

국내산 식물성 식품중 페놀성 물질의 함량 분석

이정희 · 이서래

이화여자대학교 식품영양학과

Analysis of Phenolic Substances Content in Korean Plant Foods

Junghi Lee and Su-Rae Lee

Department of Food and Nutrition, Ewha Womans University

Abstract

The phenolic substances contents of 45 plant foods in Korean diet were determined by different methods. Total phenolics contents by Folin-Denis method were 0.1~5.8% (dry matter basis), in which persimmon leaf, chestnut's inner skin, Chinese quince, walnut, sunflower seed and arrowroot exhibited the higher levels above 2%. Condensed tannin contents by vanillin method were 0~48%, in which Chinese quince and chestnut's inner layer gave very high levels. Protein-precipitable phenolic substances ranged from 0.4% to 2.2%, in which chestnut's inner layer, walnut and Chinese quince had the highest content. The ability of phenolics to form precipitate was higher with pepsin and albumin than with trypsin. Among different phenolics content, total phenolics correlated significantly with protein-precipitable phenolics ($r=0.65$) and condensed tannin ($r=0.56$). Chinese quince, chestnut's inner skin and sorghum showed a relatively lower degree of polymerization, as expressed by vanillin/Folin-Denis ratio. Processed foods from buckwheat, acorn, mugwort and arrowroot showed a lower content of phenolic substances, suggesting a negligible adverse effect on the bioavailability of food proteins, if any.

Key words: phenolics content Korean plant foods

서 론

페놀성 물질은 식물계에 널리 분포되어 있는 2차 대사산물의 하나로써 다양한 구조와 분자량을 가진다. 일반적으로 페놀성 물질은 phenolic acid 및 coumarin류(C₆-C₁, C₆-C₃), flavonoid류(C₆-C₃-C₆), 그리고 탄닌류(hydrolyzable 및 condensed tannins)의 세 그룹으로 나누며 그 구조에 따라 이화학적 성질 및 생리적 기능이 달라 나타난다.

페놀성 물질은 식물체에 특수한 색깔을 부여하고, 산화-환원 반응시 기질로 작용하며, 미생물의 공격을 막아 식물자체를 보호하는 동시에, 짙은 맛 쓴맛과 같은 식물성 식품의 고유한 맛에 관계한다. 한편 오랜 기간의 경험으로 우리가 섭취하게 된 일상식품중의 페놀성 물질은 인간에게 심각한 독성을 별로 발휘하지 않으나¹⁾ 일반적으로 탄닌은 동물이나 인간에게 영양저해인자로 인식되어 왔고 이를 제거하려는 연구들이 진행되어 왔다²⁾. 페놀성 물질은 종류도 다양하고, 식물계에 널리 존재하므로 그들의 함량과 특성에 대한 연구가 외국에서

많이 이루어져 왔으며 페놀성 물질의 분석방법도 많은 진전을 가져왔다³⁾. 그러나 한국인이 소비하는 식물성 식품중 페놀성 물질에 대한 체계적 분석은 거의 찾아볼 수 없다.

본 연구에서는 한국인의 식생활과 민간요법에서 이용되고 있는 식물성 식품중 페놀성 물질의 화학적 조성을 구명하기 위하여 총페놀 함량은 Folin-Denis 법⁴⁾으로, 축합형 탄닌 함량은 vanillin 법⁵⁾으로, 단백질 침전성 페놀물질은 단백질침전법⁶⁾으로 측정하였으며, 각각의 방법으로 분석된 함량간의 관계를 살펴보았다.

재료 및 방법

시료의 준비 및 전처리

페놀성 물질의 함량이 많은 것으로 예상되는 식품과 민간요법에서 흔히 사용되는 비상용식품 45가지를 선택하여 실험재료로 사용하였다. 각 시료는 먼지와 불순물을 제거하였고, 지방함량이 높은 종실류는 탈지를, 수분함량이 높은 채소, 과일류, 감자류 및 전분류는 수세한 후 증류수로 행구고 가식부위를 Labconco Vac-Stop 냉동 건조기로 건조시켰다. 냉동건조된 시료는 PE 병에 담아 실리카겔을 넣은 데시케이터에서 냉장보관하였다. 갈편을 최대한 방지하기 위해 분석 직전에 각 시료를 Waring

Corresponding author: Su-Rae Lee, Department of Food and Nutrition, Ewha Womans University, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

blender로 곱게 갈아 25 메쉬 체를 통과시킨 뒤 적외선 건조기(Sartorius thermocontrol, Sartorius Göttingen, Germany)로 수분함량을 측정하였다. 또한 위의 식품원료를 이용한 8가지 가공제품을 구입하여 같은 방법으로 전처리하여 실험에 사용하였다.

