

포도종실 에탄올 추출물의 항산화 활성

정하열[†] · 윤수정

한경대학교 식품공학과 및 식품생물산업연구소

Antioxidant Activity of Grape Seed Ethanol Extract

Ha-Yull Chung[†] and Soo-Jung Yoon

Department of Food Science & Technology and Food & Bio-industrial Research Center,
Hankyong National University, Ansong 456-749, Korea

Abstract

To examine the antioxidant activity of grape seed ethanol extract, the antioxidative index (AI) by the active oxygen method (AOM) and peroxide value (POV) of linoleic acids containing the extract at levels of 100, 500, 1000 ppm was measured during storage at 60°C for 12 days. When comparing with BHT, the extract at levels of 500 ppm showed similar or better antioxidant activity (AI: 2.25, POV: 57 meq/kg oil) than that (AI: 1.21, POV: 58 meq/kg oil) of BHT at 200 ppm level. The mixture of 500 ppm of the extract and 500 ppm of ascorbic acid showed intense synergistic antioxidant activity (AI: 6.21, POV: 14 meq/kg oil) compared with using 1000 ppm of the extract only (AI: 3.39, POV: 43 meq/kg oil). Also to determine the feasibility of using the extract for natural antioxidant, the oxidative stability of roasted peanut and Ramyon was investigated by measuring the POV of crude oils from the samples stored at 60°C for 18 days. The oxidative stability of roasted peanut and Ramyon seemed to be enhanced by treatment with the extract at level of 1000 ppm, especially with the 1 : 1 mixture of extract and ascorbic acid. This study suggested that grape seed ethanol extract could be used as the natural antioxidant for the improvement of overall oxidation stability of fat containing foods.

Key words: antioxidant activity, grape seed ethanol extract, peroxide value (POV), antioxidative index (AI), oxidative stability

서 론

우리 나라에서는 1994년 우루과이 협상이 후에 농가소득 증대의 차원에서 작목 전환이 이루어져 점차 포도의 재배면적이 증가하고 있으며 연간 약 30~40만 톤의 포도(*Vitis vinifera*)가 생산되고 있다(1). 재배되고 있는 포도의 약 85~90% 정도는 생식용으로 소비되고 나머지 10~15% 정도가 포도 주스, 포도주, 포도즙과 같은 포도 가공식품의 제조에 사용되고 있으나 국내에서 유통되고 있는 대표적인 포도 가공제품들은 거의 대부분 외국에서 수입된 포도 원액을 사용하고 있는 실정이어서 실제 소득 증대 효과는 미미하다고 할 수 있다(2). 일반적으로 포도를 가공 식품으로 제조하는 과정에서는 포도 중량의 약 3~5% 정도의 포도 종실이 부산물로 배출되고 있으나 모두 폐기 처리되고 있으며 최근에 들어서야 미활용 농산자원의 활용 측면에서 일부 검토되고 있으나 국내에서는 아직 적극적으로 활용되지 못하고 있는 실정이다.

포도 종실에는 (+)-카테킨이나 (-)-에피카테킨, (-)-에피카테킨-3-O-갈레이트와 같은 단량체 페놀화합물 뿐만 아니라 에피카테킨-(4β→8)-에피카테킨(B2) 및 에피카테킨 3-

O-갈레이트-(4β→8)-카테킨(B1-3-O-gallate)와 같은 이량체를 비롯하여 플라반-3-올 형태의 화합물이 C₄-C₈ 혹은 C₄-C₆ 결합에 의해 연결되어 있는 삼량체에서 육량체까지의 다량체 형태의 프로안토시아니딘이 함유되어 있다(3). 축합형 탄닌으로 알려져 있는 이 성분은 관능적으로는 떼거나 쓴맛을 나타내며 가공처리 과정에서는 혼탁의 유발이나 단백질 성분과 반응하여 침전을 일으키는 원인 물질로 알려져 있다(4). 반면에 산소 유리 라디칼 포착기능에 의한 항산화 작용(5), 혈중 콜레스테롤 저하(6), 동맥경화 예방(7) 뿐만 아니라 항산화 작용에 의해 피부의 노화를 방지하여 유연성, 탄력성의 부여(8)와 같은 바람직한 역할을 하고 있는 것으로 알려져 있다. 식품산업에 있어서는 포도종실 에탄올 추출물에 함유된 프로안토시아니딘이 나타내는 항산화 효과가 중요한 의미를 지니는데 이미 포도나 와인 등의 페놀화합물이 인체 LDL의 산화를 억제하는 항산화 작용에 관해서는 잘 알려져 있으며(9-12), 그 효과는 비타민 C나 E보다 우수한 것으로 보고되고 있다(13). 합성품의 유해성에 대한 우려의 사회적 분위기에서 포도종실 추출물을 천연 항산화제로 사용하기 위하여 각 용매추출물에 따른 항산화 활성이 확인되었으며

