

## 목초액의 아질산염 소거 및 항산화 활성

정창호 · 심기환

경상대학교 응용화학식품공학부 · 농업생명과학연구원

## Nitrite-Scavenging and Antioxidant Activities of Wood Vinegar

Chang-Ho Jeong and Ki-Hwan Shim

Division of Applied Chemistry & Food Science and Technology/Institute of Agriculture  
& Life Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

### Abstract

The purpose of this study was to investigate the nitrite scavenging, electron donating activity and antioxidant activity of wood vinegar on soybean oil. Wood vinegar was added to soybean oil in the quantities of 0.5, 1 and 5%. Nitrite scavenging effect of all concentrations diminished at higher pH, while in the case of pH 1.2, it showed a nitrite scavenging effect of more than 80% at concentration above of 100  $\mu\text{L/mL}$ . The electron donating activity was about 80% at concentration above of 50  $\mu\text{L/mL}$ . Soybean oil without the addition of wood vinegar was used as a control. The oxidation of these samples was determined by measuring the peroxide value(POV), thiobarbituric acid(TBA) value and acid value(AV). When wood vinegar was added 1 and 5%, the peroxide value was lower than both the control and 0.1% BHT. TBA value were in the 5% wood vinegar followed by 1% wood vinegar, 0.1% BHT, 0.5% wood vinegar and the control, respectively. The results showed that the acid values were lowest in 5% wood vinegar, followed by the 0.1% BHT, 1% wood vinegar, 0.5% wood vinegar and finally the control.

Key words : wood vinegar, nitrite scavenging and antioxidant activity, soybean oil

## 서 론

최근 식생활의 서구화로 인한 육류, 인스턴트식품 및 패스트 푸드와 같은 지방질식품의 섭취가 급증하고 있는 실정에 있으며, 특히 지방질을 함유한 식품은 가공, 저장 중 산패에 의한 품질저하 및 산화생성물들에 의해 DNA 손상과 체내의 효소를 불활성화 시켜 대사이상유발, 발암 및 노화를 촉진시킨다(1). 따라서 산화로 인한 유지함유제품의 품질저하를 최소화 하고, 식품학적 가치를 높이기 위하여 다양한 항산화제가 이용되고 있으며, 그 대표적인 항산화제로는 BHT, BHA 및 tocopherol류 이다. 그러나 합성항산화제는 간비대, 간의 microsomal enzyme 활성 증가, 체내에 흡수물질의 일부가 독성을 혹은 발암성을 유발(2)함으로써 그 사용량을 법적으로 엄격히 규제하고 있기 때문에 독성이 거의 없는 천연물로부터 산화방지제를 개발하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다(3-5).

목초액(Wood vinegar)은 주로 참나무나 뽕나무를 공기 중

에서 가열하는 산화과정이 아닌 숯가마와 같이 공기가 차단된 상태에서 나무를 숯가마에 넣고 500~700℃로 탄화시킬 때 발생하는 연기와 수증기를 냉각, 응축시켜 만든 것으로, 이 응축물을 일정기간 동안 정치하면 3개의 층으로 분리되는데 보통 상층(경질유)과 하층(타르)을 분리 제거한 중간층의 수용액을 말한다. 목초액의 주성분은 초산을 비롯한 유기산이며, 칼슘, 칼륨, 마그네슘 및 나트륨 등의 무기질과 비타민 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 등 200여 가지의 유기물로 구성되어 있는데, pH 3~4 정도가 좋은 것으로 알려져 있다(7). 이 목초액은 현재까지 항균, 살균, 보존성 향상, 항산화 효과, 가공식품의 향취개선 등을 목적으로 식품용 첨가제로 사용되고 있으며(8-10), 특히, 일본에서는 토양살균, 축산분뇨의 탈취, 작물의 해충 기피, 퇴비 발효촉진, 식물생장 및 뿌리 생육 촉진효과 등 환경정화분야를 대상으로 연구가 광범위하게 진행되고 있는 실정이다(11-13).

