

## 쑥(산쑥)의 물 추출물과 에테르 추출물의 항산화 효과

이기동 · 김정숙\* · 배재오 · 윤형식†

경북대학교 식품공학과  
\*계명전문대학 식품영양학과

### Antioxidative Effectiveness of Water Extract and Ether Extract in Wormwood(*Artemisia montana* Pampan)

Gee-Dong Lee, Jeong-Sook Kim\*, Jae-Oh Bae and Hyung-Sik Yoon†

Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Dept. of Food Nutrition, Keimyung Junior College, Taegu 702-701, Korea

#### Abstract

Water extract, and free-, ester- and insoluble phenolic acids were extracted from wormwoods. The extracts were then dissolved in equal amounts of an edible soybean oil, and the resulting substrates, portion of the soybean oil (control), 0.02% BHA and 0.02% BHT were stored in incubator at  $45^{\circ}\text{C} \pm 1.0^{\circ}\text{C}$  for 32days. Peroxide values (POV) and thiobarbituric acid (TBA) values of control and the substrates were determined during the storage period. The POV of control, BHA, BHT and six substrates which were contained water extracts 0.5%, 1% and 1.5%, and free-, ester- and insoluble phenolic acids after 24days of storage were 77, 43, 17, 38, 26, 34, 45, 28 and 16m mole/kg oil respectively. The TBA values after 32days of storage were 0.278, 0.170, 0.070, 0.200, 0.178, 0.235, 0.167, 0.136, 0.062, respectively. It was found that the antioxidant activity in water extracts was highest in water 1 (the substrates containing water extracts 1%). It was also found that antioxidant activities in the phenolic acids were decreased in the following order ; insoluble phenolic acids > ester form > free phenolic acids. The phenolic acids separated and tentatively identified by Gas chromatography were catechol, vanillin, umbelliferone, *p*-coumaric acid, ferulic acid, caffeic acid, protocatechuic acid, *p*-hydroxy benzoic acid and syringic acid.

**Key words :** antioxidant, wormwood, phenolic acids

#### 서 론

쑥(*Artemisia montana* Pampan)은 우리나라 전역에 걸쳐 자생하는 번식력이 강한 다년생 식물로서 분류학상으로 영거시과(*Ardiaceae*)에 속하고, 약 2,000여 종이 되며 우리나라의 자생종만도 300여종이나 알려

져 있다<sup>1)</sup>. 산쑥은 옛부터 효험이 잘 알려져 민속약과 한방에서 약용으로 소화, 만성위장염, 하복부통, 지혈, 구충, 악취제거, 땀쑥등에 유효함이 알려져 왔고<sup>2-5)</sup> 또한 쑥은 독특한 맛과 향으로 인해 여러가지 식품 재료로서도 많이 이용되어 왔다. 쑥의 주요 성분으로는 alkaloid류, 비타민류, 정유류(精油類), 무기질등이 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 최근 식물성분중에 함유된 생리활성 성분에 관한 연구가 활발히 진행됨에 따라 유

†To whom all correspondence should be addressed

지의 자동 산화방지와 노화억제라는 측면에서 연구 되어오고 있는 항산화 효과는 서양의 고추냉이, 겨자 등 대부분의 향신료와 대두와 같은 종실류에서 보고 되었다<sup>8)</sup>. Soliman 등<sup>9)</sup>은 볶아진 참깨의 휘발성 물질에서 항산화력을 나타낸다고 보고하였고, 김 등<sup>10)</sup>은 탈지콩, 참깨 및 들깨박의 에탄올 추출물이 항산화성을 나타낸다고 보고 하였다. 또한 Shigezo 등<sup>11)</sup>은 파와 마늘에서 좋은 항산화 효과를 갖는 물질이 있다고 보고하였으며, Williams 등<sup>12)</sup>은 건조된 오렌지에서 항산화 효과가 있다고 보고하였다.

이와같이 천연 항산화 물질에 관한 연구는 많이 되어 왔으나 한방에서 약용으로 사용하고 있는 쑥의 항산화 효과에 관해서는 보고된 바가 없으므로 쑥의 항산화 효과에 관하여 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본실험에 사용된 쑥은 1989년 8월에 약쑥 재배지에서 직접 채취하여 사용하였으며, 산화반응물질인 시판대두유 성상은 다음과 같다.

