

- 연구노트 - 왕겨 추출물의 항산화능에 대한 원적외선 처리의 효과

박지희 · 진종환 · 김현진 · 박해룡 · 이승철*

경남대학교 식품생명공학부

Effect of Far-Infrared Irradiation on the Antioxidant Activity of Extracts from Rice Hulls

Ji-Hui Park, Jong-Hwan Jin, Hyun-Jin Kim, Hae-Ryong Park and Seung-Cheol Lee*

Division of Food Science and Biotechnology, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

Abstract

The effect of far-infrared (FIR) irradiation on the antioxidant activity of extracts from rice hulls was evaluated. Rice hulls (9 g) were placed in Pyrex petri dishes (8.0 cm diameter) and irradiated at 80, 90, 100, 110, 120, 130 or 140°C for 10, 20, 30, 40, 50 or 60 min with a FIR heater, respectively. After FIR irradiation, methanol extract of rice hulls was prepared, and total phenol contents (TPC) and radical scavenging activity (RSA) of the extracts were determined. FIR irradiation of rice hulls at 110°C for 60 min increased TPC of the methanol extract from 51.6 µM to 104.3 µM compared to those of non-irradiated control. The irradiation at 120°C for 60 min also increased RSA of the extract from 16.23% to 69.40%. These results indicated that appropriate FIR irradiation onto rice hulls could liberate the covalently bound phenolic compounds that have antioxidant activities.

Key words: rice hulls, methanol extract, far-infrared, antioxidant activity, total phenol content

서 론

항산화물질은 산화를 억제하는 물질로서, 식품분야에서는 산화에 의해 일어나는 식품의 냄새나 풍미의 변화, 유지의 산패, 식품의 변색을 방지하거나 지연할 수 있는 기능을 가진 화합물을 총칭한다. 페놀 화합물 계통의 인공합성품인 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), 그리고 tertiary butylhydroquinone(TBHQ) 등의 9종이 우리나라에서 법적으로 허용되어 널리 이용되고 있다. 그러나 독성(1,2) 및 발암성(3,4)이 지적되어 식물기원의 천연 항산화제의 개발을 위한 많은 연구가 시도되고 있다.

한편, 쌀은 아시아, 남 아메리카 및 아프리카 일부 국가의 주식으로 우리나라에서는 매년 100만톤 이상의 왕겨가 쌀 가공 부산물로 발생하고 있다. 그러나 왕겨는 대부분 거름이나 부가가치나 낮은 소재로 이용되고 있는 실정이다. 근래, 농산 가공 부산물이 천연 항산화물질의 소재로 주목받고 있는데, 특히 껍질이나 씨앗에 내재성 폴리페놀 항산화물질이 풍부하게 존재한다는 사실이 밝혀졌다. 왕겨에도 쌀을 보호하기 위하여 항산화 방어계가 존재하는데, Ramarathnam 등(5)은 isovitexin이 왕겨에서 강력한 항산화 능력을 보인다고 보고하였고, Wu 등(6)은 왕겨에 2.1~2.4%의 phytic acid

가 존재하여 금속 킬레이트제로 작용한다고 보고하였다. 또한 왕겨에 anisole, vanillin, syringaldehyde 등의 다양한 항산화물질이 존재한다고 보고되었다(7).

원적외선은 약 3.0~1,000 µm의 파장을 가지고 있으며, 가열과 비가열의 방법으로 이용된다. 가열 용도로는 식품의 가열 건조, 자숙, 열탕, 배소, 유탕, 살균처리, 냉동식품의 해동, 난방 등이 있으며, 비가열 응용은 식품의 선도유지, 숙성 및 풍미향상 등에 적용되고 있다. 원적외선은 생물적으로 활성이 있으며, 물질의 중심까지 고르게 열을 전달하는 특성을 가지고 있다(8). Lee 등(9)도 원적외선 처리로 인하여 왕겨의 고분자 페놀 화합물들이 유리되어 항산화능이 증가되었다는 결과를 보고한 바 있다. 이에 본 연구에서는 다양한 조건에서 왕겨에 대한 원적외선 처리가 왕겨 추출물의 항산화력에 미치는 영향을 확인함으로써 왕겨 추출물의 기능성 식품 소재로서의 가능성을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

