

산림자원에서 추출한 유지자원의 영양성분 및 이화학적 특성 검토

— 연구노트 —

김미소¹ · 박준형² · 임호정¹ · 김다솜¹ · 김희성¹ · 이경태² · 박용배² · 신의철¹

¹경남과학기술대학교 식품과학부
²국립산림과학원 남부산림자원연구소

Nutritional Components and Physicochemical Properties of Lipids Extracted from Forest Resources

Mi-So Kim¹, Joon Hyung Park², Ho-Jeong Lim¹, Da-Som Kim¹, Hoe-Sung Kim¹,
Kyoung-Tae Lee², Yong Bae Park², and Eui-Cheol Shin¹

¹Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology
²Southern Forest Resources Research Center, National Institute of Forest Science

ABSTRACT Nutritional constituents and physicochemical properties of lipids of forest resources were studied in order to examine their practical utilization in the lipid industry. In this study, *Garae*, *Dongback*, *Mougwi*, and *Muwhanja* were chosen as sources of fat-soluble components. Fatty acid profiles of forest resources showed more than 80% polyunsaturated fatty acids in total fatty acids. For total tocopherol contents, *Garae* showed higher content than others; moreover, *Dongback* was a good source of α -tocopherol. Phytosterols of forest resources ranged from 55.96 ± 2.23 to 194.94 ± 21.42 mg/100 g, and *Muwhanja* showed the highest phytosterol contents. Chemical properties such as acid value, peroxide value, and *p*-anisidine value showed good oxidative stability of lipids of forest resources. For physical properties, browning intensity and color parameters were studied. Induction times, as an indicator of oxidative stability, were measured and ranged from 0.70 ± 0.01 to 18.40 ± 1.02 h in four forest resources. Taken together, contents of lipid constituents and physicochemical properties can be used as an important preliminary database for utilization of lipids of forest resources.

Key words: forest resource, lipids, fatty acids, tocopherols, phytosterols

서 론

현대 사회는 산림자원에 대한 유용자원 공급원으로서의 기대가 증가하고 있다. 그로 인해 산림자원의 대기 환경적 활용 및 다양한 생리 활성을 가진 유기화합물의 이용을 위한 연구가 진행되고 있다(1). 하지만 산림자원이 가진 유지자원에 대한 연구는 산림자원이 가진 잠재력에 비해 연구보고가 미흡한 실정으로 산림자원의 기능성 물질의 공급원으로서의 기대에는 미치지 못하는 실정이다.

가래나무(*Juglans mandshurica* Maximowicz)는 가래나무과에 속하는 낙엽교목으로써 최대 20 m의 높이로 성장하고 주로 4~5월 사이에 개화가 일어나며, 국내뿐만 아니라 중국 및 시베리아에서도 분포되는 산림자원으로 일상적인 목재로서의 이용(농기구, 조각재 및 장롱 제작원료)이 주된 용도였으며, 기능성 물질로의 이용은 열매와 수피 및 뿌리껍

질이 약용으로 사용되고 있다. 한방에서는 가래나무가 소염, 해열제, 피부병 및 동맥경화에 대한 약리작용을 가지고 있다고 보고하고 있다. 효능에 대한 주요성분으로는 naphthoquinones, naphthalenyl glucosides, α -tertalonyl glucopyranosides, diarylheptanoyl glucopyranosides, flavonoids 등과 같은 페놀기를 가진 화합물들이 알려져 있다(2-5).

동백나무(*Camellia japonica*)는 동백나무과(Theaceae), 동백속(*Camelliae*)에 속하는 상록교목으로 주로 남부의 해안 지역을 중심으로 자생하고 있으며, 재배 면적으로 볼 때 전남 지역이 국내 재배량의 60%를 차지하고 있다. 동백나무는 주로 관상수와 같은 원예자원으로 이용되고 있고, 종실 부위에서 지방 분포 비율이 높은 것으로 알려져 있다(6,7). 동백나무를 이용한 문헌 연구를 보면, 잎과 꽃을 이용한 진통 차로서의 이용(8), 꽃잎에 가진 알코올 흡수 억제효과(9), 그리고 혈액에 존재하는 암세포 성장의 억제효과(10)에 대한 연구가 보고되고 있다.

머귀나무(*Zanthoxylum ailanthoides* S. et Z.)는 쌍떡잎 식물 무환자나무목 운향과의 낙엽 소교목으로 분류되며, 연중 5월에 개화하고 11월에 열매를 수확할 수 있는 산림자원

Received 13 February 2017; Accepted 9 March 2017

Corresponding author: Eui-Cheol Shin, Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Gyeongnam 52725, Korea
E-mail: eshin@gntech.ac.kr, Phone: +82-55-751-3271

이다. 머귀나무에 대한 연구를 살펴보면 종실에서 추출한 지방질의 지방산 조성에 대한 연구가 알려져 있다(11).

무환자나무(*Sapindus mukorossi* Gaertn.)는 무환자나무과에 속하는 낙엽교목으로 알려져 있으며, 대만이 원산지이다. 적갈색을 띤 무환자나무는 높이가 15 m 정도이며, 5월에 개화가 일어나고 10월에 황갈색을 띤 열매의 수확이 이루어지고 있다(12). 문헌을 볼 때 무환자나무에 대한 연구 보고는 종자의 성분에 대한 연구(12)와 화분의 형태학적 연구(13)가 보고되고 있으나, 이 역시 1977년과 1982년도에 수행된 연구가 전부인 상황이라 좀 더 최근의 연구자료가 요구되는 상황이다.

