

양배추의 항산화성 추출물 제조를 위한 마이크로웨이브 추출조건 설정

노정은 · 최유경 · 김현구¹ · 권중호[†]
경북대학교 식품공학과, ¹한국식품연구원

Pre-establishment of Microwave-Assisted Extraction Conditions for Antioxidative Extracts from Cabbage

Jungeun Noh, You-Kyoung Choi, Hyun-Ku Kim and Joong-Ho Kwon
Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu, 701-702, Korea
¹Korea Food Research Institute, Songnam 463-746, Korea

Abstract

Microwave-assisted extraction (50 W, 2,450 MHz, MAE) with properties of selective heating and subsequent extraction for certain phytochemicals from natural materials was applied to pre-establish the extraction conditions for total yield, total phenolics, and electron donating ability (EDA) from *Brossica oleracea*. The experiments with 50% EtOH solvent showed that 20 mesh in particle size of cabbage flake (moisture 4.5%) and 1:10 (g/mL) in the sample to solvent ratio for both raw (moisture 90.2%) and flake cabbages were optimal for MAE efficiency. Under these conditions, total yield increased with extraction time, which was highest for raw cabbage extracts in 50% EtOH solvent, followed by 100% EtOH and water. While that of flake cabbage extracts was highest in 50% EtOH, followed by water and 100% EtOH. The contents of total phenolics and EDA in extracts gradually increased after 3 min of MAE, which were highest when using 100% EtOH solvent, followed by 50% EtOH and water in raw cabbage and 50% EtOH, followed by water and 100% EtOH in flake cabbage, respectively.

Key words : cabbage, microwave extraction, yield, total phenol, electron donating ability

서 론

양배추(*Brassica oleracea* L.)는 십자화과(1)에 속하는 두해살이 풀로서 원산지는 지중해 연안 일대와 아시아이며, 재배역사가 가장 오래된 작물 중의 하나이다. 양배추의 영양성분(2)으로는 필수아미노산인 라이신이, 지방질 성분으로는 필수지방산인 리놀렌산이, 그리고 당질 중에는 포도당이 많이 함유되어 있다. 또한 비타민류 중 특히 녹색부에는 비타민 C뿐 아니라 비타민 A 및 B군이 많이 함유되어 있다(3). 지금까지 알려진 양배추의 효능으로는 암 예방, 위궤양 예방 및 치유, 면역성 기구 자극, 혈액 정화, 노화 방지와 항산화 효과, 기타 피부병 예방 등이 알려져 있다(2).

특히 양배추에는 위궤양에 효능을 나타내는 함황성분 S-methyl methionine이 함유되어 있으며, 이는 비타민 U로 알려져 있다(2). 양배추는 십자화과 채소 중 S-methyl-sulfinylalkyl isothiocyanate, 특히 sulforaphane 함량이 가장 많이 함유된 채소로 알려져 있다. 그밖에 indole, dittoilucinine, caffeine acid, perillartine acid 등의 phenolics와 비타민 E, 엽록소 성분 등이 대표적인 성분으로 알려져 있다(4). 십자화과 채소에 함유된 함황화합물은 phase I 효소(cytochrome P-450) 및 phase II 효소(glutathione S-transferase)들을 유도함으로써 항 발암작용을 나타낸다고 알려져 있다(5,6). 또한 isothiocyanates는 glucosinolates(thioglycoside, sinigrin)에 thioglycosidase(myrosinase)가 작용하여 생성되며(7,8), 생성 정도는 채소의 가공조건에 따라 달라진다(9). 따라서 십자화과 채소의 가공조리 방법에 따라 가공된 채소의 생체 방어 효과도 달라질 것으로 기대되지만 이에 대한 연구는

[†] Corresponding author. E-mail : jhkwn@knu.ac.kr,
Phone : 82-53-950-5775, 82-53-950-6772

아주 미진한 상태이다. 또한 양배추는 가공과정을 거치고 나면 단백질, 당질, 비타민 등의 영양소 손실이 일어나고 냄새가 발생되므로 생체로 먹는 것이 효과적이지만, 대량으로 생산되는 양배추의 부가가치를 높이기 위해서는 유용 성분 추출물을 이용한 가공제품의 개발이 요구되고 있다.

