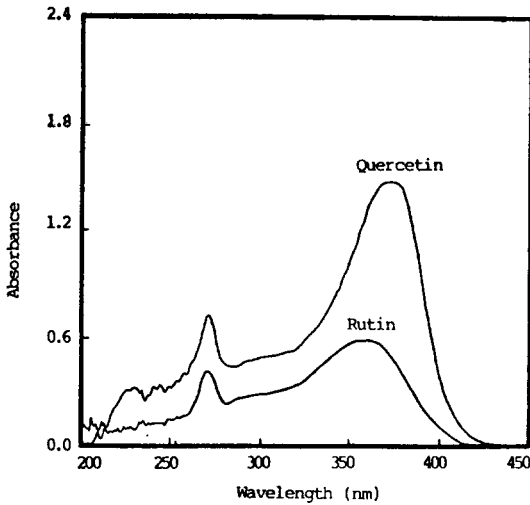


Fig. 2. Spectrums of rutin and quercetin(20 ppm)
Scan speed : 750 nm/min

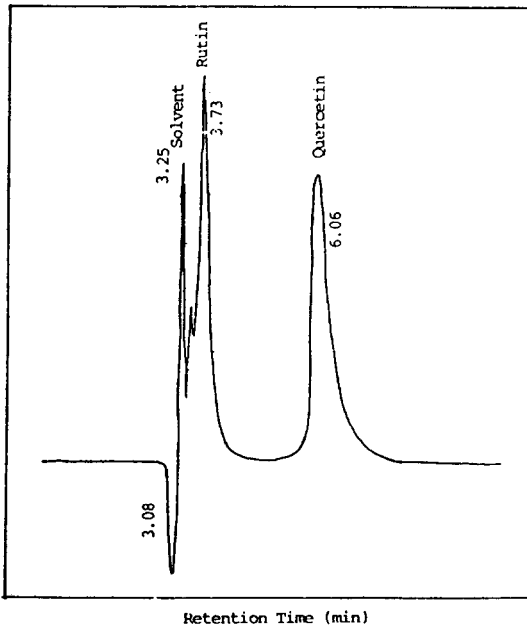


Fig. 3. High performance liquid chromatogram of rutin and quercetin

tin 함량은 낮았다. 한편, 가을형 신농 1호의 경우 재래종 메밀보다 메밀쌀내 rutin 함량은 낮았으며, 메밀피내 rutin 함량은 높았다. 이와 같은 결과로 볼 때, 가식부분인 메밀쌀의 rutin 함량이 높은 여름형 신농 1호의 재래는 바람직하다고 사료된다.

한편, 시판되고 있는 메밀쌀과 메밀분의 rutin 함량은 Table 4와 같았다.

Table 3. Rutin content of buckwheat grains
(unit : mg/100g, dry basis)

Sample ^{a)}	Part	Rutin content
Wild type	Whole grains	21.42 ± 0.59
	Groats	14.08 ± 0.30
	Hulls	65.39 ± 8.42
Shinnong No.1A	Whole grains	30.40 ± 0.79
	Groats	24.77 ± 0.84
	Hulls	46.39 ± 6.91
Shinnong No.1B	Whole grains	30.21 ± 1.23
	Groats	8.84 ± 0.12
	Hulls	79.28 ± 3.73

a) Shinnong No.1A : Summer-harvested buckwheat, Shinnong No.1B : Autumn-harvested buckwheat

Table 4. Rutin content of commercial buckwheat grains and flours
(unit : mg/100g, dry basis)

Sample group	Sample name ^{a)}	Rutin content
Groats	FMC-I	15.04 ± 0.53
	FMC-II	17.49 ± 0.45
Flours	FMC-I	20.92 ± 0.56
	FMC-II	18.58 ± 0.21
	FMC-III	15.71 ± 0.62

a) FMC(flour mill company) I, II are located in Chunchon and FMC III is located in Seoul

Table 5. Rutin and quercetin content of commercial buckwheat products
(unit : mg/100g, dry basis)

