

생강 抽出物의 魚油에 대한 抗酸化效果

卞韓錫 · 尹好東* · 金善奉 · 朴榮浩

釜山水產大學 食品工學科 · *國立水產振興院
(1986년 5월 6일 수리)

Antioxidative Effect of Ginger Extracts on Fish Oil

Han-Seok BYUN, Seon-Bong KIM, Yeung-Ho PARK

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Nam-gu, Pusan 608, Korea

and

Ho-Dong YOON

National Fisheries Research and Development Agency,
Yongdo-gu, Pusan 606, Korea
(Received May 5, 1986)

The present study was carried out to investigate the antioxidative effect of ginger extracts on fish oil. The changes of sardine oil with and without ginger extract were estimated by periodically measuring peroxide value (POV), thiobarbituric acid (TBA) value, weighing method, acid value (AV) and fatty acid composition.

The results obtained are summarized as follow:

The POV of sardine oil by 80% ethanol extract and fat soluble fraction obtained from ginger during storage was rapidly increased after 10 days, while water soluble fraction was slowly increased during storage for 25 days. TBA value of sardine oil by water soluble fraction was appeared to increase slowly until 10 days, but that of 80% ethanol extract and fat soluble fraction was remarkably increased in early stages of storage.

The weighing change of sardine oil by 80% ethanol extract and fat soluble fraction were shown 3.5 % and 1.7% for 15 days, but by water soluble fraction was marked 0.5% of weight gain. Docosahexaenoic acid (DHA) in polyunsaturated fatty acid of sardine oil during storage markedly decreased, but by the addition of each fraction of ginger extracts, the oxidative degradation of DHA was effectively inhibited, of which water soluble fraction was most effective.

緒 論

脂質은 食品의 중요한 구성 성분의 하나로서 人體에 필요한 에너지의 공급원이 될 뿐만 아니라 食品의 맛과 貯藏性에도 크게 관여한다. 특히 魚油에는 高度不飽和脂肪酸이 다량 함유되어 있으므로, 水產動物의 加工 및 貯藏中에 인지질의 가수분해와 脂肪酸의 酸化가 品質低下의 커다란 요인으로 지적되고 있다(庄野 등, 1973: 佃, 1978). 脂質의 酸化가 더욱

進行되면 색택이 나빠지고 變敗臭가 발생함은 물론 毒性을 나타내기도 한다(太田, 1979). 毒性을 나타내는 原因物質에 대해서는 인스탄트 라면의 경우, monoglyceride와 유리지방산의 혼합 획분 중의 hydroperoxide基, hydroxy基 trans-monoene 등의 관능기를 가진 linoleic acid methyl hydroperoxide (LMHPO)의 골격에 dialkylperoxide基가 結合된 二量體로 알려져 있다(金田, 1974). 특히 脂質 및 脂質含有食品을 加工·貯藏時에는 脂質의 酸化에 의한

品質低下 및 毒性的 發現을 防止하기 위하여 BHA, BHT, propylgallate, NDGA 및 *dl*- α -tocopherol 등의 抗酸化劑가 첨가되고 있다(猿渡, 1965).

그러나 이들 합성항산화제는 그 자체가 毒性的을 나타낼 뿐만 아니라(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive, 1962, 1968), 動物實驗에서 체중 증가억제, 자 臟器의 병리조직 변화, 간의 중량증가 등 유해한 증상 등이 발생(日本藥學會編, 1980) 하기 때문에 합성 항산화제의 法的使用規制가 더욱 강화됨에 따라, 人體에 無害한 天然抗酸化劑의 개발이 더욱 절실히 요망되고 있는 실정에 있다.

天然物이 나타내는 抗酸化性的의 정도는 植物의 種類 및 이들에 含有되어 있는 抗酸化有效成分의 種類에 따라 다르고, 抽出方法 등에 따라 서로 차이가 난다고 한다.

따라서 本研究에서는 香辛料로 널리 이용되고 있는 생강 중의 抗酸化有效成分을 80% ethanol, hexane 및 플로써 각각 抽出, 감압건조시켜 80% ethanol 抽出區, 脂溶區 및 水溶區로 區分하고, 정어리肉에서 抽出한 脂質에 대하여 0.5% 添加한 후 37°C에서 貯藏하면서 이들을 經時的으로 POV, TBA價, 酸價, 重量變化 및 脂肪酸組成의 變化 등을 조사하여 그 抗酸化 效果를 檢討하였다.