[†]Corresponding author. E-mail: chunghyl@hitel.net
Phone: 82-31-670-5156. Fax: 82-31-670-5015

(14) 포도종실 추출물에 함유된 카테킨이나 프로시아니딘의 건강증진 효과를 이용한 식이보충제로서의 사용이 제안되기도 하였다(15). 인간이 오랜 기간동안 상식해온 식용식물체의 구성 성분이 나타내는 항산화성을 이용한 천연 항산화제로서 포도종실 에탄올 추출물은 인간이나 포유동물에 무해하여 국내에서도 1998년 5월에 천연 첨가물 신규 기준규격에 등재되어 사용에 대한 허가가 되어 있다(16). 식용 식물체에 존재하는 성분으로부터 안전성과 항산화 효과가 우수한 항산화 물질을 찾기 위한 노력은 향신료나 약초로부터 시작되어 로즈마리 추출물이 상업화 단계에 있는 실정이나 상업적 차원에서의 연구가 부족하여 신규 천연 항산화제의 상품화는 활발하지 않은 실정이다(17). 이와는 달리 식품산업의 지속적인 발전 및 가공식품의 시장 확대에 따라 새로운 가공식품은 꾸준히 개발되어 유통되고 있으며 이 중에서도 지방질의 산패가 식품의 품질 수명에 중요한 인자로 작용하는 볶은 땅콩이나 라면 등과 같은 가공식품에 있어서는 날로 천연 항산화제의 사용에 대한 필요성이 대두되고 있다(18).

따라서 본 연구에서는 포도종실 조직에 결합되어 있는 프로안토시아니딘의 분리를 용이하게 하기 위하여 원료를 증숙하고 마이크로웨이브 처리하여 제조한 포도종실 에탄올 추출물의 항산화 효과를 리놀산 모델계에서 확인한 후 볶은 땅콩이나 라면과 같은 가공식품에 적용하여 이들의 저장 중 산화안정성에 미치는 영향을 파악함에 의해 천연 항산화제로서 포도종실 에탄올 추출물의 사용 가능성을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

포도종실은 국내 포도가공업체에서 포도 음료 제조 시 수거된 것을 세척, 건조 후 분쇄하고 밀봉하여 냉장실(2~8°C)에서 보관하며 사용하였다. 땅콩은 내피가 있는 생 땅콩을 대신농산(주)에서 제공받았으며 라면은 국내 제조업체의 제품을 출고 즉시 구입하여 사용하였다. 이 외에 실험에 사용한 모든 시약 및 표준품은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, USA) 제품을 사용하였다.

포도종실 에탄올 추출물

포도종실 에탄올 추출물은 Fig. 1과 같은 Chung과 Lee등(19)의 공정에 따라 제조하였다. 미 분쇄한 포도종실 분말 300 g을 소포대에 담아 증류수 2 L와 함께 미리 가운뎃 가압살균솥에 넣고 1시간 동안 증숙한 후, 증숙된 시료에 약 5배 중량의 80% 에탄올을 사용하여 2시간 동안 2회 환류 추출하였다. 80% 에탄올 조추출물은 Whatmann No. 5 여과지를 사용하여 여과하여 불용성 잔사를 제거하였으며 여액은 헥산으로 세척하여 잔류하는 지방질 성분을 제거한 후 진공 감압 농축기로 농축하고 동결건조하여 얻은 15 g의 분말을 시료로 사용하였다. 시료로 제조된 포도종실 에탄올 추출물은 정제 정도에

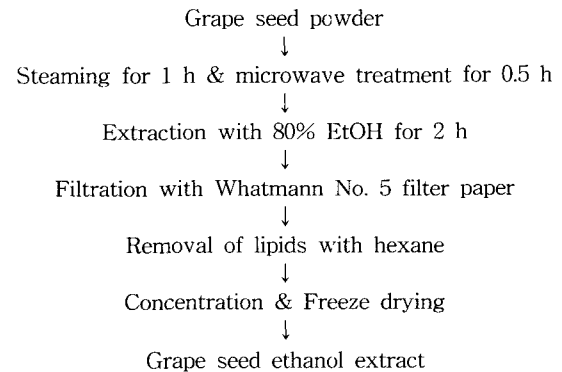


Fig. 1. Flow diagram for preparation of grape seed ethanol extract.

