

녹차 수용성 추출물의 대두유에 대한 항산화효과

박복희[†] · 최희경 · 조희숙

목포대학교 식품영양학과

Antioxidant Effect of Aqueous Green Tea on Soybean Oil

Bock-Hee Park[†], Hee-Kyung Choi and Hee-Sook Cho

Dept. of Food and Nutrition, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

Abstract

The purpose of this study was to investigate the antioxidant effect of aqueous green tea (AGT) on soybean oil. AGT was freeze-dried and 20% of the freeze-dried aqueous green tea powder (AGTP) was added to soybean oil in the quantities of 0.5%, 1% and 5%. Soybean oil without the addition of AGTP was used as a control. Soybean oil with 0.02% butylated hydroxytoluene (BHT) was used as another experimental sample. Each sample was stored at 60°C for 15 days. The oxidation of these samples was determined by measuring the acid value (AV), peroxide value (POV), and thiobarbituric acid (TBA) value. The results showed that the acid values were lowest in 0.02% BHT, followed by the 0.5% AGTP, 1% AGTP, 5% AGTP and finally the control. When AGTP was added, the peroxide value was lower than both the control and 0.02% BHT. The lowest TBA values were in the 0.5% AGTP followed by 0.02% BHT, 1% AGTP, 5% AGTP and the control, respectively. The 5% AGTP (285 min), 1% AGTP (249 min) and 0.5% AGTP (238 min) demonstrated longer induction periods, compared to the control (204 min) and the BHT (229 min) by Rancimat method.

Key words: aqueous green tea powder, antioxidant effect, soybean oil

서 론

식용유지는 저장 및 조리가공할 때 산패되어 과산화물의 생성과 중합체의 형성 및 필수 지방산의 감소, 불쾌한 냄새의 형성 등 여러 가지 이화학적 변화에 의해 품질이 저하되므로 각종 천연 및 합성항산화제를 사용하여 산패를 억제시키고 있다(1). 그러나 이들 합성항산화제는 그 자체가 독성을 나타낼 뿐 아니라 여러 동물실험에서 채증 증가 억제, 각 장기의 병리조직의 변화, 간의 비대 등 유해한 증상들이 발생되고 있어(2,3) 합성 항산화제의 안전성 문제와 합성 식품첨가물에 의한 소비자들의 거부반응 때문에 이들의 법적 규제가 더욱 강화되고 있다. 이에 따라 최근 들어서, 국내외에서 유지의 안전성과 관능에 우수한 효과가 있는 항산화제 개발을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다. Veliari 등(4)은 oregano에 존재하는 flavonoids 물질은 BHT와 비슷한 항산화 효과를 나타낸다고 보고하였고, 식용물질을 비롯한 생약제 등에서도 안전하고 효력이 강한 천연 항산화 물질을 추출하였음을 보고한 바 있다(5). 한편 탈지 참깨박 및 탈지 들깨박에 존재하는 페놀류 등도 대두유에 대한 항산화 활성이 매우 높게 나타났다고 보고되어 있다(6,7).

녹차는 *Camellia*과의 *Teaceae*종에 속하며 커피, 코코아 및 홍차와 함께 카페인을 함유한 비알코올성 기호 음료로서 소비가 점차 증대되고 있으며, 현재 녹차에 대한 여러 가지 기능이 과학적으로 규명됨에 따라 기능성 식품으로서 그 가치가 재평가되고 있다(8,9). 녹차의 polyphenol류는 catechin으로 알려진 flavanols, flavandiols, flavonoid, phenolic acid를 포함한 flavonol류(10)인데 과산화 지질의 생성을 억제하여 노화를 지연시키며, 혈청중의 지질농도를 저하시켜 종성 지질의 생성을 억제함으로써 비만을 방지하고 모세혈관의 저항력을 증진시킨다(11,12). 또한 녹차는 생체 내에서 암발생을 저하시키고 산화방지 효과가 있으며, 특히 녹차에 함유된 epigallocatechin gallate가 주 효능 물질임이 밝혀졌고(13-15), 항산화 활성이 강하여 식용유지 및 식품의 보존에도 사용되고 있다(16,17).