Peroxide Value (POV)	0.13±0.02
Thiobarbituric acid (TBA) Value	0.02±0.01
Iodine Value	128±1
Carbonyl Value	4.48±0.05
Saponification Value	190±1

과산화물가(價)와 TBA치(値)의 측정

산화반응 진행중 과산화물가의 분석은 AOAC<sup>13)</sup> 방법으로, TBA(2-thiobarbituric acid)치(値)는 Sidewell 등<sup>14)</sup>의 방법에 의하여 실시하였다.

검화가(價)와 요오드가(價)와 Carbonyl가(價)의 측정

기질의 검화가와 요오드가는 AOAC-Wijs<sup>15)</sup>의 방법으로, Carbonyl가는 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)을 이용한 Kumasawa<sup>16)</sup>의 방법에 준하였다.

탈지쑥의 조제

쑥을 40℃에서 24시간 건조하여 분쇄한 후 n-hexane으로 진탕(25℃, 24시간)하면서 5회 반복해서

탈지하였다.

물 추출물과 유리형페놀산, 에스터형 및 불용성페놀산의 추출

물 추출물과 페놀물질의 추출은 Kozłowska 등<sup>16)</sup>과 Krygier 등<sup>17)</sup>의 방법을 개량하여 Fig.1과 같이 실시하였다.

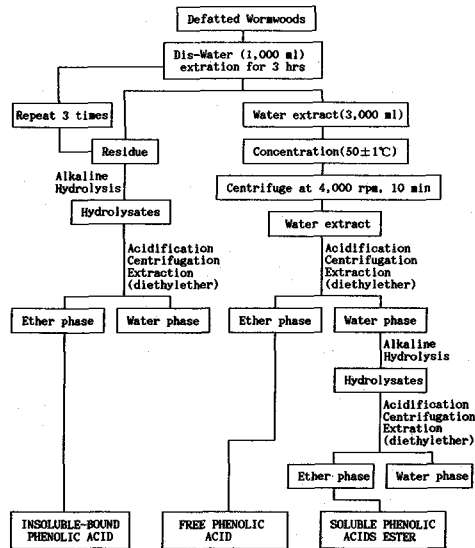


Fig. 1. Procedure for isolation of water extract and free-, ester- and insoluble phenolic compounds.

즉, 탈지쑥 100g을 증류수 3,000ml로 3회 추출한 후 이것을 100ml로 감압농축하여 시료로 하였다. 유리형페놀산 추출은 1N-HCl로 농축액을 pH 2로 조절 한 다음 3,000rpm에서 20분간 원심분리하여 상등액을 같은 분량의 diethylether로 6회 추출하였다. 유리형페놀산을 함유한 diethylether 추출액을 30℃에서 증발시켜 잔사를 메탄올 100ml에 녹였다. 에스터형 페놀산 추출은 물층을 질소충진하에서 2N-NaOH 100ml로 4시간동안 실온에 방치하여 가수분해시킨 후 1N-HCl을 사용하여 pH 2로 하고 3,000rpm에서 20분간 원심분리하였다. 수화된 페놀산은 diethylether로 위와 같은 방법으로 추출하고 농축하여 잔사를 메탄올 100ml에 녹였다. 불용성페놀산을 추출하기 위하여 물로 추출한 잔사를 직접 질소충진하에서 2N-NaOH 100ml을 가지고 4시간동안 실온에 방치하여 가수분해시킨 후 1N-HCl를 가하여 pH2로 조절하였다. 다시 이것을 원심분리하여 상등액을 diethylether

로 위와같은 방법으로 추출하고, 농축하여 잔사를 메탄을 100ml에 녹였다.

시험구 및 대조구의 조제와 항산화 효과의 측정

물 추출물 및 에테르 추출물을 첨가한 시험구를 만들기 위해 물 추출물 0.5ml, 1ml 및 1.5ml와 에테르 추출물을 각각 1ml씩을 혼합하였으며, 0.02% BHA와 0.02% BHT시험구는 BHA와 BHT 각각 0.02g을 대두유 100g에 잘 혼합한 후 용매는 시험구와 대조구 모두 100℃ 수욕조에서 제거하였다. 그리고 이것을 각각 petri dish(직경; 9.0±0.1cm, 높이; 1.7±0.1cm)에 균등히 분배하여 45±1℃의 항온기에서 32일간 저장하였다. 저장 기간동안 매 4일 간격으로 과산화물가와 TBA치(值)를 측정하여 항산화 효력을 비교 검토하였다.

