

상수리(橡實)의 각종 용매 추출물이 linoleic acid의 항산화력에 미치는 영향

신두호 · 조정순*

중경공업전문대학 식품 공업과
* 명지대학교 식품영양학과

Antioxidative Activity of Various Solvent Extracts of Quercisemen to Linoleic Acid

Shin, Doo-Ho · Cho, Jung-Soon*

Dept. of Food Technology, Joong Kyoung Technical Junior College
* Dept. of Food and Nutrition, Myong Ji University

ABSTRACT

The extracts of Quercisemen(*Quercus acutissima* Carruthers seed) powder was obtained by the extraction with distilled water, water : acetone(1 : 1, v/v), ethanol and ethyl ether, respectively.

As a result this experiment, the antioxidative activity of each solvent extracts on linoleic acid were examined as follows :

1. Each fraction extracted by the acetone : water(1:1, v/v), water and ethanol respectively showed high antioxidative activity.
2. A fraction of the tannin extracted from the solvent, acetone : water(1 : 1, v/v) showed even more antioxidative activity than that of the α -tocopherol or BHT.
3. Acceleration of peroxide reaction by Fe^{++} and Cu^{++} on the linoleic acid was strongly inhibited by adding the tannin.
4. Organic acid, such as malic acid, citiric acid and tartaric acid with the tannin were showed the synergistic effect fo the antioxidation reaction.

I. 서 론

상수리(橡實, Quercisemen)¹⁾는 너도밤나무과에 속하는 참나무(*Quercus Acutissima* Carruthers)의 열매로 평남을 제외한 전국에 야생하며 지리적으로 일본, 중국, 만주, 인도에 분포하고 있다. 5월에 꽃이 피고 과실은 견과로서 구형이며 껍두는 접시 모양으로 다음해

10월에 익는다.²⁾ 상수리는 옛부터 목을 만들어 식용으로 이용하여 왔으며 영양성분을 보면 전분 75.5%, 단백질 7.3%, 지방 3.3%, 탄닌 8.2%, 그리고 무기질 Ca, P, Fe을 함유하고 있는 것으로³⁾ 다른 식품에 비해 탄닌을 많이 함유하고 있는 것이 특징이다. 탄닌은 상수리를 비롯하여 밤, 감, 녹차 및 한약제에 많이 함유되어 있으며 피혁가공, 염료, 의약품 등으로 사용되고 있다. 약학의 입장에서는 항종양 작용, 항비루스 작용, 항알

레르기 작용, 혈청중 요소, 질소 저하 작용, 항산화 작용, Prostagrandin 생합성에 미치는 영향 등이 있어 광범위한 연구가 진행되고 있다. 탄닌에 관한 연구로는 波多 등⁴⁾, Okuda 등⁵⁾은 한약제에 포함되어 있는 탄닌류가 rat간의 mitochondria와 microsome의 지질 과산화를 강력히 억제하고, 木村 등⁶⁾은 차의 추출물이 간장중의 과산화지질의 형성을 억제시킨다고 보고하였다. 또한 梶本^{7,8)}은 차잎 알콜 추출물이, 그리고 松崎⁹⁾등은 차잎에 함유되어 있는 Catechin류가 유지의 산화를 억제시킨다고 하였다. 국내 연구로는 朴¹⁰⁾, 金¹¹⁾의 도토리 탄닌 성분의 분리동정, 孫¹²⁾의 도토리 사포닌의 어글리 콘 성분에 관한 연구등이 있으며 상수리 탄닌의 항산화력에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 상수리중에 함유되어 있는 항산화성분을 용매로 추출하고 분리하여 이들의 항산화력에 대하여 알아 보고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용한 상수리는 충남 논산군에서 채취한 것을 데치기 한 후 흐르는 물에 신속히 냉각하였다. 이것을 풍건시켜 탈피하여 냉동조건 한 후 80mesh로 분쇄하였다.

2. 방 법

1) 항산화 성분의 추출

항산화 성분의 추출은 春日¹³⁾, 廣末¹⁴⁾의 방법에 따라 다음과 같이 하였다.

(1) Ethy ether추출

시료 5g에 ethyl ether 30ml를 가하여 50℃ water bath에서 60분간 환류 추출한 후 전량을 50ml로 하였다.

(2) Ethanol 추출

시료 5g에 ethanol 30ml를 가한 후 80℃ water bath에서 60분간 환류 추출한 후 전량을 50ml로 하였다.