최근에 목초액을 식품첨가물로서 스모크 향(smoke flavour)이란 이름으로 일부 사용이 허용되고 있으나 품질수준 즉, 정제도에 따라 허용기준이 엄격히 규제하고 있기 때문에 목초액의 제조, 식품 및 그 응용분야가 아직까지는 체계적이지 못한 상황이다.

따라서 본 연구에서는 참나무 목초액을 식품보존제 및 항산화제 등의 첨가물로 활용하기 위한 목적으로 고 순도의

Corresponding author : Ki-Hwan Shim, Division of Applied Chemistry & Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea  
E-mail : khshim@nongae.gsnu.ac.kr

목초액을 이용하여 아질산염 소거, 전자공여작용 및 대두유에 농도별로 첨가하여 항산화 효과를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용한 참나무 목초액은 숯가마에 넣고 500~700℃로 탄화시킬 때 발생하는 연기와 수증기를 냉각, 응축시킨 것을 여러 단계를 거쳐 사람이 식용할 수 있도록 정제한 것을 시료로 사용하였으며, 실험에 사용된 각종 시약은 특급 또는 일급을 사용하였다.

### 아질산염 소거 효과

목초액의 아질산염 소거 효과는 Gray와 Dugan 등(14)의 방법에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 1 mM NaNO<sub>2</sub> 용액 1 mL에 목초액을 농도별로 첨가하고, 여기에 0.1 N-HCl 및 0.2 M citrate buffer를 사용하여 반응용액의 pH를 각각 1.2, 4.0 및 6.0으로 조정 후 반응용액의 최종 부피를 10 mL로 하였다. 이 용액을 37℃에서 1시간 반응시킨 후 각 반응액 1 mL를 취하여 2% acetic acid 5 mL, Griess 시약(30% acetic acid로 각각 조제한 1% sulfanilic acid와 1% naphthylamine을 1:1비율로 혼합한 것. 사용직전에 조제함) 0.4 mL를 가하여 잘 혼합한 다음 실온에서 15분간 방치시킨 다음 분광광도계로 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염을 산출하였다. 이때 대조구는 Griess 시약 대신 증류수 0.4 mL를 가하여 상기와 같은 방법으로 실시하였으며, 아질산염 소거작용은 시료의 첨가 전·후에 잔존하는 아질산염의 백분율(%)로 나타내었다.

### 전자공여작용

시료에 대한 전자공여작용은 Blois 방법(15)에 따라 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl(DPPH)의 환원성을 이용하여 UV/Vis spectrophotometer로 516 nm에서 측정하였으며, 기존의 항산화제인 BHT 및 BHA와 비교하였고, 3회 반복실험을 실시하여 평균값을 나타내었다.

### 식용유지를 이용한 항산화 효과

본 연구에서는 대두유(해표주식회사)를 기질로 사용하여 시료 100 g에 목초액을 농도별(0.5, 1 및 5%)로 첨가한 후 60℃ 항온기에 저장하면서 경시적으로 일정량씩 공전삼각플라스크에 평취하여 분석하였다. 대두유의 POV측정은 AOCS 방법(16)에 준하여 측정하였다. 즉, 시료에 chloroform 10 mL, acetic acid 15 mL 및 KI 포화용액 1 mL를 가하여 1분간 진탕시켜 5분간 암소에 방치시킨 후 증류수를 75 mL 첨

가하여 진탕시킨 다음 0.01 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 적정하여 POV (peroxide value)로 하였다. TBA가는 유지 일정량에 benzene 10 mL를 혼합하여 용해시킨 후 TBA(2-thiobarbituric acid) 혼합액 10 mL를 가하고 가끔 흔들어 주면서 4분간 방치한다. 이 액을 분액깔때기에 옮기고 정지하여 2개의 층으로 분리시킨 다음 아래층을 분리하여 screw cap tube에 회수한 후 끓는 물에서 30분간 가열 후 냉각하고 530 nm에서 흡광도를 측정하였다(17). 산가(18)는 유지시료 5 g을 취해 ethylether와 ethanol 혼합액(1:2, v/v) 100 mL를 가한 다음 완전히 용해시킨 후, 페놀프탈레인을 지시약으로 첨가한 다음 0.1 N KOH ethanol 표준용액으로 적정하여 산출하였다.

