

항산화 효과가 있는 붉나무 추출물의 몇가지 synergist 첨가 효과

장영상* · 최 응 · 신동화 · 신재익*

전북대학교 식품공학과, *농심기술개발연구소

Synergistic Effect of *Rhus javanica* Linne Ethanol Extract Containing Several Synergist

Young-Sang Chang*, Ung Choi, Dong-Hwa Shin and Jae-Ik Shin*

Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University

*Nong Shim Technology Development Institute

Abstract

Antioxidative effects of crude ethanol extract of the *Rhus javanica* L. and its fractionates with various synergists on the oxidation of palm oil, lard and soybean oil were compared with induction period(IP) using a Rancimat test. Addition of 200 ppm of the crude extract with phosphoric acid to palm oil extended IP 2.89 times as much as that of control and ethyl acetate fractionate extended IP 4.18 times at the same condition. To lard, 600 ppm of chloroform fraction with 200 ppm of δ -tocopherol extended IP 13.42 times as much as that of control. 200 ppm of each fraction with various synergists were added to palm oil and lard, and oxidative stability of the oils were monitored by measuring POV, AV, and TBA value. The POV of palm oil containing 200 ppm of ethyl acetate and chloroform fraction with 200 ppm of phosphoric acid after 27 days storage at 60°C were 8.9 meq/kg and 9.4 meq/kg respectively while the POV of control was 98.3 meq/kg at the same condition. AV and TBA value were also lower than that of control. The POV value of lard containing same amount of ethyl acetate and chloroform fraction with δ -tocopherol after 12 day storage at 60°C were 20.0 meq/kg and 10.7 meq/kg respectively while the POV of control was 161.1 meq/kg at the same condition. AV and TBA value were also lower than that of control.

Key words: natural antioxidant, *Rhus javanica* Linne, synergist, palm oil, lard

서 론

일반적으로 유지의 산화는 이중결합이 많은 액상유지에서 더 쉽게 일어난다고 알려져 있는데, 근래 라면, snack식품 등 튀김제품에서 액상기름 사용량이 계속 증가하고, 식생활의 고급화와 함께 유지함유 식품의 다양화로 유지의 소비량도 계속 증가하여 이들 유지식품의 변패 방지를 위한 항산화제의 이용은 더욱 증가할 것으로 보인다. Farag 등⁽¹⁾은 항신료의 정유성분을 추출하여 이들의 linoleic acid와 면실유에 대한 항산화 효과를 보고하였고, 김 등⁽²⁾은 계란 흰자와 어육의 단백질 분해산물에 있어서도 linoleic acid에 대하여 항산화작용을 보이며, α -tocopherol과는 synergistic effect를 보였다고 하였다. 또 양조간장은 미량금속의 산화촉진 작용을 저하시켰으며, 구연산과 공존할 때 항산화력이 상승하였다⁽³⁾고 하였으며, 들깨잎의 absolute ethanol 추출물도 대두유에 대하여 구연산을 병용하였을 때 항산화력이

크게 상승⁽⁴⁾하였으며, 생강의 에탄올 추출물도 구연산과 함께 첨가하였을 때 BHA, BHT, tocopherol과 비슷한 효과를 나타내었다고 하였다. 또한 안 등⁽⁵⁾은 항산화제 라기 보다는 산화방지 상승제로써 유효하다고 알려진 lecithin을 들기름에 첨가하였을 때 첨가량이 증가할 수록 유도기간이 증가 되었으며, lecithin에 토코페롤, 구연산, palmitate 등의 혼합물은 synergistic effect를 나타내었다고 하였다.

본 연구에서는 식용가능한 각종 식물추출물을 예비 검색하여 항산화 효과를 확인한 붉나무의 에탄올 추출물⁽⁶⁾과 이를 ethyl acetate, chloroform 등의 용매로 분획하여 얻은 분획물에 ascorbic acid 등 6종의 synergist를 팜유 등 3종의 유지에 첨가하였을 때의 synergistic effect를 검토하여 몇가지 결과를 얻었기로서 이에 보고한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서는 한방에서 이용하는^(7,8) 야산에 자생하는

Corresponding author: Dong-Hwa Shin, Department of food Science and Technology, Chonbuk National University, Dukjin-Dong, Chonju, Chonbuk 560-756, Korea

