

김치 용매 추출물의 항산화성

이영옥 · 최홍식* †

*부산대학교 식품영양학과
부산여자전문대학 식품영양학과

Antioxidant Activity of Various Solvent Extracts from Freeze Dried Kimchi

Young-Ok Lee and Hong-Sik Cheigh* †

*Department of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
Department of Food Science and Nutrition, Pusan Women's Junior College, Pusan 614-734, Korea

Abstract

Antioxidative activity of various solvent extracts from freeze dried kimchi was studied during the oxidation process of linoleic acid mixture system. The aqueous model systems were used for the evaluation of antioxidative activity of solvent extracts during the oxidative reaction at 37°C by the determination of peroxide value. The linoleic acid mixture for the aqueous model systems was consisted of linoleic acid (64.6%), oleic acid(27.4%), and other acids in ethanolic phosphate buffer (pH 7.0). Water and methanol extracts of kimchi had a considerable antioxidative activity with the inhibition of peroxides formation during the autoxidation of linoleic acid mixture in aqueous model systems. Antioxidative activity of 75% methanol extract of 7 day-fermented-kimchi was relatively higher than that of others, however lower than α -tocopherol and butylated hydroxyanisol. The antioxidative effect of 75% methanol extract of 7 day-fermented-kimchi was increased by the its concentration from 0.5% to 2.5% in the oxidation reactions of aqueous model systems.

Key words : kimchi, fermented vegetable products, solvent extracts. antioxidative activity

서 론

지질의 산화반응은 균질상태의 유지뿐만 아니라, 식품속에 구성되어 있는 지질이나 micelle, liposome, membrane

등의 불균질계에서도 일어나는 자동산화반응이다. 지질의 산화반응은 내재하고 여러가지 인자들이나 라디칼들 그리고 외적인자들로 인하여 반응이 시작되며 연속적으로 진행된다. 이러한 산화반응에 의하여 생성된 각종 라디칼이나

† Corresponding author

2차산물들은 공존하고 있는 다른 성분과 반응하여 영양가 저하, 생체활성 및 생화학적 기능손상, 불쾌취 생성, 독성 등의 여러가지 문제를 야기시킨다. 식품의 가공 또는 저장 중에 있어서 품질을 저하시키는 화학적 원인 중의 하나는 지질의 산화이다¹⁾.

이와 같은 지질의 산화반응은 가열, 과산화물, 관련효소 및 금속이온 등에 의해 촉진되며 금속제거제나 각종 항산화제는 이들 반응을 억제하는 기능을 지닌다. 항산화제는 합성항산화제 등 여러가지 종류가 있으며 최근에는 식물성 분중에 함유된 천연항산화제의 탐색 및 이용이 관심을 끌고 있다. 항산화 효과는 대부분의 향신료, 대두와 참깨 같은 종실류에서 보고 되었으며²⁾ 오미자³⁾, 갈근⁴⁾, 더덕⁵⁾, 해바라기⁶⁾, 쑥⁷⁾에도 항산화성분이 있다는 것이 보고 된 바 있다. 식품에 존재하고 있는 항산화물질들로는 tocopherols, ascorbic acid, carotenoids, chlorophylls, flavonoids, 아미노산 및 아미노산 유도체 그리고 갈변물질 등이 알려져 있다^{8,9)}.

이와같이 천연 항산화 물질에 관한 연구는 많이 되어 왔으나 우리나라의 식생활에서 빼놓을 수 없는 부식인 김치의 항산화효과에 관해서는 저자들에 의한 전보¹⁰⁾ 외에는 거의 보고된 바가 없다. 전보의 연구 결과에 의하면, 우유-김치의 모델에서 우유지방질의 산화에 미치는 김치의 영향을 살펴 본바 김치는 우유지방질의 산화반응을 억제하는 효과가 있었으며 농도가 높을수록 항산화성이 높았고 생김치보다는 숙성된 김치에서 더 항산화성이 높았다고 하였다. 전보의 연구 결과¹⁰⁾에서 김치의 항산화성이 확인되었으므로 본 연구에서는 김치에 존재하는 항산화물질을 탐색하고 분리확인하기 위하여 1차적으로 김치 유효성분을 여러가지 용매로 추출하고 이들의 항산화효과에 관하여 분석하였으며 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

김치재료

본 실험에 사용한 배추는 경남 김해에서 1993년 8월 26일 파종하여 12월 중순에 수확한 가락신 1호(중양종묘)로 배추의 중량은 2.0-3.0kg이었다. 파, 생강은 김치제조 당일 아침 부전시장에서 구입하였고 고추가루는 영양농협조합의 영양고추를, 마늘은 경남 거제에서 재배된 마늘을, 소금은 정제염을, 설탕은 정제당을 사용하였다.