따라 프로안토시아니딘 함량이 다르게 되므로 품질 수준이 일정하도록 평균 프로안토시아니딘 함량을 15%로 조절한 후 실험에 사용하였다. 프로안토시아니딘 함량은 식품 첨가물 공전의 방법에 따라 포도종실 에탄올 추출물 중 조카테킨 함량을 구하고 이를 시료 채취량에 대한 백분율로 표시하여 프로안토시아니딘 함량(%)을 구하였다(16).

리놀산 시료의 준비

리놀산에 대한 포도종실 에탄올 추출물의 항산화 효과를 조사하기 위하여 마개 달린 각각의 삼각플라스크에 포도종실 에탄올 추출물이 각각 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm의 농도로 메탄올 2 mL에 용해시킨 후 리놀산 100 g과 10분간 혼합 유회시키고 빛이 차단된 60°C 항온기에서 12일 동안 저장하면서 2일 간격으로 각 실험구 당 5 g씩 채취하여 과산화물가와 항산화지수를 측정하였다. 대조시험구는 기질인 리놀산에 메탄올 2 mL만을 넣은 것과 리놀산에 포도종실 에탄올 추출물 대신 BHT 200 ppm을 메탄올 2 mL에 용해시킨 후 넣은 것을 사용하였다. 또한 아스코르빅 산의 상승 효과를 검색하기 위한 시험구는 포도종실 에탄올 추출물과 아스코르빅 산을 각각 500 ppm씩 1:1로 혼합하여 리놀산에 첨가하였다.

볶은 땅콩 및 라면 시료의 준비

볶은 땅콩 및 라면의 산화안정성에 대한 포도종실 에탄올 추출물의 영향을 조사하기 위하여 예비 실험을 통하여 시료의 특성에 따라 첨가량을 달리하였다. 땅콩의 경우에는 지방질 함량이 높고 가열 볶음 처리를 하게 되어 산화 진행이 빠르므로 볶기 전의 생 땅콩(300 g)에 대하여, 라면의 경우에는 면(125 g)에 흡수된 지방질 함량(20 g)을 기준으로 하여 각각 1000 ppm에 해당하는 포도종실 에탄올 추출물을 증류수 20 mL에 용해하여 땅콩 및 라면에 분무한 후 실온에서 풍건하였다. 이 후 땅콩의 경우에는 품온 60°C, 볶음 온도 130°C의 조건에서 1시간 동안 볶은 후 용기에 담아 저장하였으며 라면은 재포장하여 빛이 차단된 60°C 항온기에 저장하면서 각 시료 공히 3일 간격으로 시료를 채취한 후 헥산으로 가열 환류 추출하여 얻은 지방질의 과산화물가를 측정하였다. 이 때

대조시험구로는 처리하지 않고 볶은 땅콩과 라면을 시료로 사용하였으며, 아스코르빅 산에 의한 상승 효과를 검색하기 위하여 포도종실 에탄올 추출물과 아스코르빅 산을 각각 500 ppm씩 1:1로 혼합 후 처리한 볶은 땅콩과 라면을 시료로 사용하였다.

과산화물가(peroxide value, POV)

POV는 AOCS(20) 법에 따라 측정하였는데 시료로부터 채취한 시료유 5 g을 250 mL 삼각 플라스크에 취하고, 아세트산-클로로포름(3:2) 혼합용액 30 mL과 함께 교반하여 용해시킨 다음, 포화 요오드칼륨(potassium iodine, KI) 용액 0.5 mL을 첨가, 교반 후 상온에서 5분간 방치하였다. 5분 후에 30 mL의 물을 첨가, 교반 후, 1% 전분용액 1 mL을 첨가하고 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodium thiosulfate) 용액으로 적정하며 전분에 의한 착색이 소실되는 때를 종말점으로 하여 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{Peroxide value} = (A - B) \times 0.01 \times F \times 1000 / S$$

A: 시료에 대한 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준 용액 사용량(mL)

B: 공시험구에 대한 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준 용액 사용량(mL)

F: 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준 용액의 역가, S: 시료 채취량(g)

Active oxygen method (AOM)

AOM에 의한 항산화 지수(antioxidative index, AI)는 Rancimat(Metrohm model 617, Switzerland)에 의하여 측정하였는데, 90°C의 알미늄 가열장치에 위치한 반응용기에 시료로부터 채취한 시료유(2.5 g)를 넣고 시간당 20 L의 여과된 공기를 주입하여 산화를 유도하였다. 산화 정도는 60 mL의 증류수가 들어 있는 흡착용기에 이행된 산화 생성물의 양에 따라 변화하는 전기 전도도에 의해 산출된 유도기간으로 측정하였으며 이를 무첨가구의 유도기간으로 나눈 값인 AI로 표시하여 항산화 효과를 비교하였다.