앞서 언급한 산림자원 연구를 포함한 일반적인 산림자원에 대한 연구 결과를 볼 때 나무의 잎과 열매를 이용한 식용차(tea)나 뿌리 성분이 가지는 약리효과에 대한 결과가 대부분인 경우로, 유지자원에 대한 연구보고는 지방산 조성과 같은 한정적인 결과 보고에 그치는 경우가 많다. 이러한 상황을 고려하여 본 연구에서는 언급된 4가지 산림자원에서 추출한 유지자원의 이화학적 특성을 확인하여 유지자원으로서의 이용 가능성 유무를 검토하고, 유지자원을 이용하기 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용되는 산림유지 자원인 가래, 동백, 머귀, 그리고 무환자는 2016년도에 채집하였고, 유지를 추출하기 위해서 종자의 배유를 이용하였다. 추출 시 종피는 수작업을 통해서 종피 및 헹잡물 제거 후 실험에 사용되었다. 용매추출을 위해서 샘플의 무게 대비 10배의 *n*-hexane을 첨가하여 저온(4°C)에서 12시간 동안 교반을 통해 방치한 후 농축을 통해 지용성 물질을 추출한 다음 실험에 사용하였다.

지방산 조성

본 연구는 추출된 산림유지의 지방산 조성을 알아보기 위해 Boron trifluoride(BF₃)-methanol을 이용하여 methyl ester로 유도체화시킨 후 실험을 진행하였다(14). 산림유지 약 0.1 g을 무게를 측정 후 test tube에 옮긴 다음 내부표준물질로 0.5 mL의 heptadecanoic acid(C17:0)(1 mg/mL hexane)를 함께 첨가하였다. Test tube에 0.5 N NaOH-methanol 2 mL를 첨가하여 Reacti-Therm III Heating/Stirring Module(Thermo Fisher Scientific Co., Rockford, IL, USA)을 이용하여 110°C의 온도에서 10분간 가열하였다. 이후 실온에서 충분히 방랭시킨 후 BF₃-methanol 4 mL를 첨가하여 110°C의 온도에서 1시간 재가열시켰다. 이후 방랭시킨 샘플 혼합액에 2 mL의 hexane을 첨가하여 1분간 vortex 시킨 다음 hexane층을 수집하였다. Hexane 첨가 및 추출과정을 3회 반복하여 얻은 hexane층을 질소가스를 이용하여 용매를 제거한 다음 남은 잔사에 다시 1 mL의

hexane에 재용해하여 지방산 분석을 위한 샘플로 사용하였다. 산림유지의 지방산 분석을 위한 gas chromatography (GC)는 Agilent Technologies 6890N(Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)이 사용되었다. 분석을 위한 column은 SP-2560 capillary column(100 m×0.25 mm i.d., 0.25- μ m film thickness; Agilent Technologies)이며, carrier gas로 nitrogen(2.7 mL/min)이 사용되었다. 주입구와 검출기 온도는 모두 250°C였으며, 주입구 시료 주입비율을 10:1로 설정하였고, 검출기에서 불꽃이온을 위한 수소와 air의 속도는 검출기에서 분당 40 mL와 450 mL가 각각 설정되었다. 오븐 온도 프로그램은 초기 130°C에서 5분간 머문 후 분당 4°C 증가시켜 240°C까지 상승시킨 다음 15분간 유지하였다. 분석된 결과는 37가지 지방산 표준품(Supelco 37 FAME, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)을 이용하여 각각의 머무름 시간을 이용하여 확인하였다.

비타민 E(tocopherols) 분석

산림유지에 존재하는 tocopherols의 함량을 확인하기 위해 solvent extraction 방법을 이용하였다(15). 시료의 전처리에는 1 g의 유지를 50 mL의 hexane으로 정용한 후 30초간 균질화시킨 0.45 μ m nylon membrane filter(GE Osmonics Labstore, Minnetonka, MN, USA)를 통과시킨 다음 시료로 사용하였다. 분석은 형광검출기를 이용한 Normal-HPLC 시스템(Agilent 1260, Agilent Technologies)을 이용하였다. 분리를 위한 칼럼은 순상조건의 LiChrosorb Si-60 column(4 mm×250 mm, 5 μ m particle size; Hibar® Fertigsäule RT, Merck, Darmstadt, Germany)이 사용되었으며, 이동상은 0.85% isopropanol/hexane이었고 유속은 분당 1.0 mL로 설정하였다. 비타민 E 분석을 위한 검출기의 파장 영역은 excitation과 emission wavelength를 각각 290 nm와 330 nm로 설정하였다. Tocopherol의 정량을 위해 α -, β -, γ -, δ -tocopherols 표준품이 사용되었고, 표준품은 각각의 tocopherols의 순도를 측정하기 위해 ethanol 25 mL에 용해시킨 후 UV-spectrophotometer(DU-62, Beckman Instruments, Inc., Fullerton, CA, USA)를 이용하여 extinction coefficient를 측정하였다. 이성질체별 측정 파장은 각각 294(α -T), 297(β -T), 298(γ -T), 298(δ -T) nm였다. α -, β -, γ -, δ -tocopherols의 순도(purity)는 각각 99.07, 82.47, 98.71, 그리고 89.16%를 보였다. 표준품 순도를 바탕으로 α -, β -, γ -, δ -tocopherols의 stock solution의 농도는 각각 1.96, 1.65, 3.65, 그리고 1.80 mg/mL였으며 standard solution은 -40 °C에서 보관하면서 실험에 사용되었다.

식물성 스테롤(phytosterol) 함량

유지에서 불검화물로 알려진 phytosterol을 분석하기 위해 alkaline saponification 방법을 이용하였다(16). 추출된 산림유지 0.5 g에 내부표준물질로써 5 α -cholestane(1 mg/