왕겨 및 시약

본 실험에 사용한 왕겨는 경남 고성 지역의 정미소에서 구입하였으며, 4°C에서 저장하면서 사용하였다. 1,1-Diphenyl-2-

*Corresponding author. E-mail: sclee@kyungnam.ac.kr
Phone: 82-55-249-2684, Fax: 82-55-249-2995

picrylhydrazyl(DPPH) 시약과 tannic acid는 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고, Folin-Ciocalteu 시약은 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.(Osaka, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 그리고 sodium carbonate, methanol은 모두 일급 이상의 등급을 사용하였다.

원적외선 처리 및 에탄올 추출물 제조

왕겨는 항온건조기에서 보관하며 실험시 원형 그대로를 사용하였다. 왕겨 9.0 g을 유리 페트리 접시(φ 8.0 cm)에 놓고 원적외선 건조기(아성 시험기, 한국)를 이용하여 80°C ~ 140°C의 온도 범위에서 10°C 간격으로 각각 10, 20, 30, 40, 50 그리고 60분 동안 처리하였다. 원적외선 처리된 왕겨 7.5 g을 250 mL의 95% 메탄올 용액으로 shaking incubator(상온, 120 rpm)에서 18시간 추출하였다. 각각의 추출물을 Whatman No. 1 여과지에 여과하여 왕겨 메탄올 추출물을 제조하였고, 이후의 실험에 이용하였다.

총 페놀 함량

총 페놀 함량은 Gutfinger(10)의 방법을 변형하여 측정하였다. 즉, 왕겨 메탄올 추출물 1 mL를 취하여 2%(w/v) Na₂CO₃ 용액 1 mL를 가하여 3분간 방치한 후, 50% Folin-Ciocalteu 시약 0.2 mL를 가하여 반응시켜 30분간 상온에서 방치하였다. 이 혼합물을 10분간 13,400×g에서 원심분리한 후, 상침액 1 mL을 취하여 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 페놀 함량은 tannic acid를 이용하여 작성한 표준곡선으로 tannic acid로 환산하여 μM 단위로 나타내었다.

라디칼 소거능 측정

DPPH 라디칼 소거능은 Blois(11)의 방법에 준하여 시료 0.1 mL에 4.1×10⁻⁵ M의 DPPH 용액 0.9 mL를 가한 후 상온에서 10분간 반응시켜 517 nm에서 흡광도를 측정하였다.

전자 공여능(%) = $\left[1 - \frac{\text{시료 첨가구의 흡광도}}{\text{무처리구의 흡광도}}\right] \times 100$ 으로 나타내었다.

통계처리

모든 측정은 3회 반복하여 행해졌으며, 그 결과는 SAS

(Statistical Analysis System)를 이용하여 평균과 표준편차, Student-Newman-Keul's multiple range tests로 평균값들에 대해 유의성을 검정하였다(12).

결과 및 고찰

총 페놀함량

페놀 화합물은 식물의 2차대사산물의 주요 물질로서, 수산기를 가지는 방향족 화합물을 총칭한다. 이들은 단순 페놀, 페닐프로파노이드, 벤조산 유도체, 플라보노이드, 탄닌, 리그닌 등의 다양한 종류로 대부분 식물에 존재한다. 페놀 화합물은 수산기를 통한 수소 공여와 페놀 고리 구조의 공명 안정화에 의해 항산화 능력을 나타낸다(13).

원적외선 조사가 왕겨 추출물의 항산화능에 미치는 영향을 조사하기 위해 원적외선 조사 온도 및 시간에 의한 총 페놀함량의 변화를 Table 1에 나타내었다. 원적외선을 처리하지 않은 왕겨의 메탄올 추출물의 총 페놀 함량은 51.6 μM로 측정되었다. 이에 반해 원적외선을 조사한 왕겨 추출물은 측정된 모든 온도대에서 처리 시간이 증가할수록 추출물의 총 페놀 함량은 대체로 증가하는 경향을 나타내었다. 가장 많이 증가한 경우는 110°C에서 원적외선을 처리했을 때이었는데, 60분 후에는 104.3 μM로 측정되었으며 이는 무처리구에 비하여 2.0배 증가한 수치이다.