결과 및 고찰

리놀산에 대한 효과

Fig. 1의 공정에 따라 제조된 포도종실 에탄올 추출물을 각각 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm의 농도로 리놀산에 첨가한 후 60°C 항온기에 저장하면서 측정한 POV의 변화는 Fig. 2와 같았으며 AI의 측정 결과는 Table 1과 같았다. 저장 12일 후 포도종실 에탄올 추출물이 첨가된 각 시료의 POV는 100 ppm 첨가구: 71 meq/kg oil, 500 ppm 첨가구: 57 meq/kg oil 및 1000 ppm 첨가구: 43 meq/kg oil로서 첨가량이 500 ppm인 경우에는 BHT 200 ppm 첨가구(58 meq/kg oil)와 유사한 항산화 효과가 나타났고 1000 ppm인 경우에는 BHT 200 ppm 첨가구보다 저장 기간 중 계속 낮은 POV를 나타내어 상대적으로 효과가 우수함을 알 수 있었다(Fig. 2). 포도종실 에탄올 추출물의 리놀산에 대한 항산화 효과는 AI의 측정 결과에서도 확인할 수 있었는데 Table 1에서와 같이 리놀산에 대하

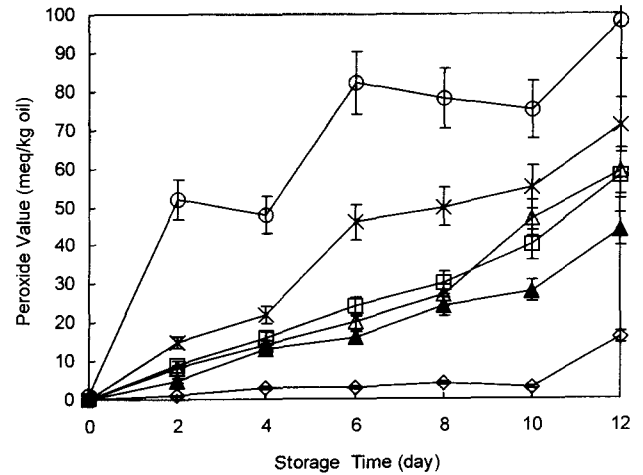


Fig. 2. Changes of the peroxide value of linoleic acid containing grape seed ethanol extract (GSEx) at different levels during storage at 60°C.

○—○: control, ▲—▲: GSEx 1000ppm, □—□: GSEx 500 ppm, ×—×: GSEx 100 ppm, ◇—◇: GSEx 500 ppm+ascorbic acid 500 ppm, △—△: BHT 200 ppm.

Table 1. Antioxidant effect of grape seed ethanol extract compared with BHT on linoleic acid by the AOM at 90°C

Sample	Level (ppm)	AI ¹⁾
Control		1.00
GSEx ²⁾	100	1.40±0.16 ³⁾
	500	2.25±0.20
	1000	3.39±0.22
GSEx+Ascorbic acid	500+500	6.21±0.21
BHT	200	1.21±0.13

¹⁾Antioxidative index (AI): induction period of oil containing sample divided by induction period of control oil.

²⁾Grape seed ethanol extract.

³⁾Values are mean±SD (n=3).

여 포도종실 에탄올 추출물을 각각 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm 첨가한 시료의 AI는 1.4, 2.25, 3.39로서 첨가량을 증가시키며 따라 리놀산의 산화 유도기간이 지연되어 산화가 억제되는 것으로 나타났다. POV 측정 결과에서 BHT 200 ppm 첨가구와 유사한 항산화 효과를 나타냈던 포도종실 에탄올 추출물 500 ppm 첨가구의 AI는 2.25로 BHT 200 ppm 첨가구 (AI: 1.21)에 비해 기질의 산화 억제 효과가 큰 것으로 나타났다. Jayaprakasha 등(14)은 추출 용매를 달리한 포도종실 추출물을 리놀산에 첨가하여 저장 중 생성된 산화생성물을 측정하였는데 EtOAc:water(17:3) 추출물 100 ppm 첨가구의 항산화 효과가 가장 컸으며 이와 같은 항산화 효과는 포도종실 추출물의 환원력에 의한 것으로 자유 라디칼에 전자를 제공하여 자유 라디칼 연쇄 반응이 종결되도록 함에 의한 것이라고 하였다. Kim 등(21)도 리놀산에 여러 생약의 메틸렌 크로라이드 추출물을 첨가한 후 35°C에서 저장하며 POV를 측정하여 비교하였는데 황금 추출물 1000 ppm의 첨가구는 BHA 200 ppm 첨가구와 유사한 POV 증가 경향을 나타내어 생약 추출물에 의한 합성 항산화제의 대체 가능성을 제시