국내에서도 최근에는 녹차추출물의 항돌연변이원성과 항산화효과에 관한 연구결과가 보고되고 있다(9,18-20).

본 연구에서는 녹차에 존재하는 항산화물질을 물로 추출하여 동결 건조시키고 이를 수용액으로 만든 후 농도별로 식용 대두유에 첨가하여 항온저장하면서 항산화 효과를 비교하였다.

* Corresponding author. E-mail: bhpark@chungkye.mokpo.ac.kr
Phone: 82-61-450-2522, Fax: 82-61-450-2529

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용한 녹차는 시중에 유통되고 있는 한라 설록차((주) 태평양, 1999년 생산)를 사용하였다. 실험용 유지는 항산화제를 첨가하지 않은 대두유(오뚜기 주식회사, 1999년)를 구입하여 사용하였으며, 사용한 기질 대두유의 일부 이화학적 특성은 Table 1과 같다.

녹차 수용성 추출물에서 항산화 성분 추출

녹차 수용성 추출물의 항산화성분은 Rhi와 Shin(18)의 방법에 따라 Fig. 1과 같이 녹차 15 g을 70°C의 물 1 L에 5분 동안 추출한 후, 4.220×g에서 원심 분리하여 Whatman No.2로 여과한 후 동결건조기(Ultra-Low Temperature Freezer, Samwon, Korea)로서 동결 건조한 것(AGTP)을 녹차 수용성 추출물의 항산화력을 측정하는데 사용하였다. 이 때 녹차 수용성 추출물의 수율은 건조액의 23.6%였다.

녹차 수용성 추출물의 항산화력 측정

동결 건조된 녹차 수용성 추출물을 20% 수용액으로 조절하여 다음과 같이 기질을 조제하였다. 즉 500 mL의 비이커에 대두유를 넣은 후 녹차 수용성 추출물을 0.5%, 1.0% 및 5.0%의 농도로 각각 첨가한 후 5분간 혼합하였다. 한편 녹차 수용성 추출물을 첨가하지 않은 대두유를 control로 사용했고, 0.02

Table 1. Some physico-chemical characteristics of soybean oil used as substrate

Characteristics	Value
Acid value ¹⁾	0.05
Peroxide value ²⁾ (meq/kg)	3.40
TBA value ³⁾ (OD)	0.18

¹⁾Acid value (AV) was determined by the J.O.C.S. (21).

²⁾Peroxide value (POV) was determined by the A.O.A.C (22).

³⁾TBA value was determined by Sidwell et al. (23).

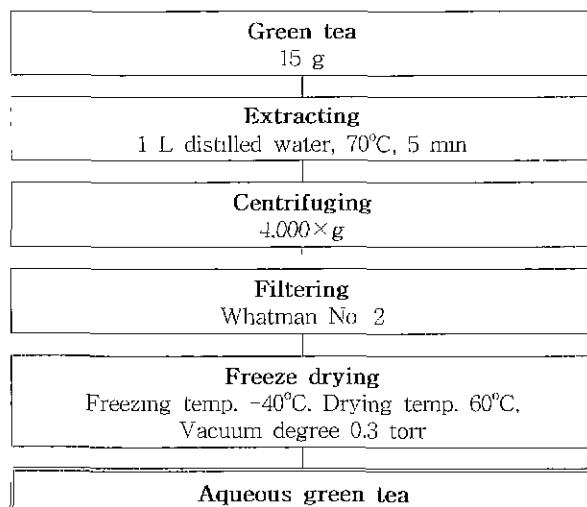


Fig. 1. Scheme of the preparation for the aqueous green tea.