총페놀의 함량 분석법

총페놀 함량분석에 널리 사용되는 Folin-Denis법⁽⁹⁾은 페놀성 물질이 phosphomolybdic acid와 반응하여 청색을 나타내는 현상을 이용한 것으로 다음과 같이 실시하였다. 즉, 100 ml 메스플라스크에 75 ml의 증류수와 식품시료의 70% 에탄올 추출물 1 ml을 넣고 잘 혼합한 후, Folin-Denis 시약 5 ml와 탄산나트륨 포화용액 10 ml을 차례로 넣은 다음, 증류수로 100 ml 용량으로 채웠다. 이것을 잘 혼합하여 실온에서 30분간 방치시킨 후 Spectronic 601 분광광도계(Milton Roy)로 760 nm에서 흡광도를 측정하였다. 분석은 각 시료당 3반복 실시하였고, 측정된 흡광도는 tannic acid를 이용하여 작성한 표준곡선으로부터 % tannic acid 당량으로 환산하였다.

축합형 탄닌의 함량 분석법

Price 등의 vanillin법⁽¹⁰⁾은 축합형 탄닌의 구성단위와 vanillin이 선택적으로 반응하는 것을 이용한 것으로 다음과 같이 측정하였다. 즉 식품시료 2g을 메탄올 15 ml로 20분간 진탕하면서 추출한 후 3,000 rpm으로 20분간 원심분리하였다. 상청액 1 ml에 새롭게 준비하여 30°C로 온도평형시킨 vanillin시약 5 ml을 가한 뒤 30°C 수욕소에서 정확히 20분간 방치 후 분광광도계로 500 nm에서 흡광도를 측정하였다. 각 시료에 대하여 3회 반복 실험하였고 catechin으로 표준곡선을 작성하여 축합형 탄닌 함량을 % catechin 당량으로 표현하였다. 또 Price 등의 vanillin 법과 절차는 동일하나 식품시료를 메탄올 대신에 1% HCl-methanol로 추출하는 점이 다른 modified-vanillin법⁽⁶⁾으로 축합형 탄닌의 함량을 분석하였다.

단백질 침전성 페놀물질의 함량 분석법

단백질과 불용성 침전물을 형성하는 능력을 가진 페놀성 물질의 함량을 분석하기 위하여 Hagerman과 Butler의 방법⁽⁷⁾을 약간 변형하여 다음과 같이 실시하였다. 즉, 건조된 식품시료 200 mg을 5 ml 에테르로 15분간 진탕하면서 탈지시킨 뒤 원심분리한 후 잔사에 남아있는 에테르는 질소개스하에서 완전히 제거시켰다. 이 잔사에 메탄올 5 ml을 넣고 15분간 진탕하면서 추출하여 얻은 메탄올 추출물을 추출후 8시간 이내에 분석에 사용하였다.

이와 같이 얻은 메탄올 추출물 1 ml에 알부민, 웨신, 트립신을 각각 pH 5, 3, 9의 완충용액에 녹인 0.3% 단백질 용액 2 ml씩을 넣고 잘 혼합하여 실온에서 15분간 방치하였다. 이것을 5,000×g에서 15분간 원심분리한 뒤, 침전물을 해당 완충액으로 조심스럽게 씻었다. 그 후

침전물에 SDS-triethanolamine 용액 4 ml를 가하여 완전히 용해시킨 후 염화제2철 용액 1 ml를 넣어 혼합하고, 20분간 실온에 방치한 후 Spectronic 601 분광광도계로 510 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 페놀물질의 함량은 3반복 측정후의 평균값을 여러가지 tannic acid 농도로 albumin 용액에 대해 실험한 표준곡선으로부터 계산한 % tannic acid 당량으로 나타내거나 상대적 흡광도(시료 200 mg당 A₅₁₀ 값)로 나타내었다.