## 결과 및 고찰

### 아질산염 소거 효과

목초액의 아질산염 소거작용을 측정한 결과는 Fig 1과 같다. 목초액의 아질산염 소거작용은 pH가 낮을수록 아질산염 소거작용이 커서 사람의 위내 pH와 유사한 pH 1.2에서 목초액 50, 100, 150 및 200  $\mu$ L의 아질산염 소거작용은 각각 74.87, 80.87, 88.65 및 91.34%를 나타내었으나, 목초액 200  $\mu$ L의 농도에서 pH 3.0, 4.2 및 6.0의 경우 각각 58.47, 46.84 및 33.71%로 나타나 목초액의 아질산염 소거효과는 pH가 낮을수록 높은 활성을 나타내었으며 또한 농도가 증가할수록 아질산염 소거효과도 상대적으로 높아지는 경향을 나타내었다. 김 등(19)은 대나무 잎 추출물의 경우 맹종죽 63%, 왕대 57%, 솜대 55%의 순으로 높은 아질산염 소거작용을 보였으나, 줄기 추출물은 솜대 및 왕대가 10% 정도로 약한 아질산염 소거능을 나타내었다고 보고하였다.

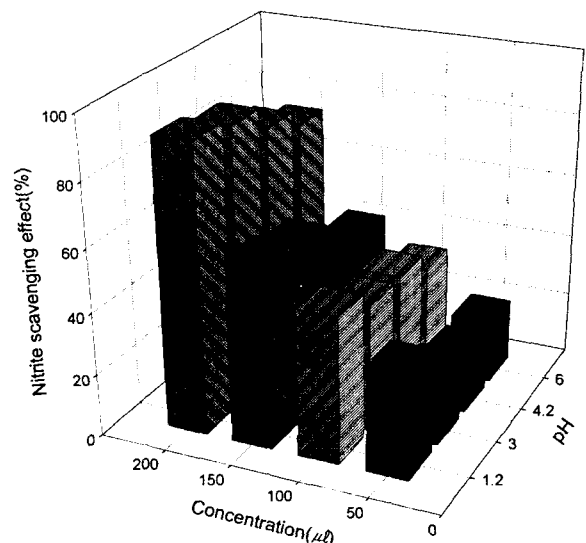


Fig. 1. Nitrite-scavenging effect of wood vinegar.

### 전자공여작용

목초액의 농도별 전자공여작용을 측정한 결과는 Fig 2와 같다. 즉, free radical 소거 효과도 아질산염 소거 효과와 유사한 경향을 보여 10, 20, 30, 40 및 50  $\mu\text{L}$ 의 농도에서 각각 58.80, 64.72, 68.96, 73.90 및 81.10%로 나타나 목초액의 농도가 증가함에 따라 free radical 소거 효과도 상대적으로 높게 나타났다. 특히 50  $\mu\text{L}$ 의 농도의 경우는 대조구로 사용한 0.1% BHA와 0.1% BHT와 거의 유사한 효과를 나타내어 앞으로 계육, 어육 및 축육의 산화방지를 위한 천연 식품첨가물로서의 활용가능성이 높을 것으로 생각된다.

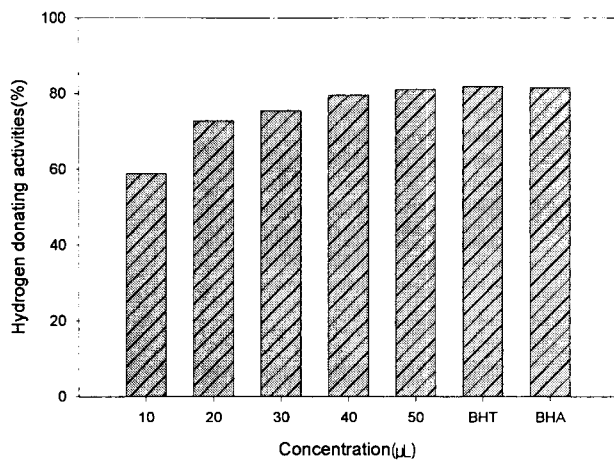


Fig. 2. Antioxidative activity of wood vinegar.