mL hexane) 0.5 mL를 첨가한 후 8 mL의 3%(w/v) pyrogallol-ethanol 용액과 1 mL의 포화 KOH 용액을 가한 다음 잘 혼합하고, 이를 80°C에서 1시간 동안 검화한 후 ice-bucket을 이용하여 냉각시켰다. 추출을 위해 증류수 10 mL와 hexane 7 mL를 연속적으로 가한 후 hexane층인 상등액을 분리하였으며 hexane층 추출을 3회 반복하였다. 분리된 hexane층은 질소 기류 하에서 완전히 용매를 증발시켜 농축하였다. Phytosterol의 trimethylsilyl group을 이용한 유도체를 위해 1% TMCS가 첨가된 BSTFA(*N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide+ trimethylchlorosilane) 0.5 mL와 pyridine 1 mL를 넣어 재용해한 후 80°C에서 1시간 동안 반응을 유도하였다. 반응이 끝난 시료는 실온에서 서서히 냉각시킨 후 0.45 µm filter로 여과하여 입자를 제거하고 phytosterol 분석 시료로 사용하였다. Phytosterol은 gas chromatography를 이용하여 분석하였고 사용한 column은 HP-5(30 m×0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness; Agilent Co., Santa Clara, CA, USA)였으며, carrier gas로 helium(2.7 mL/min)이 이용되었다. Oven 온도는 초기 260°C에서 분당 3°C씩 증가시켜 300°C까지 상승시키고, 15분간 유지시켰다. 주입구와 검출기 온도는 각각 300°C와 320°C이며, split ratio는 10:1, 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector; FID)를 이용하여 검출하였다. Phytosterol의 확인과 함량은 각각의 표준품, campesterol, stigmasterol, β-sitosterol을 Sigma-Aldrich Co.에서 구입하여 사용하였고, retention time과 peak area를 이용하여 확인하였다. Δ⁵-Avenasterol의 경우 표준품이 시중에서 구입이 용이하지 않는 sterol로써 분자량이 비슷하고 retention time이 인접한 β-sitosterol을 이용하여 정량하였다.

산가

산림유지의 산가는 AOCS법(17)을 이용하여 진행하였다. 150-mL 크기의 삼각플라스크에 유지 1 g을 정용한 후 ethanol : ether을 1:1(v/v) 혼합한 용액 30 mL를 넣어 유지를 용해시킨 후 여기에 지시약으로 1% 페놀프탈레인 용액 100 µL를 가하여 잘 섞은 다음 옅은 홍색이 될 때까지 0.1 N potassium hydroxide(KOH)/ethanol 용액으로 적정하였다. 시료가 없는 공시험을 진행하여 산가를 확인하였다.

과산화물가

산림유지의 과산화물가는 AOCS법(18)을 이용하여 측정하였다. 250-mL 크기의 삼각플라스크에 유지 1 g을 취한 후 acetic acid : chloroform을 3:2(v/v)로 혼합한 용액 25 mL를 넣어 유지를 용해시켰다. 포화요오드화 칼륨(potassium iodide, KI) 용액 1 mL를 넣고 1분간 흔들어준 후 암소에 10분간 보관하고 증류수 75 mL를 가하여 잘 섞은 다음, 1% 전분 용액 1 mL를 가한 후 0.01 N sodium thiosulfate(Na₂S₂O₃) 용액을 이용하여 반응액이 무색이 될 때까지

적정하였고, 시료가 없는 공시험을 진행하여 과산화물가를 확인하였다.

p-Anisidine value(*p*-AV)

산림유지에 존재하는 2차 산화생성물인 알데히드와 케톤의 생성량을 확인하기 위해 *p*-AV 값을 사용하였다. 유지 100 mg을 정용하여 isooctane 25 mL와 혼합한 후, 350 nm 영역에서 흡광도를 측정하였다. 이 용액 2.5 mL에 0.25%(w/v) *p*-anisidine/acetic acid 용액 0.5 mL를 넣고 15분간 반응시킨 후, 동일한 파장에서 흡광도를 측정하여 anisidine 용액과의 반응 전과 후를 측정하여 *p*-AV 값을 확인하였다(19).

갈색도

산림유지의 갈변에 관계한 갈색도를 측정하기 위해서 산림유지 200 µL를 96-well plate에 옮긴 후 spectrophotometer(Multiskan Go, Thermo-Fisher Scientific Co., Vantaa, Finland)를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 높은 흡광도 값은 유지의 높은 갈색도를 반영하는 것으로 간주하였다.

색차계를 이용한 색도

유지 5 g을 취하여 색도 분석용 petri-dish에 담은 후, 색차계(CR-300, Konica Minolta Inc., Tokyo, Japan)를 이용하여 색도를 측정하였다. Hunter scale에 의한 *L**(0/100 darkness/lightness), *a**(+/-, redness/greenness) 및 *b**(+/-, yellowness/blueness) 값을 각각 3회씩 반복 측정하여 평균값으로 나타내었다. Reference로 사용한 표준백판(standard plate)은 *L**=93.59, *a**=2.62, *b**=1.88이었다.

산소유도기간

산림유지가 가지는 유지의 이화학적 성질에 따른 산화안정도를 확인하고자 rancimat(892 Professional Rancimat, Metrohm AG, Herisau, Switzerland) 장치를 이용하여 진행하였다. 유지 3 g을 정용한 후 rancimat tube에 넣고, 강제산화를 유도하기 위해 유지가 포함된 tube에 20 L/h의 조건으로 공기를 주입하여 120°C의 온도에서 실험을 진행하였다. 그 후 산화과정을 통해서 발생한 formic acid, ketones, aldehydes, carboxylic acids와 같은 산화생성물을 측정하는 sensor를 통해서 산소유도기간을 탐색하였다.

통계처리

모든 실험은 3회 반복으로 진행되었고, 평균값 간의 유의성은 SAS 9.2(Statistical Analysis System, Version 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 프로그램을 이용하여 처리하였으며, Tukey's multiple range test에 의하여 유의성을 확인하였다(*P*<0.05).