Table 1. Antioxidative effect of crude ethanol extract and its each fraction of *Rhus javanica* L. with several synergists on palm oil

synergist (200 ppm)	crude extract (200 ppm)	fraction		synergist only (200 ppm)
		EtOAc (200 ppm)	CHCl ₃ (200 ppm)	
ascorbic acid	13.03 ¹⁾ (1.85) ²⁾	12.33 (1.75)	14.10 (1.99)	11.36 (1.61)
citric acid	9.12 (1.29)	13.33 (1.89)	10.28 (1.45)	8.27 (1.17)
δ-Tocopherol	9.33 (1.32)	8.48 (1.20)	11.12 (1.57)	5.56 (0.79)
phosphoric acid	20.38 (2.89)	29.48 (4.18)	17.51 (2.47)	15.35 (2.17)
lecithin	10.09 (1.43)	10.15 (1.44)	11.09 (1.56)	8.42 (1.19)
phytic acid	10.10 (1.43)	10.39 (1.47)	11.20 (1.58)	9.24 (1.31)

¹⁾induction period(IP, hr.) of oil was determined by Rancimat test at 130°C

²⁾AI(antioxidant index) was expressed as IP of oil containing various plant extracts and synergists/IP of natural oil

붉나무의 껍질을 음건하여 미세하게 마쇄한 후 추출용 시료로 하였다.

실험유지

팜유는 농심에서 정제한 제품을 분양받았고, 콩기름은 동방유량 제품을, 돈지는 롯데 삼강유지 제품을 그대로 사용하였으며, 어느 항산화제도 첨가되지 않음을 확인하였다.

시약

추출용 용매는 1급을 사용하였으며, 나머지 시약은 특급을 사용하였다.

추출방법 및 Soluble solid 함량측정

대상 시료의 추출은 수직으로 환류냉각관을 부착시킨 플라스크에 시료 중량에 대하여 5배 정도의 75% ethanol을 넣어 85°C의 수욕상에서 3시간 동안 추출, 여과하여 rotatory vacuum evaporator로 농축하여 조추출물을 얻었고, soluble solid 함량은 조추출물 1ml를 취하여 105°C에서 건조 후, 증발잔사의 양으로 표시하였다.

항산화성분의 분획

분액 칼대기를 이용, 분획하였다. 즉, 75% ethanol로 추출하여 얻은 농축물 10ml(가용성 고형물 20%)에 CHCl₃을 40ml씩 2회 혼합, 분획하여 CHCl₃ ext.를 얻고, 물층을 다시 같은 방법으로 EtOAc 및 BuOH순으로 계속 분획하여 EtOAc ext., BuOH ext. 및 water ext.를 얻었다. 각 분획물은 45°C 수욕상에서 rotatory vacuum

Table 2. Antioxidative effect of *Rhus javanica* L. ethanol extract with phosphoric acid on palm oil

fraction (ppm)	phosphoric acid (200 ppm)
EtOAc 400	34.00 ¹⁾ (4.80) ²⁾
EtOAc 600	34.06 (4.80)
CHCl ₃ 400	31.12 (4.39)
CHCl ₃ 600	31.36 (4.42)

^{1,2)}See foot notes of Table 1.

evaporator를 이용하여 용매를 제거, 농축(가용성 고형물 3%)한 후 기질유지에 첨가하여 항산화 효과를 측정하였다.

항산화력의 비교

각 추출물의 항산화 효과를 Rancimat 617(Methrom AG, CH-9100 Herisau, Switzerland)을 사용⁹⁾하여 유도기간으로 각 추출물의 항산화 정도를 측정하였고, 동시에 추출물을 첨가하지 않은 것을 대조구로 하여 항산화 정도를 비교, AI(antioxidant index; 각 항산화제 첨가구의 유도기간을 무첨가구의 유도기간으로 나눈 값)로 표시 하였으며, 측정조건은 실험온도 130°C, air flow rate 20 l/hr, 유지 사용량은 2.5g이었다.

유지저장 시험

각 용매별 분획물 및 synergist를 해당 유지에 각각 고형분량으로 200 ppm씩 첨가하여 잘 분산시킨 후 삼각 플라스크에 넣어 마개 없이 60°C에 저장하면서 저장 기간에 따라 시료를 취하여 POV¹⁰⁾, AV¹¹⁾ 및 TBA¹²⁾를 측정하였다.