% BHT(butylated hydroxytoluene, Sigma Chemical Co., USA)를 첨가한 대두유는 비교군으로 사용하였다. 이들 시료를 60±2°C 항온기(HB vision scientific co., Korea)에 저장하면서 Oven법(24)과 Rancimat 방법(25)으로 항산화 효과를 측정하였다.

Oven법은 각 시료를 200 mL 비이커에 마개없이 100 mL 씩 넣어 60±2°C 항온기에서 15일간 저장하면서 산가(acid value), 과산화물가(peroxide value) 및 TBA가(thiobarbituric acid)를 측정하였다. 산가는 표준유지분석시험법(21)으로 측정하였고, 과산화물가는 AOAC 방법(22)으로 측정하였으며 meq/kg oil로 표시하였다. TBA가는 Sidwell의 방법으로 측정하였다(23).

Rancimat 방법(25)은 녹차 수용성 추출물 및 BHT를 대두유에 첨가한 후, 공기 유속 20 L/hr. 온도 120°C에서 Rancimat (679, Metrohm, Swiss)를 사용하여 conductivity를 측정함으로써 유도기간을 계산하여 항산화성을 비교 검토하였다.

결과 및 고찰

Oven법에 의한 녹차 수용성 추출물의 산화 안정성

녹차의 수용성 추출물의 동결건조물(AGTP)을 대두유에 0.5%, 1% 및 5%씩 첨가하고 BHT등의 비교구와 함께 60±2°C 항온기에서 저장하면서 산가, 과산화물가 및 TBA가를 측정하였다. 산가는 유지분자들의 가수분해에 의해서 형성된 유리지방산 함량의 척도이며, 유리지방산은 자동산화를 촉진하여 품질저하를 일으키는 원인이 된다(26). 녹차 수용성 추출물의 산가의 변화는 Fig. 2와 같이 저장초기 control의 산가는 0.058에서 저장 15일에는 점차 증가하여 0.429인 반면, 5% AGTP, 1% AGTP, 0.5% AGTP 및 0.02% BHT의 산가는 각각 0.368, 0.283, 0.198, 0.185로서 녹차 수용성 추출물 첨가군이 모두 낮게 나타나 대두유 기질에 대하여 높은 항산

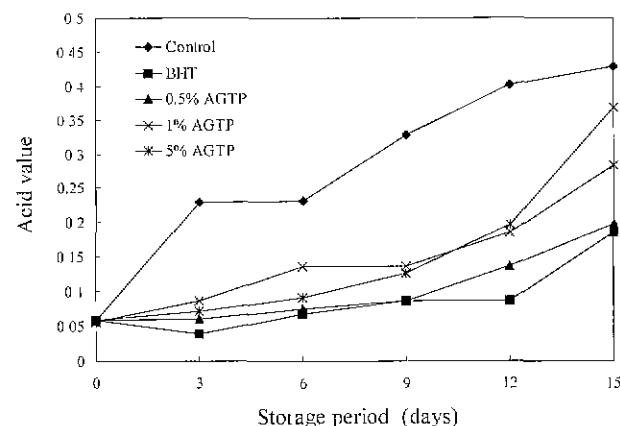


Fig. 2. Changes in acid value of the soybean oil with BHT and AGTP during the storage at 60°C.

Symbols are Control : Soybean oil, BHT : 0.02% BHT in soybean oil, 0.5% PAGT : 0.5% PAGT in soybean oil, 1% PAGT : 1% PAGT in soybean oil, 5% PAGT : 5% PAGT in soybean oil.

화 효과를 보였으며, 0.02% BHT군은 전체 저장 기간을 통하여 다른 시료들보다 산가가 낮게 나타났다. 특히 첨가량에 있어서는 0.5% AGTP가 1%와 5%보다 지질의 산화 억제에 더 효과적이었다. Woo 등(27)은 aloe의 methanol 추출물을 3% 첨가한 유지보다 1% 첨가한 유지가 산폐 억제 효과를 크게 나타냈다고 보고하였는데 이는 aloe methanol 추출물에 대한 대두유 기질의 확산, 용해도가 1% 초과시엔 한계가 있기 때문인 것으로 보고하였다. 본 실험에서도 대두유에 AGTP 0.5%의 첨가가 1%, 5% 첨가보다 항산화 효과가 높게 나타난 것은 비슷한 결과로 생각된다.

