

한국 식품재료로 상용되는 식물로부터 분리한 향기추출물의 항산화능 탐색

장혜원 · 이화정 · 이광근*

동국대학교 식품공학과

Analysis and Antioxidant Activity of Volatile Extracts from Plants Commonly Used in Korean Foods

Hae-Won Jang, Hwa Jung Lee, and Kwang-Geun Lee*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

Volatile compounds of dropwort (*Oenanthe javanica* DC), crown daisy (*Chrysanthemum coronarium* L. var. *spatiosum*), and sesame (*Sesamum indicum* L.) were isolated by steam distillation under reduced pressure (DRP) and liquid-liquid continuous extraction (LLE). Aroma extracts of the plants were identified by gas chromatography (GC) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and their antioxidant activities were evaluated in two different assays. The aroma extracts isolated from dropwort, crown daisy, and sesame inhibited the oxidation of hexanal by 25%, 95%, and 99%, respectively, for one month at the 500 µg/mL level. They inhibited malonaldehyde formation from cod liver oil by 48%, 54%, and 29%, respectively, at the 500 µg/mL level. Their antioxidant activities were comparable to those of the natural antioxidant, α-tocopherol.

Key words: Korean foods, volatile compounds, antioxidant activity, dropwort, crown daisy, sesame

서 론

식품 및 인체 내 주요 성분인 지질의 과산화를 막기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 지질의 과산화는 이취의 발생으로 인한 식품 저장의 문제점 및 상품성에 큰 영향을 끼칠 뿐만 아니라 각종 질병의 원인으로 밝혀졌다(1). 그래서 식품 및 의학 분야에서는 과산화를 억제하거나 방지하기 위해 여러 항산화제 개발에 많은 관심을 가져 왔다. 현재까지 가장 널리 쓰이고 있는 BHA(butylated hydroxyanisole)나 BHT(butylated hydroxytoluene)와 같은 합성 항산화제는 비타민 E, 비타민 C와 같은 천연 항산화제에 비해 저렴한 가격과 높은 항산화능 등의 장점이 있지만, 발암성 등의 독성을 야기한다는 일부 연구결과로 인해 천연 항산화제에 대한 관심이 더욱 고조되었다(2-5).

천연 항산화제는 비타민류 외에 페놀성 화합물(phenolic compounds)과 flavonoids를 포함한 식물체 유래 천연물, 그리고 저분자 물질(micromolecules)인 향기 성분들을 포함하는데, 특히 향기 성분은 효능 전달이 매우 신속하고, 자연계에 풍부하게 존재한다는 이유로, 최근 새로운 항산화제의 중요한 하나의 영역으로 자리 매김하고 있다(1). 이러한 식물의 향기성분은 아로마테라피에서 전통적으로 많이 이용되어 왔으나 정확한 기

작은 모른 채 불면증치료, 소화장애해소, 향미생물 효과 등 효능만 알려져 있는 경우가 대부분이었다. 더구나 식물의 향기 성분을 이용한 천연 항산화제의 연구 및 개발은 최근까지만 해도 주로 향미화학이나 향장학에서 상품의 향을 제공하기 위한 도구로만 연구되어 왔다. 하지만 향기 성분의 유용한 효능이 밝혀지면서 향신료, 식물성 허브, 커피, 그리고 각종 콩에서 유래한 향기 성분들의 항산화 효과 및 기작에 대한 연구가 최근 주목을 끌고 있다. 그러나 천연 항산화제로는 현재 토코페놀류를 제외하고는 뚜렷한 물질이 개발 및 연구되어 있지 않는 상태이다(1,6).

본 연구에서 사용된 식물 재료는 미나리, 쑥갓 및 참깨로 한국의 주요 식품소재이며 고유의 독특한 향을 지닌다는 공통점을 가진다. 미나리(*Oenanthe javanica* DC)는 미나리과에 속하며 우리나라 각처의 물기가 있는 곳, 흔히 습지에서 재배하는 다년초로서(7) 독특한 향미 때문에 연한 부분을 채취하여 김치, 나물, 찌개 등에 이용되고 있으며 그 잎은 한방요법으로 지혈, 정력강장, 보혈, 이뇨, 주독 및 폐렴 등을 치유하는데 사용되었고, 또한 혈압강하, 해열, 진정, 변비예방, 일상병, 월경불순 및 하혈 등에 효과가 있는 것으로 기록되고 있다(8). 쑥갓(*Chrysanthemum coronarium* L. var. *spatiosum*)은 국화과에 속하는 지중해 연안 원산으로 일년 내지 이년초이며(7) 향기가 독특하여 유럽과 아시아지역에서 광범위하게 사용되어 왔다. 쑥갓의 메탄올 추출물은 galactosamine이 독성을 유발시킨 흰쥐의 일차 배양 간세포에서 유리되는 GPT의 활성을 유의성있게 감소시켜 간세포 보호활성을 가지고 있다는 연구결과가 발표되었다(9). 그리고 methylene chloride 추출물은 항균성을 가진다고 보고된