결과 및 고찰

붉나무 조추출물 및 분획물과 synergist 첨가 효과

붉나무 조추출물과 이의 ethyl acetate 및 chloroform 분획물에 6종의 synergist를 첨가하여 그 효과를 비교한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에서 보면 팜유에 붉나무 조추출물과 synergist를 첨가하는 경우 인산이 가장 효과가 좋아 AI가 2.89로 무첨가구에 비하여 2.89배 산화 지연효과가 있었으며 다음이 ascorbic acid(AI 1.85)순이었다. 분획물의 경우도 EtOAc분획물에 인산을 첨가한 경우가 가장 좋았고(AI 5.18) 다음이 citric acid(AI 1.89), ascorbic acid(AI 1.75) 순이었다. CHCl₃분획물은 인산, ascorbic acid 순이었다. 그러나 BuOH 및 물분획물에서는 항산화 효과가 인정되지 않았다(Table에 표시 안함).

또한 팜유에 대해 항산화 상승효과를 나타내었던 인산과 ethyl acetate, chloroform 분획물에 대한 농도별 항산화 효과를 비교한 결과는 Table 2와 같다. Table 2에서 보면 인산 200 ppm을 첨가하고 분획물의 첨가농

Table 3. Synergistic effect of each fraction of *Rhus javanica* L. ethanol extract with several synergists on lard

synergist (200 ppm)	crude extract (200 ppm)	fraction		synergist only (200 ppm)
		EtOAc (200 ppm)	CHCl ₃ (200 ppm)	
ascorbic acid	0.48 ¹⁾ (1.23) ²⁾	1.03 (2.64)	0.51 (1.31)	0.47 (1.21)
citric acid	0.48 (1.23)	1.03 (2.64)	0.51 (1.41)	0.44 (1.13)
δ-Tocopherol	2.54 (6.51)	2.45 (6.28)	2.59 (6.64)	2.18 (5.38)
phosphoric acid	0.48 (1.23)	1.26 (3.23)	0.51 (1.31)	0.34 (0.87)
lecithin	0.48 (1.23)	1.00 (2.56)	0.39 (1.00)	0.42 (1.08)
phytic acid	0.43 (1.10)	0.42 (1.08)	0.58 (1.49)	0.40 (1.03)

^{1,2)}See foot notes of Table 1

도를 400 ppm과 600 ppm 첨가하였을 때 ethyl acetate 분획물의 AI는 4.80으로 변화가 없으나 chloroform 분획물의 경우는 AI가 각각 4.39, 4.42로 그 효과는 다소 증가하였으나 첨가량에 비례하지는 않았다.

돈지에 대한 붉나무 분획물과 6종의 synergist 첨가 효과를 비교한 결과는 Table 3과 같다. 즉 붉나무 조추출물에 각종 synergist를 첨가한 경우 항산화 효과는 δ-Tocopherol이 가장 높았으며(AI 6.51), EtOAc 분획물 200 ppm에 ascorbic acid, citric acid, phosphoric acid 및 lecithin을 200 ppm 첨가한 경우 각각의 조추출물을 사용한 경우보다 AI가 2배 이상 상승되어 EtOAc 분획물에 synergist 효과가 뚜렷함을 알 수 있었고, CHCl₃ 분획물은 뚜렷한 효과가 없었다. 특이한 것은 동물성 지방에 효과가 있는 δ-tocopherol의 첨가효과가 없었다는 점이다. 그러나 δ-tocopherol 200 ppm에 EtOAc 및 CHCl₃ 분획물 첨가량을 400, 600 ppm으로 증가시켰을 때 각 처리구에서 첨가 농도에 따라 항산화 효과가 높아지는 현상을 보였고, 인산 보다는 δ-tocopherol과 혼합사용시 AI가 9.05, 9.21이었으며, chloroform 분획물의 경우는 AI가 11.56, 13.41로 아주 높은 항산화 효과를 나타 내었고, 인산의 경우도 ethyl acetate 분획물에서 AI가 5.64 및 6.44로 우수한 상승효과를 나타내었다.