김치의 제조

전보¹⁰⁾에 준하되 다음과 같이 제조하였다. 배추를 흐르는 물에 깨끗이 씻은 후 2×3cm 크기로 균일하게 썰어 배추 100g당 15% 소금물 100ml에 2시간 절인 후 (1시간 초과 후 아래, 위의 위치 바꿈) 200ml의 물로 2번 행구어 체에 30분간 받혀 물기를 뺐다. 그리고 전보¹⁰⁾와 같은 비율의 양념들을 넣고 버무려 김치를 제조하였다. 이 김치를 유리 병에 담구어 15℃에서 발효시키면서 실험에 이용하였다.

건조시료는 김치를 동결건조기 (Freeze Dryer-5, 일신 엔지니어링, 한국)를 이용하여 동결건조시킨 후 마쇄하여 병에 넣어 질소 gas로 충전한 뒤 -20℃를 유지하는 냉동고에 넣어 보관하면서 사용하였다.

시료 추출물의 조제

물추출은春日 등¹¹⁾의 방법에 의해 건조시료 1g에 30ml의 증류수를 넣고 30분간씩 100℃의 water bath에서 3회 반복 추출한 후 여과(여과지 whatman No. 42, England)한 뒤 추출물의 전량을 100ml로 하여 사용하였다.

메탄올 추출 :

메탄올 추출은 Pratt 등¹²⁾의 방법에 의해 건조시료 1g에 30ml의 메탄올을 첨가하여 20시간씩 상온에서 차광하여 3회 반복 추출한 후 추출물을 회전식 진공 농축기(Buchi O11 & 461, Switzerland)를 이용하여 40℃에서 농축한 후 에탄올에 녹여 사용하였다.

에테르 추출 :

에테르 추출은春日 등¹¹⁾의 방법에 의해 건조시료 1g에 30ml의 에칠 에테르를 넣고 soxhlet 추출기를 이용하여 24시간씩 3회 반복 추출한 후 추출물을 회전식 진공농축기로 농축한 후 에탄올에 녹여 사용하였다.

항산화력의 측정

항산화성은 생성된 과산화물을 분석하여 고찰하였으며 다음과 같은 ferric-thiocyanate method에 의하였다^{13,14)}. 즉, 일정농도의 시험액(in ethanol) 2ml와 2.5% linoleic acid mixture (in ethanol) 2ml를 screw-cap vial에 넣고 여기에 0.01M phosphate buffer(pH 7.0) 4ml 그리고 증류수 2ml를 넣어서 빛을 차단한 상태로 37℃에서 보관하면서 일정한 간격을 두고 과산화물가를 측정하였다. 즉, 위의 혼합액 0.1ml를 취한 후 여기에 75% ethanol 4.7ml를 넣고 30% ammonium thiocyanate 0.1ml를 첨가하

였다. 여기에 0.02M ferrous chloride(3.5% 염산용액에 용해) 0.1ml를 넣고 정확히 3분 후 500nm에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 3회 반복하여 평균치를 구하였다.

결과 및 고찰

김치의 추출용매별 항산화성

Linoleic acid mixture에 김치의 물추출물, 메탄올추출물 그리고 에테르추출물을 2.5% 농도로 첨가하여 37°C에서 산화반응을 시키면서 지방산의 산화반응에 대한 항산화효과를 비교검토한 결과는 Fig. 1과 같다. 즉, 대조구의 경우는 반응시간이 경과함에 따라 과산화물가가 현저하게 증가하였으나 김치의 물추출물과 메탄올추출물 첨가구에서는 과산화물의 생성에 대한 저해효과가 현저하게 나타났다. 그리고 에테르추출물에서도 물추출물 및 메탄올추출물의 효과보다는 상대적으로 낮았지만 상당한 항산화 효과를 나타내고 있었다. 따라서 김치에 존재하는 수용성물질 또는 지용성물질이 그 정도의 차이는 있지만 지질의 산화반응으로 인한 과산화물의 생성을 저지하는 항산화성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 김치에 존재하는 수용성 또는 지용성의 항산화성을 나타내는 물질로는 ascorbic acid, carotenoids, chlorophylls, flavonoids 등이 알려지고 있다¹⁵⁾.