*Corresponding author: Kwang-Geun Lee, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Pil-dong, Chung-gu, Seoul, 100-715, Korea
Tel: 82-2-2260-3370
Fax: 82-2-2260-3370
E-mail: kwglee@dongguk.edu

바 있다(10). 참깨(*Sesamum indicum* L.)는 참깨과에 속하며 남아메리카 원산으로 우리나라 각처의 밭에서 재배되는 1년초로서(7) 유지식품 중에서도 특히 올레산과 리놀레산이 반반씩 들어있어 영양학적으로나 유지의 안정성면에서 바람직하다고 보고 되었다. 그리고 sesamine은 쥐에서 콜레스테롤 흡수와 합성을 억제하고, sesamol과 sesaminol은 참기름의 안정성을 증가시킨다고 보고 되었다(11-14).

본 연구에서는 위에서 언급한 세 가지 국내 식품재료에 함유된 향기 성분을 정량, 정성 분석하고 그 향기성분의 항산화능력을 측정했다. 즉, 미나리, 쑥갓, 참깨를 감압하의 증기 증류와 dichloromethane을 용매로한 액체-액체 연속 추출로 분리된 향기 성분을 gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)와 gas chromatography-flame ionization detector(GC-FID)를 이용하여 정성 및 정량 분석하였고, 향기성분의 항산화능력은 Aldehyde/Carboxylic acid assay와 Lipid MA(malonaldehyde) assay를 통해서 측정되었다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 미나리(*Oenanthe javanica* DC), 쑥갓(*Chrysanthemum coronarium* L. var. *spatiosum*), 참깨(*Sesamum indicum* L.)는 한국산(2004년산)을 구매하였고, 식물의 동정은 동국대학교 한의과대학 연구진의 도움으로 이루어졌다. 향기 성분 추출용 용매인 dichloromethane과 수분 건조용 sodium sulfate는 Junsei사(Tokyo, Japan) 제품을 사용하였다. 항산화 활성 시험에 사용한 hexanal과 N-methylhydrazin(NMH), 2-methylpyrazin, α -tocopherol은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입했고 undecane은 Aldrich사(Millwaukee, WI, USA) 제품을 사용하였다.

향기 성분 분리

향기 성분 추출을 위한 향기 성분 추출방법은 감압하의 증기 증류(DRP: steam distillation under reduced pressure)와 dichloromethane을 용매로한 액체-액체 연속 추출(LLE: liquid-liquid continuous extraction) 방법을 사용하였다. 감압하의 증기 증류 장치에 각 시료 100 g과 증류수 1 L를 3 L round bottom flask에 넣고 감압(55°C and 95 mmHg)하에서 4시간 동안 증기 증류 하였다. 증류액은 액체-액체 연속 추출기를 사용하여 100 mL dichloromethane으로 6시간동안 추출하였다. 추출액은 sodium sulfate 25 g을 가하여 냉동고에서 12시간 동안 방치하여 탈수한 추출액을 진공감압농축기(R110, BUCHI, Switzerland)를 사용하여 약 1 mL로 농축하고, 0.4 mL가 될 때까지 질소(N₂)로 농축하였다.

GC/MS에 의한 향기 성분의 정성

약용 식물체에서 분리한 휘발성 향기 성분의 정성은 GC(5890, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, USA)에 mass selective detector (MSD, 5972, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, USA)을 부착한 GC-MSD system을 사용하였다. 향기 성분 정성과 정량을 위한 GC의 분석조건으로 컬럼은 DB-WAX bonded-phase fused-silica capillary column(0.32 mm I.D.×60 m, 0.25 μ m film thickness, J & W Scientific, CA, USA)을 사용하였고, injector 온도는 200°C, oven 온도는 50°C에서 2분간 유지한 다음 분당 3°C로 200°C까지 올린 후 200°C에서 30분간 유지하도록 하였다. 운반

기체는 헬륨을 사용하였고, 평균 유속은 44 cm/sec로 고정하였으며 splitless mode로 1 μ L 주입하였다.

한편 향기 성분 정성을 위한 MS의 분석 조건으로 MS ionization voltage는 70 eV, source 온도는 200°C, interface temperature는 280°C, mass spectrum scan range는 50-550 m/z로 하였다. 향기 성분은 Kovats gas chromatographic retention index I (15)와 실제 화합물과 비교한 후 각 성분의 Mass Spectrometry (MS) fragmentation, Willy 6th edition MS spectra library와 실제 성분과 비교하여 정성 분석하였다.

향기 성분 정량

약용 식물체에서 분리한 휘발성 향기 성분 정량은 GC(6890, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, USA)를 사용하였다. Injector 온도는 200°C, oven 온도는 50°C에서 2분간 유지한 다음 분당 3°C로 200°C까지 올린 후 200°C에서 20분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고, split ratio는 20:1로 1 μ L 주입하였고 각 실험은 두 번 반복되었다.