페놀산의 동정

유리형, 에스터형 및 불용성 페놀산의 동정은 Gas Chromatography(GC)로 실시하였고 페놀성 물질은 휘발이 잘 되지 않으므로 TMS(trimethylsilyl) 유도체를 만들어 GC로 분석 하였다<sup>18)</sup>. TMS유도체는 먼저 페놀산 1ml를 질소 충전하에서 용매를 증발시키고 pyridine 0.1ml에 녹여 NO-bis(trimethylsilyl)acetamide 1μl를 첨가하여 실온에서 30분간 반응시킨 후 사용하였다. 또한 표준물질도 동일한 방법으로 TMS화 시켰다. 사용되는 GC는 Hewlett Packard 5890이며 검출기로서 FID를 사용했고, column은 chromosorb W 10% SE30(1.5m×4mm, glass)를 사용하였고 오븐온도는 130℃에서 1분간 유지 후 170℃까지 13℃/min속도로 승온 한 후 다시 170℃에서 3분간 유지 후 200℃까지 10℃/min 속도로 승온 한후 또 다시 200℃에서 3분간 유지 후 10℃/min 속도로 230℃까지 승온 하였다. 주입구의 온도는 260℃였고 검출기의 온도는 270℃로 하였다. Carrier gas는 N<sub>2</sub> gas를 30ml/min로 하였으며 chart속도는 5mm/min로 하였다.

결과 및 고찰

물 추출물과 에테르 추출물의 과산화물가

전실험 기간을 통한 대조구와 시험구의 과산화물가의 변화는 Fig.2와 Fig.3과 같다. 물 추출물을 첨가

한 모든 시험구는 대조구보다 과산화물가가 낮았으며 합성 항산화제인 BHA와 유사한 과산화물가를 나타내었다. 물 첨가구 중에서 water 1(식용유 100g에 1% 첨가한 시험구)가 가장 낮은 과산화물가를 나타내었다.

유리형 페놀산은 BHA와 유사한 과산화물가를 나타내었고 에스터형 페놀산 추출물은 BHA보다는 훨씬 낮은 과산화물가를 나타내었다. 그러나 불용성 페놀산은 BHT보다 더 낮은 과산화물가를 나타내었다.

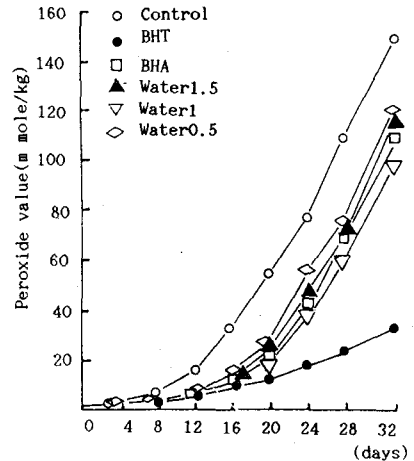


Fig. 2. Changes of the peroxide value of the soybean oil containing 0.02% BHA, 0.02% BHT and water extracts with storage time (water 0.5, 1 and 1.5 ; substrates containing water extract 0.5ml, 1ml and 1.5ml).

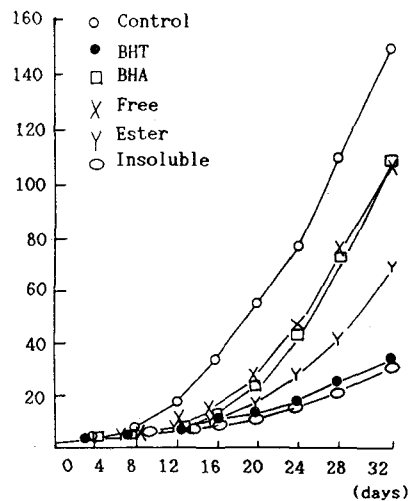


Fig. 3. Changes of the peroxide value of the soybean oil containing 0.02% BHA, 0.02% BHT and various phenolic acids with storage time.