대두유에 대한 붉나무 조추출물과 6종의 synergist 첨가효과를 비교한 결과(Table 5) 붉나무 조추출물에 어떤 synergist를 첨가하여도 효과가 없었고, 분획물의 경우도 차이가 없었다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때, 붉나무 조추출물의 ethyl acetate, chloroform 분획물과 각종 synergist와의 항산화 효과는 팜유, 돈지, 대두유에 대하여 상당히 다른 결과를 보이고 있다. 이와 같은 현상은 험뿌리 추출물의 경우도 유지와 돈지에는 항산화력이 높으나 대두유에는

Table 4. Antioxidative effect of *Rhus javanica* L. ethanol extract with δ-tocopherol or phosphoric acid on lard

fraction (ppm)	synergist (200 ppm)	
	δ-tocopherol	phosphoric acid
EtOAc 400	3.53 ¹⁾ (9.05) ²⁾	2.20 (5.64)
EtOAc 600	3.59 (9.21)	2.51 (6.44)
CHCl ₃ 400	4.51 (11.56)	—
CHCl ₃ 600	5.23 (13.41)	—

^{1,2)}See foot notes of Table 1 —: no effective

Table 5. Synergistic effect of each fraction of *Rhus javanica* L. ethanol extract with several synergists on soy-bean oil

synergist (200 ppm)	whole extract (200 ppm)	fraction		synergist only (200 ppm)
		EtOAc (200 ppm)	CHCl ₃ (200 ppm)	
ascorbic acid	4.08 ¹⁾ (1.78) ²⁾	4.06 (1.77)	4.43 (1.93)	3.30 (1.44)
citric acid	2.33 (1.02)	2.45 (1.07)	2.30 (1.00)	2.17 (0.95)
δ-Tocopherol	2.27 (0.99)	2.34 (1.02)	3.05 (1.33)	2.24 (0.95)
phosphoric acid	2.44 (1.07)	3.24 (1.41)	2.57 (1.12)	2.21 (0.97)
lecithin	2.36 (1.03)	2.46 (1.07)	2.49 (1.09)	2.17 (0.95)
phytic acid	2.26 (0.99)	2.21 (0.97)	2.42 (1.06)	2.29 (1.00)

^{1,2)}See foot notes of Table 1

효과가 없었고^{1,3)} 더덕 추출물도 돈지에 효과가 있는 등¹⁴⁾ 유지의 종류에 따라 그 효과가 다르며, 이와 같은 현상은 식물성 기름에 천연으로 들어 있는 항산화제의 영향과 유지 자체의 특성으로 알려지고 있다.

붉나무 추출물 분획물과 synergist를 첨가한 유지의 저장시험

항산화 효과가 확인된 붉나무 추출물의 ethyl acetate, chloroform 분획물과 상승효과를 나타내었던 synergist를 실제로 팜유와 돈지에 각각 200 ppm씩 첨가하여 60°C에서 저장하면서 POV, AV 및 TBA를 측정된 결과는 각각 Fig. 1 및 2와 같다.

Fig. 1 및 2에서 보면 유지의 장기 저장시험에서도 붉나무 에탄올 추출 분획물은 Table 1, 3 및 5의 결과와 비슷하였는데 Fig. 1에서 팜유에 대하여 각 처리구는 과산화물의 생성을 현저하게 억제하여 저장 27일에 무첨가구의 과산화물가는 98.3 meq/kg인데 비하여 ethyl acetate 분획물(EtOAc)에 인산을 각각 200 ppm 첨가구는 8.9 meq/kg이었고, chloroform 분획물에 인산을 각각 200 ppm 첨가한 첨가구는 9.14 meq/kg으로 상당한 산화억제