식품산업에서 추출방법은 용도가 다양하고 저렴하며 공정이 간단하여 작업자 및 소비자의 안전과 환경 공해의 위험을 배제할 수 있는 조건이 필요하다(10). 현재 스팀증류법, 고온용매추출법 등의 전통적인 방법과 최근 실용화되고 있는 초임계유체추출법(supercritical fluid extraction, SFE)이 이용되고 있으나 여러 가지 단점들을 지니고 있다(11). 이러한 단점들을 보완하는 방법으로 마이크로웨이브 에너지를 이용한 다양한 연구들이 진행되고 있다(12,13).

따라서 본 연구에서는 양배추의 고부가가치 이용 방안을 마련할 목적으로 양배추의 항산화성 추출물을 얻고자 총페놀 함량과 추출물의 전자공여능을 고려한 마이크로파 최적 추출조건을 설정하였다.

재료 및 방법

실험재료

양배추 유용성분의 추출실험에 사용된 시료는 제주도 지역에서 2002년에 생산된 품종(Summer power)이었으며, 본 실험에서는 생체시료(수분함량 90.22%, raw)와 일정한 크기로 절단한 후 60°C의 열풍건조기(LIPP SYS SILO, MCO-830, Seoul, Korea)에서 건조한 건조시료(수분함량 4.45%, flake)로 구분하여 0°C에 밀봉 저장하면서 실험에 사용하였다.

추출방법

본 실험에 사용된 마이크로웨이브 추출장치는 2,450 MHz 주파수에 programmable power (max. 250 W)와 time control이 가능하고 환류냉각관이 장치된 상압형 마이크로파 추출장치(Prolabo, Fontenay-sous-Bois cedex, France)를 사용하였다. 시료의 마이크로웨이브 추출방법은 이상의 특성을 지닌 본 추출장치를 이용하여 시료 일정량에 용매 50 mL를 가하여 50 W의 마이크로웨이브를 조사하면서 3분간 추출을 실시하였다. 그리고 추출물은 감압 여과하여 100 mL로 한 다음 추출물의 수율과 추출물에 함유된 유용 성분의 함량 측정에 사용하였다.

추출조건 설정 실험

양배추의 항산화 성분 추출을 위한 실험조건 설정을 위하여 마이크로파워 용량 및 추출시간은 각각 50 W에서 3분으로 하였으며 입자크기 및 용매비 실험에서는 50% ethanol을 용매로 하여 추출하였으며 추출시간에 따른 유용 성분의 변화에서는 물, 50% 및 100% 에탄올(50 mL)을 용매

로 하여 실험(14)하였다. 입자크기에 관한 실험은 건조시료를 대상으로 하여 10~60 mesh 범위에서 실험하였고, 시료대 용매비(g/mL 50% EtOH) 실험에서는 생체시료는 분쇄 중 성분의 파괴를 최소화하기 위하여 가정용 믹서(Hanil, HM-261W, Korea)에서 최고속도로써 2분간 분쇄한 것을 1:20, 1:10 및 1:5(g/mL) 즉, 50 mL의 용매에 대하여 2.5, 5 및 10 g을 각각 혼합하였다. 건조시료는 20 mesh로 분쇄한 시료로서 0.5, 1, 2.5 및 5 g을 50 mL 용매에 혼합하여 시료대 용매비가 1:100, 1:50, 1:20 및 1:10으로 하여 50 W에서 3 분간 추출을 실시하였다. 추출시간별 실험에서는 1~7 분으로 실험하면서 각 조건별 추출수율, 총페놀 및 전자공여능을 측정하였다.