하였다. POV 및 AI 측정 결과에서와 같이 리놀산에 대한 포도종실 에탄올 추출물의 첨가량이 증가함에 따라 산화 억제 효과가 증가된 것은 포도종실 에탄올 추출물의 항산화 효과가 실험 구간 내에서 농도 의존적인 경향을 나타내는 것으로 판단된다. Choi 등(22)도 돈지에 대한 붉나무 추출물의 항산화 효과에 관한 연구에서 붉나무 추출물의 첨가량을 100 ppm에서 600 ppm으로 증가시킨 경우에 AI가 1.31에서 3.30으로 증가하여 실험 구간 내에서 항산화 효과가 농도 의존적인 경향을 나타내는 것을 보고한 바 있다. 포도종실 에탄올 추출물의 리놀산에 대한 항산화 효과는 불포화도가 높은 액상 식물유지에 대해서도 유사한 효과를 기대할 수 있도록 하는데 Kang 등(23)은 올뮤에탄올 추출물이 돈지에 대해서는 우수한 항산화 효과를 나타내었으나 리놀산과 같이 불포화도가 높은 지방산에는 항산화 효과가 적어 대두유와 같은 액상 식물유지에는 그 효과의 기대가 어렵다고 하였다. 따라서 Lim 등(24) 및 Rhi와 Shin(25)도 각각 소목 에탄올 추출물과 녹차 추출물의 팜유나 돈지에 대한 항산화 효과를 보고하였으나 천연 식물추출물이 기질에 따라 서로 다른 항산화 효과를 나타내므로 대두유와 같은 액상 식물성유지에 있어서는 기질의 종류 및 불포화도에 따른 적절한 항산화제의 선택이 필요할 것으로 생각되었다.

아스코르빅 산에 의한 상승 효과

일반적으로 폐놀계 화합물에 속하는 항산화제는 토코페롤, 인지질, 유기산 등과 병용하는 경우에 항산화 효과가 상승된다고 알려져 있는데(26), Tappel 등(27)은 특히 고도 불포화 지방산인 리놀산에 대해서는 아스코르빅 산이 토코페롤에 비해 큰 상승효과를 나타내었다고 하였으며, Smith와 Luh(28)는 아스코르빅 산이 유지의 산패에 있어서 유리지방산, 카르보닐 화합물 생성을 저해하는 작용이 있다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 아스코르빅 산을 포도종실 에탄올 추출물과 병용하여 상승효과를 관찰하였는데 리놀산에 대하여 포도종실 에탄올 추출물과 상승제로서 아스코르빅 산을 각각 500 ppm 첨가한 다음, 60°C 항온기에서 12일간 저장하면서 POV를 측정하였다. 시료의 저장기간이 6일이 되었을 때, 무첨가구의 POV는 82 meq/kg oil이었으며, 포도종실 에탄올 추출물 1000 ppm 첨가구의 POV는 16 meq/kg oil로서 산화가 억제되었음을 알 수 있었다. 포도종실 에탄올 추출물 500 ppm과 아스코르빅 산 500 ppm을 병용한 첨가구의 POV는 3 meq/kg oil로 항산화 효과가 상승되었음을 알 수 있었으며 12일 후에도 14 meq/kg oil로서 다른 시료에 비하여 POV가 크게 증가하지 않아 항산화 효과가 지속적으로 유지되고 있음을 알 수 있었다(Fig. 2). 또한 Table 1에서와 같이 포도종실 에탄올 추출물 500 ppm에 아스코르빅 산 500 ppm을 병용하였을 때의 AI는 6.21로서 포도종실 에탄올 추출물 500 ppm만을 첨가한 시료(AI: 2.25)나 1000 ppm만을 첨가한 시료(AI: 3.39)에 비하여 산화억제 효과가 큰 것으로 나타나 POV 측정 결과에서와 같이 항산화 효과가 상승됨을

확인할 수 있었다.

아스코르빅 산의 상승작용은 Rhi와 Shin(24)의 연구에서도 보고되었는데 소목 에틸 아세테이트 조 추출물과 에탄올 추출물의 에틸 아세테이트 분획물에 아스코르빅 산을 각각 첨가하였을 때 에틸아세테이트 조 추출물 첨가구의 AI는 2.06에서 2.46으로, 에탄올 추출물의 에틸아세테이트 분획물 첨가구는 2.07에서 2.42로 효과가 다소 상승되었다고 하여 식물 추출물의 항산화 효과 상승에 아스코르빅 산이 적절히 사용될 수 있을 것으로 예측되었다. 그동안 천연 항산화제의 상업적 개발 및 이용이 제한적이었던 것은 합성품에 비해 상대적으로 고가이며 사용 대상에 따라 기대하는 효과가 나타나지 않았기 때문인데 천연 첨가물의 개발 및 사용을 활성화하기 위해서는 제조원가의 절감과 더불어 적절한 상승제의 병용에 의해 소량을 사용하여도 적절한 효과가 발생해서 합성품에 대해 품질 및 가격 경쟁력을 확보토록 하는 것이 필요하다고 사료된다. 포도종실 에탄올 추출물과 아스코르빅 산 병용에 의한 상승 효과는 고가의 천연 추출물의 사용량 절감과 더불어 사용효과가 향상됨을 의미하는 것으로 포도종실 에탄올 추출물의 상업적 목적에서의 개발 및 이용이 가능하다고 할 수 있다.