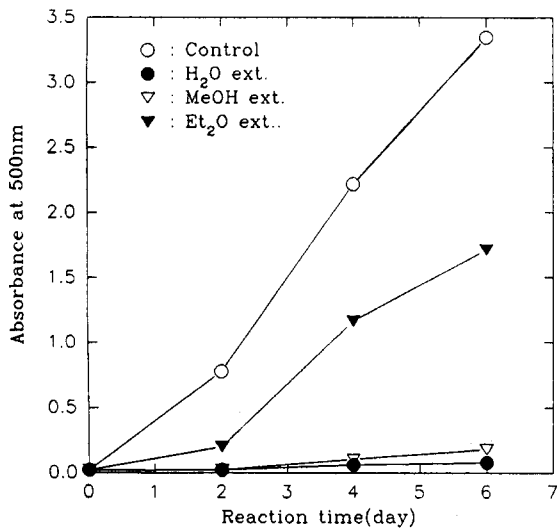


Fig. 1. Changes of peroxide values during the autoxidation(37°C) of linoleic acid mixture with addition (2.5% level) of solvent extracts of kimchi.

식물체의 항산화성분은 이를 추출하는 용매에 따라 항산화효과가 상당한 차이가 있는 것으로 알려져 있다. 고구마의 경우 70% 메탄올추출물에서 비교적 강한 항산화물질이 발현되는 등 식물성 항산화물질 분리실험에 메탄올이 빈번하게 사용되고 있으며, 다른 용매로는 아세톤, 물 등이 이용되고 있다^{16,17)}. 일반적으로 식물에 함유된 항산화물질의 추출용매로 물이 함유된 유기용매가 이용되어지고 있으며 녹차의 경우 물추출물에서도 항산화성분이 검출된 바 있다¹²⁾.

김치 발효기간별 김치 용매추출물의 항산화효과

김치 발효기간에 따라 발효초일, 2일, 4일, 7일, 12일 및 16일 등의 김치를 조제하여 동결건조하고 이들 건조김치로부터 물추출물 및 메탄올추출물을 만들고 이들의 항산화성을 살펴 본 결과는 Fig. 2와 같다. 대조군에 비하여 이들 추출물 공히 항산화성이 높았으며 전반적으로 메탄올추출물과 메탄올 추출물의 항산화성은 Fig. 1과 같이 유사한 경향을 보였다.

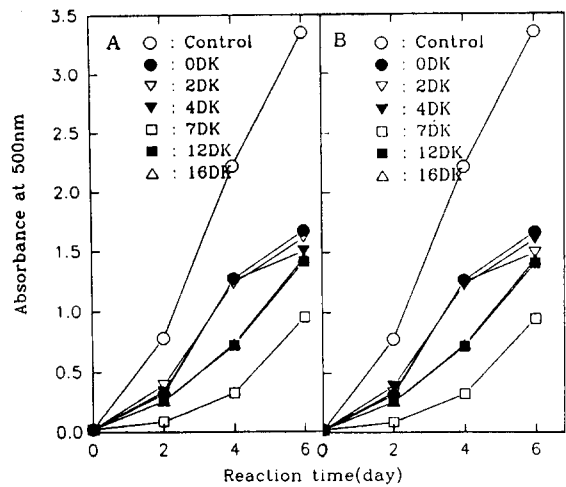


Fig. 2. Changes of peroxide values during the autoxidation(37°C) of linoleic acid mixture with addition (0.5% level) of solvent extracts of the kimchi by different fermentation period.

A : Water extract B : Methanol extract

그러나 발효 기간에 따라 추출물의 항산화 효과는 차이가 있었으며 알맞게 숙성된 발효 7일 김치 추출물이 가장 항산화성이 높았고 발효초일이나 16일 발효김치의 경우는 상

대적으로 발효 7일 것보다 낮은 경향을 보였다. 발효(15°C) 7일의 경우는 관능적으로 김치가 가장 맛이 좋을 때이며 따라서 적당히 숙성된 김치에서 항산화 효과도 더 높다는 결론을 얻을 수 있었다.