총 추출수율 측정

각 조건에서 얻어진 추출물의 총 추출수율은 추출물 일정량을 항량을 구한 수기에 취하여 회전증발농축기(Heidolph VV2011, Schwabach, Germany)로 농축하고 10 5°C에서 항량이 될 때까지 건조하여 추출액 조제에 사용된 원료량(건물량)에 대한 백분율로써 총 추출수율(total extract yield, %)로 나타내었다(15).

총 페놀 함량 측정

각 추출물의 총 페놀성 화합물 함량(total phenolics)의 측정은 Folin-Denis법(16)에 의해 비색 정량하였다. 즉, 추출물을 10배 희석한 검액 1 mL에 2배 희석한 Folin-ciocalteu 시약 1 mL를 가하여 혼합하고 3분 후 10% Na₂CO₃ 1 mL를 넣어 진탕한 다음 1시간동안 실온에서 방치하여 700 nm에서 흡광도를 측정하였다.

전자공여능 측정

양배추 추출물의 전자공여능 (electron donating ability, EDA) 시험은 α,α-diphenyl-β-picrylhydrazyl(DPPH)를 사용한 방법(17)으로 측정하였다. 즉, DPPH 용액 5 mL를 취하여 시료용액 0.5 mL와 혼합한 후 상온에서 30초간 방치시킨 다음 517 nm에서 흡광도를 측정하여 시료 첨가구와 무첨가구의 흡광도 차이를 백분율(%)로 표시하였다.

통계처리

양배추 추출물의 항산화특성은 3회 반복 측정하여 건물량 기준으로 나타내었으며 실험결과는 Origin(18)을 이용하여 검정하였다.

결과 및 고찰

입자크기의 영향

양배추의 항산화성 관련 성분의 추출실험에서 시료의 입자크기가 추출효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여

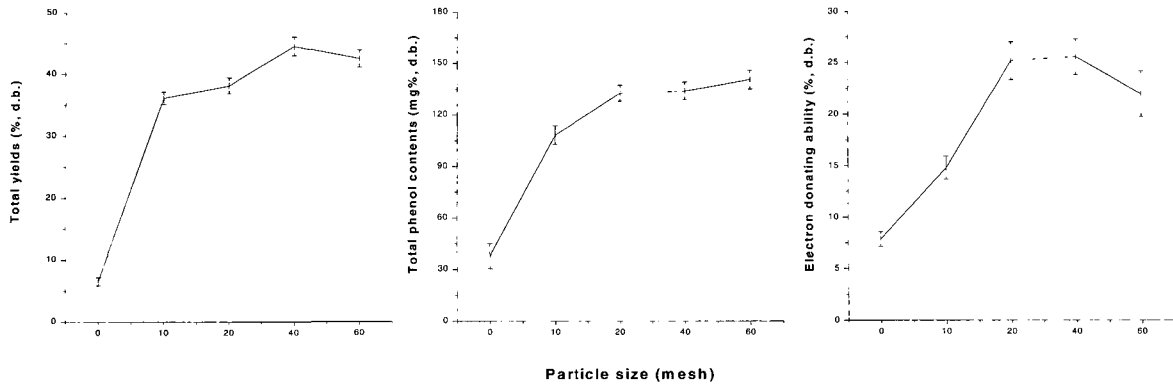


Fig. 1. Effect of particle size on total yield (left), total phenolics (middle) and electron donating ability (right) of flake cabbage extract.

양배추 건조시료(flake)를 대상으로 입자크기 0~60 mesh 까지 구분하여 50% 에탄올을 용매로 하여 50 W의 마이크로파 용량을 사용하여 3분간 추출실험을 실시하여 Fig. 1에 나타내었다.