Sample group	Sample name ^{a)}	Rutin content	Quercetin content
Dried noodle	NC-I	6.01 ± 0.03	1.73 ± 0.01
	NC-II	1.89 ± 0.03	—
	NC-III	1.76 ± 0.04	—
	NC-IV	6.60 ± 0.08	—
	NC-V	2.57 ± 0.32	—
Steamed noodle	NS-I	10.84 ± 0.37	2.31 ± 0.05
	NS-II	2.97 ± 0.09	0.84 ± 0.01
	NS-III	2.86 ± 0.10	1.70 ± 0.18
	NS-IV	7.61 ± 0.12	1.35 ± 0.22
	NS-V	9.87 ± 0.54	—
Buckwheat cookie	BK-I	4.57 ± 0.10	—
	BK-II	5.30 ± 0.41	—

a) NC : noodle company, NS : noodle shop, BK : Bakery

메밀쌀의 rutin 함량은 각각 15.04 mg 및 17.49 mg/100 g이었으며, 메밀가루는 각각 20.92 mg, 18.58 mg 및 15.71 mg/100g의 rutin을 함유하였다.

시판 메밀식품의 rutin 함량은 Table 5와 같았으며,

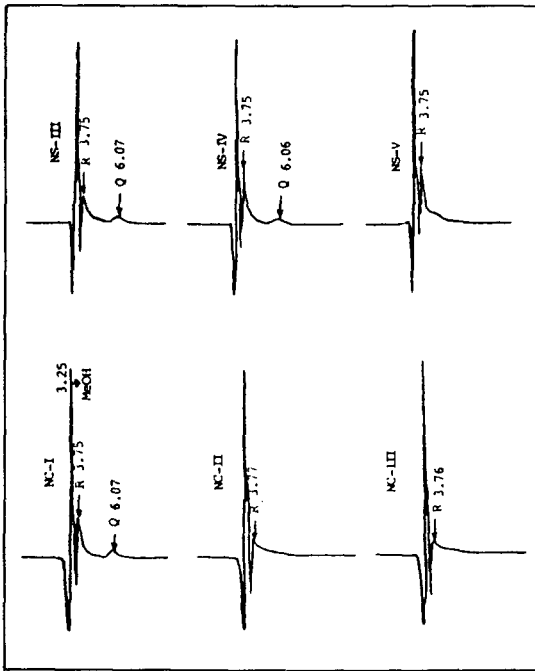


Fig. 4. High performance liquid chromatogram of rutin and quercetin in some buckwheat noodles
R : Rutin, Q : Quercetin

몇몇 메밀제품의 HPLC 용출 pattern은 Fig. 3과 같았다.

건조메밀국수의 rutin 함량은 최소 1.76 mg에서 최대 6.60 mg/100g이었으며, 막국수의 rutin 함량은 최소 2.86 mg에서 최대 10.84 mg/100g으로 상당한 차이가 있었다. 이와 같은 차이는 메밀국수 제조시 보통 밀가루를 10~50% 정도 혼합하는데 기인하는 것으로 생각되며, 조리 조건에 따라서는 어느 정도 영향이 있을 것으로 사료되었다.

또한, 몇몇 막국수와 건조국수의 methanol 추출액에서는 다른 시료에서는 나타나지 않았던 quercetin의 peak가 확인되었으며(Fig. 4), 이로써 rutin은 메밀의 조리과정 뿐만 아니라 제조과정 중에서도 quercetin으로 분해되는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 메밀전병은 각각 4.57 mg/100g 및 5.30 mg/100g의 rutin을 함유하고 있었으며, 제품의 표시에 명기된 메밀의 함량으로부터 계산된 값보다 상당히 높은 값을 나타내었다.