식물체에는 많은 종류의 페놀 화합물이 존재하고 이들은 인체내에서 다양한 생리활성을 나타내지만, hydroxycinnamic acid와 hydroxybenzoic acid를 비롯한 대부분의 페놀 화합물은 세포벽 다당류, 리그닌 등과 에스테르 결합되어 있거나(14) 중합체로 존재한다(15). 원적외선을 처리한 왕겨의 메탄올 추출물에서 p-coumaric acid, 3-vinyl-1-oxybenzene, p-hydroxybenzaldehyde, vanillin, p-hydroxybenzoic acid 등의 페놀 화합물이 보고되었다(9). Table 1에 나타난 결과는 왕겨에서 공유결합되어 존재하는 페놀 화합물이 원적외선에 의해 절단하여 유리되었음을 보여준다. 이같은 경향은 녹차에서도 관찰되었는데, 시판되는 녹차잎에 120°C에

Table 1. Effects of FIR irradiation (temperature and time) on total phenolic contents of methanol extract from rice hulls (μM)

Time (min) Temp. (°C)	0 ¹⁾	10	20	30	40	50	60	SEM ²⁾
80	51.6 ^{dt}	54.2 ^{cw}	54.4 ^{cw}	52.6 ^{dcw}	58.2 ^{bw}	56.7 ^{bw}	60.2 ^{aw}	0.6
90	51.6 ^{ct}	63.7 ^{bx}	75.6 ^{abx}	71.6 ^{abx}	75.8 ^{abx}	78.2 ^{ax}	82.2 ^{ax}	3.2
100	51.6 ^{dt}	78.7 ^{cz}	79.6 ^{cyx}	87.1 ^{by}	89.3 ^{by}	90.5 ^{by}	95.3 ^{ay}	1.0
110	51.6 ^{kt}	78.3 ^{lz}	82.0 ^{cy}	86.1 ^{dy}	89.6 ^{cy}	93.2 ^{by}	104.3 ^{az}	0.7
120	51.6 ^{et}	77.6 ^{dz}	88.3 ^{cz}	98.3 ^{bz}	100.3 ^{abz}	102.9 ^{az}	98.0 ^{by}	0.9
130	51.6 ^{ft}	64.8 ^{ex}	81.1 ^{dyz}	89.2 ^{cy}	90.0 ^{cz}	91.9 ^{by}	100.4 ^{azy}	0.5
140	51.6 ^{gt}	67.8 ^{fy}	78.7 ^{eyx}	83.2 ^{dy}	92.9 ^{cy}	96.2 ^{by}	99.6 ^{azy}	0.4
SEM ²⁾	0.3	0.6	1.4	1.5	2.1	1.5	1.4	

¹⁾Data at time 0 was determined with methanol extract from rice hulls which were not irradiated by FIR.

²⁾Total phenolic contents (TPC) were expressed as tannic acid equivalents in methanol extract from rice hulls.

^{a~g}Different letters within a row are significantly different (p<0.05), n=3.

^{1~2}Different letters within a column are significantly different (p<0.05), n=3.