입자크기에 대한 추출수율의 변화는 입자크기가 작을수록 수율은 증가하였으나 20 mesh 이상에서는 증가가 완만하였다. 즉, 양배추 시료의 입자크기에 따른 추출물의 수율은 40 mesh 시료가 가장 높은 값을 보였으나 60 mesh에서는 오히려 감소하였다. 추출물의 총 페놀 함량은 추출수율과 유사한 패턴을 보여주면서 20 mesh 이상에서는 증가가 완만하였다. 추출물의 전자공여능은 20 mesh와 40 mesh는 유사한 값을 보였으나 60 mesh 시료에서는 오히려 감소하였다. 이상의 결과는 포도씨 유용성분 추출에서(19) 입자크기는 추출수율에 영향을 미쳐 입자크기가 작을수록 추출수율이 높은 것으로 나타났으나, 너무 미세한 분말의 제조 시에는 겔결질에 해당되는 부분의 손실이 크므로 적정 범위의 입자가 유용성분의 추출에 적당하였다는 보고와 유사한 경향이였다. 따라서 양배추 건조시료의 입자크기는 20 mesh 정도가 유용성분의 추출에 가장 적당한 것으로 판단되었다.

용매비의 영향

양배추 항산화 유용성분의 효과적인 추출을 위해 마이크로파를 이용한 추출실험에서 50% 에탄올 용매에 대한 시료비(g/mL)의 영향을 검토해 보았다. 본 추출장치에서 용매의 양은 50 mL로 고정하였고, 생체시료와 건조시료에 대하여 50 W에서 3 분간 추출을 실시하였다. 시료대 용매비에 따른 양배추 유용성분의 추출실험에서 양배추 추출물의 추출수율은 Fig. 2에서와 같이 생체시료에서는 시료대 용매비 1:20 과 1:10의 값이 유사하였지만, 1:5에서는 매우 낮은 추출수율을 나타내면서 비효율적인 비율임을 알 수 있었다. 그러나 건조시료의 경우에는 용매비에 따른 차이가 크지 않으면

서 1:10(5 g/50 mL)의 비율이 용매 사용량에서 가장 효율적인 것으로 나타났(Fig. 2). 이 같은 결과는 Kim 등(20)의 마이크로웨이브를 이용한 인삼의 사포닌 성분 추출연구 보고와 유사한 경향을 나타내었다. 추출물의 총 페놀 함량과 전자공여능에 대한 용매비의 영향을 보면(Fig. 3, 4) 생체시료와 건조시료 모두 시료대 용매비(g/mL)가 증가할수록 높은 값을 보여주었고 건조시료의 전자공여능 시료대 용매비의 영향이 다소 크게 나타났다. 이 같은 경향은 마이크로파를 이용한 인삼 유용성분의 추출(20), 당귀 유용성분 추출(21), 시호 사포닌 추출(22), 인삼 잔류농약 추출(23) 등 여러 천연물 시료에서 공통적으로 나타나는 것으로써, 1회 추출시 완전한 추출이 불가능하므로 실용적인 측면에서 동일 조건에서 2회 이상 추출 시 용매 사용량과 여과 공정을 고려한다면 양배추 생체시료와 건조시료에서 1:10(5 g/50 mL) 정도의 용매비가 가장 타당한 것으로 나타났다.

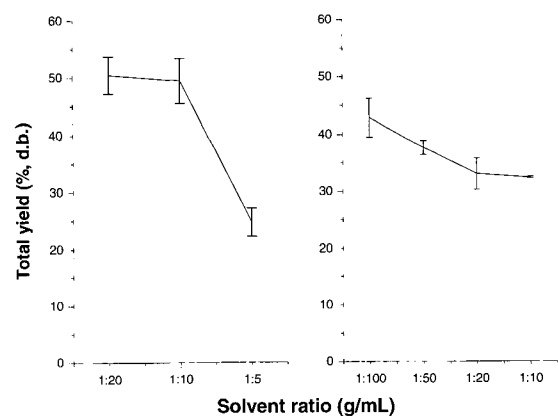


Fig. 2. Effect of sample to solvent ratio on total yield contents of cabbage extracts in MAE (left: raw cabbage, right: flake cabbage).