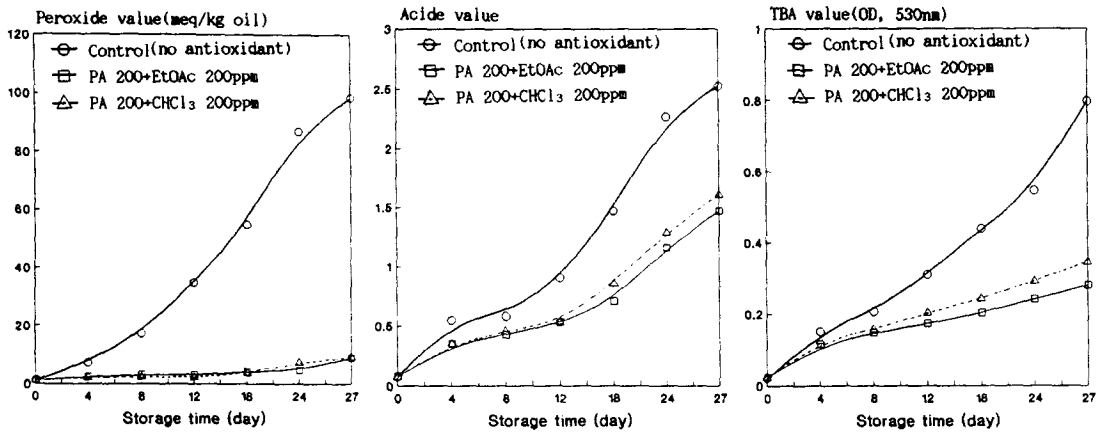


Fig. 1. POV, AV, TBA value of palm oil containing various fraction of *Rhus javanica* L. ethanol extract and phosphoric acid(PA) during storage at 60°C

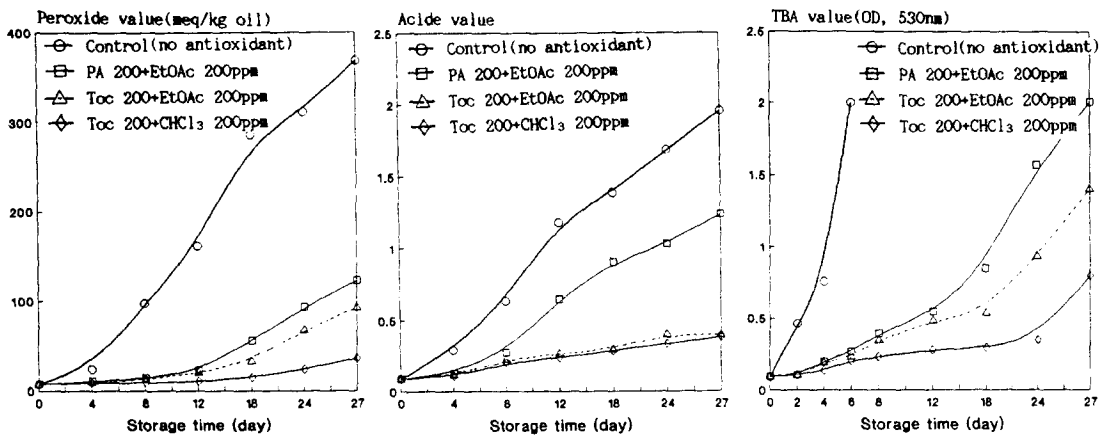


Fig. 2. POV, AV and TBA value of lard containing various fraction of *Rhus javanica* L. ethanol extract and phosphoric acid(PA) or δ -tocopherol(Toc) during storage at 60°C

효과를 보이고 있다.

또한 산가에 있어서도 24일 저장시 무첨가구의 산가는 2.3인데 비하여 ethyl acetate 및 chloroform 분획물에 인산을 혼합한 처리구는 각각 1.2 및 1.3이었고, 지방산의 산화 생성물을 측정하는 TBA가에 있어서도 각 첨가구가 무첨가구보다 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 2에서 돈지에 대한 과산화물가는 저장 12일에 무첨가구는 161.1 meq/kg인데 비해 ethyl acetate 분획물에 인산, ethyl acetate 분획물에 δ -tocopherol, chloroform 분획물에 δ -tocopherol을 각각 200 ppm씩 첨가한 각 처리구는 각각 22.3, 20.0, 10.7 meq/kg으로 과산화물의 생성도 크게 억제하였으며, 산가에 있어서도 24일 저장시 무첨가구의 산가는 1.95인데 비하여 ethyl acetate 분획물에 δ -tocopherol첨가구 그리고 chloroform 분획물에 δ -tocopherol 첨가구는 각각 0.4 및 0.3에 불과하여

불나무 분획물 및 synergist 첨가에 의하여 TBA 값을 상당히 낮출수 있어 뚜렷한 항산화 효과가 있음을 보여주었다. 따라서 불나무 추출물은 동물성 유지인 돈지에 더 효과가 있음을 알 수 있었다.