물 추출물과 에테르 추출물의 TBA치

전 실험기간을 통한 대조구와 각 시험구의 TBA치 변화는 Fig.4 및 Fig.5와 같다. 물 추출물 첨가구에

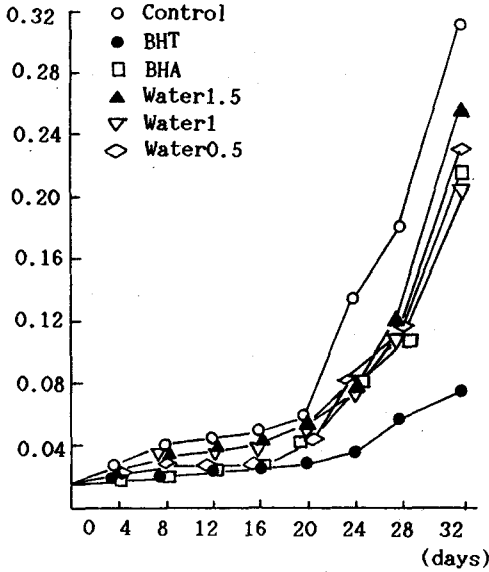


Fig. 4. Changes of TBA value of the soybean oil containing 0.02% BHA, 0.02% BHT and water extracts with storage time (water 0.5, 1 and 1.5 ; substrates containing water extract 0.5ml, 1ml and 1.5ml).

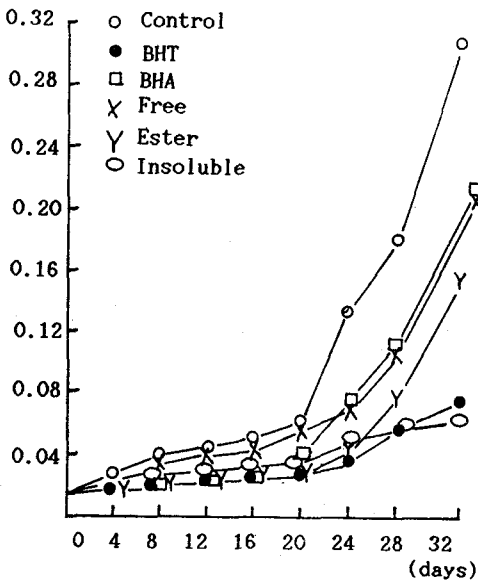


Fig. 5. Changes of TBA value of the soybean oil containing 0.02% BHA, 0.02% BHT and various phenolic acids with storage time.