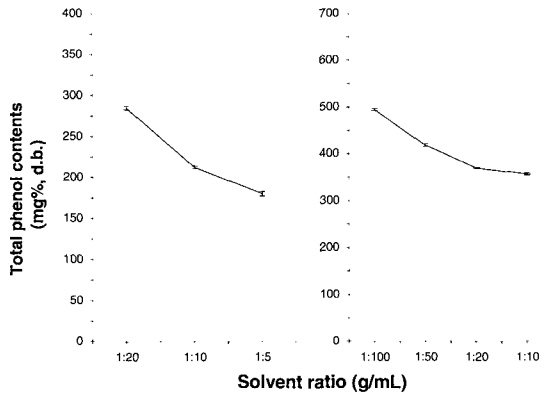


Fig. 3. Effect of sample to solvent ratio on total phenol contents of cabbage extracts in MAE (left: raw cabbage, right: flake cabbage).

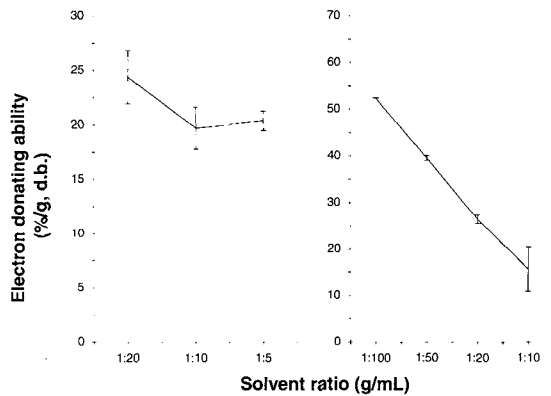


Fig. 4. Effect of sample to solvent ratio on electron donating ability of cabbage extracts (left: raw cabbage, right: flake cabbage).

추출용매 및 추출시간의 영향

마이크로웨이브를 이용한 양배추 유용성분의 추출실험에서 추출용매와 추출시간에 따른 효율을 비교하고자 추출용 용매로 널리 사용되고 있는 물, 에탄올(50%, 100%)을 사용하여 추출시간별(1~7분) 추출특성을 비교하였다. 이때 에너지 용량은 50 W, 시료대 용매비는 생시료와 건조시료 모두에서 1:10 (5 g / 50 mL)으로 하고 입자크기는 20 mesh로 고정하여 실험하였다. Fig. 5는 추출수율에 대한 추출용매와 추출시간의 영향을 나타낸 것으로써 생체시료와 건조시료 모두에서 추출시간이 길어질수록 수율이 높았다. 추출용매의 영향에서는 생체시료에서는 50% 에탄올>100% 에탄올>물의 순으로, 건조시료에서는 50% 에탄올>물> 100% 에탄올의 순으로 높은 수율을 보여주었다 (Fig. 5). 총 페놀 함량에 있어서는 추출시간의 영향은 크지 않았으나 생체시료와 건조시료에서 에탄올 농도의 영향이