과산화물가는 지방질 성분의 산화과정 중에 형성되는 1차 산화생성물인 과산화물의 함량을 나타내며. 유지 산화의 초기단계에서 산폐도의 지표가 된다(26). 녹차 수용성 추출물의 동결건조물을 첨가한 대두유의 항온 저장시 과산화물가의 변화는 Fig. 3에 나타난 바와 같다. Control은 저장 기간이 길어 질수록 과산화물가가 급격히 증가하여 저장초기 과산화물가가 3.20 ± 0.01 meq/kg oil이던 것이 저장 9일에는 73.75 ± 0.02 meq/kg oil, 12일에는 105.23 ± 0.02 meq/kg oil, 15일에는 129.89 ± 0.01 meq/kg oil까지 증가하였다. 반면 0.5% AGTP는 다른 군에 비하여 저장 기간동안 완만하게 증가하였고, 15일 경과 후에는 113.02 ± 0.01 meq/kg oil을 나타내었는데 BHT와는 그 수준이 비슷하였다. 5% AGTP군은 저장 6일까지 다른 군보다 우수한 항산화 효과를 보였고, 저장 9일에 다른 군과 마찬 가지로 급격한 증가를 보였으나 전 저장기간을 통해서 다른 군보다 다소 낮은 수준이었다. Kwak 등(28)은 양파 추출물을 1%와 5%의 농도로 대두유에 첨가하고 BHT와 tocopherol을 비교구로 대두유에 첨가하여 60°C 에서 저장했을 때 베탠올 추출물 1% 및 5% 첨가구는 비교적 낮은 수치를 나타내어 저장 초기의 신선한 상태를 지속하였다고 보고하였다. Kim과 Ahn은(29)은 생강의 유기용매 추출물을 대두유에 1%, 3% 및 5% 수준으로 첨가하고 BHT와 tocopherol을 대두유에 첨가하여 $45 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 저장시 과산화물가가 28일 저장

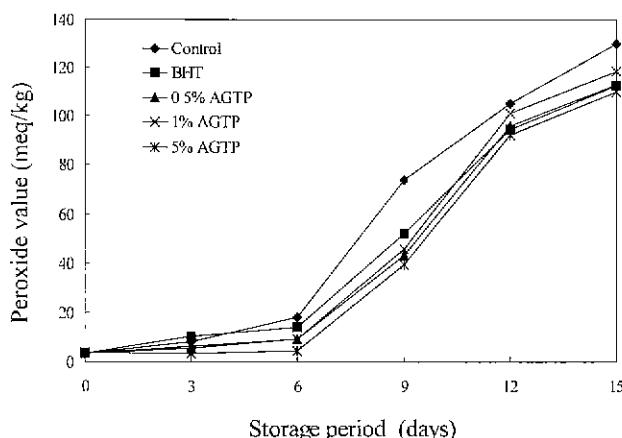


Fig. 3. Changes in peroxide value of the soybean oil with BHT and AGTP during the storage at 60°C . Symbols are same as in Fig. 2.

후 3%, BHT, 1%, 5%, control 및 tocopherol의 순으로 높게 나타나 본 결과와는 다소 상이하였으나 이는 항산화제의 종류, 항산화제의 추출방법 및 저장온도 등이 다르기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구에서 녹차 수용성 추출물의 첨가군이 대조군 및 합성 항산화제인 BHT 첨가군보다 높은 항산화효과를 보였고, 과산화물가의 증가가 느리게 진행되어 유지의 산폐가 억제되는 것을 확인할 수 있었다.