김치 용매추출물의 농도별 항산화 효과

가장 항산화성이 높게 나타난 7일간 발효된 김치의 물추출물과 메탄올추출물을 linoleic acid mixture에 0.5, 1, 2, 5, 5% 농도로 첨가하여 37°C에서 6일간 산화반응 시켰을 때 이들 추출물의 항산화효과는 Fig. 3와 같다. 물추출물의 첨가구에서 5>2.5>1>0.5% 농도순으로 과산화물 생성을 억제하였으며 메탄올 추출물의 경우에서도 물추출물의 첨가구와 마찬가지로 첨가농도가 높을수록 항산화효과가 높게 나타났으며 특히 2.5% 이상인 경우 강한 항산화효과를 나타내었다. 따라서 α -tocopherol과 같이 농도의 증가나 고농도에서의 역작용은 없었으며 농도에 비례하여 항산화 효과는 상승하였다.

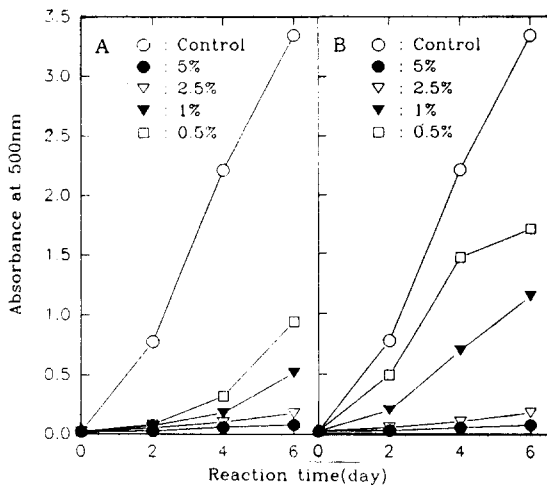


Fig. 3. Changes of peroxide values during the autoxidation(37°C) of linoleic acid mixture with addition of solvent extracts of kimchi(7day fermented). A : Water extract B : Methanol extract

물과 메탄올 혼합용매추출물의 항산화성

물과 메탄올의 비율을 달리하여 혼합용매를 만들고 이들 혼합용매로 추출한 김치(7일 발효) 추출물의 항산화성을 살펴보았다. 즉, 물에 대한 메탄올 혼합비율을 0%, 25%,

50%, 75%, 80% 그리고 100%로 각각 달리하여 혼합용매를 조제하고 이들을 이용하여 추출한 김치(7일간 발효) 용매추출물의 항산화성을 살펴본 결과 Fig. 4와 같다.

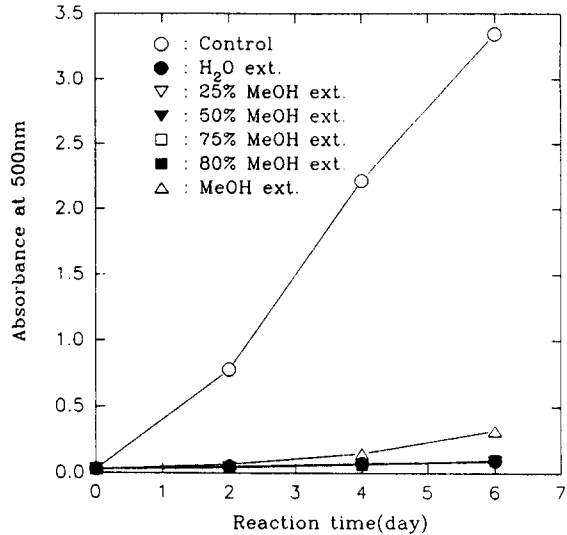


Fig. 4. Changes of peroxide values during the autoxidation(37°C) of linoleic acid mixture with addition (0.5% level) of methanolic extract of kimchi.