추출물은 분석 저울을 사용하여 함량을 측정하였다. 향기 성분과 용매의 전체 피크 면적 백분율(peak area percentage)을 측정하기 위해 GC를 사용하였으며, total ion chromatogram상의 피크 면적(peak area)은 컴퓨터에 내장된 프로그램(GC Chemstation, Hewlett-Packard Co., USA)에 의해 계산하였다. 향기 성분의 전체 질량은 각 추출물의 질량에 향기 성분의 전체 peak area percentage를 곱하여 계산되었다. 각 향기 성분의 양은 계산에서 구한 전체 향기 성분 질량에 각 성분의 백분율을 곱하여 얻었다.

각각의 향기성분 농도(μ g/mL)

$$= \frac{\text{weight of condensed sample} \times \text{GC peak area} \%}{\text{weight of fresh sample plant} \times 100} \times 10^6$$

항산화능 측정

Aldehyde/Carboxylic acid assay: 감압하의 증기 증류에서 얻어진 추출물의 항산화 활성은 Aldehyde/carboxylic acid assay를 사용하여 측정하였다. Aldehyde/Carboxylic acid assay는 알데히드가 산화에 의해 카르복실산으로의 변화에 대한 저해 영향을 사용한 실험 방법이다(16,17).

향기 추출물(10 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 500 μ L)과 GC 내부표준 물질로서 undecane(0.2 mg/mL)이 포함된 hexanal(3 mg/mL)을 2 mL volumetric flask에 넣고 dichloromethane을 사용하여 총 2 mL로 맞춘다. 각 시료는 8 mL 밀봉 시료병에 담아 산화를 촉진하기 위해 60°C로 10분 동안 중탕 열처리한 후 30일간 실내 온도로 저장하였다. 각 밀봉 시료병은 처음 10일간 공기(1.5 mL/s, 2 sec)를 주입시켜 산화를 촉진한다. Hexanal의 감소량은 10일 간격으로 GC로 측정하였다.

Hexanal의 정량분석은 flame ionization detector(FID)가 부착된 GC(5890, Hewlett-Packard Co., USA)을 사용하였다. Hexanal 정량을 위한 GC의 분석조건으로 컬럼은 HP-1 capillary column(0.32 mm I.D.×30 m, 0.25 μ m film thickness, Hewlett-Packard, USA)을 사용하였고, injector와 detector는 각각 300°C, 280°C로 설정하였다. Oven 온도는 40°C에서 2분간 유지한 다음 분당 5°C로 180°C까지 올린 후 180°C에서 10분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고, 유속은 1.5 mL/min로 고정하였으며 split ratio는 20:1로 1 μ L 주입하였다.

Lipid MA assay: 두 번째 향기추출물의 향산화능 측정은 대구 간유의 산화로부터 생성되는 malonaldehyde(MA)의 양을 측정하는 기본원리로 이루어진 lipid/MA assay로 행해 졌다. MA는 반응성이 너무 크고 불안정하여 형성 후, NMH(N-methylhydrazine)와 반응시켜 1-methylpyrazole(1-MP)으로 변환시켜 GC-NPD(nitrogen phosphorus detector)로 측정되었다. 이 방법은 이미 여러 천연물질의 향산화능을 측정하는데 많이 사용되어 왔다(18,19). 0.5 M의 Trizma buffer(pH 7.4), 1 M의 potassium chloride, 1% SDS, 향기 추출물, 0.01 M의 ferrous chloride, 0.3%의 hydrogen peroxide, 30 μ L의 대구 간유를 시험관에 넣

고 전체부피를 5 mL가 되도록 증류수를 첨가하였다. 그리고 37°C에서 17시간동안 진탕기를 이용하여 혼합시키고 4%의 BHT를 50 μ L 가하여 10분 동안 방치하여 산화를 정지시켰다. 그 후, NMH를 30 μ L 가하고 상온에서 1시간동안 교반시켰다.

SPE(solid phase extract)를 사용하여 용매를 바꿔주는데, 우선 C₁₈ 카트리지를 활성화시켜주기 위해서 ethylacetate, methanol, 증류수의 순으로 각각 10 mL씩 넣고 각 시료(NMH 반응유도체 전량)를 가한 후, 증류수 5 mL를 넣고 ethylacetate 10 mL로 추출하였다. 이 추출액을 받은 후 내부 표준물질로 2-methylpyrazine(Sigma, St. Louis, MO, USA)을 20 μ L 가하고 전체부

Table 1. Volatile components identified in the extracts of dropwort (*Oenanthe javanica* DC)

