

비름(Amaranth)과 명아주(Quinoa) 재배종의 기능성 물질과 변이

이재학* · 김기준** · 이정일* · 이승택* · 류수노*

Functional Ingredient and Their Some Variance in Amaranth and Quinoa

Jae Hak Lee, Ki Jun Kim, Jung il Lee, Seung Tack Lee
and Su Noh Ryu

目 次

- | | |
|--------------------|---------|
| 1. 비름 스쿠알렌의 기능과 변이 | 3. 맷는 말 |
| 2. 명아주 사포닌의 기능과 변이 | 참고문헌 |

ABSTRACT : Amaranth (*Amaranthus spp.* L.) and quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) are old crops from South, Central America and Central Asia and their grains have been identified as very promising food crops because of their exceptional nutritive value.

Squalene is an important ingredient in skin cosmetics and computer disc lubricants as well as bioactive materials such as inhibition of fungal and mammalian sterol biosynthesis, antitumor, anticancer, and immunomodulation.

Amaranth has a component called squalene (2,6,10,15,19,23-hexamethyl-2,6,10,14,22-tetracosahexaene) about 1/300 of the seed and 5~8% of its seed oil.

Oil and squalene content in amaranth seed were different for the species investigated. Squalene content in seed oil also increased by 15.5% due to puffing and from 6.96 to 8.01% by refining and bleaching.

Saponin concentrations in quinoa seed ranged 0.01 to 5.6%. Saponins are located in the outer layers of quinoa grain. These layers include the perianth, pericarp, a seed coat layer, and a cuticle like structure.

Oleanane-type triterpenes saponins are of great interest because of their diverse pharmacological properties, for instance, anti-inflammatory, antibiotic, contraceptive, and cholesterol-lowering effects.

It is known that quinoa contains a number of structurally diverse saponins including the

* 작물시험장(National Crop Experiment Station, RDA, Suwon 441-100, Korea)

** 건국대학교 농과대학 (Coll. of Agr., Kon-Kuk University, Seoul 143-701, Korea)

<'96. 1. 15 接受>

aglycones, oleanolic acid, hederagenin, and phytolaccagenic acid, which are new potential ingredients for pharmacological properties.

It is likely that these saponin levels will be considerably affected by genetic, agronomic and environmental factors as well as by processing.

With the current enhanced public interest in health and nutrition amaranth and quinoa will most likely remain in the immediate future within the realm of exotic health foods until such time as agricultural production meets the quantities and quality required by industrial food manufacturers.

Key words : Amaranth, Quinoa, Squalene, Saponins, Sapogenin, Functional Ingredient,

수요가 계속 증가되는 전분, 기름, 섬유 등의 공업원료로 이용되며 또한, 영양생리학적으로 중요한 유효성분을 함유하여 새로운 식품원이 되는 신작물(기존작물 대체 또는 보완) 개발연구는 현재 선진국에서는 하나의 중요한 연구과제로 자리잡고 있다⁴⁾. 여기에 소개할 두 신작물 아마란스 (*Amaranthus spp.* L.)와 퀴노아(*Chenopodium quinoa* Willd.)는 유사화곡류(Pseudocereal)로 불리우며 화곡류(Cereal)에 비해 이들이 지니는 높은 이용가치성^{2,16,27,32,35,63)} 때문에 최근에 원산지인 중·남미를 비롯해서 많은 나라에서 활발히 연구가 진행되고 있는 실정이다.

현재 미국에는 Pennsylvania에 Amaranth 연구소, Colorado에 Quinoa연구소, Guatemala에도 Amaranth연구소 등이 설립되어 품종개량 및 재배기술의 향상 그리고 가공체계 및 식품개발에 걸쳐 활발히 연구가 진행중이며 자체 연구학술지도 발간되고 있다^{8,24,54)}. 유럽 각국에서도 최근 다방면에서 연구보고서^{16,23,30,31,32,52,53)}가 나오고 있으며 지속해서 미국, 중·남미처럼 재배면적의 증가와 독특한 맛에 영양가가 높은 식품개발(다이어트 포함)이 활발해지고 있는 실정이다^{2,30)}.

아마란스

아마란스(*Amaranthus spp.* L.)는 비름과에 속하며 *Amaranthus*속은 지구상에 대략 60여 종이며 단지 제한된 몇 종만이 종실용인 재배종이며 나머지는 대부분 잡초종이다. 종실용으로 *A. caudatus*, *A. cruentus*, *A. hypochondriacus*가 대표적이다. 종실용 아마란스는 중앙, 남아메리카에 정착 재배되었으며 가장 오래된 식량작물 중의

하나이다. 페루의 Inka시대와 멕시코의 Azteke 시대에 아마란스는 옥수수, 완두콩과 함께 주식품 원이었다^{2,14,44)}.

아마란스는 C₄식물에 속하는 유일한 쌍떡잎식물로서 C₃식물과 비교해서 단위 수분 소요량에서 대기속에 있는 CO₂를 C₄ pathway를 통해 식물체의 당으로 전환시키는 효율이 높다. 종자의 발아와 초기뿌리의 형성을 위해 아마란스는 일정량의 토양수분을 필요로 하나 일단 어린식물이 형성되면서부터 수분함량에 관계없이 건조한 조건 하에서도 잘 자란다. 실질적으로 아마란스는 건조하고 더운 조건하에서 가장 잘 자란다. 예를 들면 종실용 아마란스는 옥수수와 동일파종시 수분요구량이 옥수수의 1/2~3/5정도이다^{2,44,58)}.

일반적으로 아마란스 종실이 함유하고 있는 성분을 보면 100g당 수분은 6.23~10.72%(밀 13.2%), 탄수화물은 48~69%(밀 69.3%), 단백질은 15.3~18.2%(밀 11.7%), 지방은 5.6~8.1%(밀 2.0%), 섬유는 3.2~5.8%(밀 2.0%)로 일반화곡류에 비해 단백질, 지방, 섬유, 미네랄 원소를 많이 함유하고 있다. 아마란스의 단백질은 특히 화곡류에서 부족한 lysine함량이 예를 들면 단백질 100g당 밀 3.2g, 옥수수 3.4g에 비해 아마란스는 5.2g으로 높으며, 두과작물에서 부족한 황함유 아미노산 함량도 단백질 100g당 대두 3.4g에 비해 4.4g으로 많이 갖고 있으며 또한 균형있게 뛰어난 아미노산 배열을 갖고 있다. Lysine함량은 종에 따라 6.4g / 100g 단백질에 이르는 것도 있다. Amaranth지방은 78.1%가 불포화지방산으로 구성되었고 주 지방산은 리놀레산이다. 아마란스 종실은 또한 화곡류인 밀에 비해 Ca, Fe, Mg을 많

이 함유하고 있으며 Fe함량은 밀보다 5배 정도 높다는 보고가 있다. 식품의 영양생리학적인 측면에서 아마란스는 뛰어난 성분함량을 보유하고 있고, 독특한 맛에 영양가치가 높은 식품개발(빵류, 면류, 죽류, 과자류, 스프류, 케익류, popcorn과 같은 류, 짹티어 사용하는 채소류 등)에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 아마란스는 퀴노아나 메밀과 같이 글루텐 함량이 적고 전분립이 작으며 식품 영양생리학적으로 뛰어난 성분을 갖고 있어 특히, 이유식 시기의 어린이, 임산부 및 산후 모유가 부족한 산모, 글루텐함량이 많은 식품에 알레르기 반응을 보이는 사람에 특히 효과있게 이용될 수 있다^{2,4,28,35,44,59)}.

현재 보고된 식품 이외의 산업적 이용의 가능성 을 보면 (1)아마란스 종자는 뇌와 신경조직 형성에 중요한 역할을 하는 phospholipoid lecithin이 들어있다. (2)종실에 0.34%, 기름함량에 4.6~8%정도의 높은 squalene함량(올리브 기름속에 0.5%의 squalene함량)이 들어 있어 피부화장품 및 컴퓨터 디스크의 매활제에 이용 가능성을 지니고 있다. (3)균일하고 1~3 microns의 크기로 식물종자 중에서 가장 작은 마이크로크리스탈의 전분립자를 가지고 있어 talcum powder(활석 가루에 붕산·향료를 넣은 화장품), 땀띠약, 생물학적으로 분해되는 플라스틱 제품 등에 이용될 수 있다. (4)발효되지 않는 섬유함량이 높아 대장암의 위험부담이 없이 혈청 콜레스테롤 함량을 낮추는 효과가 크다. (5)비타민 E-isomers 즉 tocotrienols의 성분이 들어 있어 혈액에 리포단백농도가 증가한 병인 hyperlipoproteinemia의 경우 혈청 콜레스테롤의 함량을 낮추는 효과가 있다^{35,59)}.

퀴노아

퀴노아(*Chenopodium quinoa* Willd.)는 명아 주과에 속하며 *Chenopodium*속은 지구상에 대략 250여종이 존재하며 재배종인 *Chenopodium quinoa*이외에 대부분 잡초종으로 전세계에 분포되어 있다. 재배종인 퀴노아는 allotetraploid($2n=4X=36$)인 반면 다른 명아주종(*Chenopodium species*)은 diploid, tetraploid, hexaploid 또는 octoploid를 보이고 있다. 예를 들면 *Ch.*

*nuttalliae*는 $2n=4X=36$, *Ch. pollidicaule*는 $2n=2X=18$ 이다. 퀴노아는 잉카제국전 이미 오랫동안 남아메리카의 안데스(Andes)지역에서 적어도 5,000년동안 재배되었으며 콜롬비아 시대 이전에 이 지역 주요작물은 옥수수, 감자 그리고 퀴노아였다.^{50,61,63)} C₃작물인 퀴노아는 다른 작물들이 잘 자라지 못하는 해발 3,000m 이상의 고지대의 건조한 조건하에서도 잘 자란다고 한다.

발아 최적온도는 5°C이며 퀴노아는 품종과 생육단계에 따라 다른 저온 저항성을 나타낸다. 즉 품종 Sajama는 페루지방에서 -5°C까지도 해가 없이 자라는 반면 품종 Kanccola는 같은 온도에서 서리의 피해를 받는다. 영국 Cambridge에서 칠레산 품종인 Baer, Faro, Lifu, Valdivia 그리고 Pichaman과 페루산 품종인 Blanca de Junin은 유묘기에 5°C이하의 온도에서도 서리의 해를 받지 않는다고 한다. 퀴노아는 종자의 발아와 포장 출현 시기에 충분한 수분이 필요하나 그 이후에는 건조에 상당히 강하다. 예를 들면 Altiplano지역의 극심한 한발기간인 1982~1983년에 볼리비아에서 밀과 감자는 각각 44, 66%의 수량 감소를 보였으나 퀴노아는 거의 수량 감소를 보이지 않았다. 퀴노아는 또 품종에 따라 산성토양 (예: pH 4.5를 갖는 페루의 Cajamarca지방)뿐만 아니라 알칼리토양 (예: pH 9.5를 갖는 볼리비아의 Uyuni지방)에서도 잘 자라며, 특히 가벼운 모래토양에도 재배가 적합하다고 한다^{7,16,23,50,61)}.