(3) Water : Acetone(1:1, v/v)추출

Ethanol 추출과 같은 방법으로 하였다.

(4) Water추출

시료 5g에 증류수 30ml를 가하여 끓는 water bath에서 환류 추출한 후 전량을 50ml로 하였다.

(5) Tannin추출 및 조제

탄닌 추출은 朴¹⁰⁾의 방법을 약간 변형하여 다음과 같이 하였다. 즉 상수리 분말에 4배량의 물:acetone (1:1)을 가하여 80℃에서 3시간 환류 추출하고 추출액을 50℃에서 감압 농축하였다. 이 농축액에 ethyl acetate 3배량을 가하고 2~3시간 진탕 추출한 후(3~4회 반복) ethyl acetate층만 모았다. 이것을 감압농축하여 미황색 분말을 얻었다.

2) 항산화력 측정

(1) 기질 용액의 조제

Linoleic acid를 ethanol에 용해하여 0.1M농도로 하였다.

(2) 항산화 물질의 첨가 방법

① 100ml/공전 삼각flask에 기질 10ml, 시료 추출액 4.0ml, 0.1M-인산 완충용액 (pH 7.0)을 가하여 전량을 50ml로 한 후 40℃ incubator에 보존하면서 10일 간격으로 POV와 TBA가를 측정하였다.

② 100ml/공전 삼각flask에 기질 10ml, 0.1M-인산완충용액(pH 7.0)을 가하여 전량을 50ml로 하고 BHT, α -tocopherol, 탄닌을 알콜에 녹여서 100ppm이 되도록 첨가하였다. 이것을 50℃의 incubator에 보존하면서 경시적으로(16, 32, 48시간) POV와 TBA가를 측정하였다.

(3) 금속이온(Cu⁺⁺, Fe⁺⁺)의 첨가 방법

탄닌 100ppm을 함유하고 있는 기질용액에 Cu⁺⁺, Fe⁺⁺을 CuSO₄·5H₂O, FeSO₄·7H₂O의 형태로 2.0ppm이 되도록 첨가하여 60℃로 가열하면서 POV를 측정하였다.

(4) 유기산의 첨가 방법

탄닌 50ppm을 함유하고 있는 기질용액에 malic acid, citric acid, tartaric acid을 10ppm이 되도록 첨가하여 60℃로 가열하면서 POV를 측정했다.

(5) POV 및 TBA가 측정 방법

박¹⁵⁾ 등과 전¹⁶⁾의 방법대로 측정하여 흡광도로 나타냈다.

III. 결과 및 고찰

1. 각 추출물의 항산화작용

0.1M-linoleic acid기질 용액에 추출 용액을 첨가하여 항산화력을 비교하기 위하여 40일간 POV와 TBA

가를 측정된 결과는 Fig 1,2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 무첨가구의 TBA가 상승은 POV에 비해서 낮고, 역시 추출액 첨가구에 있어서도 TBA가 상승은 POV보다 현저하게 낮은 경향을 나타냈다. 추출 용매별 항산화능을 보면 30일에 POV는 물:acetone(1:1) 1.25, 물 1.50, 알콜 1.65, ether 2.30으로 ether가 가장 약했고 TBA는 물:acetone(1:1)이 0.015, 물은 0.018, 알콜은 0.085로서 0.1미만이었으며 ether은 0.27로서 가장 약했다. 따라서 ether추출구 이외는 서로 비슷한 항산화력을 나타냈다.

2. 상수리 탄닌의 항산화능

상수리 분말로 부터 추출하여 얻은 탄닌을 0.1M-linoleic acid에 100ppm을 첨가하여 50℃로 가열하면서 POV와 TBA를 측정된 결과는 Fig.3, 4와 같다.