Peak No.	I ¹⁾	Conc. (ppm) ²⁾³⁾	Possible compound
1	1088	0.11	α -pinene
2	1106	2.99	β -pinene
3	1159	0.97	myrcene
4	1198	1.57	(-)-limonene
5	1247	5.89	γ -terpinene
6	1270	0.09	cymene-para
7	1283	0.59	terpinolene
8	1324	2.34	tridecanal
12	1493	0.66	α -(+)-copaene
14	1582	0.78	bergamotene, α -trans-(+)
16	1594	3.4	caryophyllene
18	1631	1.29	γ -elemene
21	1687	8.12	germacrene D
22	1694	0.87	bisabolene
23	1727	0.51	bicyclogermacrene
24	1806	1.16	octadecane
26	1827	2.9	germacrene B
27	1840	1.57	1,7,11-trimethyl-4-cyclotetradecane
28	1849	2.19	1-octadecene
34	2008	0.34	nerolidol
37	2035	0.93	ledol
38	2038	2.04	3-phenyl-1,4-(E)-dodecadiene
43	2105	1.07	isolongifole(-)
44	2114	0.26	3-phenyl-1,4(E)-dodecadiene
45	2122	1.48	selinene
48	2154	1.1	valencene
49	2169	0.32	cyclododecanol
50	2180	0.51	α -cadinol
51	2219	0.35	4-methyl-6(2-proepnyl)-1,3-benzodioxol
53	2247	1.39	dihydroxy benzoic acid-2,6
54	2268	1.01	9,12-octadecanoic acid
56	2319	0.9	1,2-bezenedicarboxylic acid
59	2347	0.17	diethyl phthalate
60	2385	0.31	hexadecanol
61	2425	0.83	1-icosanol
62	2431	0.4	apiol
64	2474	0.13	2-methylbenzothiazole
65	2482	0.55	dodecanoic acid
66	2576	1.07	phytol
67	2782	0.82	1,2-bezenedicarboxylic acid, bis ester

¹⁾ mean Kovats retention index on DB-WAX.

²⁾ Solvent peak excluded.

³⁾ Values are on dried weight of *Oenanthe javanica* in μ g/g.

피를 ethylacetate로 10 mL로 맞추었다. 1-MP의 정량 분석은 GC-NPD(6890, Hewlett-Packard Co., USA)을 사용하였다. GC의 분석조건으로 컬럼은 DB-wax column(0.32 mm I.D.×30 m, 0.25 µm film thickness, Hewlett-Packard, USA)을 사용하였고, injector와 detector는 모두 250°C로 설정하였다. oven 온도는 60°C에서 분당 4°C로 160°C까지 올린 후 160°C에서 2분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고, 유속은 1.5 mL/min로 고정하였으며 split ratio는 20:1로, 1 µL 주입하였다.

결과 및 고찰

향기 성분 분석

증기 증류와 액체-액체 연속 추출을 이용하여 추출한 미나리, 쑥갓, 그리고 참깨의 향기성분의 함량은 각각 5.26, 9.43 그리

고 4.83 mg이었다. 미나리의 향기 성분은 GC chromatogram에서 40개의 향기성분이 확인되었는데 미나리의 주요 향기 성분과 함량은 Table 1에 나타내었다. 정성된 향기 성분은 16개의 terpenoids, 1개의 carbonyls, 4개의 hydrocarbons, 9개의 alcohols, 5개의 acids, 1개의 황함화합물, 1개의 ester, 3개의 기타화합물이었다. 주된 향기성분은 β-pinene(2.99 ppm), γ-terpinene(5.89 ppm), tridecanal(2.34 ppm), caryophyllene(3.4 ppm), γ-elemene(1.29 ppm), germacrene D(8.12 ppm), germacrene B(2.9 ppm), 3-phenyl-1,4-(E)-dodecadiene(2.04 ppm), dihydroxy benzoic acid-2,6(1.39 ppm), 그리고 phytol(1.07 ppm)이었다. Song 등(20)의 보고에 의하면 상압 수증기 증류 추출법을 이용하여 미나리에서 향기성분을 분석한 결과 미나리 향기의 주성분은 limonene, pulegone, germacrene D, β-pinene으로 알려졌다. 한편 수증기 증류법에 의해 추출된 성분은 octanal, limonene, sabiene, γ-ter-

Table 2. Volatile components identified in the extracts of crown daisy (*Chrysanthemum coronarium* L. var. *spatiosum*)