퀴노아 종자에는 보리, 밀 등 일반 화곡류에 비해 많은 조단백, 조지방, 미네랄 원소를 함유하고 있으며, 이와 더불어 특히 아미노산 및 지방산 구성이 매우 뛰어나 최근 들어 독특한 맛에 영양가치가 높은 식품개발(빵류, 면류, 죽류, 과자류, 스프류 등)에 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 퀴노아 종실이 함유하고 있는 일반성분을 보면 100g당 수분은 9.6~10.5%, 탄수화물은 61.7~74.3%, 단백질은 12.8~15.7%, 지방은 6.2~9.3%, 섬유는 2.1~3.2%, 회분(미네랄)은 2.4~3.7%이다. 단백질함량은 지역, 품종, 특히 질소비료 시비수준에 따라 20%가 넘는다는 여러 보고가 있다.

퀴노아 단백질은 특히 화곡류에서 부족한 ly-

sine 함량 예를 들면 단백질 100g당 밀 3.2g, 옥수수 3.4g에 비해 6.6g으로 높으며, 두과작물에서 부족한 황함유 아미노산 함량도 단백질 100g당 대두 3.4g에 비해 4.8g으로 높으며 균형있는 아미노산 구성과 함께 분유(우유)와 유사한 아미노산 구성을 갖고 있다.

퀴노아 지방은 90%가 불포화지방산이고 리놀레산이 주 지방산이다. 한편으로 퀴노아 기름의 99% 이상이 불포화지방산으로 구성되었다는 보고도 있다. 퀴노아 기름은 높은 불포화지방산을 갖고 있음에도 불구하고 산화에 높은 안정성을 갖고 있는데 화곡류에 비해 이 종자가 많이 함유하고 있는 α -tocopherol의 항산화작용에 기인한 것으로 보고 있다.

퀴노아는 또한 화곡류에 비해 K, Ca, Mg, Na, Fe 그리고 Cu함량이 높아 식품이용시 유용한 미네랄 공급원이다. 특히, 퀴노아에 함유된 Fe은 FeSO₄의 Fe와 매우 유사한 평가를 받아 인체에 있어 Fe의 좋은 공급원으로 이용된다.

퀴노아 종실은 특히 과실의 외부(Perianth, Pericarp, 종피, 큐티큘라와 비슷한 층)에 saponin을 함유하고 있지만 식품 이용시 이 부위가 제거된다. Saponin함량은 품종에 따라 다르며 69 품종을 조사한 결과를 보면 평균 0.65%(0.01~4.65%)를 나타내고 있으며 식품 이용시 제거된 겹질부위를 이용하면 높은 함량의 saponin을 추출 이용할 수 있다^{3,13,16,24,27,28,32,51,61,63)}.

옛 문헌에 퀴노아와 Canihua는 이뇨제, 구토제로 쓰였으며 또한 간에 생기는 병, 결핵, 콜레라, 맹장염 그리고 암의 치료에 효과적이었다고 하며 또한 현기증 그리고 고공병 치료에 사용되었다고 한다. 또한 Andes 지역의 학자들은 퀴노아는 고산병, 뼈에 생기는 병에 좋으며 일반적으로 퀴노아는 모유를 좋게 하고 임신과 산후조리에 좋은 영양원이라 한다. 특히, 검은 종자를 갖는 품종이 결핵과 소화기능에 좋다고 하였다⁽³⁾.

아마란스와 퀴노아의 유효성분중 산업적으로 이용 가능하며 기능성분으로서 중요한 아마란스의 스쿠알렌과 퀴노아의 사포닌에 대해 구체적으로 기술하고자 한다.

1. 비름 스쿠알렌의 기능과 변이

1) 스쿠알렌의 구조와 생성

스쿠알렌은 1906년 일본의 유지화학자 쓰지모도 미쓰마루 박사에 의해 상어의 간에서 발견되어 학계에 발표되면서부터 체계적으로 세계에 알려지게 되었고 그후 1935년 스위스 쥬리히 대학의 노벨상 수상자인 폴 카라 교수에 의해 그 분자구조식이 밝혀져 일본이나 유럽, 미국지역의 학계에도 많은 관심을 불러 일으켰다.

스쿠알렌은 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-2,6,10,14,22-tetracosahexaene으로 구성되어 있으며 분자구조식은 그림 1에서 보는 바와 같이 고도의 불포화 탄화수소로서 화학구조상 특이하게 이 중결합이 6군데나 있는 탄소 30개에 수소 50개가 결합된 C₃₀H₅₀의 물질이다^{46,62)}.

스쿠알렌은 심해 상어의 간에 함유된 기름의 주성분으로 용고점이 극히 낮은 기름 액체이다. 심해상어 중에서도 아이상어가 스쿠알렌함량이 많은데 아이상어는 몸길이가 1~1.5m 정도이며 간의 무개는 체중의 25%를 차지하며 간의 75%가 간유이다. 그 간유의 50~90% 정도가 스쿠알렌이다.

스쿠알렌은 인체내에서도 생성되며 소량이 전신에 분포되어 있는 물질이며 특히 사람의 피부 표층지방은 약 12%가 스쿠알렌으로 구성되어 있어 인체에는 상당히 친밀한 것이다. 인체 각 부위 별 함유된 스쿠알렌의 함유량은 kg당 피하지방 300mg, 피부 148mg, 임파절 52mg, 동맥 내막 40mg, 혀장 30mg, 골격 근육 25mg, 심장 24mg, 부신 22mg, 간장 21mg, 대장 20mg, 신장 18mg, 소뇌 8mg, 대뇌 6mg 등이다. 10대 후반 여성들의 탄력 있고 윤기 나는 아름다운 피부는 특히 이 시기가 표피지질중 스쿠알렌 함량이 가장 많이 있는 시기이기 때문이다⁴⁶⁾.

생체내에서 만들어진 스쿠알렌은 주로 간에서 생성되며 활성초산인 acetyl-CoA를 시작물질로 하여 mevalonic acid, isopentenyl pyrophosp-

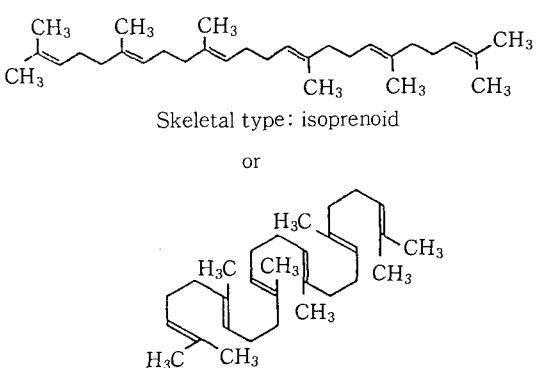


Fig. 1. Molecular structures of squalene⁶²⁾.

hate, geranyl pyrophosphate와 farnesyl pyrophosphate를 거쳐 스쿠알렌이 생성된다(그림 2).

스쿠알렌은 이소프렌 단위 $[CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2]$ 6개가 모여 구성되었으며 모든 환상구조의 트리터페노이드(all cyclic triterpenoids)의 직접적인 전구물질로서 작용한다. 이에 대한 자세한 설명은 뒤에 설명된 퀴노아 사포닌(2항 2-1절)의 터페노이드에서 자세히 다루었다.

2) 스쿠알렌의 기능

중국의 한의서 『본초강목』의 한방처방중 상어에 대한 항목이 약 2페이지에 걸쳐 수록되어 있고 옛부터 상어간유는 어민들 사이에 전통적 민간요법으로 사용되었으며 어네스트 헤밍웨이의 소설 노인과 바다에서 어부들이 상어간유를 매일 한컵씩 마시면서 혹독한 추위와 감기를 견디었고 어부들의 눈에도 좋았다고 수록되었다 세모스쿠알렌. ⁴⁶⁾. 일반적으로 스쿠알렌 시판 제품의 유용성 문귀를 보면 스쿠알렌은 이중결합이 6개 있어 탄소원자 30개에 빈 자리없이 수소원자가 채워질려면 62개가 필요.한데 12개가 부족한 50개밖에 없어 이 빈 자리를 물(H_2O) 6분자에서 수소원자 12개를 취하여 포화탄화수소인 스쿠알란이 되고 산소 원자 6개를 방출한다는 이론으로 부족한 산소를 공급해 세포를 활성화 시킨다고 하며 신체의 전반적인 기능을 도와 신진대사를 촉진하며 조직을 부활하고, 체액 정화작용, 강력한 살균작용, 피하지방의 기능향진 부활, 성인병 예방 등으로 소개되었다⁴⁶⁾. 식품공전에 실려있는 스쿠알렌 식품의 유용성 표기를 보면 생체기능 조절물질 보급, 뇌호흡기능 보조, 면역기능 강화²⁵⁾, 질병치료를 위한 장기적 약물 투여시 약물로 인한 부작용 등의 경감이 실려 있다.

최근에는 스쿠알렌의 대사, 생리활성작용, 간기

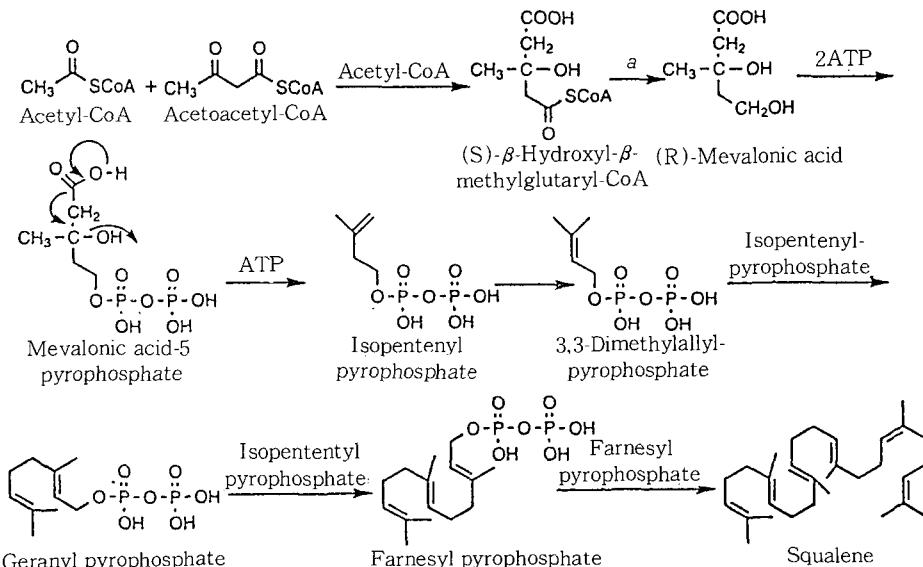


Fig. 2. Formation of squalene from acetyl-CoA units¹⁸⁾.