볶은 땅콩 및 라면의 저장 중 산화안정성

기질로서 리놀산을 사용한 모델계 실험에서 항산화 효과가 확인된 포도종실 에탄올 추출물을 실제 식품재료에 처리하고 그 효과를 확인함에 의하여 상업적 사용 가능성을 예측하고자 하였다. 본 연구에서 시료로 사용한 볶은 땅콩은 각종 가공식품의 재료로서 널리 이용되고 있는데 지방질 함량이 높아 가공 및 저장 중에 산패에 의한 품질저하가 빈번하게 일어나고 있다. 또한 라면은 우수한 관능적 특성과 편의성으로 소비가 날로 증가하고 있고 최근에는 외국에 수출도 증가하고 있는 추세이나 장기간 운송과정 중의 고온조건으로 인하여 산패에 의한 품질저하가 발생하여 이로 인한 경제적 손실이 상당히 발생하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 포도종실 에탄올 추출물 및 포도종실 에탄올 추출물-아스코르빅 산 용액을 땅콩 및 라면에 처리하고 저장 중 산화안정성의 변화를 측정하여 이들에 의한 산화 억제효과를 확인하고자 하였다.

땅콩 시료의 경우에 저장 18일차에 채취한 무처리구의 POV는 55 meq/kg oil이었으나 포도종실 에탄올 추출물 1000 ppm 처리구의 POV는 45 meq/kg oil, 포도종실 에탄올 추출물 500 ppm과 아스코르빅 산 500 ppm을 병용한 처리구의 POV는 38 meq/kg oil로서 포도종실 에탄올 추출물 및 아스코르빅 산의 병용처리에 의해 볶은 땅콩의 산화 진행이 억제됨을 알 수 있었다(Fig. 3). 리놀산의 경우에서 보다 처리 효과가 적었던 것은 리놀산과는 달리 볶은 땅콩은 생 땅콩에 항산화제를 첨가한 후에 볶음 공정을 거치게 되므로 땅콩의 지방질이 가열 처리를 받아 산패의 진행이 촉진됨과 동시에 일부 항산화제는 땅콩에 원활히 침투되지 못하였거나 소실되어

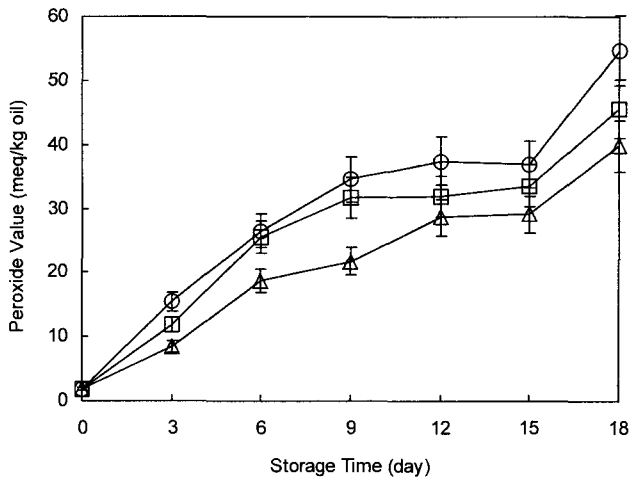


Fig. 3. Changes of the peroxide value of crude oil from roasted peanuts treated with grape seed ethanol extract (GSEx) during storage at 60°C.

—○—: control, —□—: GSEx 1000 ppm, —△—: GSEx 500 ppm + ascorbic acid 500 ppm.

산패가 급작스럽게 진행된 것으로 예측할 수 있었다.