결과 및 고찰

총페놀(total phenolics)의 함량

Folin-Denis 법으로 측정된 총페놀의 함량은 Table 1과 같다. 곡류의 경우 총페놀의 함량은 건물기준(신선물기준)시 0.14~0.98%(0.15~0.87%)였고, 이 중 수수와 메밀에서 각각 0.98%, 0.35%로 높은 함량을 보였다. 여러 품종의 수수에서 Folin-Denis 법으로 분석한 총페놀의 함량은 0.05~0.67%로서 품종, 숙성시기, 껍질색깔 등에 따라 함량의 큰 차이를 보였으며⁽⁸⁾ Maxson과 Rooney⁽⁹⁾는 이외에도 실험절차, 표준물질, 추출방법에 따라 분석치간의 차이가 크므로(0.40~8.64%), 총페놀 함량의 단순한 비교는 적합하지 않다고 지적한 바 있다. 메조와 차조의 총페놀 함량은 각각 0.14%, 0.23%로 큰 차이를 보였다. 칩뿌리의 경우 총페놀 함량이 2.01%(0.87%)로 높은 것으로 나타났다. 두류시료에서는 0.22~0.95%의 함량을 보였고 이 중 회색팥 시료에서 가장 높은 함량을 보였다. Bressani 등⁽¹⁰⁾은 붉은색 kidney bean에 대한 분석결과 0.04~2.45%로 종류에 따라 큰 차이가 나타났다. 종실류의 총페놀 함량은 0.12~2.06%(0.11~0.81%)였고 이 중 들깨는 참깨의 3배나 되는 높은 함량을 보였으며, 해바라기씨와 호두의 경우 건물기준으로 2%나 되고 신선물 기준으로도 0.7~0.8%로서 수수의 총페놀 함량과 유사한 수준이었다.

채소류 시료에서는 0.15~1.67%(0.01~0.31%)의 함량을 보였고 이들 중 생강, 쪽 등은 다른 채소류보다 신선물 기준시에도 비교적 높은 함량을 보였다. 과일류의 경우 0.10~4.55%(0.02~1.18%)의 총페놀 함량을 보였고 모과와 사과 본 실험에 사용된 시료중 매우 높은 함량을 나타냈다. 차로 이용되는 감잎과 밤의 속껍질에서는 5% 이상의 총페놀 함량을 보여 본 실험에 사용된 시료중 가장 높은 함량이었다.

축합형 탄닌(condensed tannin)의 함량

Price 등의 vanillin 법으로 축합형 탄닌의 함량을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 곡류중의 축합형 탄닌함량은 건물(신선물) 기준시 0~1.1% 수준이었고 이 중 수수, 메밀, 울무에서 각각 1.09%, 0.30%, 0.15%로 비교적 높은 함량을 보였다. 여러 종류의 수수에서 축합형 탄닌의 함량을 분석한 결과를 보면 0~2.45%⁽⁸⁾로서, 그 함량이 매우 높은 것과 낮은 품종이 있음을 보여주었다.

Table 1. Content of total phenolics and condensed tannin in plant foods

Food items	Total phenolics(%) ^{a)}		Condensed tannin(%) ^{b)}		Modified vanillin ^{b)} (%D.M.)	V/FD ratio ^{c)}
	D.M.	F.M.	D.M.	F.M.		
Highly-milled rice(멩쌀)	0.17	0.15	0.008	0.007	0.01	0.05
Milled glutinous rice(참쌀)	0.18	0.16	0.008	0.007	0.01	0.04
Brown rice(현미)	0.21	0.19	0.008	0.007	0.05	0.04
Milled sorghum(수수)	0.98	0.87	1.09	1.00	1.95	1.11
Milled buckwheat(메밀)	0.35	0.30	0.30	0.26	1.25	0.86
Milled job's tear(율무)	0.19	0.17	0.15	0.13	0.02	0.79
Foxtail millet(메조)	0.14	0.12	0.001	0.00	0.02	0.01
Glutinous millet(차조)	0.23	0.20	0.01	0.009	0.04	0.04
Milled barley(보리쌀)	0.23	0.21	0.01	0.009	0.03	0.04
Potatoe(감자)	0.25	0.05	0.03	0.007	0.02	0.12
Arrowroot(쑤리)	2.01	0.80	0.03	0.001	0.02	0.01
Mungbean(녹두)	0.35	0.30	0.05	0.04	0.03	0.14
Black soybean(대두, 흑색)	0.28	0.24	0.01	0.009	0.004	0.04
Yellow soybean(대두, 황색)	0.32	0.29	0.01	0.009	0.004	0.03
Green pea(완두콩)	0.22	0.19	0.01	0.009	0.01	0.05
Small red bean(붉은 팥)	0.40	0.34	0.18	0.15	0.26	0.45
Dark gray small bean(회색팥)	0.95	0.81	0.46	0.19	0.14	0.48
Small black soybean(소립검정콩)	0.26	0.23	0.008	0.003	0.01	0.03
White sesame(참깨, 백색)	0.27	0.15	0.01	0.004	0.02	0.04
Perilla seed(들깨)	0.83	0.47	0.01	0.006	0.01	0.01
Acorn powder(도토리)	0.23	0.20	0.01	0.009	0.002	0.04
Apricot seed(살구씨)	0.12	0.11	0.01	0.01	0.00	0.08
Sweet almond(아몬드)	0.14	0.13	0.09	0.09	0.07	0.64
Sunflower seed(해바라기씨)	2.02	0.81	0.008	0.003	0.002	0.004
Walnut(호두)	2.06	0.74	0.87	0.31	0.36	0.42
Pumpkin seed(호박씨)	0.13	0.12	0.001	0.001	0.02	0.01
Egg plant(가지)	0.31	0.02	0.08	0.005	0.02	0.26
Balloon flower root(도라지)	0.15	0.02	0.01	0.002	0.002	0.07
Lettuce(상치)	1.07	0.07	0.01	0.001	0.14	0.01
Spinach(시금치)	0.72	0.08	0.08	0.008	0.15	0.11
Mugwort(쑥)	1.11	0.21	0.04	0.007	0.03	0.04
Crown daisy(쑥갓)	0.41	0.03	0.01	0.001	0.002	0.02
Burdock(우엉)	0.40	0.10	0.01	0.002	0.002	0.03
Cucumber(오이)	0.30	0.01	0.05	0.002	0.01	0.17
Old cucumber(늙은 오이)	0.29	0.01	0.03	0.001	0.05	0.10
Oyster mushroom(느타리버섯)	0.40	0.04	0.05	0.005	0.05	0.13
Oak mushroom(표고버섯)	0.21	0.03	0.01	0.001	0.05	0.05
Pumpkin(호박)	0.40	0.07	0.06	0.01	0.06	0.15
Ginger root(생강)	1.67	0.31	1.15	0.21	1.49	0.69
Raisin(건포도)	0.34	0.30	0.04	0.04	0.06	0.12
Chinese quince(모과)	4.55	1.18	47.54	12.31	48.98	10.45
Banana(바나나)	0.10	0.02	0.02	0.005	0.02	0.20
Persimmon leaf(감잎)	5.76	5.24	0.29	0.26	1.07	0.05
Chestnut's inner skin(밤속껍질)	5.76	5.16	12.25	10.96	21.83	2.13
Horsetail(쇠뜨기)	0.54	0.49	0.03	0.03	0.02	0.06