Table 1. Concentrations of terbinafine causing inhibition of sterol biosynthesis in cells of various fungi⁵⁵⁾

Fungus	Inhibitory concn. (mg /l)*	
	50%	95%
<i>Trichophyton rubrum</i>	0.0005	0.02
<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	0.002	0.04
<i>Aspergillus fumigatus</i>	0.07	1.2
<i>Candida parapsilosis</i>	0.006	0.3
<i>C. albicans</i>	0.008	0.2
<i>C. glabrata</i>	0.04	0.9

* Drug concentration causing 50% or 95% inhibition of sterol biosynthesis, measured by [¹⁴C] acetate incorporation, compared with untreated controls (mean of three separate experiments).

능 개선, 면역성 향상 등의 관점에서 기능성 식품으로의 검토가 이루어지고 있으며 밝혀진 학술연구보고의 예를 들면 스쿠알렌 대사작용을 통한 sterol 합성저해와 이를 통한 항균 작용, 간기능 개선작용, 항종양제와의 병용효과, 항암제와의 병용효과 또는 면역기능 등이 있다.

Long 등³⁶⁾, Ryder^{55,56)}의 항균작용에 대한 보고를 보면 아닐라민 (allylamines)은 최근 개발된 합성 항균물질로서 병을 유발하는 균의 임상학적 적용성을 갖는다고 한다. 이 아닐라민에 속하는 화합물중 폭 넓은 균을 저해하는 항균물질은 먼저 naftifine과 terbinafine으로 칭할 수 있다 (표 1, 2).

Naftifine과 terbinafine의 항균 활성을 전적으로 균의 ergosterol 합성 저하에 기인하며 다른 아닐라민화합물 등과 같이 이들의 의약적인 1차 반응기작은 균의 스쿠알렌 에폭시다제(fun-

gal squalene epoxidase: squalene mono-oxygenase)의 저해에 있다고 한다. 여기서 스쿠알렌 에폭시다제(이 항목뒤에 서술된 스쿠알렌에서 sterol로의 생합성 대사작용 참조)는 탄화수소 스쿠알렌 (hydrocarbon squalene)을 거의 모든 균의 세포막 기능을 위해 요구되는 견고한 스테롤 환상 구조로 전환시키는 역할을 하는 효소이다.

아닐라민에 처리된 균 세포는 ergosterol이 고갈되고 세포내에 높은 수준의 스쿠알렌이 축적되며 이러한 스쿠알렌 축적효과가 이들 물질의 항균 활성에 기인하는 것으로 보인다. 특히 아닐라민은 사상균과 Candida의 몇 종에 일차적으로 항균활성을 보이나 이 아닐라민이 직접적으로 세포 치사에는 관여하지 않는다고 하며 세포의 치사는 이차적으로 스쿠알렌 에폭시다제의 저해인 것으로 여겨지며 균세포의 비활성은 항상 높은 세포내의 스쿠알렌 함량과 밀접한 관계가 있으며 이 원인을 세포막의 파괴에 기인한 것으로 보았다.

Cattel 등¹²⁾은 동물, 고등식물, 균조직에서 sterol의 근본역할에 비추어 보아 스쿠알렌을 폴리싸이클릭 트리터페노이드(lanosterol, cycloartanol, cucurbitadienol 그리고 beta-amyin)로 전환시키는 효소그룹 중의 하나인 2,3-옥시도 스쿠알렌 싸이클라제 (2,3-oxidosqualene cyclase)의 저해제가 Hipocholesterolenic 병, antifungal 또는 phytotoxic에 매우 선택적인 의약품이 될 수 있다고 주장하며 그의 실험에서 2-aza-2-dihydrosqualene과 이들의 유도체들이 이 cyclase에 강한 저해작용을 나타낸다고 했다. Gerst 등²⁰⁾도 2,3-옥시도스쿠알렌-라노스테롤 싸이클라제(2,3-oxidosqualene-lanosterol cyclase)를 저해하는 새로운 화합물인 2-aza-2,3-dihydro-squalene의

Table 2. Inhibition of microsomal squalene epoxidase from *Candida* species and rat liver by naftifine, terbinafine and SDZ 87-469 (a chlorbenzthiophene derivative of tervinafine)
55)

Compound	Concentration (μ M) for 50% inhibition		
	<i>C. albicans</i>	<i>C. parapsilosis</i>	Rat liver
Naftifine	1.1	0.34	144
Terbinafine	0.03	0.04	77
SDZ 87-469	0.011	0.03	43

효과에서 이 저해효과는 2,3-[¹⁴C] oxidosqualene과 2,3-22,23-[¹⁴C] dioxidosqualene의 세포내 측적에 밀접한 관련이 있다고 했으며 Ryder 등⁵⁷⁾도 이 화합물이 *C. albicans*와 쥐간의 마이크로솜에서 다양한 정도로 스쿠알렌 에폭시다제와 2,3-옥시도스쿠알렌 싸이클라제를 저해하며 쥐간의 에폭시다제는 2,4 micro Mol의 2-aza-2,3-dihydrosqualene에 의해 50% 정도 저해를 받았다고 보고하였다.

Ikekawa 등²²⁾에 의한 항종양 그리고 Yamaguchi 등⁶⁴⁾과 Nakagawa 등⁴³⁾에 의한 항암효과는 스쿠알렌의 자체 효과보다는 항암제에 병용할 때 항암, 항종양제의 독성과 항암 활성의 효력을 더해 주는 효과제로 사용되고 있다. 다양한 항암제 즉 adriamycin(ADM), 5-fluorouracil(5-FU), bleomycin(BLM) 그리고 cis-dichlorodiamino platinum(CDDP)은 스쿠알렌 병용투여로 인해 항암 효과가 강화되었다고 한다. 한 예로 스쿠알렌은 세포로부터 ADM의 유출을 방해함으로 인해 ADM의 독성효과를 높여 주었을 가능성을 보여 주었고, Sarcoma 180(S180) ascites cells에 대해 항종양제들의 항종양 활성에 대한 스쿠알렌 병용효과를 실험한 Nakagawa 등⁴³⁾의 결과 ADM, BLM 또는 CDDP는 S180에 대해 스쿠알렌 병용효과가 현저하였으나 5-FU는 미비하였다. 더불어 항암제인 3-[C₄-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl]-1-(2-chloroethyl)-1-nitrosourea (약자 ACNU)에 대한 쥐(mouse와 rats)의 종양 체계에 대하여 Yamaguchi 등⁶⁴⁾은 스쿠알렌과 ACNU의 동시 투여는 매우 효과적인 것으로 보고하였다.

스테로이드 생합성은 squalene의 효소-촉매 에폭시화에 의해 squalene oxide(2,3-oxidosqualene)를 만들므로써 반응이 시작되고, 이어서 산-촉매 고리화반응과 다수의 카르보 양이온 자리옮김이라는 특수한 단계(여기 2,3-oxidosqualene-sterol cyclase가 관여)를 거쳐 Lanosterol (그림 3)이 생성된다.

Lanosterol은 다른 효소에 의해 분해되어 cholesterol이 생성되고 cholesterol 자체는 다른 효소에 의해 종류가 다른 스테로이드를 생성하는 주

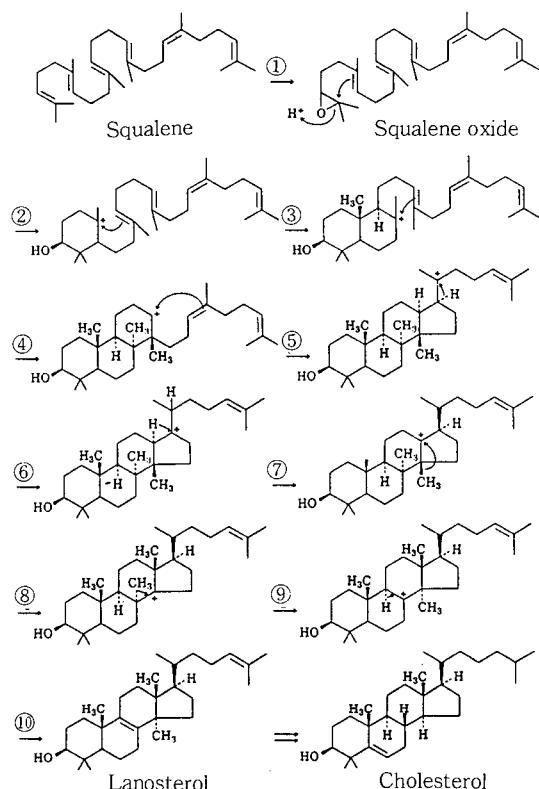


Fig. 3. Conversion of squalene to cholesterol.
34)

체가 된다. Squalene에서 lanosterol로 되는 생합성적 변환에 포함되어 있는 카르보 양이온 자리옮김의 정확한 순서는 다음 각 단계를 거친다³⁴⁾.

단계 1 Squalene oxidase(squalene epoxidase) 효소가 squalene의 말단 이중결합만을 선택적으로 에폭시화 하여 squalene oxide(2,3-oxidosqualene)가 생성된다.

단계 2 Squalene oxide에 양성자 첨가가 일어나고 여섯 탄소가 떨어진 이중결합의 친핵성 골격에 의해 에폭시 고리가 열리고 고리형 카르보양 이온 중간체가 생성된다.

단계 3 단계 2에서 생성된 3차 카르보 양이온 중간체는 여섯 탄소 떨어진 또 다른 이중결합에 의해 공격을 받아 두번째 카

르보 양이온 중간체가 형성된다.

단계 4 적당한 위치에 있는 이중결합이 카르보 양이온을 공격하여 세번째 고리화가 일어난다.

단계 5 네번째와 마지막 고리화가 일어나 오원자 고리를 형성한다.

단계 6 수소 음이온 옮김에 의해 카르보 양이온 자리옮김이 일어난다.

단계 7 두번째 수소 음이온 옮김은 또 다른 카르보 양이온을 형성한다.

단계 8 카르보 양이온의 자리옮김은 메틸기의 이동에 의해 일어난다.

단계 9 두번째 메틸기 이동은 마지막 카르보 양이온 중간체를 생성한다.

단계 10 양이온 중심 옆에 있는 탄소로부터 양성을 자를 않고 lanosterol을 생성한다.