實驗材料 및 實驗方法

1. 試料魚

本實驗에 使用한 정어리(*Sardinops melanositicta*)는 1985年 4月 30日 부산공동어시장에서 平均體長이 22 cm 이고 平均體重이 83 g 인 鮮도가 양호한 것을 구입하였는데, 試料魚의 一般成分은 水分이 75.1% 粗蛋白質이 18.9% 粗脂肪이 3.5% 이었다.

2. 試料油의 抽出

Folch(1957)의 方法에 準하여 다음과 같이 하였다. 細切한 魚肉에 同量의 無水 Na_2SO_4 를 加하여 脱水시킨 다음 魚肉 5倍量의 CHCl_3 와 CH_3OH 混液(1:1, v/v)을 加하고 일정 시간마다 교반하면서 暗所에 24時間두었다. 그 후 감압여과하여 여액을 40°C이하의 減壓下에서 溶劑를 제거한 후 分液攪대기에 옮겼다. 여기에 5倍量의 ether와 소량의 물을 加하고 격렬히 흔들어서 脂質을 ether 층으로 移行시킨 후 0.58% NaCl 용액을 0.2倍量가하여 水洗한 다음 여

과하였다. 여액을 ether를 減壓下에서 제거한 후 試料油로 하였다.

3. 試料油의 分劃

試料油를 다음과 같은 방법으로 非極性脂質과 極性脂質로 分劃하였다. 즉, 유리 column(지름 2 cm × 높이 40 cm)에 정제활성화한 矽酸(Sigma 製, 100 mesh)을 14 cm 높이로 충전한 다음 chloroform 으로 희석한 試料油(脂質 0.5 g 을 chloroform 5 ml 에 희석)를 注入하였다. 여기에 試料油의 500倍 容量의 chloroform 을 흘려서(2~3 ml/min) 非極性脂質을 얻고, 이어서 250倍 容量의 methanol 을 흘려서 極性脂質을 각각 얻었다.

4. 생강 중의 抗酸化性物質의 抽出

① 80% ethanol 抽出液의 調製

생강을 細切하고, 80%(v/v) ethanol (N_2 gas 를 충분히 吹入하여 酸素를 除去한 것)을 加하여 N_2 gas 를 吹入하면서 均질화 하였다. 이것을 원심분리하여 상층부의 맑은 액을 80% ethanol 抽出區로 하였다.

② 脂溶區의 調製

80% ethanol 抽出液의 잔사에 hexane 을 加하여 N_2 gas 를 吹入하면서 均질화한 후 원심분리하여 그 상층액을 80% ethanol 抽出液과 합하였다. 다시 N_2 gas 를 吹入하면서 진탕하여 방치한 후 hexane 층만 분리하고, 미리 산소를 제거한 증류수를 加하여 질소氣流下에서 진탕하고 증류수층을 제거한 hexane 층을 減壓농축한 것을 脂溶區로 하였다.

③ 水溶區의 調製

80% ethanol 抽出液에서 hexane 층을 제거한 후 산소를 제거한 증류수를 加하고 減壓농축한 것을 水溶區로 하였다.

5. 생강 抽出液의 抗酸化 試驗

上記 操作에서 얻어진 80% ethanol 抽出區 및 脂溶區와 水溶區를 基質인 정어리에서 抽出한 試料油에 重量比로 각각 0.5%씩 添加하여 混和한 후 직경 4.5 cm, 높이 6 cm 의 유리용기에 5 g 씩 精秤하여 37°C 의 항온기에 貯藏하여 두고 試料油의 酸價, 過酸化物價, TBA 價, 重量變化 및 脂肪酸組成 등의 經時的인 性狀變化를 測定하여 抗酸化性的의 程度를 나타내었다.

6. 試料油의 性狀試驗

① 酸價(acid value, AV)

酸價의 測定은 日本基準油脂分析試驗法(1977)에 따라 行하였다. 즉, 試料油 1g을 200 ml 삼각플라스크에 取하고 ethylether-ethanol (1:1)混合溶液을 100 ml 加하여 phenolphthalein을 指示약으로 하여 0.1N KOH-ethanol 溶液으로 적정하였다.

② 過酸化物價(peroxide value, POV)

過酸化物價의 測定은 A. O. A. C 法(1984)으로 하였다. 試料油 1g을 250 ml 삼각플라스크에 取하고 여기에 氷醋酸과 chloroform 混液(3:2) 30 ml와 표준 요오드칼륨 溶液 0.5 ml를 각각 加하여 1分間 혼든 후 증류수 50 ml를 加하고 澱粉溶液을 指示약으로 하여 0.01N 티오황산나트륨 溶液으로 적정하였다.