Table 1. Fatty acid profiles in forest resource oils

(%)

Fatty acid	Composition			
	<i>Garae</i>	<i>Dongback</i>	<i>Mougwi</i>	<i>Muwhanja</i>
Palmitic acid (C16:0)	2.71±0.01 ^{d1)}	7.83±0.01 ^b	13.15±0.07 ^a	4.21±0.01 ^c
Palmitoleic acid (C16:1ω7)	nd ²⁾	nd	1.62±0.01	nd
Stearic acid (C18:0)	0.81±0.01 ^d	2.29±0.01 ^b	2.74±0.01 ^a	2.08±0.01 ^c
Oleic acid (C18:1ω9)	14.79±0.01 ^d	84.97±0.11 ^a	26.99±0.08 ^c	58.61±0.12 ^b
Linoleic acid (C18:2ω6)	67.68±0.11 ^a	4.54±0.01 ^d	18.28±0.06 ^b	8.38±0.01 ^c
Arachidic acid (C20:0)	nd	nd	nd	5.43±0.01
Linolenic acid (C18:3ω3)	13.76±0.02 ^c	nd	24.65±0.02 ^a	19.68±0.11 ^b
Gondoic acid (C20:1ω9)	0.24±0.01 ^b	0.37±0.01 ^a	nd	nd
Behenic acid (C22:0)	nd	nd	nd	0.88±0.02
Elucic acid (C22:1ω9)	nd	nd	nd	0.42±0.01
Docosadienoic acid (C22:2ω6)	nd	nd	nd	0.31±0.01
Nervonic acid (C24:1ω9)	nd	nd	4.32±0.09	nd
Docosahexaenoic acid (C22:6ω3)	nd	nd	6.46±0.26	nd
∑Saturated fatty acid (%)	3.52±0.03 ^d	10.12±0.03 ^c	15.89±0.04 ^a	12.60±0.04 ^b
∑Monounsaturated fatty acid (%)	15.03±0.02 ^d	85.34±0.12 ^a	32.93±0.03 ^c	59.03±0.07 ^b
∑Polyunsaturated fatty acid (%)	81.44±0.14 ^a	4.54±0.05 ^d	49.39±0.11 ^b	28.37±0.08 ^c
Lipid extraction yield (%)	33.80	51.49	21.41	9.80

¹⁾Means with different letters (a-d) within a row are significantly different ($P<0.05$).

²⁾“nd” corresponds “not detected”.

결과 및 고찰

지방산 조성

산림유지의 지방산을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 4가지 유지에서 총 13가지의 지방산이 확인되었다. 가래의 경우 linoleic acid(C18:2ω6)가 주된 지방산이며, oleic acid(C18:1ω9)와 linolenic acid(C18:3ω3)가 높은 비율(14.79±0.01%와 13.76±0.02%)로 존재하는 반면에 포화 지방산은 palmitic acid와 stearic acid가 미량으로 검출되었다(2.71±0.01%와 0.81±0.01%). 대표적인 오메가-6 지방산인 linoleic acid는 식물의 종실에 주로 존재하며, 혈중 콜레스테롤의 감소효과와 동맥 혈전 형성을 억제하는 역할을 한다. 일반적으로 오메가-6 지방산은 사람과 포유류에서 체내 합성될 수 없으므로 필수지방산으로 분류되며, 합성이 불가능한 이유는 올레산으로부터 두 번째 이중결합을 형성하는 효소(desaturase)가 체내에 없기 때문으로 알려져 있다(20). 동백의 지방산 조성의 특징은 높은 oleic acid 함량으로 전체 지방산의 84.97±0.11%를 차지하였고, 이는 oleic acid로 유명한 올리브유보다 높은 비율을 보이는 결과이다. 또한, oleic acid와 같은 단일 불포화지방산인 gondoic acid 역시 소량(0.37±0.01%) 확인되었다. Noh와 Yoon(21)의 보고에도 동백의 지방산 조성에서 높은 oleic acid 함량(86.3%)을 보고하였다. Oleic acid는 필수지방산은 아니지만 체내 콜레스테롤 함량을 낮추는 데 도움을 주어 심혈관계 질환 예방에 도움을 준다고 알려져 영양학적으로 중요한 의미를 가지는 지방산이다. 머키는 높은 불포화도(80.70±0.12%)를 보였으며, linolenic acid(C18:3ω3)와 docosahexaenoic acid(DHA, C22:6ω3)가 각각 24.65±0.02%와 6.46±0.26% 확인되었다. 이러한 비율은 산림유지 중 가장

높은 불포화도를 보이는 값이다. DHA와 linolenic acid로 대표되는 오메가-3 지방산은 다양한 영양학적 기능성을 가지는데 신체대사에 연료로서의 역할뿐만 아니라 세포를 보호 및 유지하며, 심장세포의 지속적인 존재 또는 사멸에 있어 매우 중요한 역할을 한다고 알려져 있다(22). 무환자의 경우 전체 지방산 중에서 oleic acid가 가장 높은 함량(58.61±0.12%)을 보였으며, 이는 전체에서 동백유 다음으로 높은 수치를 보였다. 전체적으로 볼 때 본 연구에서 사용된 산림유지 자원은 높은 불포화지방산 비율을 함유하고 있으며, 이러한 높은 불포화도는 우수한 영양적 기능성을 가지고 있지만 산패에 취약하다는 단점을 가지고 있어 유지의 저장 및 가공에 있어서 산화방지에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

비타민 E 함량

산림유지에서 추출한 tocopherols 함량에 대해서는 Table 2에 나타내었다. 4가지 산림유지의 비타민 E의 함량을 보면 8.65±0.21 mg/100 g에서 28.36±0.56 mg/100 g까지의 범위를 보였다. 머키에서 가장 낮은 함량을 보였고, 가래에서 추출한 유지에서 가장 높은 함량을 나타내었다. Miraliakbari와 Shahidi(23)의 연구에서 tree nut oil을 hexane과 chloroform/methanol을 용매로 하여 tocopherols를 추출한 결과, hexane의 경우에 비해서 chloroform/methanol을 용매로 한 추출이 유의적($P<0.05$)으로 높게 나타났다고 보고하였다. 그러한 함량의 차이를 보이는 이유는 chloroform/methanol 시스템의 용해성이 더 우수하기 때문이라고 보고하였다. 본 연구는 hexane을 이용한 연구로 사용되는 추출용매 시스템에 따라 다양한 tocopherols 함량을 보일 것으로 판단된다. Miraliakbari와 Shahidi

Table 2. Tocopherol (T) contents in forest resource oils (mg/100 g oil)

Sample	Tocopherol				Total
	α -T	β -T	γ -T	δ -T	
<i>Garae</i>	nd ¹⁾	nd	26.32±0.58 ^{a2)}	2.04±0.03 ^a	28.36±0.56 ^a
<i>Dongback</i>	13.47±0.12 ^a	nd	0.21±0.02 ^d	nd	13.68±0.11 ^c
<i>Mougwi</i>	nd	nd	7.83±0.21 ^c	0.82±0.01 ^b	8.65±0.21 ^d
<i>Muwhanja</i>	0.77±0.13 ^b	nd	19.84±0.16 ^b	0.43±0.01 ^c	21.05±0.29 ^b

¹⁾“nd” corresponds “not detected”.