^{a)}% tannic acid equivalent by Folin-Denis method^{b)}% catechin equivalent by vanillin method^{c)}Vanillin/Folin-Denis ratio for relative polymerization index of condensed tannin

D.M.: dry matter basis, or defatted matter basis in case of oilseeds

F.M.: fresh matter basis

두류의 경우 0~0.46%(0~0.19%)의 축합형 탄닌함량을 보였으며 이들 중 회색팥이 가장 높은 함량을 보였다. 종실류의 축합형 탄닌 함량은 0~0.87%(0~0.31%)였고, 호두의 경우 가장 높은 함량을 보였다.

채소류에서는 0.01~1.15%(0~0.2%)의 함량을 보였으며, 생강은 축합형 탄닌함량이 높다고 생각되는 두류나 호두와 유사하게 높은 수준이었다. 과일류에서는 모과의 경우 47.54%(12.31%)로 분석된 시료중 가장 높은 함량을, 밤속껍질은 12.25%(10.96%)로 모과 다음으로 높은 함량을 나타내었다. 이때 모과에서의 높은 함량은 vanillin법으로 분석시 축합형 탄닌 뿐만 아니라 monomer인 catechin(flavan-3-ol)도 함께 정량되어 축합형 탄닌으로 과대평가된 것으로 생각된다.

식품분석에서 vanillin법은 축합형 탄닌의 구성단위인 catechin, dihydrochalcone, proanthocyanidin과 선택적으로 반응하므로 축합형 탄닌의 함량분석에 이용되고 있다. 또한 vanillin법과 modified vanillin법으로 분석된 값의 차이에 따라, 수수의 축합형 탄닌을 세그룹으로 분류하고 있다. 즉 (I) 두 방법으로 분석된 % catechin 당량 (% CE)이 모두 1 이하일 때, (II) vanillin 법으로 %CE<1이고 modified vanillin 법으로 %CE>2 이상일 때, (III) 그 외의 다른 경우이다. 이 중 그룹 (II)의 축합형 탄닌은 식품의 다른 성분과 공유결합을 하고 있어 용출되지 않으므로 단백질과 결합할 수 없기 때문에 영양적으로 무해하다고 한다⁶⁾.