식품 중에 함유된 지방질 특히 불포화지방산은 산폐가 진행됨에 따라 과산화물과 carbonyl 화합물을 생성하며, TBA라는 이때 생성된 malonaldehyde와 2-thiobarbituric acid(TBA)와의 적색복합체를 생성하는 정색반응으로 지방질의 산폐도를 알아보는 방법이다(26). 녹차 수용성 추출물의 동결건조물을 첨가한 대두유의 항온 저장시 TBA가의 변화는 Fig. 4에서 보는 바와 같다. Control은 저장 전 0.18에서 0.36, 0.52, 0.88, 1.17 및 1.91로 증가하였고, 5% AGTP군은 0.25, 0.08, 0.16, 0.32, 0.51 및 0.89로, 1% AGTP군은 0.20, 0.15, 0.36, 0.70, 0.75 및 1.12로 증가하였다. 또한 0.02% BHT군은 0.24, 0.07, 0.18, 0.52, 0.57 및 1.08, 0.5% AGTP군은 0.23, 0.25, 0.45, 0.69, 0.96 및 1.24로 각각 증가하였다. 전 저장기간 동안 control보다 녹차 수용성 추출물 첨가군에서 산폐억제 효과가 높았으며. 산가의 변화와 유사한 경향을 나타내어 0.5% AGTP군이 1%나 5%군에 비하여 항산화 효과가 더 크게 나타났다. 특히 0.5% AGTP군은 0.02% BHT군보다 더 낮은 TBA가를 나타내었다.

Cho(30)는 대두유에 히스티딘과 알라닌을 1%, 3% 농도로 첨가하여 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온기에서 40일간 저장하면서 TBA가를 측정했을 때 히스티딘 3% 농도보다 1% 농도에서 더 높은 항산화 효과를 나타냈다고 보고하였는데 본 실험의 결과도 유사한 경향을 보였다.

Rancimat 방법에 의한 녹차 수용성 추출물의 산화 안정성 Rancimat 방법(25)으로 녹차 수용성 추출물의 대두유에

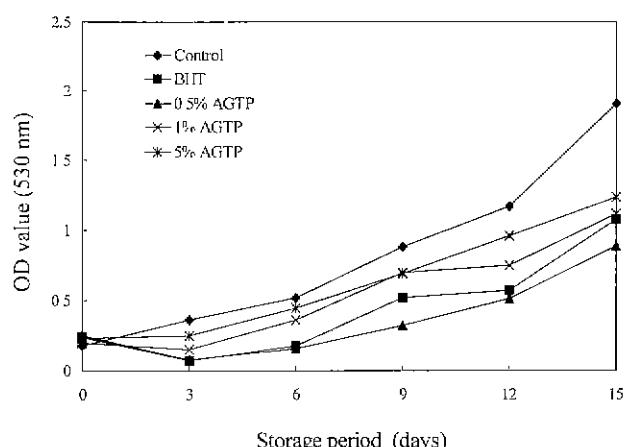


Fig. 4. Changes in TBA value of the soybean oil with BHT and AGTP during the storage at 60°C . Symbols are same as in Fig. 2.

Table 2. Induction period and antioxidant index of soybean oil added with aqueous green tea power

Group ¹⁾	Induction period (min)	Antioxidant index
Control	204±0.02 ²⁾	1
BHT	229±0.18	1.12
0.5% AGTP	238±0.02	1.17
1% AGTP	249±0.19	1.18
5% AGTP	285±0.05	1.40

¹⁾Symbols are same as in Fig. 2.²⁾Mean value±SD (standard deviation)