요 약

HPLC를 이용하여 메밀종자 및 메밀식품에서의 rutin 함량을 분석하였다. 메밀종자의 rutin 함량은 재래종과 신농1호 사이에 상당한 차이가 있었으나, 신농1호 품

종간 즉, 여름형과 가을형간에는 차이가 없었다. 가식부 본인 메밀쌀의 rutin 함량은 여름형 신농1호에서 가장 높았다. 건조메밀국수와 막국수의 rutin 함량은 시료에 따른 차이가 상당히 컸었으며, 이와 같은 차이는 메밀국수 제조시 밀가루를 10~50% 혼합하는데 기인하는 것으로 생각되었다. 메밀전병은 제품의 표시에 명기된 메밀함량으로부터 계산된 값보다 높은 rutin 함량을 나타내었다.

문 헌

- Weininger, J. and Briggs, G.M. : Bioflavonoids. In *Modern Nutrition in Health and Disease*, Goodhart, R.S. and Shils M.E.(ed), 6th ed., Lea & Febiger., p.279 (1989)
- Koepe, D.E. and Miller, R.T. : Kaempferol Inhibitions of Corn Mitochondrial Phosphorylation. *Plant Physiol.*, 54, 374(1974)
- Arntzen, C.J., Falkenthal, S.V. and Bobick, S. : Inhibition of Photophosphorylation by Kaempferol. *Plant Physiol.*, 53, 304(1974)
- Takahama, U. : Suppression of Carotenoid Photobleaching by Kaempferol in Isolated Chloroplast. *Plant Cell Physiol.*, 23, 859(1982)
- Takahama, U. : Redox Reactions between Kaempferol and Illuminated Chloroplasts. *Plant Physiol.*, 71, 598 (1983)
- Stenlid, G. : Flavonoids as Inhibitors of the Formation of ATP in Plant Mitochondria. *Phytochemistry*, 9, 2251 (1970)
- Bindoli, A., Cavallini, L. and Silipandri, N. : Inhibitory Action of Silymarin on Lipid Peroxidation Formation in Rat Liver Mitochondria and Microsomes. *Biochem. Pharmacol.*, 26, 2405(1977)
- Igor, B.A., Anafolii, I.D., Aleksander, V.B., Vladimir, A.K. and Alla, I.P. : Chelation and Free Radical Scavenging Mechanisms of Inhibitory Action of Rutin and Quercetin in Lipid Peroxidation. *Biochem. Pharmacol.*, 38, 1763(1989)
- Marshall, H.G. and Pomeranz, Y. : Buckwheat : Description, Breeding, Production, and Utilization. In *Advances in Cereal Science and Technology*, Am. Ass. of Cereal Chem., Volume V, p.167 (1982)
- Pomeranz, Y. and Robbins, G.S. : Amino Acid Composition of Buckwheat. *J. Agr. Food Chem.*, 20, 270 (1972)
- Taira, H. : Buckwheat. In *Encyclopedia of Food Technology*, Johnson, A.H. and Peterson, M.P.(ed), Avi Publishing Co. Westport, CT., p.139 (1974)

12. Mazza, G. and Campbell, C.G. : Influence of Water Activity and Temperature on Dehulling of Buckwheat. *Cereal Chem.*, **62**, 31(1985)
 13. Mazza, G. : Buckwheat Browning and Color Assessment. *Cereal Chem.*, **63**, 361(1986)
 14. 朴秀善 : 모밀의 성장시 rutin 함량변화. 淑大論文集, **4**, 325(1964)
 15. A.O.A.C. : *Official Methods of Analysis*. 13th ed., Ass. of Off. Anal. Chem., Washington D.C., p.211 (1980)
 16. Park, G.L., Avery, S.M., Byers, J.L. and Nelson, D.B. : Identification of Bioflavonoids from Citrus. *Food Technol.*, **36**(12), 98(1983)
 17. Ohara, T., Ohinata, H., Muramatsu, N. and Matsuhashi, T. : Determination of Rutin in Buckwheat Foods by High Performance Liquid Chromatography. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **36**, 114(1989)
 18. Markham, K.R. : *Techniques of Flavonoid Identification*. Academic Press. New York N.Y. p.36 (1982)
-
- (1990년 5월 31일 접수)