여러가지 시료들의 vanillin 법과 modified vanillin 법으로 분석된 값(Table 1)을 비교한 결과, 수수의 경우만 그룹 (II)로, 메밀, 생강, 모과, 감잎, 밤속껍질은 그룹 (III)으로, 그외의 모든 시료는 그룹 (I)에 속하는 축합형 탄닌으로 분류되었다. 이러한 분류는 주로 수수의 경우에 이용된 것이지만, 다른 시료에 적용시키는 것이 합리적인지 앞으로 검토되어야 할 것이다.

단백질 침전성 페놀물질(protein-precipitable phenolics)의 함량

특정한 화학구조와 분자량을 가진 페놀물질은 단백질과 결합하는 성질을 가지며 이는 식품중 단백질이나 소화효소에 영향을 주어 영양적으로 중요성을 가진다. 따라서 이러한 생리적 정보를 제공할 수 있는 단백질 침전성 페놀물질의 함량(건물기준)을 분석한 결과는 Table 2와 같다.

곡류의 albumin 침전성 페놀물질의 함량은 0.46~0.75%였고, 이중 수수와 율무에서 약간 높은 함량을 보였다. 취뿌리의 경우 총페놀 함량은 높은 반면 축합형 탄닌과 단백질 침전성 페놀물질의 함량은 높지 않았다. 두류의 단백질 침전성 페놀물질의 함량은 0.49~0.59%로 시료별 함량차이가 거의 없었다. Price 등¹¹⁾은 두류중 cowpea만이 0.7%의 단백질 침전성 페놀물질을 함유하여 영양

Table 2. Content of protein-precipitable phenolics in plant foods toward different proteins

Food items	Albumin		Pepsin	Trypsin
	%TAE ^{a)}	A ₅₁₀ ^{b)}	A ₅₁₀ ^{b)}	A ₅₁₀ ^{b)}
Highly-milled rice	0.46	0.00	0.01	0.00
Milled glutinous rice	0.49	0.06	0.01	0.09
Brown rice	0.52	0.12	0.18	0.13
Milled sorghum	0.75	0.56	0.34	0.20
Milled buckwheat	0.56	0.13	0.21	0.07
Milled job's tear	0.67	0.45	0.15	0.08
Foxtail millet	0.48	0.01	0.01	0.02
Glutinous millet	0.49	0.03	0.01	0.01
Milled barley	0.56	0.23	0.05	0.10
Potatoe	0.49	0.05	0.03	0.03
Arrowroot	0.52	0.05	0.19	0.09
Mungbean	0.50	0.05	0.03	0.06
Black soybean	0.58	0.21	0.35	0.06
Yellow soybean	0.58	0.32	0.40	0.05
Green pea	0.49	0.09	0.45	0.04
Small red bean	0.59	0.23	0.18	0.03
Dark gray small bean	0.54	0.17	0.24	0.12
Small black soybean	0.51	0.10	0.11	0.04
White sesame	0.48	0.07	0.05	0.04
Perilla seed	0.48	0.05	0.03	0.00
Acorn	0.58	0.09	0.08	0.01
Apricot seed	0.42	0.01	0.25	0.03
Sweet almond	0.62	0.50	0.34	0.01
Sunflower seed	0.51	0.00	0.01	0.01
Walnut	2.15	3.56	0.97	0.24
Pumpkin seed	0.60	0.30	0.67	0.09
Egg plant	0.54	0.14	0.09	0.09
Balloon flower root	0.45	0.06	0.20	0.08
Lettuce	0.73	0.64	0.55	0.12
Spinach	0.53	0.10	0.60	0.02
Mugwort	0.51	0.18	0.25	0.07
Crown daisy	0.82	0.59	0.92	0.06
Burdock	0.44	0.04	0.06	0.03
Cucumber	0.48	0.08	0.01	0.02
Old cucumber	0.47	0.01	0.01	0.01
Oyster mushroom	0.50	0.06	0.04	0.07
Oak mushroom	0.48	0.00	0.06	0.01
Pumpkin	0.45	0.04	0.04	0.01
Ginger root	0.55	0.03	0.07	0.01
Raisin	0.44	0.05	0.11	0.03
Chinese quince	1.15	0.20	1.47	0.49
Banana	0.59	0.38	0.15	0.01
Persimmon leaf	0.76	0.62	0.36	0.02
Chestnut's inner skin	2.21	3.63	1.81	0.08
Horsetail	0.73	0.59	1.08	0.05

^{a)}% tannic acid equivalent on dry matter basis

^{b)}Relative absorbance at 510 nm for 200 mg food sample on dry matter basis

적으로 유해할지도 모른다고 하였다. 증실류는 0.42~2.15%의 함량을 보였으며, 이중 호두에서 그 함량이 매우 높게 분석되었다.