스쿠알렌에서 콜레스테롤의 생합성경로를 살펴보았듯이 일반적으로 동물에서 추출된 스쿠알렌은 콜레스테롤의 전구물질로서 생체내에서 생합성을 통해 간장의 콜레스테롤을 증가시켜 준다. 하지만 닭의 사료로 아마란스 종실의 영양가치를 평가한 Laovoravit 등²⁹⁾의 실험에 의하면 아마란스 종실(raw amaranth)이 30%가 섞인 사료를 먹인 닭의 간 콜레스테롤 함량이 $0.26 \pm 0.05\%$ 로서 표준사료인 옥수수만을 먹인 닭의 간 콜레스테롤 함량인 $0.28 \pm 0.04\%$ 와 차이가 없는 것으로 보아 아마란스에 함유한 스쿠알렌은 간의 콜레스테롤 합성을 영향을 주지 않는다고 하였으며, 10%의 아마란스기름과 목화씨 기름을 쥐에 먹인 후 콜레스테롤 함량을 비교한 Garcia 등¹⁹⁾의 실험결과도 비슷한 양상을 띠었으나, 아마란스 종에 따라 다른 양상을 보였다. 특히 *A. hypochondriacus*의 경우는 다른 처리에 비해 먹인 기름 함량이 증가되어도(5→10%) 쥐 간의 콜레스테롤 함량에는 변화가 없는 것으로 나타났다(표 3).

이들 실험에 사용한 아마란스 종실, 목화씨, 옥수수종실의 기름에 함유한 스쿠알렌 함량은 평균 각각 7, 0.01, 0.04%를 함유하고 있어⁵⁾, 실험에 사용된 단일성분 스쿠알렌 량은 극히 미량으로써 앞으로 조지방이 아닌 아마란스 종실에 함유된 스쿠알렌 단일물질이 콜레스테롤 함량에 미치는 영

향을 다시 재검토해 볼 필요가 있다.

스쿠알렌은 위에 설명한 기능성 외에도 상업적으로 피부화장품과 컴퓨터 디스크의 매활제로 사용되고 있다. 피부화장품으로는 정제 스쿠알렌의 이중결합 부분에 수소를 첨가하면 포화 탄산수소인 스쿠알란($C_{30}H_{62}$)이 되는데 이는 화장품의 기초원료가 되며 스쿠알란은 무미, 무취, 무색의 투명액체로 끈적거리지도 않고 피부에 흡수되어, 보윤, 보습, 탄력 등을 도와준다고 한다^{35,46)}.

3) 스쿠알렌의 함량 변이

아마란스는 일반 화곡류의 기름함량, 즉 밀(2.0%), 쌀(2.2%), 옥수수(4.5%) 등보다는 기름 함량이 평균 7.6%로 종실에 많이 보유하고 있으며, 아마란스에 함유한 스쿠알렌함량은 전체 종실의 300분의 1(0.33%)정도이고 종실기름에 5~8%정도를 함유하고 있다. 스쿠알렌은 표 4에서 보는 바와 같이 기름중 비누화 시킬 수 없는 물질(unsaponifiable matter)의 주성분이다^{5,35)}.

아마란스는 표 4, 표 5에서 보는 바와 같이 일반 상어 간유와 아이상어간유 등을 제외하고는 다른 동물과 일반 다른 식품 기름속에 함유된 스쿠알렌 함량보다 월등히 많은 양을 함유하고 있다^{5,17)}.

Becker 등⁶⁾과 Becker⁵⁾는 스쿠알렌 함량이 아마란스 종(Species), *A. cruentus*(4.6% 또는 6.96% of oil), *A. edulis*(6.7% of oil)에 따라 차

Table 3. Cholesterol content in serum of rats fed casein diets with amaranth or cotton seed oil¹⁹⁾

Origin and level of oil	Cholesterol content(mg / dl)	
Cotton seed	5%	156 ^d
<i>A. caudatus</i>	5%	157 ^{c,d}
<i>A. cruentus</i>	5%	176 ^{a,b}
<i>A. hypochondriacus</i>	5%	171 ^{b,c}
Cotton seed	10%	182 ^{a,b}
<i>A. caudatus</i>	10%	189 ^a
<i>A. cruentus</i>	10%	185 ^{a,b}
<i>A. hypochondriacus</i>	10%	176 ^{a,b}

^{a,b,c,d} Statistical difference($P < 0.05$) between values with different letters.

Table 4. Squalene content and unsaponifiable matter in oils from various sources⁵⁾

Source	Squalene (%)	Unsaponifiable matter (%)
Amaranth seed oil		
<i>A. cruentus</i>	6.96	8.84
<i>A. cruentus, refined</i>	8.01	n.d
<i>A. edulis</i>	6.7	n.d
Olive oil	0.1~0.7	0.61~0.65
Wheat germ oil	0.1	4.78~4.98
Rice bran oil	0.3	4.10~4.22
Cotton seed oil	0.01	0.60~0.69
Shark liver oil	33.6~43.6	36.1~47.7
Dogfish liver oil	90.4~95.2	91.5~94.1

n.d=not determined.

이가 있다고 보고하였으며 Ologunde 등⁴⁵⁾은 스쿠알렌의 함량에 영향을 주는 기름함량과, 기름 중 비누화 시킬 수 없는 물질이 아마란스의 종 및 품종간 커다란 변이를 보이고 있으며 기름함량의 변이폭은 4.08에서 6.75% 범위에 있으며 비누화 시킬 수 없는 물질도 8.9에서 12.5%의 변이폭을 보이고 있다(표 6).

Lyon 등³⁷⁾에 의하면 아마란스 기름속에 함유한 스쿠알렌 함량(6.96%)은 알칼리 정제 및 표

백 후(8.01%)에 높아진다고 보고하였고, Singh⁶⁰⁾은 아마란스 종자를 빵튀기(puffing)하였을 때의 스쿠알렌 함량이 튀기지 않았을 때보다 무려 15.5% 증가하였다고 보고하였다. 살펴본 바와 같이 아직까지 아마란스가 함유한 스쿠알렌의 함량변이에 관한 보고는 미비한 실정이다.

2. 명아주 사포닌의 기능과 변이

1) Terpenoid(사포닌)의 분류

Terpenoid는 isoprene분자 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 가 두 개 또는 그 이상 축합되어 이루어진 물질로서 C_5 단위의 수로 분류된다(표 7). 휘발성 정유성분인 mono- 및 sesquiterpene, 휘발성이 적은 diterpene 및 불휘발성인 triterpenoid, sterol, carotenoid 색소 등으로 식물의 성장대사 및 생태에 매우 중요한 역할을 한다³³⁾.

Terpenoid의 생합성 전구물질은 초산으로부터 mevalonic acid를 경유하여 형성된 isopentenyl pyrophosphate이며 이 전구물질로부터 triterpenoids의 생체내에서의 생합성 경로는 그림 4에 나타낸 것과 같다. 즉 isopentenyl pyrophosphate 두 분자가 축합하여 geranyl pyrophos-

Table 5. Squalene content of various fats¹⁷⁾

Fat	No.of samples	Squalene (mg. /100g Fat)	Fat	No.of samples	Squalene (mg /100g Fat)
Olive	44	136~708	Grape seed	1	7
Cotton seed	12	4~12	Almond	1	21
Corn	9	19~36	Cocoa	1	none
Peanut	11	13~49	Coconut	1	2
Sunflower	3	8~19	Linseed	1	4
Soya bean	9	7~17	Butter	1	7
Tea seed	3	8~16	Cod liver	1	31
Sesame	1	3	Seal	1	35
Rape	1	28	Chicken	1	4
Mustard	1	7	Lard	1	3
Patua	2	2~5	Beef	1	10
Rice bran	1	332			

* Squalene hexahydrochloride crystals obtained from all fats with exception of cocoa butter, which was not examined microscopically.

* These data were calculated from the halogen absorption of the unadsorbed residues obtained by the chromatographic treatment of the unsaponifiable matter

Table 6. Percent crude oil and unsaponifiable matter content of grain amaranth varieties⁴⁵⁾

Species	ID number	% Crude oil (w/w fresh wt)	Unsaponifiable content of oil extract (%)
<i>A. cruentus</i>	1034	5.300	9.500
<i>A. cruentus</i>	343	5.595	10.775
<i>A. cruentus</i>	1011	5.775	10.300
<i>A. hypochondriacus</i>	1046	4.650	9.215
<i>A. hypochondriacus</i>	1024	4.538	10.175
<i>A. caudatus</i>	988	5.785	9.700
<i>A. caudatus</i>	713	6.680	9.225
<i>A. hypochondriacus</i>	674	4.553	8.900
<i>A. hypochondriacus</i>	646	5.670	10.190
Unknown Amaranthus sp	004	6.343	12.520
<i>A. hybridus</i>	1047	6.238	9.750
<i>A. hypochondriacus</i>	1023	4.083	9.475
<i>A. cruentus</i>		5.430	9.300
<i>A. hypochondriacus</i>	718	6.750	9.293
Unknown Amaranthus sp	662	5.760	11.325

Values are means of 4 replicates \pm standard deviation of the means.

Table 7. Classification of terpenoid³³⁾

No. of isoprene unit	No. of carbon	Name	Typical compounds and distribution
1	C ₅	isoprene	discovery in <i>Hamamelis japonica</i> leaf
2	C ₁₀	monoterpene	monoterpene types in essential oil (ex: menthol in Peppermint) monoterpene lactone(ex: nepetalactone) tropolone(content in Gymnosperms)
3	C ₁₅	sesquiterpenoid	sesquiterpene types in essential oil sesquiterpene lactone(especially rich in Compositae) abscisin(ex: gibberellic acid)
4	C ₂₀	diterpenoid	diterpene acid in compounds of plant resin gibberellin(ex: gibberellic acid)
6	C ₃₀	triterpenoid	sterol(ex: sitosterol) triterpene(ex: β -amyrin) saponin (ex: yamogenin) cardiotonic glycosides
8	C ₄₀	triterpenoid	carotenoid(ex: β -carotene)
n	C _n	polysisoprene	rubber(ex: rich in <i>Hevea brasiliensis</i>)

phate(C₁₀)가 되고 geranyl pyrophosphate와 isopentenyl pyrophosphate가 축합하여 farnesyl pyrophosphate(C₁₅)가 생성되고 두 개의 farnesyl 단위로부터 triterpenoid가 생성된다.