뚜렷이 나타났다. 즉, 생양배추 시료 추출물의 총 페놀 함량은 100% 에탄올>50% 에탄올>물의 순으로 높게 나타났으나, 건조시료는 50% 에탄올>물> 100% 에탄올 순으로 나타났다. 이는 생체시료(90.2%)와 건조시료(4.5%)의 수분 함량 차이가 중요한 영향을 미친 것으로 생각된다. 한편 추출물의 전자공여능에 있어서는 Fig. 6과 같이 추출시간이 길어질수록 다소 높은 값을 보였으나 추출 3분 이후에는 아주 완만한 경향을 보여주었다. 그리고 추출용매별로는 생체시료는 100% 에탄올>50% 에탄올>물의 순으로 높게 나타났으나, 건조시료는 50% 에탄올>물> 100% 에탄올 순으로 총 페놀 함량과 유사한 경향을 나타내었다. 이는 추출용매의 상이한 유전상수가 추출물에 대한 마이크로웨이브 에너지 흡수 및 가열특성에 영향을 주었기 때문으로 사료되며(11,24), 식물성 추출물의 총 페놀 함량과 전자공여능은 항산화성과 관련하여 높은 정의 상관을 나타내며(25), 추출에서 에탄올 농도에 영향을 받는 것으로 보고 되어 본 실험의 결과를 뒷받침해 주었다(26). 이상의 결과에서 양배추 항산화성 추출물의 마이크로웨이브 추출에서는 시료의 입자크기, 시료대 용매비, 추출용매, 추출시간의 영향이 뚜렷이 나타났으며, 생체시료와 건조시료에서는 다소 상이한 추출특성을 보여주었다. 그리고 양배추의 항산화성분들은 매우 짧은 시간에도 마이크로웨이브 추출이 가능한 것으로 나타났다.

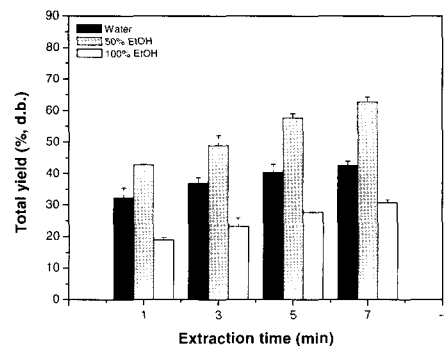
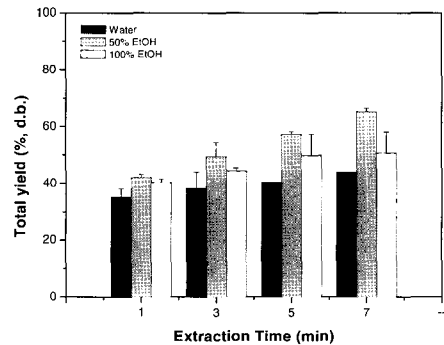


Fig. 5. Effect of extraction time in MAE on total yield contents of extracts from cabbage (left: raw cabbage, right: flake cabbage).

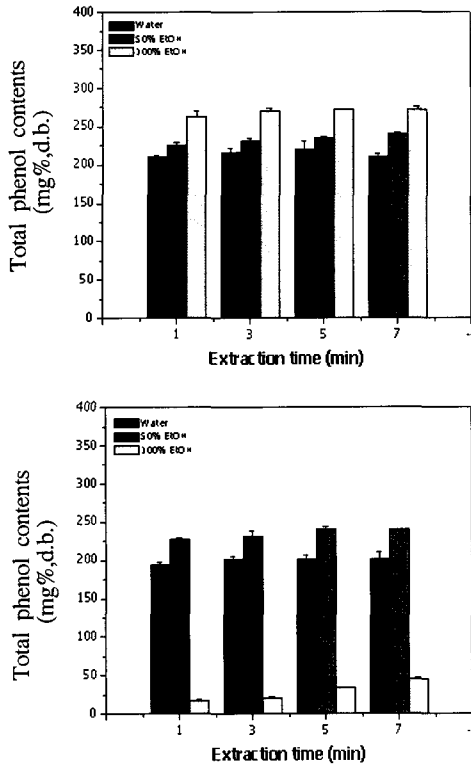


Fig. 6. Effect of extraction time in MAE on total phenol contents of extracts from cabbage (left: raw cabbage, right: flake cabbage).