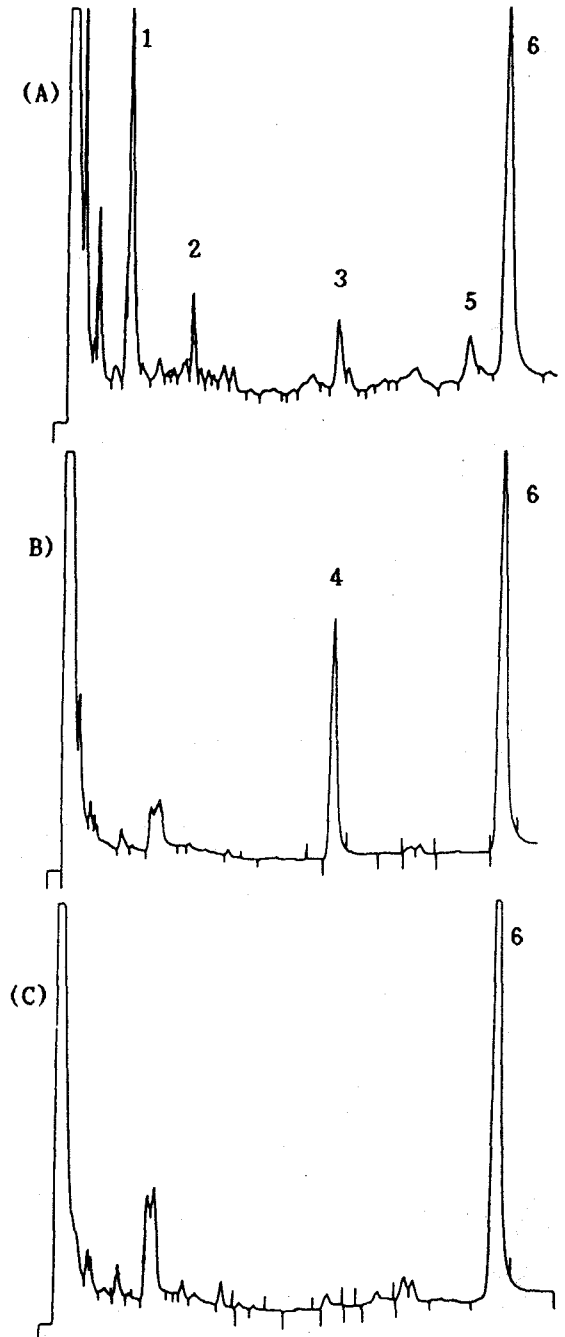


Fig. 6. Gas chromatogram of free phenolic acids (A), soluble phenolic acids (B) and insoluble phenolic acids (C) (1.5mm×4mm glass column packed with 10% SE30 on 100-120 mesh Chromosorb W). keywords : 1. catechol, 2. vanillin, 3. umbelliferone, 4. protocatechuic acid, 5. ferulic acid, 6. caffeic acid

서 20일까지 TBA치 변화는 거의 없었으나 28일 이후에는 과산화물가에서와 같이 BHA와 유사한 TBA치를 나타내었다. 에테르 추출물에서 20일까지 TBA치의 변화는 거의 없었다. 유리페놀산은 24일 이후부터 BHA와 유사한 TBA치를 볼 수 있다.

에스터형 페놀산은 24일부터 TBA치가 증가하기 시작하나 BHA보다는 낮은 TBA치를 나타내었다. 그러나 불용성 페놀산은 합성 항산화제인 BHT와 유사한 TBA치를 나타내었다.

에테르 추출물의 항산화 효과는 불용성 페놀산이 가장 강했으며 다음으로 에스터형, 유리형 순이었다.

최 등<sup>19)</sup>은 겨자의 항산화 효과에서 불용성 페놀산은 BHA보다 낮은 항산화 효과를 나타낸 반면, 에스터형 페놀산은 BHT보다도 강한 항산화 효과를 나타낸다고 보고하였다. 한편 이 등<sup>20)</sup>은 들깨에서 에스터형 페놀산 추출물이 BHA보다 항산화력이 낮으며 유리형 및 불용성 페놀산은 BHT보다 더 강한 항산화 효과를 나타낸다고 보고하였다.

이상의 페놀산을 서로 비교해볼 때 페놀산의 조성에 따라 항산화 효과가 다르며 산쑥의 페놀산은 전체적으로 겨자와 들깨의 페놀산과 항산화력이 유사함을 알 수 있다.

### 페놀산의 동정

산쑥에 존재하는 페놀산의 종류를 동정하기 위하여 유리형 페놀산, 에스터형 페놀산 및 불용성 페놀산의 GC chromatogram은 Fig. 6에 나타내었다.

Gas chromatography로부터 분리 동정된 페놀산은 유리형에서 catechol, vanillin, umbelliferone, ferulic acid, caffeic acid였으며, 에스터형에서 protocatechuic acid, caffeic acid였고, 불용성 페놀산으로는 caffeic acid였다. Caffeic acid는 페놀산 모두 가장 많이 함유하고 있었다. 유리형에서 catechol이 caffeic acid다음으로 많았으며 에스터형에는 protocatechuic acid가 caffeic acid 다음으로 많았다. 그러나 불용성 페놀산에서는 동정되지 않은 두 물질이 caffeic acid다음으로 많이 존재했다.