채소류의 경우 0.44~0.82%로 우영시료에서 약간 높은 함량을 보였다. 과일에서는 0.44~1.15%였고, 모과의 경우 총페놀과 축합형 탄닌의 함량이 비교적 높게 분석된 반면, 단백질 침전성 페놀물질의 함량은 높지 않았다. 쇠뜨기, 감잎, 밤속껍질의 경우 상당히 높은 함량이었고, 특히 밤속껍질은 가장 높은 함량인 2.2%이었다.

페놀물질의 이러한 단백질 침전성은 단백질의 종류, 반응시 pH, 이온강도 등에 따라 달라진다. Hagerman과 Butler⁽¹²⁾는 단백질 용액으로 알부민만을 사용하였으나 본 실험에서는 이외에도 소화효소인 킵신과 트립신에 대하여도 실험하였으며 상대적 흡광도($A_{\lambda 10}/200$ mg 시료)로 단순하게 비교한 결과는 Table 2와 같다. 일반적으로 각 시료의 페놀물질은 트립신보다는 킵신이나 알부민과 더 잘 반응하였다.

곡류시료중 현미, 수수는 3종류의 단백질에 대하여 비교적 높은 반응성을 보였으나 메밀, 율무는 트립신보다 킵신과 알부민에 대하여 반응성이 높았다. 감자는 3가지 단백질에 대해 유사한 결과를 보였으나 칩뿌리는 특히 킵신을 더 많이 침전시켰다. 대두(황색, 흑색), 팥(적색), 소림검정콩은 킵신과 알부민에 대하여 트립신보다 높은 침전성을 보였으나 팥(회색)은 3가지 단백질에 대하여 유사한 침전성을 보였고, 완두콩은 킵신에 대해서만 높은 반응성을 보였다. 증실류 중 호두는 3가지 단백질에 비교적 높은 침전성을 보였고 특히 알부민과의 반응성이 컸다. 호박씨와 아몬드와 페놀물질은 트립신보다 킵신과 알부민에 더 높은 결합력을 보였고, 살구씨는 킵신에 대하여 반응성이 높았다.

채소류인 상치는 3가지 단백질과 높은 결합력을 보였고 도라지는 킵신과, 가지는 알부민과 더 높은 반응성을, 쪽과 쪽갓은 트립신보다 킵신, 알부민과 상대적으로 높은 침전성을 나타냈다. 모과는 특히 킵신과 결합능력이 커서 높은 반응성을 보였고 감잎, 밤속껍질, 쇠뜨기는 킵신과 알부민에 대하여 더 높은 침전효과를 나타내었다.

각 식품군에서 상대적으로 높은 침전성을 보인 시료를 보면, 킵신단백질과는 밤속껍질, 모과, 쇠뜨기의 순으로, 알부민과는 밤속껍질, 호두순이었고, 트립신의 경우 모과, 호두, 수수의 순으로 낮게 나타났다. 이러한 결과는 단백질의 종류와 페놀성분의 특성에 따라 단백질을 침전시키는 능력이 달라진다는 것을 말해주고 있다.

단백질과 페놀물질간의 반응에 대해서는 다음의 4가지 결합이 제안되고 있다. 즉, ① phenol기와 단백질의 ketoimide 기간의 수소결합, ② phenolate 음이온과 단백질분자의 양이온 부위와의 이온결합, ③ 단백질의 친핵성기와 폴리페놀이 quinone으로 산화된 후의 공유결합, ④ 페놀물질의 고리구조와 단백질의 수소성기간의 수소성 결합이다. 이러한 결합 중 공유결합에 의한 것은 비

Table 3. Simple correlation coefficients among contents of different phenolics in plant foods by different analytical methods

Phenolics	Condensed tannins	Protein-precipitable phenolics
Total phenols	0.56**	0.65**
Condensed tannins		0.39*

* $p < 0.01$; ** $p < 0.001$

가역적이고 수소결합과 소수성 결합은 가역적이다. 페놀물질이 단백질과 결합하는 성질은 식품단백질의 체내 이용율을 저하시킨다는 점에서 매우 중요하겠지만 여러 가지 요인에 의하여 달라질 것이므로 이에 대한 체계적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

페놀성분 함량간의 상호관계

다른 방법에 의하여 분석된 페놀물질 함량간의 상관관계를 살펴본 결과는 Table 3과 같다.

총페놀 함량과 단백질 침전성 페놀물질 함량($r=0.65$, $p < 0.001$), 또는 축합형 탄닌 함량($r=0.56$, $p < 0.001$)간에는 높은 상관관계를 보였으나, 축합형 탄닌함량과 단백질 침전성 페놀함량간에는 비교적 낮은 상관관계($r=0.39$, $p < 0.01$)를 보였다.