Peak No.	I ¹⁾	Conc. (ppm) ²⁾³⁾	Possible compound
2	1146	0.08	β-myrcene
3	1326	0.94	(1,3Z,5E)undeca-1,3,5-triene
4	1380	0.08	tetradecane
5	1450	0.05	citronella
6	1494	0.51	pentadecane
8	1578	0.44	bonyl acetate
9	1665	0.31	N-methylacetamid
10	1719	0.84	1-heptadecene
11	1813	1.06	octadecane
12	1828	0.07	cis-calamenene
13	1857	0.45	1-octadecene
15	1873	0.11	germacrene A
16	1884	0.24	1,7,11-trimethyl-4-cyclotetradecane
17	1888	0.96	nonadecane
18	1954	0.10	nonadecene
19	2008	1.85	eicosane
20	2016	0.18	muurolane-A
21	2018	0.85	2,6-dihydroxybenzoic acid
22	2035	0.64	3-(hydroxy-1-butenyl)-2,4,4-trimethyl-2-cyclohexenone
24	2063	0.51	3-dodeceny-2,5-furandione
26	2072	0.20	globulol
28	2079	0.12	1-heneicosene
33	2168	0.13	eugenol
35	2214	0.63	octadecenoic acid
36	2219	0.15	heptadecen carbonic acid
37	2230	0.54	3-eicosene
38	2269	0.32	linoleic acid
39	2295	0.35	cyclopentadecane
40	2321	1.09	diethyl phtalate
42	2337	0.20	(-)-isolongifolol
43	2390	0.29	dibenzyl ether
47	2465	0.10	hexadecanoic acid
48	2475	1.11	pentacosane
49	2544	0.16	nootkatone
50	2636	0.61	9,12-octadecadienoic acid
51	2782	1.54	dibutyl phtalate

¹⁾I mean Kovats retention index on DB-WAX.

²⁾Solvent peak excluded.

³⁾Values are on dried weight of *Chrysanthemum coronarium* in µg/g.

Table 3. Volatile components identified in the extracts of sesame (*Sesamum indicum* L.)

Peak No.	I ¹⁾	Concentration ²⁾ ppm ³⁾	Possible compound
1	1081	0.82	hexanal
5	1330	2.16	dimethyl pyrazine-2,5
6	1355	0.84	hexanol
7	1382	0.22	nonanal
8	1391	0.3	tetradecane
11	1454	0.43	furfural
14	1556	0.45	farnesene-(Z,E)-alpha
15	1584	0.48	trans-alpha-bergamotene
17	1639	0.12	hexadecane
18	1653	0.34	N-methyl-acetamide
19	1678	0.27	farnesol
20	1683	0.41	heptadecane
21	1693	0.25	citronellyl propionate
22	1724	0.15	naphtalene
24	1898	0.19	benzyl alcohol
28	2074	7.62	4-ethyl-2-methoxyphenol
29	2081	0.32	heneicosane
22	2109	2.01	eugenol
23	2168	0.51	ethyl phenol
24	2226	0.43	sesamol
26	2363	0.32	isoeugenol
27	2366	1.22	heptadecene(8)-carbonic acid-(1)
28	2390	0.84	decanoic acid
30	2586	0.26	4-hydroxy-3-methoxyacetophenone

¹⁾I mean Kovats retention index on DB-WAX.

²⁾Solvent peak excluded.

³⁾Values are on dried weight of *Sesamum indicum* in µg/g.

pinene, β-myrcene 등이었으며, head space법, Tenax-GC법에 의해 추출했을 때는 α-pinene, sabinene, limonene, 1,4-terpineol, α-terpineol등이 주요성분으로 검색되었다(8). 동정된 성분 중 β-pinene, germacrene D, limonene, β-myrcene, γ-terpinene은 이번 실험의 결과와 일치하였다.

쭈갓의 주요 향기 성분은 Table 2에 나타내었다. 총 51개의 peak에서 36개의 향기 성분이 동정되었는데, 3개의 terpenoids, 3개의 alcohols, 6개의 acids, 1개의 ketones, 1개의 ester, 1개의 furan, 그리고 7개의 기타화합물로 구성되어 있었다. 주요 향기성분으로는 octadecane(1.06 ppm), eicosane(1.85 ppm), diethyl phtalate (1.09 ppm), dibutyl phtalate(1.54 ppm), 그리고 pentacosane(1.11 ppm) 등이었다.

참깨에서는 30개의 peak에서 24개의 향기 성분이 동정되었는데(Table 3), 1개의 terpenoids, 4개의 hydrocarbons, 2개의 carbonyls, 6개의 alcohols, 2개의 acids, 1개의 ketones, 1개의 ester, 1개의 furan, 1개의 pyrazines, 1개의 naphtalenes, 2개의 phenols, 그리고 2개의 기타화합물로 되어있었다. Schieberle(21)의 보고에 의하면 참깨에서 증류를 통해 추출된 주요 향기성분은 2-furfurylthiol, 2-phenylethylthiol, 2-methoxyphenol, 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone, 2-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, acetylpyrazine, 그리고 2,4-decadienal 등이었다. Eugenol, ethyl phenol, 그리고 furfural 등은 이번 실험에서 새롭게 확인된 성분이다.