²⁾Means with different letters (a-d) within a column are significantly different ($P<0.05$).

(23)의 연구에서 7가지 tree nut oil의 tocopherols 함량은 6.18~19.87 mg/100 g의 범위로 보고된 점으로 미루어볼 때 산림유지의 tocopherols 함량은 식용으로 이용되는 tree nut oils보다 부족하지 않은 함량으로 판단된다. Tocopherols은 항산화 활성으로 노화방지 효과가 있다고 알려진 지용성 비타민으로써 2-methyl-6-hydroxy-chroman 유도체 군으로 정의되며 chroman-ring에 결합된 메틸기의 정도에 의해서 α , β , γ , δ 형의 tocopherol이 존재한다(15,24). α -Tocopherol(T)의 경우 4가지 산림유지 중 동백에서 가장 높은 값(13.47 mg/100 g)을 보였다. α -T는 비타민 E의 활성이 가장 높은 형태의 tocopherol이다. 일반적으로 식물 소재 유지에서 미량으로 존재하는 β -T의 경우 모든 산림유지에서 검출되지 않았다. γ -T는 주요한 식품에서 항산화제로 사용되는 형태로써 산림유지에서 역시 모든 tocopherols에서 가장 높은 비율을 나타내었다. γ -T의 경우 가래(26.32 ±0.58 mg/100 g)에서 가장 높은 함량이 나타났다. δ -T는 β -T와 같이 식물소재에서는 미량으로 주로 존재하며, 가래에서 가장 높은 함량(2.04±0.03 mg/100 g)을 나타냈고 나머지 유지에서는 극미량으로 존재하였다. Tocopherol로서의 활성은 α -> β -> γ -> δ -T의 순서로 감소하고, 주된 활성은 불포화지방산과 인지질, 그리고 지용성 비타민 A의 산화를 방지하며, 그로 인해 지질의 산패 시 발생하는 지질과산화물로 발병되는 동맥경화, 백내장, 암 등의 예방 효과를 가진다고 알려져 현대인에게 중요한 비타민 인자이다(24).

식물성 스테롤 함량

산림유지에 함유된 phytosterol의 함량은 Table 3에 나타내었다. Phytosterol 함량은 가장 낮은 머귀(55.96±2.23 mg/100 g)부터 무환자(194.94±21.42 mg/100 g)까지 분포되었다. 개별 phytosterol에서 campesterol의 경우 무환자에서 가장 높은 함량(39.41±4.37 mg/100 g)을 확인할

수 있었으며, stigmasterol은 가래에서 가장 높은 함량(109.58±1.29 mg/100 g), β -sitosterol은 무환자에서 가장 높은 함량(115.56±12.74 mg/100 g), 그리고 Δ^5 -avenasterol의 경우 동백에서 가장 높은 함량(31.87±0.69 mg/100 g)을 확인할 수 있었다. 문헌연구(25)를 보면 고수, 케러웨이, 아니스, 넷머크, 백겨자의 종자유(seed oil)에서 추출한 phytosterol의 경우를 비교해볼 때 283.64~859.79 mg/100 oil의 범위에서 phytosterol 함량이 비교된 것으로 볼 때 본 연구에서 사용된 가래, 동백, 머귀, 그리고 무환자에 존재하는 phytosterol 함량이 문헌에서 언급된 일반적으로 식용으로 널리 이용되는 종자유의 경우보다는 다소 낮은 함량을 보이는 것으로 확인하였다. 산림유지의 phytosterol의 함량이 절대적으로 낮은 함량이라고 판단할 필요는 없으리라 생각된다. Phytosterol은 식물에서 유래한 스테롤로서 현재 250여 개의 이상의 phytosterol이 알려져 있다. 임상 실험을 통해 phytosterol이 콜레스테롤 농도를 낮추는 결과가 확인되었고, 인체 내에서는 스스로 합성이 되지 않으므로 식이를 통해서 공급되어야 한다. 사람의 경우 혈중 내의 식물스테롤의 농도는 매우 낮으며, 이러한 이유는 phytosterols이 장에서 흡수율이 낮기 때문이다. 예를 들어 콜레스테롤의 흡수율은 40% 이상이지만, phytosterol의 경우 식이량의 5% 이하로 상대적으로 흡수도가 낮은 편이다. 이는 유리형의 phytosterol이 수용액 및 유지에 대한 용해도가 낮아 생체 이용도가 낮기 때문이다(26).

산가와 과산화물가

산림유지에 함유된 산가 및 과산화물가 함량은 Table 4에 나타내었다. 산가는 유지 1 g 중에 함유된 유리지방산을 중화하는 데 요구되는 KOH의 mg 수로 표시된다. 유지의 품질저하 과정에서 글리세롤과 결합한 유지의 지방산이 유리지방산으로 분리되기 때문에, 높은 산가는 일반적으로 유

Table 3. Phytosterol contents in forest resource oils (mg/100 g oil)

Sample	Phytosterols				Total
	Campesterol	Stigmasterol	β -Sitosterol	Δ^5 -Avenasterol	
<i>Garae</i>	7.81±0.10 ^{c1)}	109.58±1.29 ^a	26.45±0.23 ^b	15.49±0.14 ^c	159.33±1.75 ^b
<i>Dongback</i>	1.40±0.02 ^d	14.55±0.36 ^c	23.01±0.55 ^c	31.87±0.69 ^a	70.93±1.60 ^c
<i>Mougwi</i>	9.59±0.36 ^b	3.05±0.09 ^d	25.80±1.17 ^b	17.52±0.67 ^b	55.96±2.23 ^d
<i>Muwhanja</i>	39.41±4.37 ^a	27.16±2.94 ^b	115.56±12.74 ^a	12.81±1.36 ^d	194.94±21.42 ^a

¹⁾Means with different letters (a-d) within a column are significantly different ($P<0.05$).