축합형 탄닌의 중합도를 나타내는 척도인 vanillin/Folin-Denis 비(V/FD ratio)⁽¹³⁾를 계산한 결과는 Table 1과 같다. Flavanol이 중합이 되면 vanillin 반응은 약해지므로, V/FD 비가 작을수록 중합도가 상대적으로 큰 것을 의미한다. 여기에서 상대적으로 높은 중합도를 보인 시료는 메조, 칩뿌리, 들깨, 해바라기씨, 호박씨였고 낮은 중합도를 보인 것은 모과, 밤속껍질, 수수, 메밀, 율무, 아몬드, 호두, 생강 등이다. 모과의 경우 축합형 탄닌 함량이 시료중 가장 높은 수준을 보인 반면 상대적으로 단백질 침전성 페놀함량은 적은 수준이었다. 이는 모과의 V/FD 비는 10.45로 가장 높은 수준이었으므로 모과중의 탄닌이 상대적으로 monomer인 catechin 형태가 많아 단백질을 적게 침전시킨 것으로 생각된다. 반면 밤속껍질과 호두의 경우는 축합형 탄닌과 단백질 침전성 페놀함량이 높은 것을 고려할 때 밤속껍질의 축합형 탄닌은 단백질과 결합하기에 적당한 정도로 중합된 것이 아닌가 생각된다.

많은 문헌상에서 여러 식물성 시료에 대한 페놀물질의 함량분석과 특성 등이 제시되고 있지만, 실험방법, 실험설치, 실험재료, 이용한 표준물질 등 여러 요인들이 각기 다르므로, 본 실험결과와 직접적인 함량비교가 매우 어려웠다. 그러므로 각 페놀성 물질의 함량 분석에 대한 공인된 방법이 설정되어 실험실 간의 분석결과를 비교할 수 있어야 할 것이다.

몇가지 가공식품중 페놀물질의 함량

Table 4. Content of phenolics in some processed foods

Food items	Moisture (%)	Major component(%)	Total phenolics (%TAE)*	Condensed tannin(%CE)**
Acorn starch jelly(도토리묵)	88.1	100	0.56	0.01
Buckwheat cold noodle(메밀냉면)	0.1	30	0.17	0.01
Buckwheat noodle(메밀국수)	10.9	36	0.31	0.01
Mugwort noodle(쑥국수)	13.9	14	0.25	0.03
Ginger tea(생강차)	11.1	30	0.22	0.06
Walnut-job's tear tea(호두울무차)	7.7	41	0.18	0.04
Mugwort tea(쑥차)	7.9	35	0.22	0.04
Arrowroot tea(취차)	6.3	10	0.55	0.03

*% tannic acid equivalent on dry matter basis

**% catechin equivalent on dry matter basis

Table 5. Intake of phenolics by 1 serving size of processed foods

Food items	One serving size (g)	Total phenolics (g TAE)*	Condensed tannin (g CE)**
Acorn starch jelly	144	0.80	0.01
Buckwheat cold noodle	150	0.26	0.01
Buckwheat noodle	150	0.47	0.01
Mugwort noodle	150	0.38	0.05
Ginger tea	9	0.02	0.01
Walnut-job's tear tea	20	0.04	0.01
Mugwort tea	13	0.04	0.005
Arrowroot tea	10	0.06	0.003

*tannic acid equivalent

**catechin equivalent

본 실험에 사용한 시료중 가공식품의 형태로 판매되는 8가지 제품의 총페놀함량과 축합형 탄닌함량을 측정한 결과는 Table 4와 같다. 가공식품의 주성분함량을 고려하여, 사용된 원료의 총페놀함량과 비교한 결과 생강차, 호두·울무차, 쑥차에서는 원료보다 낮은 함량을 보였고, 그 외 시료에서는 원료보다 2배 정도 높은 함량을 보였다. 또 축합형 탄닌함량을 비교한 결과 쑥국수, 쑥차, 취차의 경우 원료보다 높은 함량을 보였으며, 그 외의 가공제품에서는 1/5~1/10의 낮은 함량을 보였다. 이러한 차이는 본 실험에서의 원료시료와 가공식품에 사용된 주원료가 다르고, 가공식품중에는 주원료외에 옥수수분, 대두분 등의 다른 원료가 혼합되어 있으며 가공공정중 페놀물질의 변화에 의한 것이 아닌가 생각된다.