요 약

항산화 효과가 확인된 불나무 에탄올 초추출물 및 용매별 분획물에 ascorbic acid, citric acid, tocopherol, phosphoric acid, lecithin, phytic acid 등을 혼합, 팜유, 돈지, 대두유에 넣어 산화방지 효과를 Rancimat test에 의하여 비교하였다. 팜유에 불나무 초추출물과 인산을 각각 200 ppm 첨가시, 유효기간은 무첨가구에 비해 2.89 배 증가했으며, 불나무 추출물의 ethyl acetate 분획물 200 ppm과 인산 200 ppm을 첨가했을 때 유효기간은

4.18배, 같은 조건에서 chloroform 분획물은 2.48배의 유도기간 연장 효과가 있었다. 돈지의 경우 chloroform 분획물 600 ppm과 δ -Tocopherol 200 ppm을 첨가한 경우 13.41배의 산화지연 효과를 나타내었다. 볶나무 분획물과 synergist를 팜유와 돈지에 각각 200 ppm씩 첨가하여 60 °C에 저장하면서 POV, AV 및 TBA가를 측정된 결과, 팜유의 경우 저장 27일후 무첨가구의 과산화물가는 98.3 meq/kg인데 비해 ethyl acetate, chloroform 분획물에 인산을 첨가한 처리구의 과산화물가는 각각 8.9 meq/kg, 9.14 meq/kg으로 과산화물의 생성을 현저하게 억제 하였으며, 이에따라 산가와 TBA 가도 무첨가구 보다 낮은 값을 나타내었다. 또한 돈지에서의 과산화물가는 무첨가구가 161.1 meq/kg인데 비해 ethyl acetate, chloroform 분획물에 tocopherol을 첨가한 처리구는 각각 20.0 meq/kg, 10.7 meq/kg으로 과산화물의 생성을 크게 억제하는 현상을 보였으며, 산가나 TBA 가도 무첨가구보다 훨씬 낮아 팜유에서와 같은 경향을 나타내었다.

감사의 말

본 연구는 1990년도 울춘장학회 지원 연구비로 수행한 결과의 일부로 이에 심심한 감사를 드립니다.

문 헌

1. Farag, R.S., Badei, A.A.M.A., and Baroty, G.S.A.: Influence of thyme and clove essential oils in cotten seed oil oxidation. *JAOCS*, **66**, 800(1989)
2. 김선봉, 염동민, 여생규, 지철일, 이용우, 박영호 : 효소에 의한 단백질 가수분해물의 항산화작용. *한국식품과학회지*, **21**, 492(1989)

3. 최홍식, 이정수, 문갑수, 박건영 : 지방산의 산화에 대한 양조 간장의 항산화 특성. *한국식품과학회지*, **22**, 332(1990)
4. 이희봉 : 들깨잎의 absolute ethanol에 의하여 얻어진 추출물의 항산화 효과에 관한 연구. *충남대학 논문집 제12집*, p.303
5. 안태희, 김종수, 박성준, 감현위, 박기문, 최춘연 : 들기름의 산화 안정성에 미치는 레시틴의 산화방지 작용. *한국식품과학회지*, **23**, 251(1991)
6. 최웅, 신동화, 장영상, 신재익 : 식물성 천연 항산화 물질의 검색과 그 항산화력 비교. *한국식품과학회지*, **24**, 142(1992)
7. 황도연, 김의건 : 원방 최신 방약합편. *동양종합통신교육원*(1989)
8. 육창수 : 원색 한국약용식물도감. *아카데미서적*(1990)
9. Laubli, M.W. and Brutel, P.A.: Determination of the oxidative stability of fats and oils; Comparison between the active oxygen method(AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. *JAOCS*, **63**, 792(1986)
10. Paguot, C. and Hautfenne, A.: Standard method for the analysis of oils, fats and derivatives(7th revised). Blackwell Scientific Pubilcation, London, p.73(1987)
11. Paguot, C. and Hautfenne, A.: Standard method for the analysis of oils, fats and derivatives(7th revised). Blackwell Scientific Pubilcation, London, p.73(1987)
12. Sidwell, C.G., Salwin, H., Benca, M., and Mitchell Jr. J.H.: The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation. *JAOCS*, **31**, 603(1954)
13. 오만진, 손화영, 강제철, 이가순 : 식용유지에 대한 쉐뿌리의 항산화효과. *한국영양식량학회지*, **19**, 448(1990)
14. 맹영선, 박혜경 : 더덕 에탄올 추출물의 항산화 효과. *한국식품과학회지*, **23**, 311(1991)

(1991년 12월 30일)