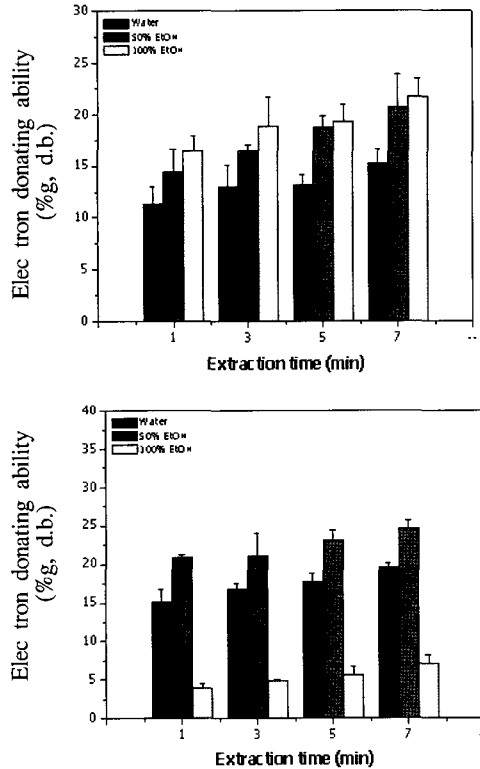


Fig. 7. Effect of extraction time in MAE on electron donating ability of extracts from cabbage (left: raw cabbage, right: flake cabbage).

요 약

양배추의 고부가가치 이용방안 연구의 일환으로 선택적 가열 및 추출특성이 알려진 마이크로파 에너지(50 W, 2,450 MHz)를 이용하여 양배추 추출물의 총 수율과 총 페놀 함량 및 전자공여능의 효율적 추출조건을 설정하였다. 에탄올(50%) 용매에서 건조 양배추의 입자 크기는 20 mesh 정도가 적당하였고, 시료와 용매비는 생체시료(수분 90.2%)와 건조시료(수분 4.5%) 모두에서 1:10(5 g/50 mL) 정도가 가장 타당한 것으로 나타났다. 추출용매의 영향에서는 생체시료에서는 50% 에탄올>100% 에탄올>물의 순으로, 건조시료에서는 50% 에탄올>물>100% 에탄올의 순으로 높은 추출수율을 보여주었다. 추출물의 총 페놀 함량과 전자공여능은 추출 3분 이후에는 거의 차이가 없는 경향을 보여주었고, 생양배추 시료에서는 100% 에탄올>50% 에탄올>물의 순으로, 건조 양배추 시료에서는 50% 에탄올>물> 100% 에탄올 순으로 높은 함량을 보여주었다.

감사의 글

본 논문은 농림부 및 농림기술관리센터의 연구비 지원에 이루어졌으며 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Lee, C.B. (1982) A pictorial book of the Korean flora. Hyangmunsa, p.559
2. Owen R. F. (1996) Food chemistry - 3rd edition. Marcel Dekker, Inc., p.337-339
3. Kim, M.R., Kim, J.H., Wi, D.S., Na, J.H. and Sok, D.E. (1999) Volatile sulfur compounds, proximate components, minerals, vitamin C content and sensory characteristics of the juices of kale and broccoli leaves. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 28, 1201-1207
4. Han, Y.B., Kim, M.R., Han, B.H. and Han, Y.N. (1987) Studies on anti-oxidant component of mustard leaf and seed. Kor. J. Pharmacogn, 18, 41-49
5. Kim, M.R., Lee, K.J., Kim, J.H. and Sok, D.E. (1997) Determination of sulforaphane in cruciferous vegetables by SIM. Korean J. Food Sci. Technol., 29, 882-887
6. Chin, H.W., Zeng, G. and Lindsay, R. (1986) Occurrence and flavour properties of sinigrin hydrolysis products in fresh cabbage. J. Food Sci., 61, 101-104
7. Fahey, J.W. and Talalay, P. (1999) Antioxidant functions of sulforaphane a potent inducer of phase II detoxication enzymes. Food and Chem. Toxicol., 37, 973-979
8. Spencer, G.F. and Daxenbichler, M.E. (1980) Gas