48시간 경과했을때 POV는 무첨가구가 2.30이었으며 그외 처리구는 1.0미만으로 그중 탄닌 100ppm첨가구가 강한 항산화력을 나타냈다. TBA가 있어서는 48시간 경과했을때 무첨가구는 0.74이었으나 탄닌 100ppm첨가구와 BHT 100ppm첨가구는 0.1미만으로 서로 비슷한 항산화력을 나타냈다. 이러한 결과로 볼 때

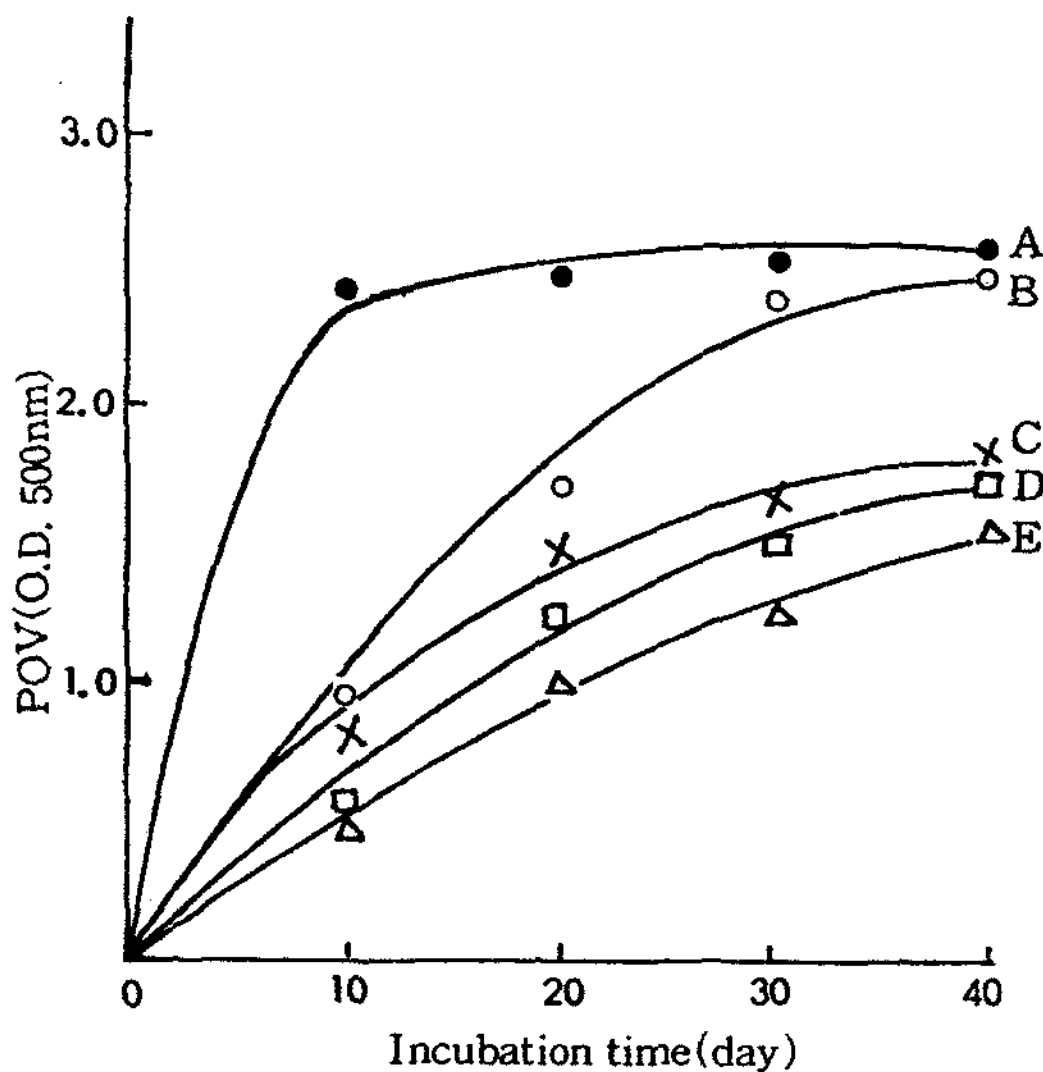


Fig. 1. Antioxidative activity of extracts from Quercisemen powder by solvents to linoleic acid at 40℃

A : Control B ; Ethyl ether
 C : Ethanol D ; Water
 E : Water : acetone(1 : 1, v / v)

상수리 탄닌은 α-tocopherol보다 강한 항산화력을 갖고 있는 것으로 생각된다.