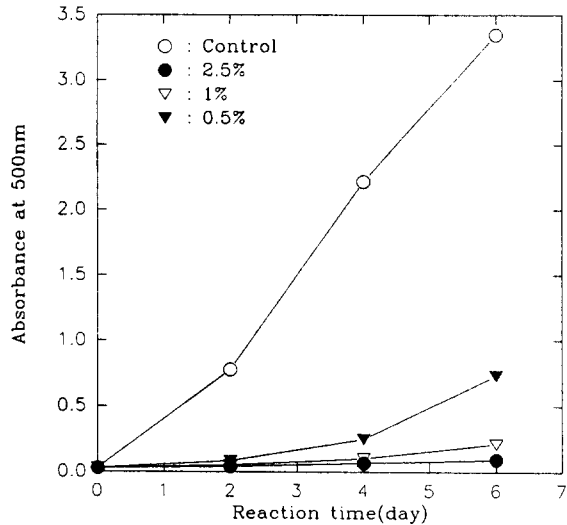


Fig. 5. Changes of peroxide values during the autoxidation(37°C) of linoleic acid mixture with addition of different level of 75% methanol extract from kimchi.

메탄올 25%, 50%, 75%, 80% 추출물 및 물추출물들은 순수 메탄올 추출물보다 항산화효과가 더 높게 나타났는데 이는 계피에서 항산화활성도가 메탄올 단일 용매일 때보다 물과 희석한 70% 용매에서 약간 더 높은 수치를 보였다는 김 등¹⁸⁾의 보고와 일치하였다. 본 실험에서도 50%, 75%, 80% 메탄올 추출물들의 항산화효과가 비교적 높은 것으로 나타났으며, 가장 항산화성이 높게 나타났던 75% 메탄올 추출물의 농도를 0.5, 1, 2.5% 로 달리 첨가하여 항산화성을 조사한 결과(Fig. 5)추출물의 농도가 증가할 수록 항산화효과가 높았다.

김치 용매추출물과 다른 항산화제와의 항산화작용의 비교 7일간 발효한 김치의 75% 메탄올 추출물과 α -tocopherol 및 butylated hydroxyanisol(BHA)의 항산화효과를 동일한 농도 수준(0.02%)에서 linoleic acid mixture를 기질로 하여 37°C에서 4일간 산화반응을 시켰을 때 과산화물 생성 결과는 Fig. 6과 같다.

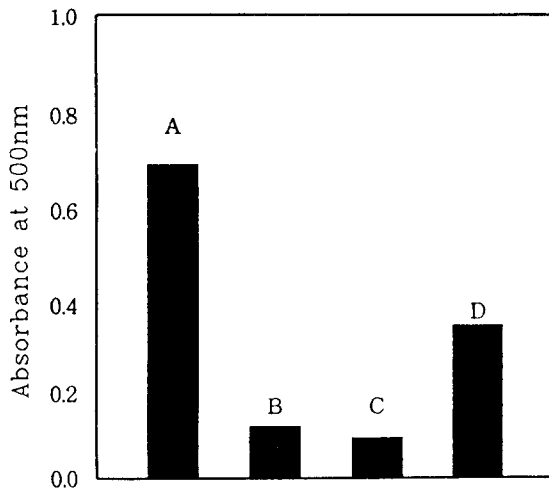


Fig. 6. Antioxidative activity of 75% methanol extract of kimchi and others on the autoxidation linoleic acid mixture at 37°C for 4 days. Antioxidants added 0.02%, respectively.

A : Control B : α -Tocopherol
C : BHA D : 75% MeOH ext.

과산화물 증가에 대한 75% 김치 메탄올추출물의 저해

효과가 BHA와 α -tocopherol 보다는 낮았지만 대조구와 비교했을 때 그 항산화효과는 현저한 것으로 나타나났다. 비록 기존의 강력한 항산화제 보다는 항산화성이 낮았지만 메탄올추출물을 계통적으로 분획하고 이들 분획물 또는 분리물질에 대하여 계속 항산화력을 검토하면 높은 항산화성의 물질이 분리될 수 있음을 시사하고 있다.