Table 4. Acid value and peroxide value in forest resource oils

Sample	Acid value (mg KOH/g)	Peroxide value (meq/kg)
<i>Garae</i>	5.18±0.26 ^{b1)}	3.13±0.32 ^b
<i>Dongback</i>	6.18±0.63 ^b	2.79±0.19 ^c
<i>Mougwi</i>	65.79±0.46 ^a	14.02±0.68 ^a
<i>Muwhanja</i>	2.41±0.04 ^c	2.80±0.20 ^c

¹⁾Means with different letters (a-c) within a column are significantly different ($P<0.05$).

지의 품질이 저하되었음을 의미한다. 식용유지의 경우 일반적으로 2.0 mg KOH/g의 산가 기준을 통해 그 이하를 식용 가능한 지표로 삼고 있다. 유지자원 중 가장 높은 산가를 보인 샘플은 머귀로써 65.79±0.46을 보였고, 무환자는 가장 낮은 2.41±0.04를 나타내었다. 높은 산가가 품질 저하를 의미하지만 때로는 지방분해 효소 등에 의해서 산패 이전에 원래 존재했던 유리지방산으로 인한 결과일 수도 있다. 과산화물가는 1차 산화물을 측정하는 기본적인 방법이지만 온도가 높거나 산패가 좀 더 진행된 경우에는 사용하기 어려운 단점이 있다. 과산화물가의 측정원리는 1차 산화생성물인 지방 하이드로과산화물을 측정하는 것이며, 유지의 산패를 검출하거나 유통기간을 측정하는 데 사용된다. 산림유지 중 동백이 가장 낮은 과산화물가(2.79±0.19 meq/kg)를 보였으며, 머귀의 경우 14.02 meq/kg의 상대적으로 높은 과산화물가를 나타내었다. 일반적인 튀김으로 이용되는 식용유지의 과산화물가의 함량이 60 meq/kg 이하라는 규격을 볼 때 산림유지의 1차 산화생성물의 생성에 의한 산패 진행은 아직 이루어지지 않았다고 판단된다(27).

아니시딘 산가

산림유지에 함유된 *p*-AV 함량은 Table 5에 나타내었다. 유지의 산패가 진행되면 알데하이드의 양이 증가하며, 아세트산이 존재하는 상태에서 *p*-anisidine은 알데하이드와 반응하여 황색의 복합체를 형성하는데, 이러한 복합체를 측정해서 산패의 정도를 확인한다(28). 특히 알데하이드 중에서 주로 2-alkenal이나 2,4-alkadienal을 측정하는 연구이다. 일반적으로 *p*-AV는 1차와 2차 대사산물 중 2차 산화생성물의 함량을 측정하는 방법이다(1차 산화생성물 측정: CDA, conjugated dienoic acid; TPM, total polar materials)(29). Miraliakbari와 Shahidi(23)의 연구에서 7가지 tree nut oil의 산화안정도를 측정할 결과 신선한 상태에서

Table 5. Measurement of *p*-anisidine values (*p*-AV) in forest resource oils

Sample	<i>p</i> -AV
<i>Garae</i>	5.21±0.32 ^{b1)}
<i>Dongback</i>	5.46±0.32 ^b
<i>Mougwi</i>	7.03±0.23 ^a
<i>Muwhanja</i>	4.70±0.08 ^c

¹⁾Means with different letters (a-c) within a column are significantly different ($P<0.05$).

의 tree nut oils의 *p*-AV의 범위는 0.24에서 0.55의 범위를 보였고, 12일간의 저장기간에 따른 *p*-AV의 범위는 9.36에서 48.83의 범위를 보였다. 산림유지에서 *p*-anisidine의 값을 볼 때 4.70±0.08(무환자)에서 7.03±0.23(머귀)의 범위에 있어 신선한 상태로 판단하기에는 무리가 있으며, 수치적인 값을 볼 때 전체적으로 알데하이드 생성이 다소 이루어졌다고 판단되며, 이러한 부분은 유지의 추출과정에서 산소의 차단이나 온도의 저온 유지와 같은 산화방지에 대한 부분이 이루어져야 한다고 판단된다.

Browning intensity

산림유지에 함유된 갈색도를 측정하여 Table 6에 나타내었다. 갈변도는 흡광광장의 420 nm에서 갈색을 특이적으로 흡광하는 성질을 이용하여 산림유지가 가지는 갈변 정도를 측정하는 실험으로 무환자가 가장 높은 갈변도(0.87±0.04)를 보였고, 가래가 가장 낮은 갈변도(0.09±0.01)를 보였다. 420 nm에서 확인되는 색도는 갈변이 진행되어 생기는 갈색도 있을 뿐 아니라, 유지가 가지는 본래의 갈색 색소에 의한 변화로도 판단이 가능한 점을 볼 때 상대적인 비교로 의미를 가지는 연구 결과라 판단된다.

색차계를 이용한 색도

산림유지에 함유된 색도를 색차계를 이용하여 측정하여 Table 7에 나타내었다. 색도계의 값은 *L** 값인 밝기를 나타내는 수치는 전체적으로 큰 차이를 보이지는 않았지만 무환자에서 가장 색도(40.02±0.02)가 높게 나타났다. 색도 *a** 값은 전체적으로 음의 값을 보이며 이러한 음의 값은 녹색도를 나타내는 것으로 무환자(-4.13±0.03)가 상대적으로 높은 녹색도를 나타내었다. 색도 *b** 값은 양의 값이 증가할수록 노란색도의 증가를 의미하여 무환자(9.50±0.03)가 상대적으로 높은 노란색도를 나타내었다.