대한 항산화력을 측정한 결과는 Table 2와 같이, 녹차 수용성 추출물 첨가량을 증가시킬 때 따라 유도기간이 증가하는 경향을 보였다. 즉, control의 경우 유도기간이 204±0.02분으로 나타났고, 0.5% AGTP군은 238±0.02분이었으며, 1% AGTP 군은 249±0.19분, 5% AGTP군은 285±0.05분으로 나타났다. 그리고 BHT 첨가군은 229±0.18분으로 control보다는 항산화성이 있으나 나머지 녹차 수용성 추출물 첨가군보다는 효과가 낮았다. Rhi와 Shin(18)의 녹차 물추출물의 항산화 효과에 관한 연구를 살펴보면 첨가량 0.5%에서 crude catechin>δ-tocopherol>녹차 물추출물>BHT의 순으로, 첨가량 1.0% 일 때는 crude catechin>δ-tocopherol=녹차 물추출물>BHT의 순으로 δ-tocopherol과 녹차 물추출물의 항산화력이 거의 비슷하였다. 이들의 결과에서 δ-tocopherol의 항산화력은 첨가량 0.1% 이후 거의 증가하지 않았으나 녹차 물추출물은 첨가함에 따라 항산화력이 강해졌다고 보고하였다. 본 실험에서도 녹차 수용성 추출물의 첨가량이 많을수록 유도기간이 높게 나타나 Rhi와 Shin(18)의 연구 결과와 비슷한 것으로 생각된다.

요 약

대두유에 대한 녹차 수용성 추출물의 항산화력을 알아보기 위해 녹차 수용성 추출물의 동결건조물(AGTP)을 20% 수용액으로 하여 대두유에 농도별(0.5%, 1% 및 5%)로 첨가하여 60°C에서 저장하면서 산기, 과산화물과 및 TBA를 측정하여 항산화성을 검토하였다. 녹차 수용성 추출물이 첨가되지 않은 대두유를 control로 사용했고, 0.02% BHT를 첨가한 대두유는 비교군으로 사용하였다. 산기는 BHT 첨가군이 가장 낮았고 0.5%, 1% 그리고 5%의 순으로 낮게 나타났으며, 과산화물과는 AGTP 첨가군이 control과 BHT 첨가군보다 낮았다. TBA기는 0.5% AGTP에서 가장 낮았고 BHT, 1% 그리고 5%의 순으로 나타났다. Rancimat 방법으로 녹차 수용성 추출물의 항산화력을 측정한 결과 AGTP 첨가량이 증가함에 따라 유도기간이 증가하는 경향을 보였다. 즉 5%는 285분, 1%는 249분, 0.5%는 238분이었으며 control은 204분 그리고 BHT는 229분으로 AGTP 첨가군에 비해 낮게 나타났다.

감사의 글

본 논문은 1999년도 과학기술부 한국과학재단지정 식품산업기술연구센터의 지원으로 이루어진 연구의 일부로 감사를 표합니다.