### 식용유지를 이용한 항산화 효과

#### 과산화물가

목초액을 유지에 농도별(0.5, 1 및 5%)로 첨가하고 0.1%의 BHT의 비교구와 함께 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 저장하면서 과산화물가를 측정한 결과는 Fig 3과 같다. 즉, 대두유의 과산화물가(Fig 3)는 저장초기에는 대조구와 첨가구간의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았지만 6일째부터 목초액의 무첨가구는 7.79 meq/kg으로 이미 산패가 서서히 진행되는 것으로 나타난 반면 목초액 5% 첨가구 및 0.1% BHT 첨가구에서는 각각 4.45 meq/kg으로 비교적 낮은 수치를 나타내었다. 특히 저장 8일 이후부터는 목초액 5% 첨가구의 과산화물값이 19.45 meq/kg과 34.54 meq/kg으로 나타나 저장초기의 신선한 상태를 지속한 반면 대조구는 67.96 meq/kg을 나타냄으로서 목초액의 첨가구가 대조구에 비하여 과산화물가의 증가가 현저히 느리게 진행되어 유지의 산패를 억제시키는 것이 확인되었다. 조 등(3)은 유리형과 에스터형 페놀산 첨가시료는 저장기간 중에 지속적으로 뚜렷한 항산화 효과를 보였으며, BHA, AP 첨가 시료보다도 높은 항산화력을 보여주었다고 보고하여 본 실험에서도 목초액 첨가구가 과산화물물의 생성을 비교구로 사용된 BHT보다 높은 항산화 효과를 나타내어 유사한 경향을 나타내었다.

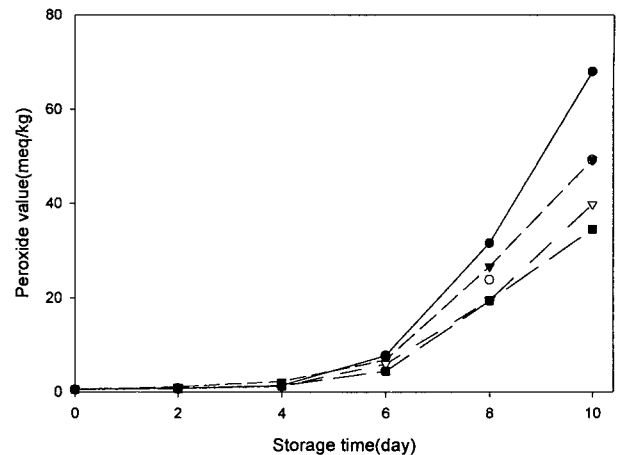


Fig. 3. Changes in peroxide value of the soybean oil with BHT and wood vinegar during the storage at 60 $^{\circ}\text{C}$ .

● : Control, ○ : 0.1% BHT, ▼ : 0.5% wood vinegar, ▽ : 1% wood vinegar, ■ : 5% wood vinegar

#### TBA가

대두유에 목초액의 농도별 첨가에 따른 TBA가 변화에 미치는 영향은 Fig 4와 같다. 즉, 저장 4일까지 목초액 5% 첨가구의 TBA는 5.04를 나타낸 반면 목초액을 첨가하지 않은 대조구의 경우는 16.26을 나타내었으며, 저장 10일째 대조구가 68.35인데 비하여 목초액 1%와 5% 첨가구는 각각 39.90 및 28.33으로 나타나 목초액의 첨가에 의해 약 2배의 TBA가 증가폭이 감소되었다. 특히 0.1% BHT의 44.34와 비교하여 볼 때 합성 항산화제로 많이 쓰이는 BHT보다 우수한 결과를 나타내었다. 광 등(4)은 1% 양파 메탄올 추출물의 첨가로 비교구로 사용된 BHT와  $\alpha$ -tocopherol보다 우수한 항산화 효과를 나타내었다고 보고하였다.