Table 2. Effects of FIR irradiation (temperature and time) on DPPH radical scavenging activity of methanol extract from rice hulls

Temp.(°C) \ Time (min)	0 ¹⁾	10	20	30	40	50	60	SEM ²⁾
80	16.23 ^{ct}	25.38 ^{bw}	26.38 ^{by}	26.53 ^{bu}	29.97 ^{au}	29.82 ^{au}	31.04 ^{at}	0.56
90	16.23 ^{dt}	38.36 ^{cy}	41.15 ^{bcx}	41.71 ^{bcw}	45.53 ^{bw}	45.53 ^{bw}	50.32 ^{av}	1.14
100	16.23 ^{dt}	32.75 ^{cx}	34.50 ^{bcw}	36.74 ^{by}	41.48 ^{av}	41.31 ^{av}	43.48 ^{au}	0.75
110	16.23 ^{et}	38.94 ^{dy}	40.89 ^{dx}	45.45 ^{cxw}	48.21 ^{bw}	49.11 ^{bw}	55.45 ^{aw}	0.66
120	16.23 ^{dt}	44.42 ^{cz}	54.46 ^{bz}	62.97 ^{az}	66.35 ^{az}	66.83 ^{az}	69.40 ^{az}	2.02
130	16.23 ^{ft}	36.28 ^{ey}	43.08 ^{dvx}	47.50 ^{cvx}	52.83 ^{bx}	54.46 ^{bx}	60.12 ^{ax}	0.64
140	16.23 ^{gt}	38.98 ^{fy}	45.52 ^{zy}	50.93 ^{dy}	59.16 ^{cy}	61.10 ^{by}	63.20 ^{ay}	0.30
SEM ²⁾	0.28	1.03	1.12	1.24	1.19	1.24	0.60	

¹⁾Data at time 0 was determined with methanol extract from rice hulls which were not irradiated by FIR.

²⁾SEM represents the standard error of the mean.

^{a-e}Different letters within a row are significantly different (p<0.05), n=3.

¹⁻²Different letters within a column are significantly different (p<0.05), n=3.

서 10분간 원적외선을 조사하였을 때 그 농차는 무처리 대조구 유래 농차에 비하여 총 플라바놀 함량이 10% 이상 향상되었다(16). 또한, 감귤 과피의 경우에서도 무처리구의 경우 각각 총 페놀함량은 71.9 μM인 것에 비하여 150°C의 원적외선을 30분 처리한 경우에 133.9 μM로 급격하게 증가하였다(17).

원적외선은 전자파의 일종으로 열원으로부터 직접 전자파가 방사되어 피가열체에 복사 방식으로 열이 전달된다. 복사의 경우에는 전자파의 형태로 빛과 동일한 속도로 직접 피가열체에 흡수되며, 파장이 짧은 고에너지파에 비하여 파장의 제곱근에 비례하여 침투력이 강하다. 또한, 유기 구분자물질과 진동수가 비슷하여 공명 흡수상태를 유발하고, 이로 인해 분자 결합의 진동운동이 활발해진다(18). 이러한 이유로 인해 식물에 존재하는 다양한 결합 형태의 페놀 화합물의 유리화를 유발한다. 그러나, 자연계의 페놀 화합물은 그 종류 및 결합이 다양하므로 적정 처리 온도와 시간은 대상 식물에 따라 조사되어야 한다.

라디칼 소거능

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)는 분자내에 안정한 라디칼을 함유하지만, 항산화 활성이 있는 물질과 만나면 라디칼이 소거되며 이 때의 DPPH의 반응 양상은 ·OH과 유사하다. 이런 DPPH 라디칼을 이용하여 일정량의 시료 용액과의 반응에 의하여 DPPH 라디칼이 감소하는 정도를 분광광도계로 측정하여 시료의 항산화 활성을 측정하는 방법으로 이용할 수 있다(11). 왕겨 메탄올 추출물의 항산화능을 조사하기 위하여 측정된 DPPH 라디칼 소거능 결과를 Table 2에 나타내었다.

원적외선을 처리하지 않은 대조구 왕겨 추출물의 라디칼 소거능은 16.23%를 나타내었다. 총 페놀함량의 변화 경향과 유사하게 측정된 모든 원적외선 처리 온도에서 처리 시간이 증가할수록 왕겨 추출물의 라디칼 소거능도 증가하는 경향을 보였다. 가장 높은 수치를 나타낸 경우는 120°C에서 60분간 원적외선을 처리한 경우로서, 이 때에 69.40%를 나타내었으며 이 수치는 무처리 대조구에 비하여 4.3배 증가하였

다. 총 페놀함량의 증가보다 라디칼 소거능이 더 증가한 것은 페놀 화합물 간의 시너지 효과 또는 원적외선에 의해 페놀 화합물 이외의 항산화 물질이 추출됨을 의미한다.