3. 상수리 탄닌의 항산화능에 미치는 금속이온의 영향

0.1M-linoleic acid기질 용액에 탄닌 100ppm과 Cu⁺⁺,

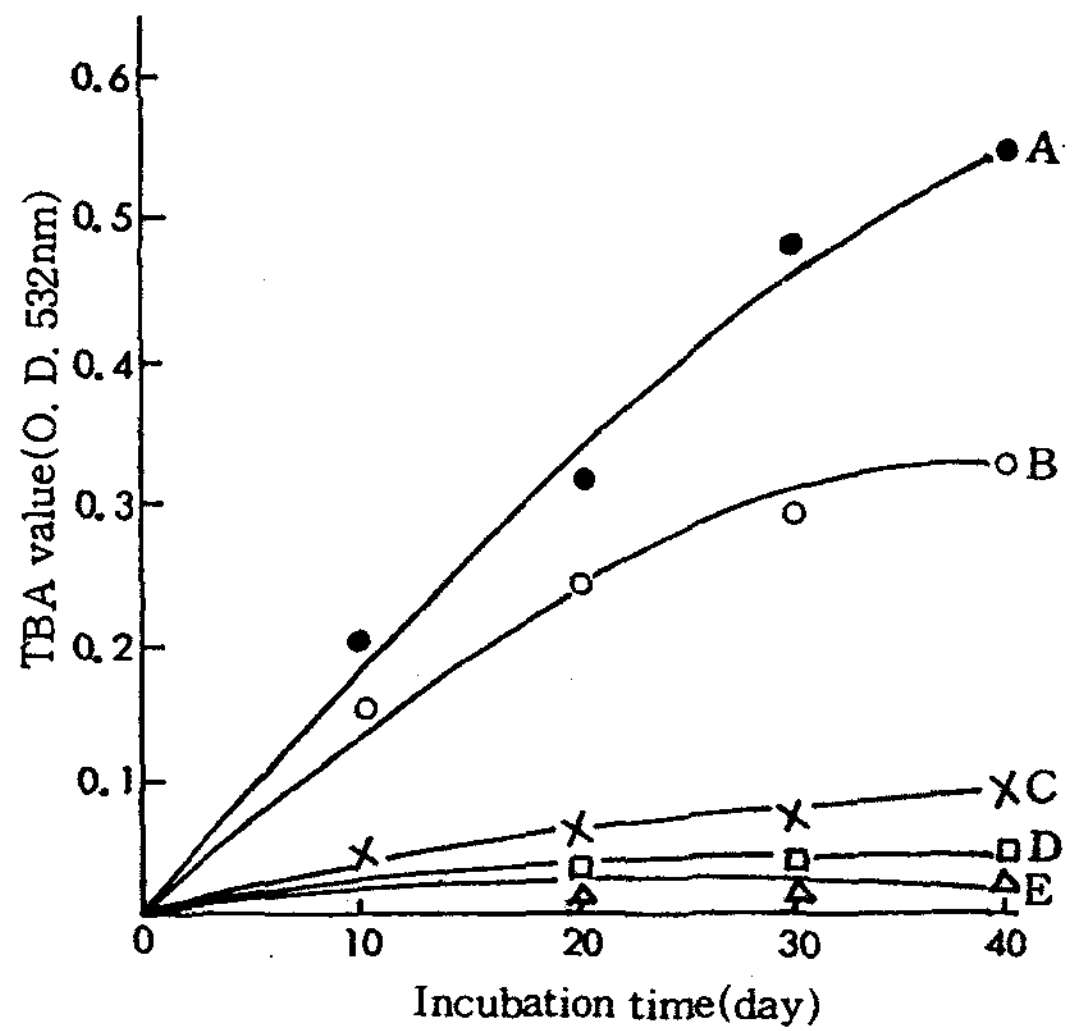


Fig. 2. Antioxidative activity of extracts from Quercisemen powder by solvents to linoleic acid at 40℃