### 요 약

탈지된 산쑥(*Artemisia montana* Pampan)으로부터 물 추출물 및 에테르 추출물인 유리형 페놀산, 에스터형 및 불용성 페놀산을 추출하였다. 각 추출물들은 시판

용 식용 대두유를 기질로 하여 45±1℃, 빛이 없는 항온기에서 32일간 저장하였으며, 매 4일 간격으로 과산화물가와 TBA치를 측정하였다. 물 추출물을 첨가한 시험구에서 항산화 효력이 모두 대조구보다 높게 나타나 BHA와 유사한 효력을 보였으나 BHT보다는 모두 항산화 효과가 낮게 나타났다. 에테르 추출물인 유리형, 에스터형 및 불용성 페놀산을 첨가한 시험구에서는 대조구보다 항산화 효력이 높았으며 유리형은 항산화 효력이 BHA와 유사했고 에스터형은 BHA보다 높고 BHT보다 낮게 나타난 반면 불용성 페놀산은 BHT보다 항산화 효력이 높게 나타남을 보여 주었다. 그리고 세가지 페놀산 추출물 중에서는 불용성 페놀산이 가장 강한 항산화 효과를 나타내었고 에스터형, 유리형 순이었다. Gas chromatography로 부터 분리 동정된 페놀산은 catechol, vanillin, umbelliferone, protocatechuic acid, ferulic acid, caffeic acid였다. 이상의 결과들을 종합해 볼때 약용으로 사용하고 있는 산쑥은 caffeic acid, catechol, protocatechuic acid등의 항산화 효력이 강한 성분이 많이 함유되어 있으므로 식용대두유 기질에서 좋은 항산화 효력을 나타낸다고 생각된다.

### 문 헌

1. 육창수 : 약용식물학 각론. 진명 출판사, p. 293 (1977)
2. 송주백 : 한국식물대보감(下편). 한국자원식물연구소 제1출판사, p. 284 (1989)
3. 허준 : 국택증보 동의보감. 남산당, p. 75, 156, 362, 1197 (1976)
4. 고려사 편집부 : 한방약초해설. 고려사, p. 48 (1981)
5. 황병국 : 현대병의 원리와 무공해 치료식품. 동아 도서, p. 38, 44, 63, 83, 115, 147 (1982)
6. 이민재 : 약용식물학. 동명사, p. 287 (1965)
7. 농촌진흥청 농촌영양개선 연구원 : 식품분석표. 농촌진흥청, p. 30 (1981)
8. 강삼식, 윤혜숙, 장일무 : 천연물과학. 서울대학교 출판부, p. 84 (1988)
9. Soliman, M. A., El-Sawy, A. A., Fadel, H. M. and Osman, F. : Effect of antioxidants on the volatiles of roasted sesame seeds. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 523 (1985)
10. 김은희, 김동중 : 탈지 콩, 참깨 및 들깨박의 에탄올 추출물의 공기-물 기질에서의 산화억제효과. *한국식품과학회지*, **13**, 283 (1981)
11. Shigezo, N., Naohiki, Y. and Yoshio, Y. : Antioxidative activities of Allium species. *Nippon*

- Shokunin Kogro. Gakkaish*, **28**, 291(1981)
12. Noreen, S. W. and Natholyn, D. H. : Antioxidant activity in dried orange. *J. Food Sci.*, **48**, 644(1983)
  13. A. O. A. C. : *Official methods of analysis*, 15th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D. C., p. 956(1990)
  14. Sidwell, C. G., Salwin, H., Henca, M. and Mitchell, H. Jr. : The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 603(1954)
  15. 態澤恒, 大山保 : 油化學. **14**, 163(1965)
  16. Kozłowska, H., Rotkiewicz, D. A., Zaderowski, R. and Sosulski, F. W. : Phenolic acids in rapeseed and mustard. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1119(1983)
  17. Krygier, K., Sosulski, F. and Hogge : Free, esterified, and insoluble bound phenolic acids. 1. Extraction and purification procedure. *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 330(1982)
  18. Katagi, T., Horii, A. and Makita, M. : Gas chromatography of flavonoids. *J. Chromatography*, **79**, 45(1973)
  19. 최규홍, 윤형식, 김정숙 : 겨자 methanol추출물의 항산화 효과에 대하여. *경북대 농학지*, **7**, 164(1989)
  20. Lee, K.Y. : Antioxidant activity of phenolic compounds isolated from defatted Perilla seed flour, *M.S. Thesis*, Dept. of Food Tech., Korea Univ. (1983)

(1991년 6월 11일 접수)