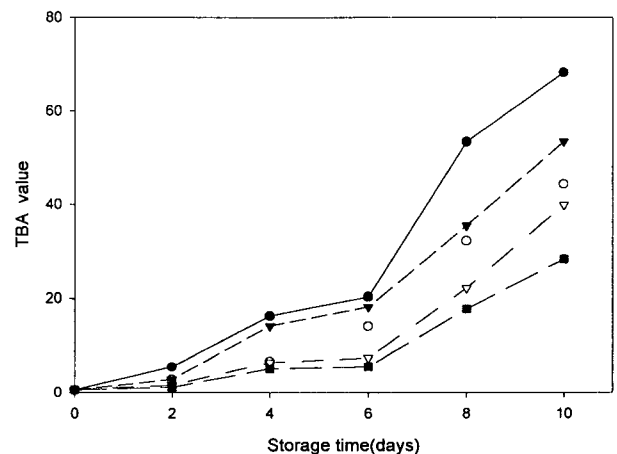


Fig. 4. Changes in TBA value of the soybean oil with BHT and wood vinegar during the storage at 60 $^{\circ}\text{C}$ .

● : Control, ○ : 0.1% BHT, ▼ : 0.5% wood vinegar, ▽ : 1% wood vinegar, ■ : 5% wood vinegar

## 산가

산가는 유지분자들의 가수분해에 의해서 형성된 유리지방산 함량의 척도이며, 유리지방산은 자동산화로 촉진하여 품질저하를 일으키는 원인이 되는 것으로 Fig 5는 저장기간에 따른 목초액 첨가구의 산가 변화를 살펴본 것으로서 저장 2 일째 무첨가구가 약 0.18의 수치를 나타낸 반면 목초액 첨가구는 4일까지 0.1이하의 수치를 지속한 후 그 뒤로 상승하여 저장 10일째 목초액 5%의 첨가구의 경우는 0.25로 나타난 반면 0.1% BHT 첨가구는 0.34의 수치를 나타내었다. 박 등(5)은 녹차 수용성 추출물을 대두유에 첨가한 후 항산화 효과를 측정한 결과 녹차 수용성 추출물 첨가군이 대두유 기질에 대하여 높은 항산화 효과를 나타내었다고 보고하여 본 실험에서도 비교군으로 사용된 0.1% BHT보다 더 높은 항산화 효과를 나타내어 목초액을 천연항산화제로서 활용할 수 있는 가능성이 매우 높을 것으로 생각된다.

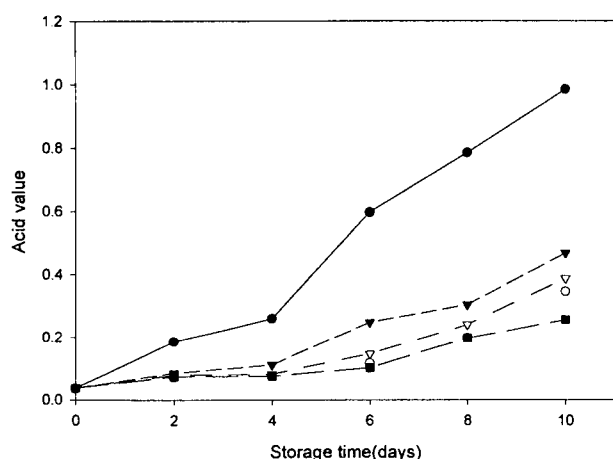


Fig. 5. Changes in acid value of the soybean oil with BHT and wood vinegar during the storage at 60°C.

● : Control, ○ : 0.1% BHT, ▼ : 0.5% wood vinegar, ▽ : 1% wood vinegar, ■ : 5% wood vinegar

## 적 요

목초액의 아질산염 소거, 전자공여작용 및 대두유에 농도별(0.5, 1 및 5%)로 첨가하여 항산화성을 조사하였다. 아질산염 소거 효과는 모든 농도에서 pH가 증가하면서 감소하는 경향을 보였고, pH 1.2의 경우 100  $\mu\text{L/mL}$ 의 농도에서 80%이상의 높은 활성을 보였다. 전자공여작용은 50  $\mu\text{L/mL}$ 의 농도에서 약 80%의 효과를 나타내었다. 목초액을 첨가하지 않은 대두유를 control로 사용하였고, 0.1% BHT를 첨가한 대두유는 비교군으로 사용하여 50°C에서 10일간 저장하면서 실험을 하였다. 과산화물가는 목초액 1%와 5% 첨가군이 control과 BHT 첨가군보다 낮게 나타났으며, TBA가는 5%