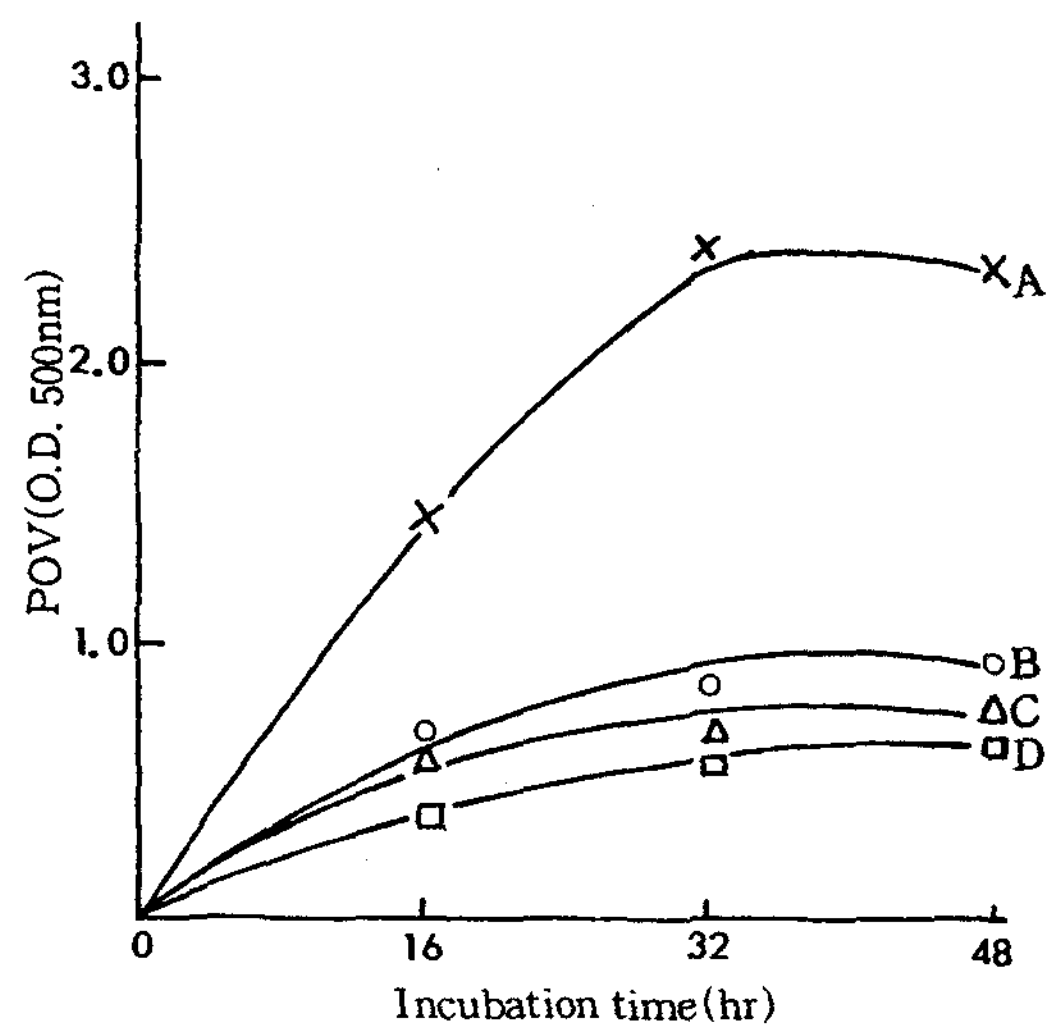


Fig. 3. Antioxidative activity of tannin isolated from Quercisemen powder

A : Control B ; α-tocophere 100ppm
 C : BHT 100ppm D ; tannin 100ppm

Fe⁺⁺을 황산염의 형태로 2.0ppm이 되도록 첨가한 후 60℃로 가열하면서 POV를 측정 한 결과는 Table 1 과 같다. Cu⁺⁺, Fe⁺⁺첨가 구는 Mahgoub¹⁷⁾ 등과 Kur-echi¹⁸⁾ 등이 보고한 바와 같이 산화를 크게 촉진시켰으며 탄닌 100ppm을 첨가한 구의 POV는 무첨가구에 비해 훨씬 낮은 경향을 나타냈다. 따라서 상수리 탄닌은 Cu⁺⁺, Fe⁺⁺에 의한 과산화 촉진 작용을 억제함이 확인되었다.

이는 Yuzaburo¹⁹⁾ 등이 보고한 바와같이 탄닌은 각종 중금속과 錯體를 형성하여 금속을 불활성화하고 scavenger로서 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 상수리 탄닌의 항산화능에 미치는 유기산의 영향

탄닌 50ppm이 함유된 0.1M-linoleic acid기질에 사과산, 구연산, 주석산을 첨가하여 60℃로 가열하면서 항산화능에 미치는 유기산의 영향을 검토한 결과는 Table 2와 같다. 8시간 가열 처리시 무첨가구의 POV는 0.818인데 비하여 malic acid첨가구는 0.332, citric acid첨가구는 0.326, tartaric acid첨가구는 0.318로 항