Table 6. Browning intensities in forest source oils

Sample	Browning
<i>Garae</i>	0.09±0.01 ^{c1)}
<i>Dongback</i>	0.13±0.01 ^b
<i>Mougwi</i>	0.73±0.08 ^a
<i>Muwhanja</i>	0.87±0.04 ^a

¹⁾Means with different letters (a-d) within a column are significantly different ($P<0.05$).

Table 7. Measurement of *L**, *a**, *b** color scale in forest source oils

Sample	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>
<i>Garae</i>	39.77±0.02 ^{b1)}	-0.98±0.04 ^c	0.03±0.02 ^d
<i>Dongback</i>	39.55±0.01 ^c	-1.07±0.06 ^b	0.47±0.03 ^c
<i>Mougwi</i>	37.55±0.08 ^d	-1.03±0.03 ^{bc}	1.63±0.04 ^b
<i>Muwhanja</i>	40.02±0.02 ^a	-4.13±0.03 ^a	9.50±0.03 ^a

¹⁾Means with different letters (a-d) within a column are significantly different ($P<0.05$).

Table 8. Induction times in forest source oils

Sample	Induction time (h)
<i>Garae</i>	1.18±0.13 ^c
<i>Dongback</i>	7.54±0.13 ^b
<i>Mougwi</i>	0.70±0.01 ^d
<i>Murwhanja</i>	18.40±1.02 ^a

¹⁾Means with different letters (a-d) within a column are significantly different ($P<0.05$).

산소유도기간

산림유지의 산화안정도를 rancimat test를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 산소유도기간은 산패가 일어나기 직전의 산소흡수도가 최고치가 될 때의 시간을 의미하며, 이러한 산소유도기간의 측정은 산림유지의 산패로 인해 생성된 휘발성 dicarboxylic acids의 형성이 rancimat 시스템 내에서 전기적 전도도의 증가를 측정하여 유지의 항산화 활성 및 산화적 안정성을 평가하는 지표로 알려져 있다(30). 일반적으로 산소유도기간이 길면 길수록 산화안정성이 높은 유지라 판단한다(28). 현재 유지의 산화안정도를 평가하는 방법은 산화가 시작되는 유지에 의해 흡수되는 산소의 양, 유지의 점도 및 색도와 같은 물리적인 평가방법이 있으며, peroxides, aldehyde, alcohols, free acids, epoxides, ketones, volatile compounds와 같은 산화과정에서 생성되는 물질의 함량을 통해 평가하는 화학적 방법, 그리고 패널을 통해 이루어지는 관능적인 평가방법이 이용되고 있다(31). 본 연구에서 사용된 4가지 산림유지 중 무환자의 산소유도기간이 가장 긴 18.40±1.02 h였으며, 가장 짧은 산소유도기간은 머귀(0.70±0.01 h)로 확인되었다. 문헌을 살펴보면 다양한 조류와 어류에서 추출한 지질의 산소유도기간을 2.3~7.6 h로 보고한 연구(32)가 있는데, 이에 대한 근거를 높은 비율의 불포화도에 의한 결과로 설명하고 있으며, 저온에서 진행된 올리브유의 산소유도기간을 65~140 h로 보고한 연구(33)를 보면, 본 연구에서 진행된 실험 방법과는 다소 차이를 보이는 낮은 온도 및 낮은 산소 주입 속도(10 L/h)에 의해서 산소유도기간이 다소 길게 보고되었다. 문헌과 동일하게 같은 올리브유에서도 큰 폭의 시간 차이(65~140 h)를 보이고 있음을 볼 때 미세한 영양성분의 차이에도 다양한 산소유도기간의 차이가 발생 가능하다는 점을 확인하였다. 현재 4가지 샘플이 가지는 다양한 산소유도기간의 차이 역시 본래의 산화안정도의 차이에서 오는 부분과 추출과정에서 유지가 변화되는 안정도의 품질 저하에 따라서 산소유도기간의 차이가 발생할 수 있다고 판단된다.

요 약

본 연구에서는 산림자원에서 추출한 유지자원의 이용에 대한 잠재력을 확인하고자 지용성 영양성분에 대한 연구와 이를 토대로 한 이화학적 특성을 확인해 보았다. 영양성분의 경우 높은 불포화 지방의 비율(>80%)을 보였고, 지용성 비

타민인 tocopherols과 식물성 스테롤인 phytosterol의 다양한 함량 분포를 확인하였다. 이화학적인 특성을 볼 때 1차 산화생성물인 산가와 과산화물가의 값은 안정적인 값이었으며, 2차 산화생성물의 지표인 *p*-anisidine value의 값을 확인하였다. 갈변도와 색도의 경우 유지 자체의 색도를 포함한 값으로 인해 신선도를 판정하기에는 무리가 있으나 색도에 대한 정보를 통해 적용 분야를 적용할 수 있는 근거로써 이용이 가능할 것으로 보인다. 산화안정성의 지표인 산소유도기간에서도 불포화지방산과 지용성 항산화제인 α -T의 함량에 따른 다양한 결과를 보였다. 본 연구는 영양성분 및 이화학적인 결과를 산림유지 자원의 이용을 위한 기초자료로서 활용이 가능하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 경남과학기술대학교 대학회계 연구비 지원에 의하여 수행된 연구 결과입니다.