Triterpenoid는 6개의 isoprene단위로 이루어진 화합물로서 비교적 복잡한 환상구조를 가지며

거의 모두가 -OH, -CHO, -COOH 등의 관능기를 갖고 여기에 속하는 대표적인 화합물을 보면 sterol, triterpene, saponin, 강심배당체 등이 있다. 두 분자의 farnesyl pyrophosphate에서 이루어진 squalene이 모든 triterpenoid 전구물질이 되며 squalene의 입체구조에 따라 여러종류의 트

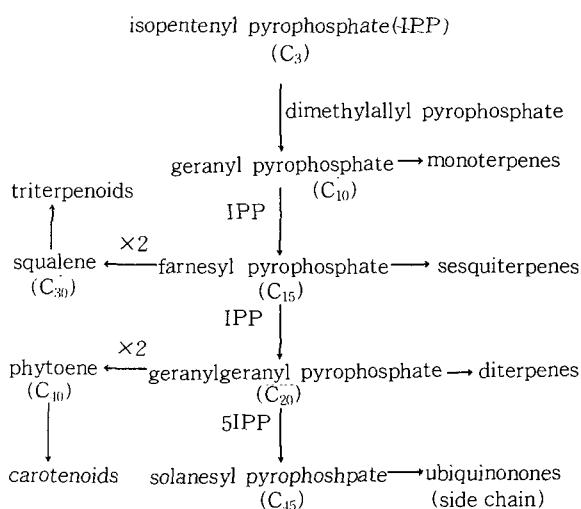


Fig. 4. Biosynthesis of terpenoid³³⁾.

리터페노이드가 생성된다. Squalene의 폐환은 squalene expoxide(산소위치)에 protonation(수소 첨가)됨으로써 시작되는데 여기에 chair-boat-chair-boat형과 chair-chair-chair-boat형으로 배치되는 경우가 있다. Chair-boat-chair-boat형에는 lanostane, cycloartane계 물질들이 생성되며 chair-chair-chair-boat형에는 dammarane, oleanane, ursane, lupane계 물질들이 생성된다. Lanostane계에 속하는 대표적인 물질은 lanosterol이며 cholesterol생합성의 중요한 중간체이다(생합성 경로는 스쿠알렌 항 참조).

인삼 saponin의 aglycone인 20-epi-protopanaxadiol 및 20-epi-protopanaxatriol은 dammarane계 물질이다. Oleanane계 물질은 pentacyclic triterpene중 가장 많이 알려져 있는 물질이며 β -amyrin이 기본화합물이며 여러가지 산화체가 발견되었다. Oleanane계에 이어 자연에 많은 pentacyclic triterpene은 ursane계 물질로서 α -amyrin이 기본 화합물이며 또한 여러 산화체가 발견되었다. Lupane계 화합물은 oleanane, ursane계 화합물에 이어 널리 식물계에 분포되어 있는 pentacyclic triterpene이며 lupanol이 기본화합물이다.

실제로 saponin 함유 생약이 많으며 인삼 (Pa-

nax ginseng)을 비롯하여 시호 (*Bupleurum falcatum*) 목통 (*Akebia quinata*), 감초 (*Glycyrrhiza uralensis*), 길경 (*Platycodi grandiflorum*), 상록 (*Phytolacca americana*), 원자 (*Polygonum tenuifolia*), 승마 (*Cimicifuga simplex*), 지유 (*Sanguisorba officinalis*), 힙환피 (*Albizzia julibrissin*) 등이 있다.

Spirostane계 화합물의 glycoside를 특히 steroid saponin이라고 하고 spirostanol계 유도체는 steroid sapogenin이라고도 하며 steroid saponin 함유 생약으로는 토복령 (*Smilax glabra*), 지모 (*Anemarrhema asphodeloides*), 백문동 (*Ophiopogon japonicus*) 등이 있다³³⁾.

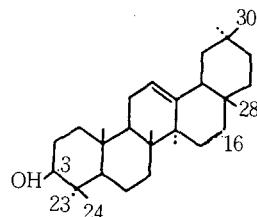
2) 사포닌의 기능과 퀴노아 사포닌의 성분

Triterpenoid glycoside의 수용액을 흔들면 거품이 나고 용혈작용, 소독작용 등 Saponin의 성질이 나타난다. saponin에는 거담, 진해, 항염증, 증추억제, 피로방지, cholesterol 대사 촉진, 혈산과 단백질의 합성촉진, 감염방어, 항암, 항균작용 등 다양한 작용이 알려져 의약품 개발에 기대가 크다^{33,39)}.

잠재적으로 상업적 가치가 높은 글리코사이드인 triterpene saponins은 하나 또는 두개의 당족사슬(sugar side chains)로서 대체된 tetra- 또는 pentacyclic triterpene aglycone(글리코사이드의 비탄수화물 부분)으로 구성되어 있으며 이 화합물은 항염증, 콜리스테롤 저하, 항균, 피임 및 거품을 내는 특성들이 있어 의약, 농업 및 상업적 이용에 유용하다. 여기에 대표적인 작물은 사탕무우, 알팔파, 시금치, 대두 등이 있다^{9,11)}. Triterpene saponins 중 oleanane형 triterpenes은 식물에 가장 널리 분포되어 있는 천연 화합물로서 다양한 약리적인 특성 즉 항염증, 항생제, 피임약, 콜레스테롤 저하효과 등이 있어 큰 흥미가 있다¹¹⁾. Oleanane형 triterpenes의 분자구조와 화학구조식에 따른 대표적인 aglycone의 이름은 표 8에 표시하였다.

지금까지 알려진 바로 퀴노아는 구조적으로 다양한 사포닌을 함유하고 있는데 퀴노아 사포닌이 가지는 대표적인 triterpenes의 aglycones은 ole-

Table 8. Chemical structures of oleanane-type triterpenes



Name	Substituent				
	16	23	24	28	30
β -Amyrin	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Oleanolic acid	H	CH ₃	CH ₃	COOH	CH ₃
Erythrodiol	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OH	CH ₃
Gypsogenin	H	CH ₃	CHO	COOH	CH ₃
Echinocystic acid	OH	CH ₃	CH ₃	COOH	CH ₃
Hederagenin	H	CH ₂ OH	CH ₃	COOH	CH ₃
Queretaroic acid	H	CH ₃	CH ₃	COOH	CH ₂ OH



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
7 : -H	-H	-CH ₃	-H	6 : -OH	-CH ₃	-Glc	-Ara
1 : -Ara ³ -Glc	-Glc	-CH ₃	-H	1 : -OH	-CH ₃	-Glc	-Ara ³ -Glc
2 : -Gal ³ -Glc	-Glc	-CH ₃	-H	2 : -OH	-CH ₃	-Glc	-Ara ³ -Glc
6 : -Ara	-Glc	-CH ₃	-H	3 : -OH	-COOCH ₃	-Glc	-Ara
9 : -Ara ³ -Glc	-H	-CH ₃	-H	4 : -OH	-COOCH ₃	-Glc	-Ara ³ -Glc
10 : -Gal ³ -Glc	-H	-CH ₃	-H	5 : -OH	-COOCH ₃	-Glc	-Gal ³ -Glc
11 : -H	-H	-COOCH ₃	-H	7 : -H	-COOCH ₃	-Glc	-Ara ³ -Glc-Glc
12 : -H	-H	-COOCH ₃	-OH	14 : -H	-COOCH ₃	-H	-H
3 : -Ara	-Glc	-COOCH ₃	-H	16 : -H	-COOH	-H	-Ara ³ -Glc-Glc
4 : -Ara ³ -Glc	-Glc	-COOCH ₃	-H	8 : -H	-CH ₃	-Glc	-Ara ³ -Glc-Glc
5 : -Gal ³ -Glc	-Glc	-COOCH ₃	-H	17 : -H	-CH ₃	-H	-H
Ara : α -L-arabinopyranosyl				9 : -OH	-COOCH ₃	-Glc	-Ara ³ -Glc-Glc
Glc : β -D-glucopyranosyl				18 : -OH	-COOCH ₃	-H	-H
Gal : β -D-galactopyranosyl				10 : -OH	-CH ₃	-Glc	-GlcA
				11 : -OH	-CH ₃	-Glc	-GlcA
				19 : -OH	-CH ₃	-H	-H
				12 : -H	-CH ₃	-Glc	-GlcA ₃ -Xyl
				13 : -OH	-CH ₃	-Glc	-GlcA ₃ -Xyl
Ara : α -L-arabinopyranosyl							
Glc : β -D-glucuronopyranosyl							
Gal : β -D-galactopyranosyl							

Fig. 5. Chemical structures of six oleanane type saponins from brans of the quinoa grains.

anolic acid와 hederagenin 그리고 phytolacca-

Fig. 6. Chemical structures of seven oleanane type saponins from brans of the quinoa grains.

genic acid이다^[11,21,26,27,40,41,42,50].

지금까지 밝혀진 퀴노아 사포닌의 주 aglycones인 oleanolic acid, hederagenin 그리고 phytolaccagenic acid의 화학구조식에 따른 성분차이를 살펴보면 다양하다.

최근 Mizui 등^{41,42)}은 퀴노아종실을 도정하여 얻은 거(Bran of quinoa)로부터 13가지의 oleanane계 사포닌을 분리하였는데 13가지 사포닌중 3개는 이미 자연에 존재하는 화합물로서 즉 *Hedera nepalensis*로부터 분리된 HN-Saponin F(그림 5에서 번호 6), *Panax* spp.의 Rizomes에서 분리된 chikusetsusaponin Va(그림 6에서 번호 10)와 이 식물종자에서 얻어진 quinoside D(그림 6에서 번호 12)인 oleanolic acid 사포닌이다. 나머지 10개의 화합물 퀴노아 사포닌 1~5 (그림 5에서 번호 1~5)와 퀴노아 사포닌 6~10 (그림 6에서 번호 7~9, 11과 13)은 지금까지 알려지지 않은 새로운 사포닌이다.

이들 화합물은 methyl spergulagenate, oleanolic acid, phytolaccagenic acid와 hederagenin의 aglycone을 가진 사포닌으로써 화학식을 보면 다음과 같다.