라면 시료의 경우에는 땅콩보다 산화 진행이 느렸는데도 불구하고 포도종실 에탄올 추출물 처리구 및 아스코르빅 산 병용구의 POV는 억제되어 산화안정성이 향상되었음을 알 수 있었다(Fig. 4). Yang 등(29)도 라면의 저장성 향상을 위해 기존의 항산화제에 유기산과 같은 상승제를 병용하는 방법을 제안하였는데 라면 제조에 사용하는 팜유와 우지에 토코페롤과 아스코르빌 팔미테이트를 혼합하여 첨가한 처리구의 POV 증가가 대조구에 비하여 완만하여 산화 안정성이 증가하였다고 하였다. Park 등(30)도 라면을 유채유로 유당하여 추출한 지방질의 저장 실험에서 아스코르빌 팔미테이트와 구연산을 함께 첨가한 시료의 POV가 대조구인 유채유

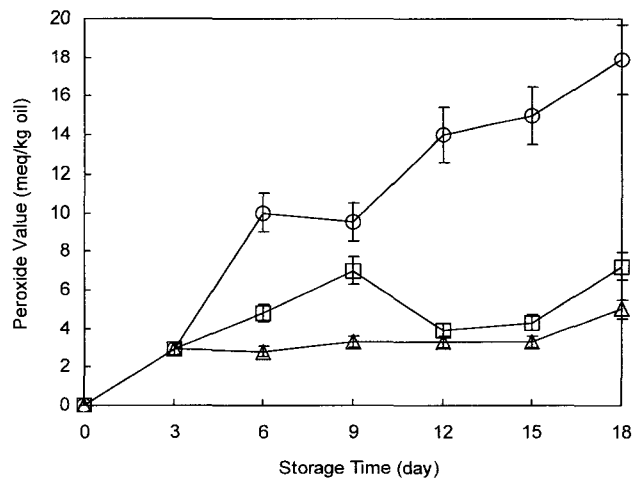


Fig. 4. Changes of the peroxide value of crude oil from Ramyon treated with grape seed ethanol extract (GSEx) during storage at 60°C.

—○—: control, —□—: GSEx 1000ppm, —△—: GSEx 500 ppm + ascorbic acid 500 ppm.

와 BHT를 첨가한 경우보다 훨씬 낮았다고 하여 라면의 산화 억제에 아스코르빅 산이 효과적으로 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서도 포도종실 에탄올 추출물은 단독으로 사용하거나 동량의 아스코르빅 산과 병용하는 경우에 볶은 땅콩이나 라면의 산화안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있어서 포도종실 에탄올 추출물은 지방질 함유 가공식품의 산화안정성 향상을 위한 천연 항산화제로서 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

요 약

포도종실 에탄올 추출물의 항산화효과를 조사하기 위하여 각각 100, 500, 1000 ppm의 농도로 리놀산에 첨가한 후 60°C 항온기에 저장하면서 항산화지수와 과산화물가를 측정된 결과 AI는 각각 1.4, 2.25, 3.39, POV는 71, 57, 43 meq/kg oil로서 첨가량이 500 ppm 이상인 경우에는 BHT 200 ppm 첨가구(AI: 1.21, POV: 58 meq/kg oil)와 대등하거나 보다 우수한 산화 억제 효과를 확인할 수 있었다. 포도종실 에탄올 추출물 500 ppm에 아스코르빅 산 500 ppm을 혼합하여 병용한 첨가구의 AI는 6.21, 12일 저장 후 POV는 14 meq/kg oil로서 포도종실 에탄올 추출물 500 ppm이나 1000 ppm만 첨가한 시료에 비하여 항산화 효과가 상승됨을 확인할 수 있었다. 볶은 땅콩이나 라면에 포도종실 에탄올 추출물 1000 ppm을 단독으로 혹은 아스코르빅 산과 500 ppm씩 병용하여 처리하고 60°C에서 18일간 저장하며 시료로부터 추출한 조지방질의 POV를 측정된 결과, 볶은 땅콩이나 라면의 산화안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있어서 포도종실 에탄올 추출물은 지방질 함유 가공식품의 산화안정성 향상을 위한 천연 항산화제로서 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

문 헌

1. Kim WS. 1995. Grape processing industries. In *New Cultivation Method of Grape*. Kim WS, ed. Munun Publishing Co, Seoul. p 58-92.
2. Sung JK. 1996. The present of grape processing industries. In *Grape, from Plantation to Sales*. Sung JK, ed. The Non-gmin Press, Seoul. p 23-41.
3. Teresa EB, Yolanda GF, Julian CR, Celestino SB. 1992. Characterisation of procyanidins of *Vitis vinifera* variety Tinta del pais grape seeds. *J Agric Food Chem* 40: 1794-1799.
4. Prieur C, Rigaud J, Cheyner V, Moutounet M. 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grapes. *Phytochemistry* 36: 781-784.
5. Ricardo da Silva JM, Darmon N, Fernandez Y, Mitjavila S. 1991. Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds. *J Agric Food Chem* 39: 1549-1552.
6. Tebib K, Bitri L, Besancon P, Rouanet J. 1994. Polymeric grape seed tannins prevent plasma-cholesterol changes in high-cholesterol-fed rats. *Food Chemistry* 49: 403-406.
7. Tebib K, Besancon P, Rouanet J. 1994. Dietary grape seed tannins affect lipoproteins, lipoprotein lipases and tissue-