③ TBA 價(thiobarbituric acid value)

試料油 1g을 50 ml 공전삼각플라스크에 取하여 여기에 10 ml의 사염화탄소를 加하고 10 ml의 TBA試藥(TBA 0.67g을 100 ml의 증류수에 녹이고, 同量의 氷醋酸을 加한 것)을 加하여 4분간 진탕하였다. 이것을 분액깔대기에 옮기고, 물층을 공전시험관에 移行시킨 뒤 30分間 沸騰湯浴中에서 加熱하고 냉각한 후 530 nm에서 흡광도를 測定하고 이 흡광도 값을 TBA 價로 표시하였다.

④ 重量 變化

지름 45 mm, 높이 60 mm 유리용기에 試料油 1g을 精秤하여 37°C의 항온기에 넣어두고 그 重量變化를 測定하였다.

⑤ 脂肪酸 組成의 分析

脂質 50 μl를 取하여 2 ml의 benzene에 녹이고 여기에 14%의 BF₃-CH₃OH 2 ml를 加한 후 80°C의 水浴上에서 30分間 加熱하여 methyl ester化 하였다. 이 용액을 분액깔대기에 옮기고, 여기에 증류수 20 ml와 석유 ether 30 ml를 加하고 다시 飽和 NaHCO₃ 2~3 ml를 加하여 methyl ester를 완전히 석유 ether 층에 이행시켰다. 석유 ether 층을 증류수로 여러 번 세척한 후 無水 Na₂SO₄로써 탈수하여 석유 ether를 제거한 후 ether에 녹여 분석에 사용하였다. GLC의 分析條件은 Table 1과 같다.

Table 1. Operating conditions of GLC for fatty acid analysis

Instrument	Shimadzu GC-7AG
Column	Glass column(3.2 mm i.d. × 3.1 m)
Packing material	15% DEGS on 60-80 mesh Shimalite W
Carrier gas	50 ml/min, nitrogen
Column temperature	195°C
Chart speed	2.5 ml/min
Injector temperature	250°C
Detector temperature	FID at 250°C

結果 및 考察

생강으로 부터 抽出한 80% ethanol 抽出區, 脂溶區 및 水溶區를 基質인 정어리油에 重量比로 0.5%씩 添加하여 균질화한 후 5g씩 37°C의 항온기에 貯藏하였을 때의 酸價의 變化는 Fig.1과 같다. 대조구의 경우 10일 째부터 酸價가 급속히 증가하였지만 水溶區는 30일 째까지 완만한 증가를 하다가 40일 째는 약 15 정도를 나타내었다. 저장 중의 TBA 값의 변화는 Fig.2와 같은데 대조구와 80% ethanol이 抽出區가 초기에는 비슷한 증가속도를 보였고 水溶區는 비교적 완만한 증가를 나타내었다. 저장 중의 重量 變化는 Fig.3에 나타내었는데, 대조구는 30일 째 약 7% 정도 의 중량증가를 나타내었으며 생강 水溶區의 경우 20일 째까지 서서히 증가하다가 30일 째 약 1.5% 정도 의 중량증가를 나타내었다. 저장 중의 過酸化物價의 변화는 Fig.4에 나타내었는데 대

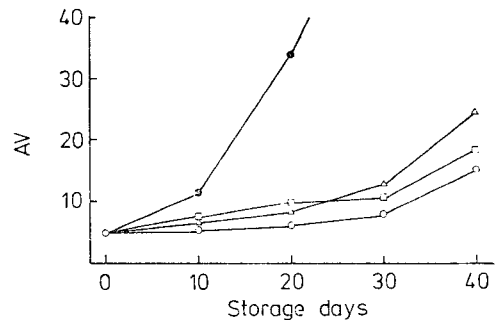


Fig. 1. Changes in AV of sardine oil with and without ginger extracts during storage at 37°C.

- : control
- △-△ : 80% ethanol extract
- : water soluble fraction
- : fat soluble fraction

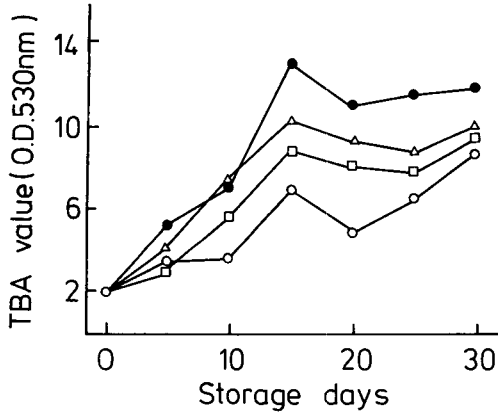


Fig. 2. Changes in TBA value of sardine oil with and without ginger extracts during storage at 37°C.