Aldehyde/Carboxylic acid assay를 이용한 항산화능 측정

농도(0, 10, 50, 100, 500 µg/mL)를 달리하여, 30일간 실내용

도로 저장하면서 10일 간격으로 hexanal의 감소를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 각 실험은 3반복 시행하였고(n=3), hexanal의 산화에 대한 향기 추출물의 저해 영향을 백분율로 나타내었다. 양성 대조군(positive control)으로 α-tocopherol을 사용하여 농도(10, 50, 100, 500 µg/mL)를 달리하여, 동일한 방법으로 비교하였다.

미나리로부터 추출된 향기성분을 첨가하지 않은 대조군(0 µg/mL)은 30일 후에 거의 대부분의 hexanal이 hexanoic acid로 산화되었다. 미나리 향기추출물의 10, 50, 100, 500 µg/mL의 농도에서 hexanal 산화의 저해 효과는 각각 8, 9, 12, 25%였다. 이 방법에서는 미나리 향기추출물이 다른 식품재료들에 비해 낮은 항산화 효과를 보여주었다. 30일 동안 쭈갓 향기추출물의 10, 50, 100, 500 µg/mL의 농도에서 항산화능은 각각 26, 48, 63, 95%였다. 미나리에 비해선 높은 항산화능을 보여 주었고 가장 높은 농도인 500 µg/mL에서는 천연 항산화제인 α-tocopherol과 유사한 결과를 보여 주었다.

참깨 향기추출물은 10, 50, 100, 500 µg/mL의 농도에서 hexanal이 남아있는 백분율은 각각 68, 96, 98, 99%였다. 참깨 향기 추출물이 aldehyde/carboxylic acid 방법에서 다른 식품재료에 비해 각각의 농도에서 가장 높은 항산화능을 보였다. 향기 추출물이 아닌 참깨의 각종 용매 추출물의 항산화능은 여러 보고를 통해 알려져 왔다. Chang 등(22)의 보고에 의하면 참깨 껍질의 에탄올 추출물의 경우 thiobarbituric acid(TBA) 방법을 이용한 항산화능 측정에서 높은 활성을 보였다. 하지만 향기 추출물만의 항산화능 측정은 이번 연구에서 처음 시도되었다.

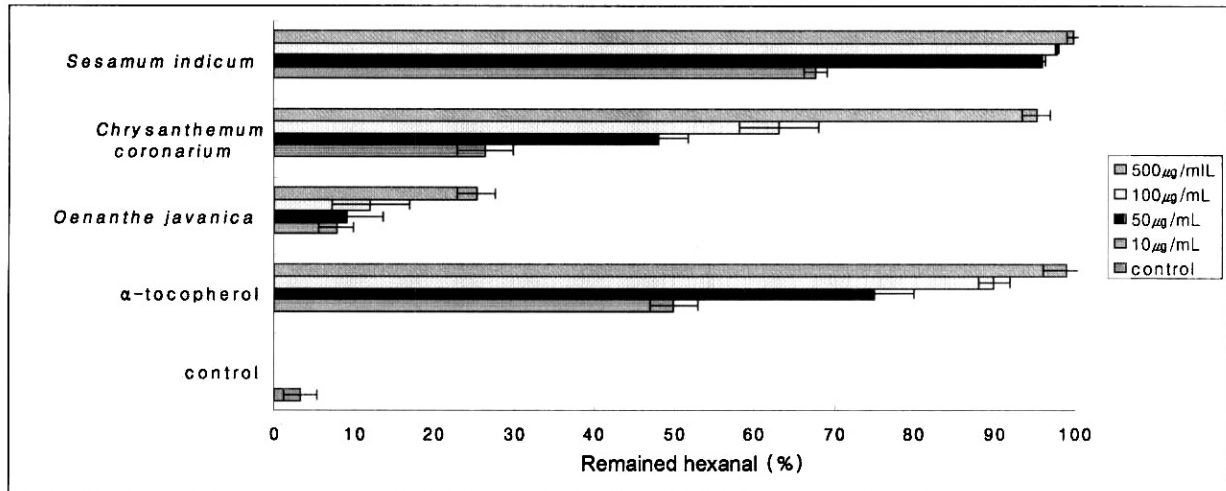


Fig. 1. Percent of hexanal remaining in samples containing different amounts of aroma extract of dropwort (*Oenanthe javanica* DC), crown daisy (*Chrysanthemum coronarium* L. var. *spatiosum*) and sesame (*Sesamum indicum* L.).

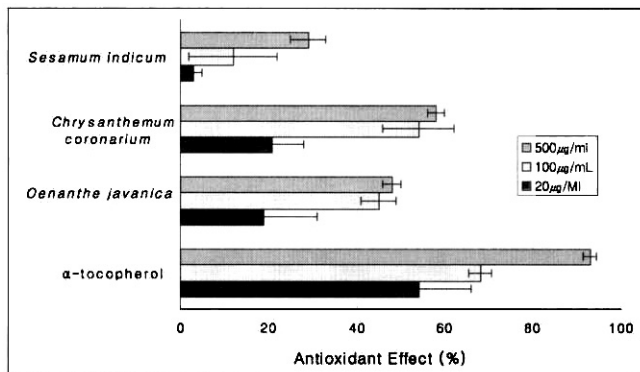


Fig. 2. Inhibitory effects (%) of aroma extract of and α -tocopherol toward malonaldehyde formation from cod liver oil.