- lipids in rats fed hypercholesterolemic diets. *J Nutrition* 124: 2451-2457.
8. Monboisse JC, Braquet P, Randoux A, Borel JP. 1983. Non-enzymatic degradation of acid soluble calf skin collagen by superoxide ion; Proactive effect of flavanoids. *Biochem Pharm* 32: 53-58.
 9. Kanner J, Frankel EN, Granit R, German B, Kinsella JE. 1994. Natural antioxidant in grapes and wines. *J Agri and Food Chem* 42: 64-69.
 10. Frankel EN, Waterhouse AL, Tussedre PL. 1995. Principle phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoprotein. *J Agri and Food Chem* 43: 890-894
 11. Teissedre PL, Frankel EN, Waterhouse AL, Peleg H, German JB. 1996. Inhibition of *in vitro* human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines. *J Sci Food Agric* 70: 55-61.
 12. Mayer AS, Yi OS, Person DA, Waterhouse, AL, Franke EN. 1997. Inhibition of human LDL oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes (*Vitis vinifera*). *J Agri and Food Chem* 45: 1638-1643.
 13. Walker M. 1991. Antioxidant properties of pycnogenol. *Townsend letters for Doctors* Aug./Sep. 616-619.
 14. Jayaprakasha GK, Singh RP, Sakariah KK. 2001. Antioxidant activity of grape seed (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models *in vitro*. *Food Chem* 73: 285-290.
 15. Laparra J, Michaud J, Masquelier J. 1979. Action of oligomeric procyanidins on vitamin C deficient guinea pig. *Bull Soc Pharm Bordeaux* 118: 7-13.
 16. Korea Foods Industry Association. 1998. 161. grape seed extract. In *Food Additive Revolution*. Korea Foods Industry Association. p 942-943.
 17. Shin DH. 1997. Research trend and direction of natural antioxidants. *Food Science and Industry* 30: 14-21.
 18. Cheigh HS, Kwon TW. 1972. Stability of lipids in Ramyon (deep fat fried instant noodle); oxidative changes in the Ramyon lipids during storage. *Korean J Food Sci Technol* 4: 259-264.
 19. Chung HY, Lee JH. 2001. Processing method of grape seed extract containing natural antioxidant activity. *Korean Patent* 0298512.
 20. AOCS. 1980. *Official Method Cd 8-53*. 4th ed. American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA.
 21. Kim HK, Kim YE, Do JR, Lee YC, Lee BY. 1995. Antioxidative activity and physiological activity of some Korean medicinal plants. *Korean J Food Sci Technol* 27: 80-85.
 22. Choi U, Shin DH, Chang YS, Shin JI. 1992. Synergistic effect of *Rhus javanica* L. ethanol extract containing several synergist. *Korean J Food Sci Technol* 24: 142-148.
 23. Kang WS, Kim JH, Park EJ, Yoon KR. 1998. Antioxidant property of turmeric (*Curcuma Rhizoma*) ethanol extract. *Korean J Food Sci Technol* 30: 266-271.
 24. Lim DK, Choi U, Shin DH. 1996. Antioxidative activity of some solvent extract from *Caesalpinia sappan* L. *Korean J Food Sci Technol* 28: 77-82.
 25. Rhi JW, Shin HS. 1993. Antioxidant effect of aqueous extract obtained from green tea. *Korean J Food Sci Technol* 25: 759-763.
 26. Cort WM. 1974. Antioxidant activity of tocopherols and ascorbyl palmitate and ascorbic acid and their mode of action. *J Am Oil Chem Soc* 51: 321-325.
 27. Tappel AL, Brown WD, Zalkin H, Majer VP. 1961. Unsaturated lipid peroxidation catalyzed by hematin compounds and its inhibition by vitamin E. *J Am Oil Chem Soc* 38: 5-9.
 28. Smith RM, Luh BS. 1965. Anthocyanin pigments in the hybrid grape variety rubired. *J Food Sci* 30: 995-1005.
 29. Yang JH, Chang YS, Shin HS. 1988. Relative effectiveness of some antioxidants on storage stability of instant noodle (Ramyon) fried by palm oil and beef tallow. *Korean J Food Sci Technol* 20: 4-8.
 30. Park YB, Park HK, Kim DH. 1989. Oxidative stability of deep-fried instant noodle prepared with rapeseed oil fortified by adding antioxidants or by blending with palm oil. *Korean J Food Sci Technol* 21: 4-7.

(2002년 1월 28일 접수; 2002년 6월 3일 채택)