●—● : control
 △—△ : 80% ethanol extract
 ○—○ : water soluble fraction
 □—□ : fat soluble fraction

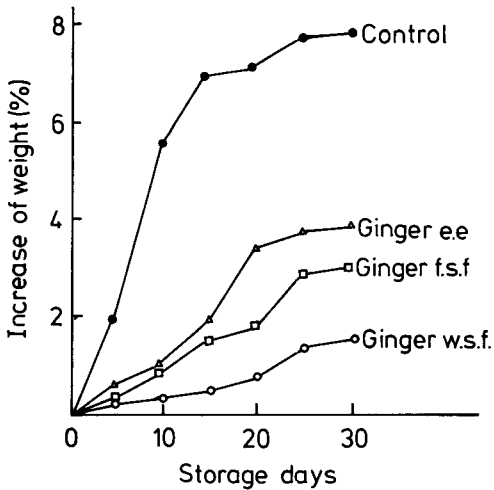


Fig. 3. Weight gain of sardine oil with and without ginger extracts during storage at 37°C.

f. s. f. : fat soluble fraction
 w. s. f. : water soluble fraction
 e. e. : 80% ethanol extract

조구는 저장 5일 째부터 빠른 속도로 증가하였고 80% ethanol 抽出區와 脂溶區는 10일 째부터 빠른 증가속도를 나타내었으며, 水溶區는 10일 째부터 완만히 증가하다가 25일 경부터 빠른 속도로 증가하였다. 일반적으로 香辛料가 抗酸化性を 나타내는 것은 香辛料中の 水溶性成分인 flavonoid, phenol類 및 芳香

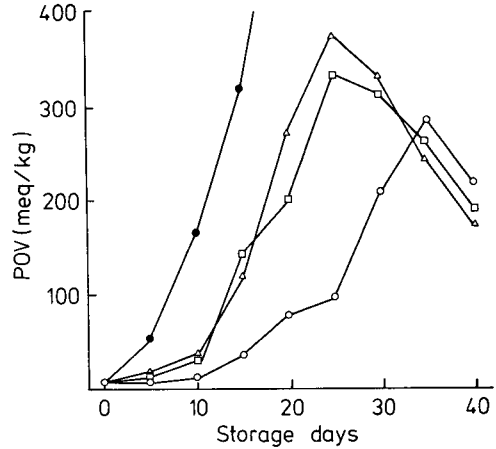


Fig. 4. Changes in POV of sardine oil with and without ginger extracts during storage at 37°C.

●—● : control
 △—△ : 80% ethanol extract
 ○—○ : water soluble fraction
 □—□ : fat soluble fraction

族 amine 등의 化合物이 관여하는 것으로 추정되는데, Pratt 와 Watt 등 (1964)은 green pepper, parsley 와 green onion 등의 熱水抽出物의 加水分解物도 抗酸化性이 있다고 보고하였으며, 또한 이들 加水分解物로부터 quercetin 을 분리하고, quercetin 의 抗酸化力을 확인하였지만 quercetin 단일 물질만으로는 그와 같은 강한 抗酸化力은 나타내지 않았다고 한다. 또한 藤尾(1969)는 생강의 lard 와 豚肉에 대한 抗酸化性を 검토하였는데, lard 에 대해서는 重量의 10% 를 添加하고 豚肉의 경우는 豚肉을 凍結乾燥할 때 凍結乾燥機內에 豚肉과 함께 마쇄한 생강을 豚肉을 중심으로 四方 4 곳에 두고 同時에 凍結乾燥한 후, 酸化상태를 조사한 결과, 香辛料를 lard 에 직접 添加한 것이나 豚肉과 同時에 凍結乾燥한 것이나 모두 抗酸化性이 좋은 것으로 나타났다고 한다. 이와같이 豚肉과 香辛料를 동시에 凍結乾燥하여도 抗酸化能을 부여하는 것은 香辛料의 휘발성 성분인 allylsulfide, allyldisulfide, zingerone 및 shogaol 등에 의한 것으로 추정된다.