퀴노아사포닌 1 : 28-O- β -glucopyranosyl esters of hederagenin 3-O- β -glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- α -arabinopyranoside

퀴노아사포닌 2 : 28-O- β -glucopyranosyl esters of hederagenin 3-O- β -glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -galactopyranoside

퀴노아사포닌 3 : 28-O- β -glucopyranosyl esters of phytolaccagenic acid 3-O- α -arabinopyranoside

퀴노아사포닌 4 : 28-O- β -glucopyranosyl esters of phytolaccagenic acid 3-O- β -glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- α -arabinopyranoside

퀴노아사포닌 5 : 28-O- β -glucopyranosyl esters of phytolaccagenic acid 3-O- β -glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -galactopyranoside

퀴노아사포닌 6 : 3-O-(β -glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)- α -arabinopyranoside)-28-O- β -glucopyranosi-

de of 30-O-methyl spergulagenate

퀴노아사포닌 7 : 3-O-(β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)- α -arabinopyranoside)-28-O-glucopyranoside of oleanolic acid

퀴노아사포닌 8 : 3-O-(β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)- α -arabinopyranoside)-28-O- β -glucopyranoside of phytolaccagenic acid

퀴노아사포닌 9 : hederagenin 3-O- β -glucuronide-28-O- β -glucopyranoside

퀴노아사포닌 10 : hederagenin 3-O- β -xylopyranosyl(1 \rightarrow 3)- β -glucuronide-28-O- β -glucopyranoside

Heinstein 등²¹⁾과 Meyer 등⁴⁰⁾이 실시한 퀴노아 종실로부터 더운 물 추출 분리한 사포닌을 갖고 가채의 치사율로 검정한 유독성과 맛으로 검정한 쓴맛 실험에서 사포닌 1, 2, 3은 강한 독성과 쓴맛을 나타내었으나 사포닌 4는 이러한 활성을 나타내지 못하였는데 독성과 쓴맛의 원인은 사포닌 2와 3에 있는 glucuronic acid의 free-COOH 그룹 때문인 것으로 추정되어진다(그림 7). 따라서 퀴노아 종실을 물로 씻으므로 인해 제거되는 주요한 생물 활성물질은 oleanolic acid 사포닌 1, 2, 3과 퀴노아시드 A인 것으로 이들 실험에서 추정되었다. 여기서 퀴노아시드 A는 olean-12-ene-28-oic acid, 3, 23-bis(O- β -D-glucopyranosyloxy)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O- α -L-arabinopyranosyl ester(3β , 4α)이고 사포닌 1~4는 oleanolic acid의 글리코사이드로서 사포닌 4의 경우는 3-O-[$(\beta$ -D-xylopyranosyl)(1 \rightarrow 3)]- β -D-glucuronopyranosyl-6-O-methyl ester]-Oleanolic acid로서 새로운 천연 화합물이다.

이상과 같이 퀴노아 종실, 특히 겨부 위에는 구조적으로 다양한 사포닌의 종류를 함유하고 있어 이를 다양한 사포닌 성분들에 대한 다양한 다른 생물 활성 특성이 존재하리라는 생각에 비추어 봤을 때 앞으로 더 많은 퀴노아 사포닌을 밝혀야 함과 동시에 이들에 대한 다양한 생물활성특성을 조사하여 의학, 농업, 산업이용에 유용하게 쓰여져야 될 것이다.

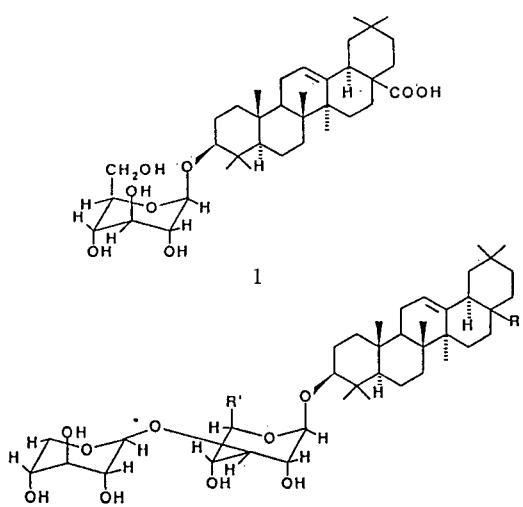


Fig. 7. Chemical structures of four glycosides of oleanolic acid from *Chenopodium quinoa*²¹⁾.

3) 사포닌의 함량 변이

식물에는 그들의 부위에 따라 서로 다른 다양한 사포닌을 함유하고 있으며 부위에 따라 사포닌이 없는 식물들도 있다. 비록 사포닌 함량이 식물에 따라, 부위에 따라 다양한 차이를 보이고 있지만 대략 0.1에서 5%의 범위안에 존재한다. 하지만 예외적으로 많이 함유한 식물도 있다. 즉 quijalla(*Quijalla saponaria*)피부에는 10%의 사포닌 함량이 들어 있고 *Gypsophila paniculata*의 뿌리에는 20%의 사포닌 함량이 들어 있다²⁷⁾.

사탕무우, 토마토, 시금치, 아스파라거스 등과 같은 작물처럼 퀴노아도 높은 사포닌 함량을 지니며 사포닌 함량은 대략 0.01%에서 5.6%의 범위안에 있으며 사포닌은 퀴노아 종실의 외층에 분포되었으며 이 종실의 외층은 perianth, pericarp, 종피층 그리고 큐티클라와 비슷한 층이 포함된다^{9,27,47)}.

지금까지 퀴노아 사포닌 함량을 조사하는 방법은 표 9에 표기된 것과 같이 여러가지 방법이 있

Table 9. Reported saponin contents of quinoa⁴⁸⁾

Method	Saponin content(%)
Gravimetry ^{13,38)}	1.5~3.9
Foam ⁴⁹⁾	1.7~2.8
Hemolysis ¹¹⁾	0.1~0.81
HPLC ¹⁰⁾	0.44*
Spectrophotometry ¹⁵⁾	2.3
GC ¹⁵⁾	2.1

* Sapogenol content

는데, 이들 방법중 중량법(gravimetry), 거품의 높이로 측정하는 법(foam)과 용혈반응법(hemolysis)은 간단한 방법이나 상당한 오차범위를 낼 수 있는 것이 단점이다.

일반적으로 크로마토그라피 방법은 산이나 효소로 가수분해함으로 인해 사포닌으로부터 유도된 아글리콘(aglycones:sapogenols)분석에 적용시킬 수 있다. 그러나 점차적으로 사포닌 함량의 측정은 크로마토그라피법을 이용한 사포닌 성분(sapogenol)에 대한 양적인 수치와 질량분석법(mass-spectrophotometry)을 통한 사포닌의 문자무게를 측정한 질적인 수치를 혼합함으로써 구할 수 있는 방법이 보편화 되고 있다⁴⁸⁾.

지금까지 조사된 내용은 미미하지만 퀴노아 사포닌 함량은 상당히 유전적인, 작물학적인 특성 그리고 가공방법에 영향을 받는다고 한다^{47,48,50)}. 퀴노아 사포닌을 정리한 Koziol(1992)의 보고에 의하면 afrosimetry법(물에서 거품을 생산하는 능력)으로 조사한 8개 퀴노아 품종(Romero, 1981)에 있어서 품종간 사포닌 함량변이가 0.4에서 5.6%(건물중 기준)에 달한다고 하며, 동일방법으로 퀴노아 69개 품종을 조사한 바 품종간 사포닌 함량 변이가 0.01에서 4.65%에 달함을 보고한 바 있다.

Gas chromatography방법으로 퀴노아의 사포닌을 분석한 Ridout 등⁴⁸⁾에 의하면 영국에서 1987년과 1988년에 자란 퀴노아 종자의 사포닌 함량은 각각 1.03, 1.19%를 나타내었고 이 두 시료(1987, 1988년산)의 중요 사포닌 성분을 보면 oleanolic acid 사포닌이 각각 30와 34%이고 hederagenin 사포닌은 각각 27와 24%이고 ph-

ytolaccagenic acid 사포닌은 각각 43와 42%를 기록하여 동일품종간의 사포닌과 사포게닌간의 함량 차이가 환경에 크게 영향을 받지 않았다. 이와 반대로 품종뿐만 아니라 사포닌 함량은 미국 Colorado 지역안의 서로 다른 지역에서 재배된 퀴노아는 지역간 변이를 보이며, 또한 환경 중에서도 특히 고도에 따라 사포닌 함량이 달라 따뜻하고 낮은 지대에서 자란 퀴노아가 사포닌 함량이 높다는 보고가 있다^{9,27)}. 특히 Johnson 등²⁴⁾은 hederaegenin(1.4mg /g)에 대한 oleanolic acid(3.0 mg /g)의 비율은 2.3에서 8.6정도의 변이를 보이고 있으며 이 변이는 품종에 많은 영향을 받고 있으며, triterpene 함량은 품종 Real de Puno의 6.3mg /g에서부터 Sajama의 0.06mg /g에 이르며 이 함량은 총사포닌 함량과 고도의 상관을 지니고 있다고 보고하였다.

앞장에서 설명한 퀴노아 종실 거의 퀴노아 사포닌 1~5의 성분함량 비율은 각각 0.7, 0.02, 0.03,

0.3 그리고 0.03%로서 퀴노아사포닌 1이 가장 많았고⁴¹⁾, 퀴노아 사포닌 6~10과 기존에 밝혀진 두 개의 사포닌의 성분함량 비율은 각각 0.08, 0.02, 0.16, 0.1, 0.02, 0.06 그리고 0.08%로서 퀴노아 종실 거의 퀴노아사포닌 9의 성분이 가장 많은 것으로 나타났다⁴²⁾.

대부분 퀴노아 종실의 외층에 고립되어 있는 사포닌은 쓴맛 때문에 식품이용시 이 사포닌을 반드시 제거하거나 아니면 사포닌 함량이 거의 없는 품종을 택하여야 한다. 식품이용시 종실로부터 사포닌을 제거(추출)하여 제거된 사포닌은 사포닌 자체로서 여러 기능에 이용하면서 사포닌이 제거된 종실은 식품으로 이용할 수 있는 큰 장점이 있다. 사포닌 제거에는 여러가지 방법^{26,50)}이 있는데 그중에서 물로 세척(washing)하는 방법과 종실의 외층을 제거하는 방법이 많이 쓰이고 있다. 종실의 외층을 제거하는 방법은 지금까지는 쌀 도정기(laboratory rice scourer), 종실 표면을 깍는

Table 10. Hemolytic activity, saponin content, 1,000-seed weight, and abrasive hardness index of 17 quinoa cultivars^{a, 47)}

Cultivar	Hemolytic activity ^b (HA /3g)	Saponin ^c content (%)	1,000-seed weight (%)	Abrasive hardness index(sec)
Oca Suca	2.6±0.0	0.14	2.42	51.4
Blanca de Juli	2.8±0.4	0.15	2.60	50.8
Blanca de Junin	2.9±0.0	0.16	1.99	46.7
Puno 8-80	3.2±0.0	0.17	2.46	60.2
Puno-15	3.7±0.5	0.19	2.08	48.1
Kancolla	4.4±0.5	0.23	2.31	45.9
Cheweca	4.8±0.3	0.26	2.39	40.3
Kancolla Rosanna	9.9±0.5	0.46	2.55	55.9
Real	11.7±0.6	0.50	4.04	56.9
Kaslala	12.7±0.3	0.53	4.71	65.2
Wila Coymini	13.0±0.7	0.54	4.50	66.7
Janku	14.1±0.4	0.57	4.82	60.6
Kellu	14.2±1.9	0.57	5.08	80.0
Puca	14.5±0.8	0.58	3.45	46.2
Pasancalla	15.3±1.6	0.60	2.65	43.6
Chullpi	16.5±0.4	0.63	3.19	54.5
Amarilla de Junin	22.3±3.5	0.73	3.87	55.4

^a : Hemolytic activity and saponin content are based on duplicate determinations, whereas 1,000-seed weight is based on quadreplicate analyses. Abrasive hardness index is based on the slope of a line with 5 or 6 points. All analyses are on a dry weight basis.