Lipid MA assay를 이용한 항산화능 측정

미나리, 쑥갓, 참깨의 향기추출물과 α -tocopherol의 농도(0, 20, 100, 500 $\mu\text{g/mL}$)를 달리하여, 지질의 산화를 저해하는 정도를 백분율로 표시하여 Fig. 2에 나타내었다. 각 측정치는 3회 반복 실험한 결과이다(n=3). 향기추출물을 넣지 않은 경우, MA가 768 \pm 75 nM이 형성되었다. 미나리의 향기추출물은 대조군과 비교하여 20 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서 19%까지 MA형성을 저해한 것으로 나타났으며, 100 및 500 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서는 각각 45%, 48%의 항산화효과가 나타났다. 쑥갓으로부터 추출된 향기성분의 20 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서 24%의 MA형성을 억제하였으며, 농도 100 및 500 $\mu\text{g/mL}$ 에서는 각각 51%, 54%의 항산화효과가 나타났다. 참깨로부터의 향기추출물의 20 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서 오히려 지방의 산화가 3% 정도 더 진행되었으나, 100 및 500 $\mu\text{g/mL}$ 에서는 각각 12%, 29%까지 MA형성을 억제한 것으로 나타났다. 특히 참깨의 경우, Aldehyde/carboxylic acid assay와 Lipid MA assay의 측정결과가 다르게 나왔는데, 이는 각 측정법의 용매의 극성의 차이에 기인한다고 판단된다. 사용된 용매의 항산화능은 각 시험법별로 시험한 결과 전혀 항산화능을 나타내지 않았다. Aldehyde/Carboxylic acid assay와 Lipid MA assay는 사용되는 용매가 각각 비극성인 dichloromethane과 극성인 물로, 비극성이거나 극성이 약한 향기성분들은 친수성의 용매보다 친유성의 용매를 사용하는 측정법에서 좀더 프리라디칼을

소거할 수 있는 능력이 큰 것으로 보고 되고 있다(23). 본 실험을 통해 어떤 물질의 항산화능을 측정하기 위해선 한 가지의 항산화능 측정법만으로는 불충분하며 반드시 2가지 이상의 항산화능 측정을 통해 객관성을 확보해야 한다는 것을 알 수 있었다.

두 가지의 항산화 실험결과 높은 항산화능을 보여준 쑥갓, 참깨의 향기 추출물은 최근 인공 항산화제를 대체할 천연 항산화제 개발에 대한 연구와 향기성분이 지닌 생리활성에 연구에 대한 관심이 집중되는 동향에 따라 기능성 식품과 휘발성 독성 물질 제거의 응용, 식품 포장재료 개발, 아로마테라피 및 전통의술의 향기 성분 관련 치료 메커니즘의 현대적 이해와 우리나라 전통식품 산업화 연구 분야의 발전에 일정 부분 기여를 할 것으로 기대된다.

요 약

식물체로 한국에서의 식품 재료로 주로 사용되는 미나리, 쑥갓, 참깨가 지닌 향기 성분의 항산화능에 대하여 연구하였다. 식물체 식품재료의 향기 성분은 감압하의 증기 증류와 dichloromethane을 용매로한 액체-액체 연속 추출을 이용하여 추출하였고, 추출된 향기 성분의 정성 및 정량 분석과 이들이 지닌 항산화능에 대하여 연구하였다. 연구 결과는 미나리, 쑥갓, 참깨의 고유한 향기 성분을 가진다는 것과 이들의 향기 추출물이 Aldehyde/Carboxylic acid assay와 Lipid MA assay에서 항산화능을 가지고 있음을 보여준다. 특히, 쑥갓의 향기 추출물은 500 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서 두 실험결과에서 모두 50% 이상의 항산화능을 나타냈다. Aldehyde/Carboxylic acid assay에서 100 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서 참깨의 향기 추출물이 90%이상의 항산화 효과를 보였고, 쑥갓과 미나리의 향기추출물이 각각 63%, 12%의 항산화 효과를 나타냈다. 500 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서 hexanal 산화 저해 효과는 참깨 > 쑥갓 > 미나리의 순으로 나타났다. 쑥갓, 참깨의 향기 추출물은 95% 이상의 항산화 효과를 보였고, 미나리의 향기 추출물은 25%로 가장 작은 항산화 효과를 보였다. 이 세 가지 식품소재의 향기성분들은 천연항산화제인 α -tocopherol과 비교하여도 뒤떨어지지 않았다. Lipid MA assay에서는 100 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서 MA형성에 대한 저해 효과는 마늘이 20 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도에서처럼 51%로 가장 높았고 미나리와