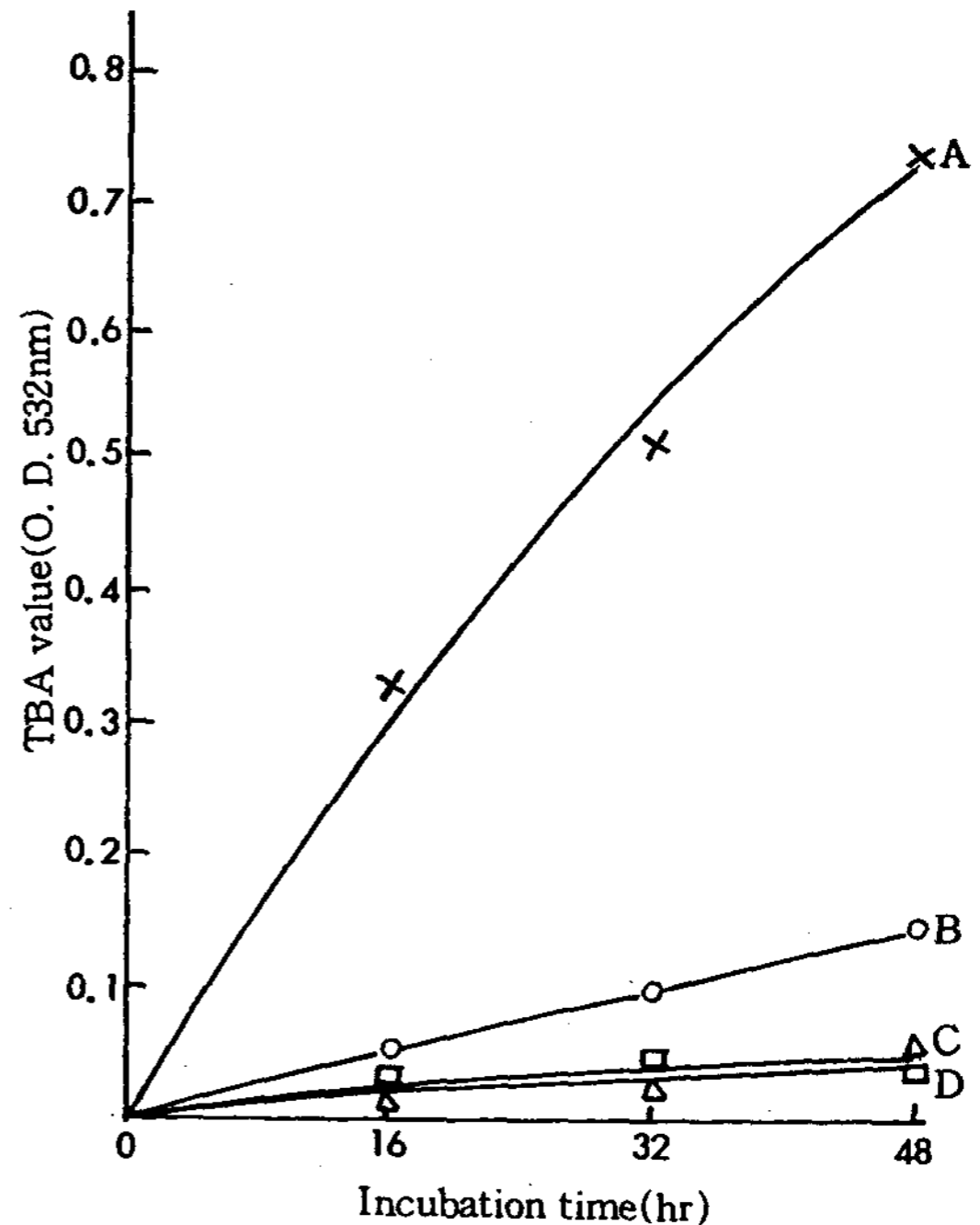


Fig. 4. Antioxidative activity of tannin isolated from Quercisemen powder

Table 1. Effect of metallic ions on the stability of linoleic acid containing tannin at 60℃ (POV ; O. D. 500 nm)

Tannin	Metallic ions	Heating time(hr)			
		2	4	6	8
Control	none	0.579	0.609	0.680	0.818
	Cu ⁺⁺ 2.0 ppm	0.866	1.074	1.837	2.30
	Fe ⁺⁺ 2.0 ppm	0.689	0.873	0.939	1.057
100 ppm	none	0.190	0.235	0.266	0.326
"	Cu ⁺⁺ 2.0 ppm	0.513	0.581	0.610	0.761
"	Fe ⁺⁺ 2.0 ppm	0.264	0.378	0.459	0.523