요 약

동결건조한 김치를 물, 메탄올, 에틸 에테르로 각각 추출한 후 이들 용매추출물들이 지니고 있는 지질산화반응에서의 항산화력에 대하여 고찰하였다. 즉, linoleic acid mixture의 액상산화반응 조건(37°C)에서 과산화물 생성 억제에 대한 용매별, 김치발효기간별, 농도별 그리고 혼합용매 종류별로 실험하여 추출물의 항산화능을 살펴 보았다. 그 결과 물과 메탄올 추출물이 에틸에테르 추출물 보다 과산화물의 생성을 더 억제 하였다. 그리고 첨가농도가 증가할 수록 항산화성이 증대되었으며 발효 초일의 김치나 과숙김치보다 잘 숙성된 김치(15°C에서 7일간 발효)의 추출물에서 더 항산화성이 높았다. 또한 물과 메탄올의 비율을 달리 하여 추출한 경우 순수 메탄올보다 50~80% 메탄올 농도에서의 용매추출물에서 항산화효과가 높았다. 비록 75% 메탄올추출물의 항산화성은 BHA와 α -토코페롤보다는 낮았지만 동 추출물에서 계통적 분획 등에 의한 분획물의 항산화성을 계속 검토하므로써 보다 높은 항산화성 물질이 분리될 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 말

본 연구는 과학기술처에서 시행한 94:95 특정연구개발사업(UR대응농업기술개발사업) 연구비로 수행한 결과의 일부이며 이를 지원해 주신 과학기술처, 과학기술정책관리 연구소 및 부산대학교 등의 관계기관에 깊이 감사 드립니다.

참고문헌

1. 최홍식 : 지방질의 과산화와 영양, 한국영양식량학회지, 23(5), 867(1994).
2. Soliman, M. A., El-Sawy, A. A., Fadel, H. and Osman, F. : Effect of antioxidants of the volatiles of

- roasted sesame seeds. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 523 (1985).
3. 戸田静男:新抗所酸化劑 五味子の抗酸化能. *フドケミカル*, 48, 32(1989).
 4. 이가순, 오만진, 김성렬, 손화영: 칩뿌리의 항산화성분. *한국식품과학회지*, 22, 793(1990).
 5. 맹영선, 박혜경: 더덕 에탄올추출물의 항산화 효과. *한국식품과학회지*, 23, 311(1991).
 6. 西橋秀治:ひきあり抽出物の抗酸化劑の利用. *New Food Industry*, 33, 17(1991).
 7. 이기동, 김정숙, 배재오, 윤형식: 썩의 물추출물과 에테르추출물의 항산화 효과, *한국영양식량학회지* 21, 17 (1992).
 8. Bermond, P.: Biological effects of food antioxidants, in "Food antioxidants" Hudson, B. J. F (ed.), Elsevier Applied Sci., London, 193(1990).
 9. 이정수, 최홍식: Free radical scavenger로서의 plant phenolics 의 특성과 항산화 활성, *생명과학*, 4. 11 (1994).
 10. 이영옥, 최홍식: 우육(牛肉) 지방질의 산화에 미치는 김치의 항산화 작용에 관한 연구, *한국영양식량학회지*, 24(6), 1005(1995).
 11. 春日敦子, 青柳康夫, 菅原龍幸:食用植物の抗酸化性について, *日本食品工業學會誌*, 35(12), 828(1988).
 12. Pratt, D.E. and Birac, P.M.: Source of antioxidant activity of soybeans and soy products. *J. of Food Sci.*, 44, 1720(1979).
 13. Ame. Oil Chem. Soc.: *Official and Tentative Method* (Illinois: Ame, Oil Chem.Sci, 1980).
 14. Mitsuda, H., Yasumoto, K. and Iwami, K.: Antioxidative action of indole compounds during the autoxidation of linoleic acid. *Nutrition and Food(Japan)*, 19(3), 60(1966).
 15. Cheigh, H. S. and Park, K. Y.: Biochemical, microbiological and nutritional aspects of kimchi(Korean fermented vegetable products), *Critical Reviews in Food Sci. and Nutr.*, 34., 109(1994).
 16. 이주원, 신호선: 녹차 물추출물의 항산화효과, *한국식품과학회지*, 25(6), 759 (1993).
 17. 이연재, 신동화, 장영상, 강우석: 붉나무 순차 용매 추출물의 항산화효과 비교, *한국식품과학회지*, 35(6), 677, (1993).
 18. 김나미, 성현순, 김우정: 용매와 추출조건이 계피추출액의 항산화성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 25 (3), 204, (1993).