문 헌

- Deman, J.M. *Lipids in Principles of Food Chemistry*. 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 57. p.507-512 (1990)
- Branen, A.L. Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *J Am Oil Chem Soc.* 55, 119-123 (1975)
- Surak, J.G., Branen, A.L. and Shrager, E. Effect of butylated hydroxyanisole on tetrahymena pyriformis. *Food Cosmet. Toxicol.*, 52, 85-89 (1976)
- Vekiar, S.A. and Oreopoulos, V. Oregano flavonoids as lipid antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 483-497 (1993)
- Larson, R.A. The antioxidant of higher plants. *Phytochemistry*, 27, 969-978 (1988)
- Cho, H.S. and Ahn, M.S. Antioxidative effectiveness of phenolic acids in defatted sesame flour on the soybean oil. *Korean J. Dietary Culture*, 14, 40-43 (1999)
- Cho, H.S. and Ahn, M.S. Antioxidative effectiveness of phenolic acids in defatted perilla flour on soybean oil. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 15, 50-55 (1999)
- Bokuchava, M.A. and Skoboleva, N.I. Reduction of blood glucose levels by tea catechin. *Ber. Akad. Wiss. USSR*, 112, 210-215 (1957)
- Oh, C.K., Oh, M.C. and Kim, S.H. Desmutagenic effects of extracts from green tea. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 16, 390-393 (2000)
- Effect of catechin on carbohydrate metabolism. International Camellia Society's medline articles, 12, 220-225 (1995)
- Chung, H.Y. and Yokozawa, T. Studies on antioxidative and antimutagenic mechanism of epicatechin 3-o-gallate isolated from green tea. The 3rd International Symposium on Green Tea, Seoul, Korea, p.65-80 (1995)
- An, B.J. Chemical structure and isolated of angiotensin converting enzyme inhibitor from the Korean green tea. *Life Resources and Industry*, 2, 67-80 (1998)
- Serafini, M., Ghuselli, A. and Ferro-Luzzi, A.: *In vivo antioxidant effect of green and black tea in man*. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 50, 28-32 (1996)
- Sadzuka, Y., Sugiyama, T., Miyagishima, A., Nozawa, Y. and Hirota, S. The effects of theanine, as a novel biochemical modulator, on the antitumor activity of adriamycin. *Cancer Lett.*, 105, 203-209 (1996)
- Stoner, G.D. and Mykhtar, H. Polyphenols as cancer chemopreventive agents. *J. Cell Bio. Chem.*, 22, 169-180 (1995)
- Namiki, M. : Antioxidants and antimutagens in food. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 29, 273-283 (1990)
- Lee, K.H., Ryuk, J.H., Jeong, I.H. and Jung, W.J. : Quality changes of dried lavers during processing and storage. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 23, 280-291 (1990)
- Rhi, J.W. and Shin, H.S. : Antioxidant effect of aqueous extract obtained from green tea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 25, 758-763 (1993)
- Yeo, S.G., Kim, I.S., Ahn, C.W., Kim, S.B. and Park, Y.H. : Desmutagenicity of tea extracts from green tea, oolong tea and black tea. *J. Korea Soc. Food Nutr.*, 24, 160-168 (1995)

- 20 Ahn, T.H., Kim, J.H., Kim, H.S., Park, K.M. and Choi, C.U. : Antioxidative effect of commercial lecithin on the oxidative stability of fish oil. *Korean J Food Sci Technol.*, **23**, 578-581 (1991)
21. 日本油脂化學協會：標準油脂分析試驗法, 241-83 (1994)
22. AOAC *AOCS Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am Oil Chem. Soc., Chicago, Method Cd 8-53 (1990)
23. Sidwell, C.G., Salwin, H. and Mitchell, J.H. The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation. *J. Am Oil Chem. Soc.*, **31**, 597-603 (1954)
24. Gunstone, F.D. and Norris, F.A. *Flavor Stability and Antioxidants in Lipids in Foods* Pergamon Press Ltd., Oxford, England, Chapt 19 (1983)
25. Deman, J.M., Tie, F. and Deman, L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 993-996 (1987)
26. Cho, H.S. and Park, B.H. Effect of onion and garlic juice on the lipid oxidation and quality characteristics during the storage of conger eel (*Astroconger myriaster*). *Korean J. Soc. Food Sci.*, **16**, 135-142 (2000)
27. Woo, N.Y., Ahn, M.S. and Lee, K.Y. Antioxidative effect of Aloe (*Aloe arborescens*) extracts on linoleic acid and soybean oil. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **11**, 536-547 (1995)
28. Kwak, H.J., Kwon, Y.J., Jeong, P.H., Kwon, J.H. and Kim, H.K. Physiological activity and antioxidative effect of methanol extract from onion (*Allium cepa L.*) *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 349-355 (2000)
29. Kim, E.J. and Ahn, M.S. Antioxidative effect of ginger extracts. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **9**, 37-48 (1993)
30. Cho, H.S. : Antioxidant effect of histidine and alanine on the oil rancidity. *J. East Asian Diet Life*, **9**, 93-99 (1999)

(2001년 2월 3일 접수)