Table 2. Effect of organic acid on the stability of linoleic acid containing tannin at 60℃ (POV ; O. D. 500 nm)

Tannin	Organic acid	Heating time(hr)			
		2	4	6	8
Control	none	0.579	0.609	0.680	0.818
50 ppm	none	0.390	0.435	0.466	0.526
50 ppm	Malic acid 10 ppm	0.20	0.239	0.293	0.332
50 ppm	Citric acid 10 ppm	0.188	0.20	0.296	0.326
50 ppm	Tartaric acid 10 ppm	0.166	0.211	0.277	0.318

산화 효과가 크게 상승하여 유기산들이 상수리 탄닌의 항산화작용에 상승 작용을 나타낸 것으로 생각된다. Matsuzaki⁹⁾ 등은 epigallocatechin gallate의 돈지에 대한 유기산의 영향을 검토한 결과 malic acid, citric acid, tartaric acid의 첨가로 항산화력이 증가하였다고 보고 하였으며 Dutton²⁰⁾ 등은 대두유에 대한 유기산의 상승작용을 실험한 결과 citric acid, tartaric acid 등이 항산화 작용에 상승 효과를 보였다고 보고한 것과 비슷한 결과를 나타냈다.

IV. 결 론

상수리 분말을 물, 물:acetone(1:1, v/v), ethanol, ethyl ether로 추출한 용액의 linoleic acid에 대한 항산화력을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 추출 용매별 항산화력은 물:acetone, 물, ethanol 추출용액 순으로 항산화력을 나타냈다.
2. 상수리 탄닌은 α -tocopherol, BHT보다 항산화력이 강했다.
3. 상수리 탄닌은 Fe^{++} , Cu^{++} 의 과산화 촉진작용을 강력히 억제시켰다.
4. malic acid, citric acid, tartaric acid는 상수리 탄닌의 항산화작용에 상승효과를 나타냈다.

문 헌

1. 정태현, 한국동식물도감(제5권 식물편), 삼화출판사, 157(1984)
2. 金在佶, 원색 천연 약물 대사전(하권), 157, 南山堂(1984)
3. 金昌滉, 辛應泰, 산업미생물학회지, 3(1), 17(1975)
4. 波多野力, 吉田隆吉, 藤田勇三郎, 奥田拓男, 木村善行, 奥田拓道, 有地滋, 和漢醫藥學會誌, 1(1),

40(1984)

5. Okuda T. K., Kimura Y. Y., Yoshida T. A., Hatano T. T., Okuda H. M., and Arichi S. G., Chem. Pharm. Bull. 31(5), 1625(1983)
6. 木村善行, 奥田拓道, 毛利和子, 奥田拓男, 有地滋, 日本栄養食糧學會誌, 37(3), 223(1984)
7. 梶本五郎, 日食工誌, 10(1), 1(1963)
8. 梶本五郎, 日食工誌, 10(9), 365(1963)
9. Matsuzaki, T. K. and Hara, Y. H. : Nippon Nogeikagaku Kaishi, 59(2), 129(1985)
10. 朴在英, 도토리 전분의 Tannin성분과 물리적 특성에 관한 연구 경희대 대학원, (1983)
11. 김기현, 약학연구지, 16(1), 1(1982)
12. 손미정, 도토리 사포닌의 아글리콘 성분에 관한 연구, 부산대 대학원, (1982)
13. 春日敦子, 青柳康夫, 菅原龍幸, 日食工誌, 35(12), 828(1988)
14. 廣末トシ子, 川井英雄 細貝祐太郎, 日食工誌, 25(12), 691(1978)
15. 박태홍, 홍정태, 홍순영, 한식과, 14(2), 130(1982)
16. 전희정, 마늘 성분의 산화방지 작용에 관한 연구, 한양대 대학원, (1983)
17. Salah, E.O., Mahgoub and Bertran, J. F. Mudson, Food Chem., 16, 97(1985)
18. Kurechi, T. K., Kikugawa, T. K. and T. Numasato, Chem. Pharm. Bull., 28(7) 2228(1980)
19. Yuzaburo F., Keiko K., Ikue, U., Yasuko M., and Reiko H., Yakugaku Zasshi, 108(7), 625(1988)
20. Dutton, H.J., A.W. Schwab, M.A. Moser and J. C. Cowan : J. Am. Oil Chem. Soc., 25, 385(1948)