^b : Mean and standard error.

^c : Calculated from hemolytic activity on the basis of a saponin standard obtained from the Fisher Scientific Co.

솔이 달린 기계 그리고 롤러 제분기(roller-milling) 등이 사용되었으며^{31,47)}, 이외에 문질러 깎는 형의 갑질 벗기는 기계(abrasive-type dehuller)와 The small-sample Tangential Abrasive Dehulling Device (TADD)가 고안되어 사용되고 있다⁴⁷⁾. Abrasive Dehulling을 사용한 Reichenert 등⁴⁷⁾의 실험에서 17개 품종의 용혈활성(hemolytic activity)에 따른 사포닌 함량을 보면 표 10과 같다.

즉 품종에 따라 hemolytic acity는 2.6에서부터 22.3 HA /3g 변이를 보이고 사포닌 함량은 0.14에서 0.73%의 변이를 보이고 있다.

특히 1,000립중은 사포닌 함량과 높은 정의 상관($r=0.72$, $P<0.01$)을 나타내어 종실이 큰 품종이 일반적으로 더 많은 사포닌을 함유하는 것으로 나타났다. 또한 1,000립중은 abrasive hardness index와 높은 정의 상관($r=0.79$, $P<0.01$)을 나타내어 커다란 종자를 갖은 품종이 더 단단한 경향을 갖고 있는 것으로 나타났으며 여기서 abrasive hardness index는 정확하게 종실의 1%를 제거하는데 소요되는 시간(초)을 나타내고 있다. 그림 8에서 보는 바와 같이 종실제거량(%)

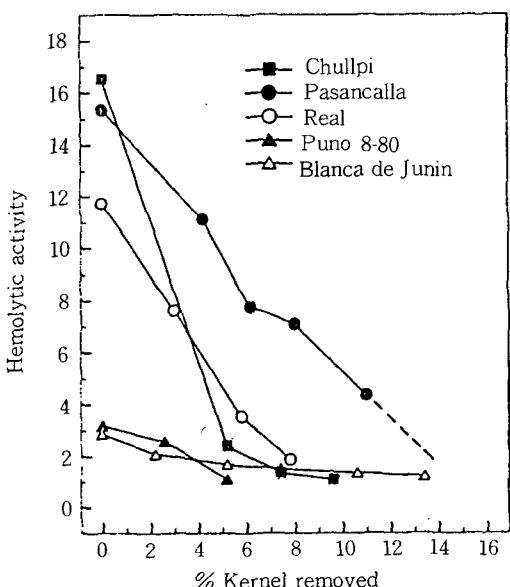


Fig. 8. Effect of abrasive dehulling on the hemolytic activity of the crude extract of five quinoa cultivars⁴⁷⁾.

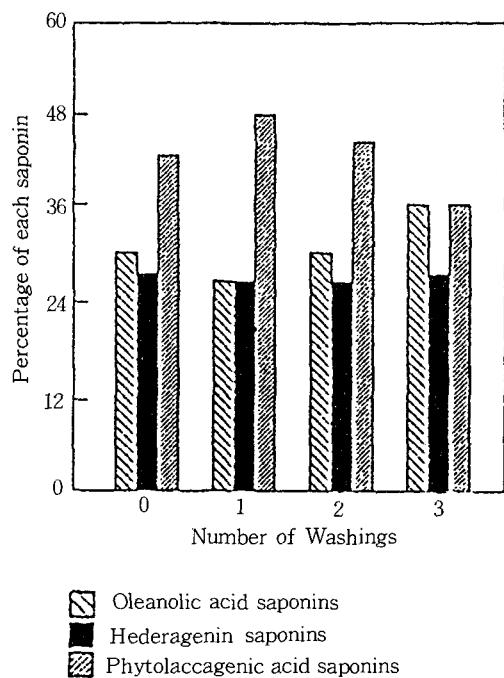


Fig. 9. Effect of washing on the relative proportions of the individual types of saponins present⁴⁸⁾.

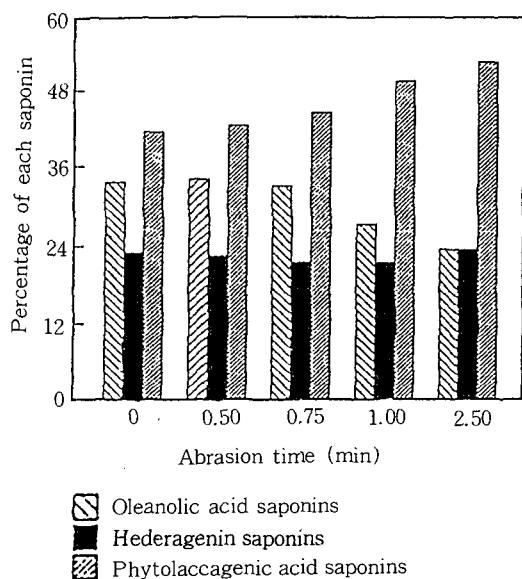


Fig. 10. Effect of abrasion on the relative proportions of the individual types of saponins present⁴⁸⁾.

kernel removed)이 많으면 많을수록 용혈반응 활성이 떨어지며 이 두 요인의 상호관계도 품종간에 차이가 크게 나타났다. 특히 품종 Chullpi는 테스트한 다른 16개 품종보다 더 효율적으로 사포닌이 제거되었으며 이에 대한 원인은 종자의 크기나 단단함에 있는 것이 아니고 종실의 모양이 abrasive dehulling하기 적합하게 둥근 모양인 때문으로 여겨졌다.

Burnouf-Radosevich⁹⁾도 수량이 높고, 과실이 크며, 병 저항성 등이 높은 퀴노아 품종이 대체로 높은 사포닌 함량을 지닌다고 하며, 10개의 퀴노아 품종을 조사한 결과 사포닌 함량이 적은 퀴노아에는 3가지 글루텔린 기본단위(subunit)가 존재하나 사포닌 함량이 많은 퀴노아는 글루텔린 기본단위가 존재하지 않고 있어 글루텔린 subunits가 사포닌 함량을 특정지어 줄 단백질 표지인자(markers)로 이용될 수 있다고 하였다. 세척(washing)과 도정(abrasion)에 의해 종자의 사포닌 함량을 거의 제거하면 쓰고 떫은 맛을 감소시켰으며 또한 두가지 제거 방법은 개개의 사포게닌(sapogenin)이 서로 다른 종자 부위에 분포(그림 9, 10) 되었음을 제시하였다⁴⁸⁾.

세척하였을 때에는 사포닌 함량이 1.03에서 0.18로 감소하였으며 각각 사포게닌(each saponin)의 함량비율을 보면 세척 회수에 따라 oleanolic acid 사포닌은 증가하는 경향을 보였고, phytolaccagenic acid 사포닌은 감소하는 양상을 보였다(그림 9).

이와는 달리 abrasive dehulling 경우 깎는 시간이 증가할수록 각각 사포게닌의 함량 비율에 있어 Oleanolic acid 사포닌은 감소하였으며, phytolaccagenic acid 사포닌은 증가하였다. 반면 세척과 도정의 경우 hederagenin 사포닌의 비율은 일정하였다(그림 10).

3. 맷는 말

WTO체제 출범에 따른 국내외 기술 패권주의에 의한 무한경쟁시대에 대응하여 경쟁력 확보, 지속농업발전을 위한 고부가가치 창출과 생물산

업육성대책이 시급한 바 수요가 계속 증가되고 있는 전분, 기름, 섬유 등 공업원료와 신기능성 물질이 많이 함유되어 있는 새로운 작물을 국내 환경에 알맞는 새로운 품종 개발 및 재배기술 체계를 확립하고, 기존식량자원과는 전혀 구성성분이 다른 새로운 작물을 고급식품, 가공산업 및 사료분야에 활용한다면 식품 및 사료분야의 수입대체 효과가 상당히 있을 것으로 사료된다. 따라서 수량이 높고 건조에 강하며 또한 이들이 가지는 식품영양학적 가치뿐만 아니라 생리활성기능을 나타내는 스쿠알렌, 토코페롤, 토코트리에놀, 사포닌 및 필수아미노산을 대량 함유하고 있는 아마란스와 퀴노아를 한국 지역성에 알맞는 적응품종을 선발함과 동시에 국민기호에 알맞는 식품, 상업적 이용 가능성을 위해 많은 연구가 필요하다.

참고문헌

1. Aguilar, R. H., L. Guevara and J. O. Alvarez. 1979. A new procedure for the quantitative determination of saponins and its application to several types of peruvian quinoa. *Acta Gent Venez.* 30:107-171.
2. Allos. 1994. Amaranth: Neue Aussichten für eine alte Wunderpflanze. Walter Lang. Imkerhof, D-49457 Mariendrebber.
3. Allerd, L., A. W. Mahoney and D. G. Hendricks. 1978. The availability of iron in Quinoa. *Nutrition Reports International (USA)* 14:575-579.
4. Anthony, K. R. M., J. Meadley and G. Robbelen. 1993. New Crops for Temperate Regions. Chapman & Hall London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras.
5. Becker, R. 1989. Preparation, Composition and Nutritional Implication of Amaranth Seed Oil. *Cereal foods world* 34 (11):950-953