요 약

왕겨에 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140°C에서 각각 10, 20, 30, 40, 50 그리고 60분 동안 원적외선을 조사한 후, 메탄올 추출물을 제조하여 총 페놀함량과 DPPH 라디칼 소거능의 변화를 측정하였다. 총 페놀함량의 경우 무처리구에서는 51.6 μM이며, 원적외선을 110°C에서 60분간 처리한 왕겨의 추출물에서는 104.3 μM이었다. 또한, DPPH 라디칼 소거능의 경우 무처리구에서는 16.23%이며, 원적외선을 120°C에서 60분간 처리한 왕겨의 추출물에서는 69.40%로 관찰되었다. 이상의 결과는 적당한 조건에서의 원적외선 조사가 왕겨에 존재하는 페놀 화합물의 추출을 촉진하며 항산화능을 향상시킬 것을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Buxiang S, Fukuhara M. 1997. Effects of co-administration of butylated hydroxytoluene, butylated hydroxyanisole and flavonoids on the activation of mutagens and drug-metabolizing enzymes in mice. *Toxicology* 122: 61-72.
2. Hirose M, Takesada Y, Tanaka H, Tamano S, Kato T, Shirai T. 1998. Carcinogenicity of antioxidants BHA, caffeic acid, sesamol, 4-methoxyphenol and catechol at low doses, either alone or in combination and modulation of their effects in a rat medium-term multi-organ carcinogenesis model. *Carcinogenesis* 19: 207-212.
3. Namiki M. 1990. Antioxidants/antimutagens in food. *Crit Rev Food Sci Nutr* 29: 273-300.

4. Pokorny J. 1991. Natural antioxidant for food use. *Trends Food Sci Technol* 9: 223-227.
5. Ramarathnam N, Osawa T, Namiki M, Kawakishi S. 1989. Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 2. Identification of isovitexin, a c-glycosyl flavonoid. *J Agric Food Chem* 37: 316-319.
6. Wu K, Zhang W, Addis PB, Epley RJ, Salih AM, Lehrfeld J. 1994. Antioxidant properties of wild rice. *J Agric Food Chem* 42: 34-37.
7. Asamarai AM, Addis PB, Epley RJ, Krick TP. 1996. Wild rice hull antioxidants. *J Agric Food Chem* 44: 126-130.
8. Inoue S, Kabaya M. 1989. Biological activities caused by far-infrared radiation. *Int J Biometeorol* 33: 145-150.
9. Lee SC, Kim JH, Jeong SM, Kim DR. 2003. Effect of far-infrared radiation on the antioxidant activity of rice hulls. *J Agric Food Chem* 51: 4400-4403.
10. Gutfinger T. 1981. Polyphenols in olive oils. *J Am Oil Chem Soc* 58: 966-968.
11. Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
12. SAS Institute. 1995. *SAS/STAT User's Guide*. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA.
13. Shahidi F, Wanasundara PK. 1992. Phenolic antioxidant. *Crit Rev Food Sci Nutr* 32: 67-103.
14. Herrmann K. 1989. Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Crit Rev Food Sci Nutr* 28: 315-347.
15. Niwa Y, Miyachi Y. 1986. Antioxidant action of natural health products and chinese herbs. *Inflammation* 10: 79-91.
16. Kim SY, Jeong SM, Lee SC. 2004. Effect of far-infrared irradiation on the antioxidant activity and catechin of green tea. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33: 753-756.
17. Jeong SM, Kim SY, Park HY, Lee SC. 2004. Effect of far-infrared radiation on the antioxidant activity of extracts from *Citrus unshiu* peels. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33: 1580-1583.
18. Ji CK. 2004. *The characteristics and effects of far-infrared*. Living Books, Seoul.

(2004년 10월 22일 접수; 2004년 12월 22일 채택)