- chromatography-mass spectrometry of nitriles, isothiocyanates and oxazolidinethiones derived from cruciferous glucosinolates. *J. Sci. Food Agric.*, 31, 359-367
9. Kim, M.R., Lee, K.J. and Kim, H.Y. (1997) Effect of processing on the content of sulforaphane of broccoli. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 13, 44-47
 10. Kim, K.E., Lee, G.D. and Kwon, J.H. (2000) Pre-establishment of microwave-assisted extraction under atmospheric pressure condition for ginseng components. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, 323-327
 11. Pare, J.R.J., Blanger, J.M.R. and Stafford, M.R. (1994) Microwave-assisted process: a new tool for the analytical laboratory. *Trends Anal. Chem.*, 13, 176-184
 12. Belanger, J.M.R., Belanger, A. and Pare, J.R.J. (1996) Microwave-assisted process(MAPTM): Application to oleoresins of celery seeds and black pepper. Research articles of environmental technical centre, Environment Canada
 13. Lee, S.B., Lee, G.D. and Kwon, J.H. (1999) Optimization of extraction conditions for soluble ginseng components using microwave extraction system under pressure. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 28, 409-416
 14. Kwon, J.H., Lee, G.D., Belanger, J.M.R. and Pare, J.R.J. (2003) Effect of ethanol concentration on the efficiency of extraction of ginseng saponins when using a microwave-assisted process (MAP). *Int'l. J. Food Sci. Technol.*, 38, 615-622
 15. Kwon, J.H., Belanger, J.M.R., Pare, J.R.J. and Yaylayan, V.A. (2003) Application of microwave-assisted process (MAP) to the fast extraction of ginseng saponins. *Food Research International*, 36, 491-498
 16. Kwon, J.H., Belanger, J.M.R. and Pare, J.R.J. (2003) Optimization of microwave-assisted extraction (MAP) for ginseng components by response surface methodology. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 1807-1810
 17. Kwon, Y.J., Kim K.H. and Kim H.K. (2002) Changes of total polyphenol content and antioxidant activity of *Ligularia fischeri* extracts with different microwave-assisted extraction conditions. *Korean J. Food Preserv.*, 9, 332-337
 18. Origin (1999) Origin tutorial manual, version 6.0. Microcal Software, Inc., Northampton, MA, USA
 19. Lee, E.J. (2004) Optimization of microwave-assisted extraction conditions for grape seed components. MS thesis, Kyungpook National University, Daegu, Korea
 20. Kim, K., Lee, G.D. and Kwon, J.H. (2000) Pre-establishment of microwave-assisted extraction under atmospheric pressure condition for ginseng components. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, 323-327
 21. Lee, S.Y., Kang, M.J., Kwon, J.H., Shin, S.R., Lee, G.D. and Kim, K.S. (2003) Monitoring of total phenolics, electron donating ability and nitrite scavenging ability in microwave-assisted extraction for *Angelica Nakai*. *Food Sci. Biotechnol.*, 12, 491-496
 22. Kwon, J.H., Choi, Y.H., Chung, H.W. and Lee, G.D. (2005) Selective extraction characteristics for saikosaponins from *Bupleurum falcatum* root using a microwave process. *Int'l. J. Food Sci. Technol.*, in press
 23. Lee, M.H. (2002) Rapid analysis of pesticide residues in natural medicines by microwave-assisted extraction. MS thesis, Kyungpook National University, Daegu, Korea
 24. Kwon, J.H. (1998) High speed extraction of functional components from food and natural products using microwave-assisted process. *Food Sci. Ind.*, 31, 43-55
 25. Zieliński, H. and Kozłowska, H. (2000) Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2008-2018
 26. Bertelli, D., Plessi, M. and Miglietta, F. (2004) Effect of industrial microwave treatment on the antioxidant activity of herbs and spices. *Ital. J. Food Sci.*, 16, 97-103