이들 가공식품의 serving size를 고려하여 1인당 1회 소비량으로 부터 탄닌 섭취량을 계산한 결과(Table 5), 총페놀은 국수류의 경우 0.26~0.47g, 기호음료인 국산차의 경우 0.02~0.06g였고, 축합형 탄닌은 국수류의 경우 0.01~0.05g, 국산차의 경우 0.003~0.01g이었다. 이중 호두는 단백질 침전성 페놀물질이 많은 원료이므로 단백질 이용저하라는 영양적인 문제를 생각할 수 있겠지만 호두·울무차의 one serving size에 의한 총페놀과 축합형

탄닌의 섭취량은 매우 낮은 수준이므로 *in vitro*와 동물 실험에서 건물기준시 3.8% 수준까지는 영양적으로 무해하다는 것을 감안할 때 단백질 이용에는 커다란 장애를 주지 않을 것으로 판단된다.

요 약

한국인의 식생활에서 널리 이용되고 있는 식물성 식품 및 민간요법에서 이용되는 비상용식품 45가지를 선택하여 총페놀함량은 Folin-Denis 법으로, 축합형 탄닌의 함량은 vanillin 법과 modified vanillin 법으로, 단백질 침전성 페놀물질의 함량은 단백질 침전법으로 측정하였다.

총페놀 함량(건물기준)은 0.1~5.8%로 감잎, 밤속껍질, 모과, 호두, 해바라기씨, 취뿌리에서는 2% 이상의 높은 함량을 보였다. 축합형 탄닌함량(건물기준)은 0~48%로 모과, 밤속껍질 에서 매우 높게 나타났다. 단백질 침전성 페놀성분의 함량(건물 기준)은 0.4~2.2%로 밤속껍질, 호두, 모과에서 매우 높았고 그들의 단백질 침전능은 트립신보다 펩신이나 알부민에서 더 잘 나타났다. 식품중 페놀성물질 함량간의 상관관계를 보면 총페놀 함량과 단백질 침전성 페놀물질의 함량($r=0.65$)과 축합형 탄닌 함량($r=0.56$)간에 높은 상관관계를 보였으나, 축합형 탄닌함량과 단백질 침전성 페놀물질 함량간에는 비교적 낮은 상관관계($r=0.39$)를 보였다. 축합형 탄닌의 중합도를 예측하는 vanillin/Folin-Denis 비를 살펴본 결과 모과, 밤속껍질, 수수에서 높은 값을 보여 결국 낮은 중합도를 보였다. 메밀, 도토리, 쑥, 취 등을 이용한 가공식품에서의 페놀물질 함량은 원료상태에서 보다 낮은 함량을 보여 식품단백질의 이용율에는 큰 장애를 주지 않을 것으로 판단되었다.

문 헌

- Salunkhe, D.K., Chavan, J.K. and Kadam, S.S.: *Dietary Tannins-Consequences and Remedies*. CRC Press, Inc., Boca Raton(1990)
- Singleton, V.L.: Naturally occurring food toxicants-

- Phenolic substances of plant origin common in foods. *Adv. Food Res.*, **27**, 149(1981)
3. Sathe, S.K. and Salunkhe, D.K.: Technology of removal of unwanted components of dry beans, *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **21**, 263(1984)
 4. Makkar, H.P.S.: Protein precipitation methods for quantitation of tannins-a review. *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1197(1989)
 5. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*. 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C.(1980)
 6. Price, M.L., Van Scoyoc, S. and Butler, L.G.: A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 1214 (1978)
 7. Hagerman, A.E. and Butler, L.G.: Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 809(1978)
 8. Bate-Smith, E.C. and Rasper, V.: Tannins of grain sorghum-Luteoforol (leucoluted-linidin) 3',4,4',5,7-penta-hydroxyflavan. *J. Food Sci.*, **34**, 203(1969)
 9. Maxson, E.D. and Rooney, L.W.: Evaluation of methods for tannin analysis in sorghum grain. *Cereal Chem.*, **49**, 729(1972)
 10. Bressani, R., Elias, L.G., Wolzak, A., Hagerman, A.E. and Butler, L.G.: Tannin in common beans-Methods of analysis and effects on protein quality. *J. Food Sci.*, **48**, 1000(1983)
 11. Price, M.L., Hagerman, A.E. and Butler, L.G.: Tannin content of cowpeas, chick peas, pigeon peas, and mung beans. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 459(1980)
 12. Hagerman, A.E. and Butler, L.G.: The specificity of proanthocyanidin-protein interactions. *J. Biol. Chem.*, **256**, 4494(1981)
 13. Butler, L.G., Price, M.L. and Brotherton, J.E.: Vanillin assay for proanthocyanidins (condensed tannins)-Modification of the solvent for estimation of the degree of polymerization. *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1087(1982)
-
- (1994년 2월 19일 접수)