목초액에서 가장 낮았고, 1% 목초액, 0.1% BHT 및 0.5% 목초액 첨가군 순으로 나타났다. 산가는 5% 목초액 첨가군이 가장 낮았고, 0.1% BHT, 1% 및 0.5% 목초액의 순으로 낮게 나타났다.

## 참고문헌

- Shahi, F. and Wanasundara, P. (1992) Phenolic antioxidants. Critical Review in Food Science and Nutrition. 32 : 67
- 芝崎勲 (1983) 抗菌性 天然添加物 開発の 現況は 使用上の 問題點. New food industry, 25, 28-31
- Cho, H.S. and Ahn, M.S. (1999) Antioxidative effectiveness of phenolic acids in defatted sesame meal on the soybean oil. Korean J. Dietary Culture. 14(1) : 43-48
- Kwak, H.J., Kwon, Y.J., Jeong, P.H., Kwon, J.H. and Kim, H.K. (2000) Physiological activity and antioxidative effect of methanol extract from onion(*Allium cepa* L.). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 349-355
- Park, B.H., Choi, H.K. and Cho, H.S. (2001) Antioxidant effect of aqueous green tea on soybean oil. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 552-556
- Hisasi Yoshimura. et al. (1993) Promoting effect of wood vinegar compounds on the mycelial growth of two basidiomycete. Tran. Myco. Soc. Japan. 141-151
- Akio Yasuhara. et al. (1987) Volatile compounds in Pyrolytic Liquids from Karamatu and Chishima-sasa. Agric. Bio. Chem. 51(11) : 3049-3060
- Tóth, L. and Potthast, K. (1984) Chemical aspects of the smoking of meat and meat products. Adv. Food Research, 29, 87-158.
- Pszczola, D.E. (1995) Tour highlights production and uses of smoke-based flavors. Food Technol. 49, 70-74.
- Guillén, M.D. and Manzanos, M.J. (1996) Study on the components of an aqueous smoke flavoring by means of Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detectors. Adv. Food Sci.(CTML) 18, 121-127
- Guillén, M.D. and Ibargoitia, M.L. (1998) New components with potential antioxidant and organoleptic properties, detected for the first time in liquid smoke flavoring preparations. J. Agric. Food Chem., 46, 1276-1285
- Yatagai, M., Unrinin, G. and Sugiura, G. (1986) By-products of wood carbonization. Tars from mangrove, sugi ogalite, wheat straw and chishima-sasa. Mokuzai Gakkaishi, 32, 467-471.

13. Sugiura, G. (1972) In Mokuzai Kokyo Handbook. Forestry and Forest Res. Inst.(ed). Maruzen, Tokyo, p. 930
14. Gray, J. and Dugan Jr. L.R. (1975) Inhibition of N-Nitrosamine formation in model food system. J. Food Sci. 40, 981-985
15. Blois, M.S. (1958) Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature, 26, 1199-1204
16. AOCS (1978) Sampling and analysis of commercial fat and oils, 3rd edition. Cd 8-53. Am. Oil Chem. Soc., Chicago
17. Kosugi, H., Kojima, T. and Kikugawa, K. (1989) Thiobarbituric acid reactive substances from peroxidized lipids. Lipids, 24, p. 873
18. AOCS (1978) Sampling and analysis of commercial fat and oils, 3rd edition. Cd 3a-63. Am. Oil Chem. Soc., Chicago
19. Kim, N.K., Cho, S.H., Lee, S.D., Ryu, J.S. and Shim, K.H. (2001) Functional properties and antimicrobial activity of Bamboo(*Phyllostachys* sp.) extracts. Korean J. Postharvest Sci. Technol., 8(4), 475-480

---

(접수 2002년 6월 18일)