6. _____, E. L. Wheeler, K. Lorenz, A. E. Stafford. K. K. Grosjean, A. A. Betschart and R. M. Saunders. 1981. A Compositional Study of Amaranth Grain. *J. Food Sci.* 46:1175-1180.
7. Bermejo, J. E. H. and J. Leon. 1992. Cultivos Marginados, otra perspectiva de 1492. Coleccion FAO, Produccion y proteccion vegetal No 26. Organizacion de las naciones unidas para la agricultura y la alimentacion, (Hrsg.), Roma.
8. Bressani, R. 1990. Amaranth Newsletter No. 2.
9. Burnouf-Radosevich, M. 1988: Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): A potential new crop. In: Biotechnologie in agriculture and forestry 6: Crops II, (ed. gy Y.P.S. Bajaj.) Springer Verlag, Berlin Heidelberg. pp386-404.
10. Burnouf-Radosevich, M. and N. E. Delfel. 1984. High-performance liquid chromatography of oleanane-type triterpenes. *J. Chromatography* 292:403-409.
11. _____, _____ and R. England. 1985. Gas chromatography-Mass spectrometry of oleanane- and ursane- type triterpenes-application to *chenopodium quinoa* triterpenes. *Phytochemistry* 24(9):2063-2066.
12. Cattel, L., M. Ceruti, F. Viola, L. Delprino, G. Balliano, A. Duriat and Bouvier P. Nave. 1986. The squalene-2, 3-epoxide cyclase as a model for the development of new drugs. *Lipids*. Jan;21 (1):31-8.
13. De Bruin, A. 1964. Investigation of the food value of Quinoa and Canihua seed. *Journal of Food Science*. 29: 389-397.
14. Dobos, G. 1992. Körneramaranth als neue Kulturpflanze in Österreich-Introduktion und züchterische Aspekte-Dissertati-
- on, Universität für Bodenkultur. Wien.
15. Elias, P. C. C. and V. S. Diaz. 1988. Determinacion espectrofotometrica de acido oleanolico y saponinas de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd., variedad Kancolla). *Arch Latinoamer Nutr.* 37: 113-131.
16. Espig, G. 1989. Ein Plaedyer für die Pseudocerealien-Buchweizen, Quinoa und Amaranth-Entwicklung und landlicher Raum. 6:6-9.
17. Fitelson, J. 1943. Detection of olive oil in edible oil mixtures. *Association of official agricultural chemists*. 26(4):499-506.
18. Foye, W. O. 1992. 4th Medical chemistry. pp444-498.
19. Garcia, L. A., M. A. Alfaro and R. Bressani. 1987. Digestility and Nutritional Value of Crude Oil from Three Amaranth Species. *JAOCS* 64(3):371-375.
20. Gerst, N., F. Schuber, F. Viola and L. Cattel. 1986. Inhibition of cholesterol biosynthesis in 3T3 fibroblasts by 2-aza-2, 3-dihydrosqualene, a rationally designed 2,3-oxidosqualene cyclase inhibitor. *Biochem-Pharmacol.* Dec 1;35(23):4243-50.
21. Heinstein, W. W., P. F. Ma and J. L. McLaughlin. 1989. Additional toxic, bitter saponins from the seeds of *Chenopodium quinoa*. *J. Natural Products* 52(5) :1132-1135.
22. Ikekawa, T., M. Umeji, T. Manabe, S. Yanoma, K. Irinoda, H. Mizunuma and N. Ikekawa. 1986. Studies on antitumor activity of squalene and its related compounds. *Yakugaku-Zasshi*. Jul; 106 (7):578-82.
23. Jacobson, S. E. and O. Stolen. 1993. Quinoa-Morphology, phenology and prospects for its production as a new crop in

- Europe. Eur. J. Agron. 2 (1):19-29.
24. Johnson, D. L. and S. M. Ward. 1990. Quinoa. Second Nat. Symposium New Crops, 222-227 Indianapolis, IND. (ed. by J. J. Janick, J. E. Simon). John Wiley and Sons Inc. New York.
25. Khullar, N., C. M. Gupta and S. Sehgal. 1985. Immunomodulation of experimental malaria ba MDP. Indian-J-Malariol. Jun ; 22(1):21-7.
26. Koziol, M. J. 1991. Afrosimetric Estimation of Threshold Saponin Concentration for Bitterness in Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). J. Sci. Food Agric. 54:211-219.
27. . 1992. Chemical composition and nutritional evaluation of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). Journal of Food Composition and Analysis 5: 35-68.
28. Kuhn, M. 1992. Schriftliche Mitteilung. Skript zum Grosspraktikum (Quinoa). Getreidetechnologie, Universitaet Hohenheim.
29. Laovoravit, N., F. H. Kratzer and R. Becker. 1988. The Nutritional Value of Amaranth for Feeding Chickens. Poultry Science 65:1365-1370.
30. Lee, J. H. 1994. Ertrag und Qualität von Reismelde (*Chenopodium quinoa*) und Amaranth (*Amaranthus* ssp.) in Abhängigkeit von pflanzenbaulichen Massnahmen. Mitt. Ges. pflanzenbauwiss. 7: 327-328.
31. , W. Aufhammer and E. Kübler, 1994. Yield potential and grain quality of alternative grain crops (oats, buckwheat, quinoa and amaranth). Proc. 3rd ESA congress, Abano-Padova, Italy. pp716-717.
32. . 1995. Ertrag und Kornqualität der Pseudogetreidearten Buchweizen (*Fagopyrum esculentum* Moench), Reismelde(*Chenopodium quinoa* Willd.) and Amaranth(*Amaranthus hypochondriacus* L. × *A. hybridus* L.) in Vergleich zur Getreideart Hafer(*Avena sativa* L.) in Abhängigkeit vom Anbauverfahren. Dissertation, Universität Hohenheim.
33. 우원식. 1984. 천연물화학연구법. 민음사.
34. 이영행 외 14명. 1994. McMurry 유기화학 자료아카데미.
35. Lehmann, J. W. 1990. The Potential of Grain Amaranths in the 1990's and Beyond. Proceedings of the 4th National Amaranth Symposium: Perspectives on Production, Proceeding and Marketing. Minneapolis, Minnesota, pp1-8.
36. Long, M. T., C. C. Steel and E. I. Mercer. 1988. Location of squalene accumulation and physiological effects of ergosterol depletion in naftifine-grown yeast. Biochemical Society Transactions 18:1044 -1045.
37. Lyon, C. K. and R. Becker. 1987. Extraction and Refining of Oil From Amaranth Seed. JAOCS. 64(2):233-236.
38. Machicao, E. 1965. Las saponinas de la quinua. Sayana 4: 24-25.
39. Marla del Carmen Recio. 1995. Rosa Marla Ginner, Salvador Manez and Jose Luis Rios. Structural Requirements for the Anti-Inflammatory Activity of Natural Triterpenoids. Planta Med. 61 :182-185.
40. Meyer, B. N., Peter F. Heinstein, Mirjana Burnouf-Radosevich, Norman E. Delfel and L. McLaughlin. Jerry L. 1990. Bioactivity-Directed Isolation and Characterization of Quinoside a: One of the Toxic/Bitter Principles of Quinoa Seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) J. Agric.

- Food Chem. 38 :205-208.
41. Mizui, F., R. Kasai, K. Ohtani and O. Tanaka. 1988. Saponins from Brans of Quinoa, *Chenopodium quinoa* Willd. I. Chem. Pharm. Bull. 36(4) :1415- 1418.
 42. _____, _____, _____ and O. Tanaka. 1990. Saponins from Brans of Quinoa, *Chenopodium quinoa* Willd. II. Chem. Pharm. Bull. 38(2):375-377.
 43. Nakagawa, M., T. Yamaguchi, H. Fukawa, J. Ogata, S. Komiyama, S. Akiyama and M. Kuwano. 1985. Potentiation by squalene of the cytotoxicity of anticancer agents against cultured mammalian cells and murine tumor. Jpn-J-Cancer-Res. Apr;76(4):315-20.
 44. National Research Council. 1984. Amaranth: Modern prospects for an ancient crop. National Academy Press, Washington, D. C. USA.
 45. Ologunde, M. D., F. O. Ayorinde, R. L. Shepard, O. A. Afolabi and O. L. Oke. 1992. Sterols of Seed Oils of *Vernonia galamensis*, *Amaranthus cruentus*, *Amaranthus caudatus*, *Amaranthus hybridus* and *Amaranthus hypochondriacus* Grown in the Humid Yropics. J. Sci. Food Agric. 58: 221-225.
 46. 박명운. 1995. 건강보조식품-바로 알고 바로 먹자. 생활지혜사.
 47. Reichert, R. D., J. T. Tatarynovich and R. T. Tyler. 1986: Abrasive Dehulling of Quinoa (*Chenopodium quinoa*) : Effect on Saponin Content as Determined by an Adapted Hemolytic Assay. Cereal Chemistry 63(6) : 471-475.
 48. Ridout, C. L., Keith R. Price, M. Susan Dupont, Mary L. Parker and G. Roger Fenwick. 1991. Quinoa Saponins-Analysis and Preliminary Investigations into the Effects of Reduction by Processing J. Sci. Food Agric 54 : 165-176.
 49. Rios, M. L. T., V. C. Sgarbieri and J. Amaya. 1978. Chemical and biological evaluation of quinoa(*Chenopodium quinoa* Willd.). Arch Latinoamer Nutr. 28: 253-263.
 50. Risi, J. C. and N. W. Galwey. 1984. The Chenopodium grains of the Andes: Inca crops for modern agriculture. Adv. in Appl. Biol. 10: 145-195.
 51. _____ and _____. 1989. Chenopodium grains of the Andes: A crop for temperate latitudes. In: New Crops for Food and Industry, Wickens, G. E., Hag, N., Day, P. (Hrsg) Chapman and Hall, London, pp222-234.
 52. _____ and _____. 1991a. Genotype × environment interaction in the Andean grain crop Quinoa (*Chenopodium quinoa*) in temperate environments. Plant Breeding 107: 141-147.
 53. _____ and _____. 1991b. Effects of sowing date and sowing rate on plant development and grain yield of Quinoa (*Chenopodium quinoa*) in a temperate environment. Journal of Agricultural Science, Cambridge. 117: 325-332.
 54. Rodale Research Center. 1990. Amaranth: Grain Production Guide. Rodale Research Center (Kutztown, PA 19530) and American Amaranth Institute (Bricelyn, MN 56014).
 55. Ryder, N. S. 1990. Post-Squalene Inhibition of Sterol Biosynthesis. Biochemical Society Transactions 18 : 45-46.
 56. _____. 1991. Squalene epoxidase as a target for the allylamines. Biochemical Society Transactions 19 : 774-777.
 57. _____, MC. Dupont, and I. Frank. 1986. Inhibition of fungal and mammalian sterol biosynthesis by 2-aza-2, 3-dihy-

- drosqualene. FEBS-Lett. Aug 18: 204(2) : 239-242.
58. Shaonian, Y. and S. Honglinag. 1990. The Research and Development of Grain Amaranth in China. Proceedings of the 4th National Amaranth Symposium: Perspectives on Production, Processing and Marketing, Minneapolis, Minnesota. pp171-177.
59. Singhal, R. S. and P. R. Kulkarni. 1988. Review : Amaranths-an underutilized resource. International Journal of Food Science and Technology. 23: 125-139.
60. _____ and _____. 1990. Effect of Puffing on Oil Characteristics of Amaranth (Rajgeera) Seeds. JAACS 64(12) : 952-954.
61. Spory, K. 1992. Reismelde (*Chenopodium quinoa* Willd.)-Bedeutung, Verbreitung, Anbau, Anbauwürdigkeit-, Diplomarbeit, Universität Hohenheim.
62. Wiely. 1987. Dictionary of Phytochemistry. p744.
63. Wood, R. 1989. Quinoa -the supergrain-. Japan Publications (Kodansha international), New York.
64. Yamaguchi, T., M. Nakagawa, K. Hidaka, T. Yoshida, T. T. Sasaki, S. Akiyama and M. Kuwano, 1985. Potentiation by squalene of antitumor effect of 3-(4-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl) methyl)-1-(2-chloroethyl)nitros ouea in a murine tumor system. Jpn-J-Cancer-Res. Oct;76(10) :1021-6.