REFERENCES

- Park YK, Roh HJ, Jeon JH, Kim HH. 2010. Analyzing the type and priority order of forest functions for private forests. *J Agric Life Sci* 44: 51-59.
- Bai WN, Zeng YF, Zhang DY. 2007. Mating patterns and pollen dispersal in a heterodichogamous tree, *Juglans mandshurica* (Juglandaceae). *New Phytol* 176: 699-707.
- Kwon DJ, Kim JK, Bae YS. 2008. Volatile compounds from root shell of *Juglans mandshurica*. *J Korean For Soc* 97: 199-203.
- Kim SH, Lee KS, Son JK, Je GH, Lee JS, Lee CH, Cheong CJ. 1998. Cytotoxic compounds from the roots of *Juglans mandshurica*. *J Nat Prod* 61: 643-645.
- Son JK. 1995. Isolation and structure determination of a new tetralone glucoside from the roots of *Juglans mandshurica*. *Arch Pharmacol Res* 18: 203-205.
- Itokawa H, Nakajima H, Ikuta A, Iitaka Y. 1981. Two triterpenes from the flowers of *Camellia japonica*. *Phytochemistry* 20: 2539-2542.
- Kim JH, Jeong CH, Shim KH. 2010. Antioxidative and anticancer activities of various solvents fractions from the leaf of *Camellia japonica* L.. *Korean J Food Preserv* 17: 267-274.
- Cha YJ, Lee JW, Kim JH, Park MH, Lee SY. 2004. Major components of teas manufactured with leaf and flower of Korean native *Camellia japonica* L.. *Korean J Med Crop Sci* 12: 183-190.
- Yoshikawa M, Harada E, Murakami T, Matsuda H, Yamahara J, Murakami N. 1994. Camelliasaponins B₁, B₂, C₁, and C₂, new type inhibitors of ethanol absorption in rats from the seeds of *Camellia japonica* L.. *Chem Pharm Bull* 42: 742-749.
- Kim JH, Lee SY, Cho SI. 2003. Anti-proliferative effect of *Camellia japonica* leaves on human leukemia cell line. *Korea J Herbology* 18: 93-98.
- Jo JS, Moon CK. 1994. Analysis of fatty acid from *Zanthoxylum ailanoides* seed oil. *J Institute Agricultural Resource Utilization* 28: 25-30.
- Kim MC, Jeong TM, Yang MS. 1977. Studies on the com-

- position of *Sapindus Mukurossi* seeds. *Korean J Food Sci Technol* 9: 41-46.
13. Kim KH. 1982. A study on the pollen morphology of endemic Sapindales in Korea. *J Korean For Soc* 55: 1-21.
 14. Prato E, Biandolino F. 2012. Total lipid content and fatty acid composition of commercially important fish species from the Mediterranean, Mar Grande Sea. *Food Chem* 131: 1233-1239.
 15. Shin EC, Huang YZ, Pegg RB, Phillips RD, Eitenmiller RR. 2009. Commercial runner peanut cultivars in the United States: tocopherol composition. *J Agric Food Chem* 57: 10289-10295.
 16. Shin EC, Pegg RB, Phillips RD, Eitenmiller RR. 2010. Commercial peanut (*Arachis hypogaea* L.) cultivars in the United States: phytosterol composition. *J Agric Food Chem* 58: 9137-9146.
 17. AOCS. 1990. *AOCS official and tentative methods*. 10th ed. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA. AOCS Official Method Cd 30-63.
 18. AOCS. 1990. *AOCS official and tentative methods*. 10th ed. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA. AOCS Official Method Cd 8-53.
 19. AOCS. 1990. *Official and tentative methods of the AOCS*. 4th ed. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA. Method Ti la-64.
 20. Watkins SM, German JB. 2002. Unsaturated fatty acids. In *Food lipids*. Akoh CC, Min DB, eds. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA. p 559-588.
 21. Noh S, Yoon SH. 2012. Stereospecific positional distribution of fatty acids of camellia (*Camellia japonica* L.) seed oil. *J Food Sci* 77: C1055-C1057.
 22. Nelson GJ. 1992. Dietary fatty acids and lipid metabolism. In *Fatty Acids in Foods and Their Health Implications*. Chow CK, ed. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA. p 437-471.
 23. Miraliakbari H, Shahidi F. 2008. Oxidative stability of tree nut oils. *J Agric Food Chem* 56: 4751-4759.
 24. Eitenmiller R, Lee J. 2004. Vitamin E. In *Food Chemistry, Composition, and Analysis*. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA. p 39-88.
 25. Kozłowska M, Gruczyńska E, Ścibisz I, Rudzińska M. 2016. Fatty acids and sterols composition, and antioxidant activity of oils extracted from plant seeds. *Food Chem* 213: 450-456.
 26. Moreau RA, Whitaker BD, Hicks KB. 2002. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Prog Lipid Res* 41: 457-500.
 27. Lee KS, Kim GH, Kim HH, Seong BJ, Kim SI, Han SH, Lee SS, Lee GH. 2013. Physicochemical properties of frying ginseng and oils derived from deep-frying ginseng. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 42: 941-947.
 28. Shahidi F, Wanasundara UN. 2002. Methods for measuring oxidative rancidity in fats and oils. In *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. 2nd ed. Akoh CC, Min DB, eds. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA. p 465-487.
 29. Naz S, Sheikh H, Siddiqi R, Sayeed SA. 2004. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. *Food Chem* 88: 253-259.
 30. Hidalgo FJ, León MM, Zamora R. 2006. Antioxidative activity of amino phospholipids and phospholipid/amino acid mixtures in edible oils as determined by the Rancimat method. *J Agric Food Chem* 54: 5461-5467.
 31. Lee JM, Chang PS, Lee JH. 2007. Comparison of oxidative stability for the thermally-oxidized vegetable oils using a DPPH method. *Korean J Food Sci Technol* 39: 133-137.
 32. Yang KM, Cheng MC, Chen CW, Tseng CY, Lin LY, Chiang PY. 2017. Characterization of volatile compounds with HS-SPME from oxidized n-3 PUFA rich oils via Rancimat tests. *J Oleo Sci* 66: 113-122.
 33. Mancebo-Campos V, Salvador MD, Fregapane G. 2007. Comparative study of virgin olive oil behavior under Rancimat accelerated oxidation conditions and long-term room temperature storage. *J Agric Food Chem* 55: 8231-8236.