참깨가 각각 41%, 12%를 나타냈었다. 500 µg/mL의 농도에서 MA 저해 효과는 썩갓 > 미나리 > 참깨의 순으로, 각각 54, 48, 29%를 나타냈다. 참깨는 20, 100 µg/mL의 농도에서처럼 가장 작은 효과를 보여줬고, 썩갓은 50% 이상의 항산화 효과를 나타냈다. Aldehyde/Carboxylic acid assay에서는 참깨가 가장 높은 효과를 보여줬지만 Lipid MA assay에서는 그에 비해 가장 낮은 효과를 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 신진교수연구지원(KRF-2003-003-F00040)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Nakami M. Antioxidant antimutagens in food. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 29: 273-300 (1990)
2. Winata A, Lorenz K. Antioxidant potential of 5-N-pentadecylresorcinol. *J. Food Proc. Preserv.* 20: 417-429 (1996)
3. Hettiarachchy NS, Glenn KC, Gnanasambandam R, Johnson MG. Natural Antioxidant extract from fenugreek for ground beef patties. *J. Food Sci.* 61: 516-519 (1996)
4. Ford SM, Hook JB, Bond JT. The effects of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene on renal function in the rat. I. Effects on fluid and electrolyte excretion. *Food Cosmet. Toxicol.* 18: 15-20 (1980)
5. Frankel EN. Antioxidant in lipid foods and their impact on food quality. *Food Chem.* 57: 51-55 (1996)
6. Ka MH, Choi EH, Chun HS, Lee KG. Antioxidant activity of volatile extracts isolated from *Angelica tenuissimae* Roots, Peppermint leaves, Pine needles, and Sweet flag leaves. *J. Agric. Food Chem.* 53: 4124-4129 (2005)
7. Lee CB. A pictorial book of Korean plant. Hangmunsa, Seoul, Korea. pp. 731, 820 (1983)
8. Rhee HJ, Koh MS, Choi OJ. A study on the volatile constituents of the water Dropwort (*Oenanthe javanica* DC). *Korean J. Soc. Food Sci.* 11: 386-395 (1995)
9. Kang H.J, Lee SH, Kim YC, Song ES, Park MJ, Lee H.S. Anti-hepatotoxic activity of *Chrysanthemum coronarium* L. var. *spati-*

10. Urzua A, Mendoza L. Antibacterial activity of fresh flower heads of *Chrysanthemum coronarium*. *Fitoterapia* 74: 606-608 (2003)
11. Hirose N, Inoue T, Nishiahra K, Sugano M, Akimoto K, Shimizu S, Yamada H. Inhibition of cholesterol absorption and synthesis in rats by sesamin. *J. Lipid Res.* 32: 629-638 (1991)
12. Ryu SN, Lee EJ, Yoon HS, Kang SS. Chemical structure and physiological activity of lignan component in sesame. *Korean J. Crop Sci.* 48: 65-71 (2003)
13. Namiki M, Kobayashi T. The chemistry and physiological functions of sesamine. *Food Rev. Int.* 11: 281-329 (1995)
14. Fukuda Y, Nagata M, Osawa T, Namiki M. Chemical aspects of the antioxidant activity of roasted sesame seed oil, and the effect of using the oil for frying. *Agric. Biol. Chem.* 50: 857-862 (1986)
15. Kovats E. Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. *Adv. Chromatogr.* 1: 229-247 (1965)
16. Lee KG, Shibamoto, T. Antioxidant activities of volatile components isolated from *Eucalyptus* species. *J. Sci. Food Agric.* 81: 1573-1579 (2001)
17. Park BS, Lee KG, Shibamoto T, Lee SE, Takeoka GR. Antioxidant activity and characterization of volatile constituents of Tahebo (*Tabebuia impetiginosa* Martius ex DC). *J. Agric. Food Chem.* 51: 295-300 (2003)
18. Lee KG, Mitchell AE, Shibamoto T. Determination of antioxidant properties of aroma extracts from various bean. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4817-4820 (2002)
19. Yanagimoto K, Ouchi H, Lee KG, Shibamoto T. Antioxidative activity of fractions obtained from brewed coffee. *J. Agric. Food Chem.* 52: 592-596 (2004)
20. Song GS, Kwon YJ. Analysis of volatile constituents of *Oenanthe stolonifera* DC. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 19: 311-314 (1990)
21. Schieberle P. Odor-active compounds in moderately roasted sesame. *Food Chem.* 55: 145-152 (1995)
22. Chang LE, Yen WJ, Huang SC, Duh PD. Antioxidant activity of sesame coat. *Food Chem.* 78: 347-354 (2002)
23. Lee KG, Shibamoto T. Determination of antioxidant potential of volatile extract isolated from various herbs and spices. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4947-4952 (2002)

(2005년 7월 15일 접수; 2005년 8월 24일 채택)