試料 정어리油의 총지질과 非極性脂質 및 極性脂質의 脂肪酸組成을 Table 2 에 나타내었다. 총지질의 脂肪酸組成의 分布는 飽和酸의 경우 C_{14:0}이 9%, C_{16:0}이 28.9%로서 90% 이상을 차지하고 monoene 酸의 비율은 19%로서, C_{16:1}과 C_{18:1} 이 각각 8.9%, 8.6%이

생강 抽出物의 魚油에 대한 抗酸化効果

Table 2. Fatty acid composition of the total lipid, non-polar lipid and polar lipid of sardine oil

Fatty	Total lipid	Non-polar lipid	Polar lipid
14:0	9.01	11.90	9.72
15:0	0.65	0.61	0.75
16:0	28.93	24.52	29.74
16:1	8.98	11.81	14.01
17:1	0.53	0.66	0.78
18:0	2.83	2.49	3.40
18:1	8.64	11.44	8.89
18:2	1.78	1.75	0.88
18:3	0.26	0.20	0.67
18:4) 20:1)*	7.47	6.41	1.63
20:2	1.63	1.61	0.42
20:4	9.24	8.32	2.86
20:5	8.77	7.84	9.14
22:1	0.36	0.25	0.30
22:2	0.53	0.78	0.47
22:5	0.74	0.80	1.31
22:6	9.65	8.61	13.74
24:1	tr	tr	1.06
Sturate	41.42	39.52	43.61
Monoene	19.04	24.94	24.45
Polyene	32.07	29.13	30.08

* 18:4 and 20:1 are not calculated in subtotal percentage.

Table 3. Fatty acid composition of sardine oil with and without ginger extracts for 40 days at 37°C

Fatty acid	Control	80% Ethanol	H ₂ O	Hexane
14:0	13.93	11.44	13.42	12.69
15:0	1.74	1.15	1.39	1.37
16:0	42.25	32.43	34.27	34.88
16:1	10.43	14.12	11.81	14.10
17:1	1.76	1.50	0.69	0.98
18:0	4.25	7.30	6.04	7.01
18:1	16.75	15.39	15.34	14.93
18:2	2.84	2.13	1.53	1.70
18:3	0.89	1.42	0.81	0.98
18:4) 20:1)*	3.15	5.10	6.54	4.23
20:2	tr.	0.48	0.31	tr.
20:4	0.74	2.83	2.08	2.57
20:5	0.52	1.32	1.54	1.45
22:1	tr.	0.46	1.65	tr.
22:2	0.40	1.32	1.04	0.47
22:5	0.12	0.34	0.36	0.98
22:6	0.13	0.88	1.15	1.66
24:1	0.10	0.39	tr.	tr.
Sturate	62.17	52.32	55.12	55.95
Monoene	29.04	31.86	29.49	30.01
Polyene	5.64	10.72	8.85	9.81

* 18:4 and 20:1 are not calculated in subtotal percentage.

었다. polyene 酸의 비율은 32%이었고 C_{20:4} 이 9.2%, C_{20:5} 이 8.8% 이었으며, 高度不飽和酸으로서 酸化의 지표인 C_{22:6} 의 비율은 9.7%로서 polyene 酸의 30%를 차지하였다. 非極性脂質의 polyene 酸의 비율은 29.1%, 極性脂質의 polyene 酸의 비율은 30.1% 이지만 極性脂質의 C_{20:5} 및 C_{22:6} 의 비율은 9.1%, 13.7% 로서 非極性脂質보다 현저히 많았다.

생강으로 부터 抽出한 抗酸化性物質을 정어리油에 添加하여 37°C에서 40日間 貯藏한 脂質의 脂肪酸組成을 Table 3에 나타내었다. 대조구는 飽和酸이 62.2%이고 C_{14:0}의 비율이 14%, C_{16:0} 이 42.3%로서 飽和酸의 약 90%를 차지하였고 monoene 酸은 29%로서 貯藏初期의 19%에 비하여 약 10% 증가하였지만, polyene 酸은 5.6%로서 貯藏初期의 32.1%에 비하여 26.5% 감소한 것으로 나타났다. 이는 C_{20:4}, C_{20:5}, C_{22:6} 인 高度不飽和酸이 감소의 主要因으로 작용하고 있으며 酸化의 지표로 이용되는 C_{22:6} 의 감소는 생강의 水溶區가 脂溶區와 80% ethanol 抽出區보다 적게 나타났다. 이로부터 보아 생강의 水溶

區가 脂溶區나 80% ethanol 抽出區보다 抗酸化力이 강하다는 것을 알 수 있었다.

要 約

天然抗酸化劑의 有効利用을 위하여, 생강으로 부터 抽出한 抗酸化性物質을 정어리油에 添加하여 37°C에서 貯藏하면서 POV, 酸價, TBA 價, 重量變化 및 脂肪酸組成 등의 變化를 經時的으로 조사하여 그 抗酸化性を 檢討하였다.

1. 貯藏중 過酸化物質의 變化에 있어서, 생강의 80% ethanol 抽出區와 脂溶區는 10일 째까지 완만하게 증가하다가 그 이후 빠른 속도로 증가하였으며 水溶區는 25일 째까지 완만하게 증가하였다.

2. 貯藏중 TBA 價의 變化는 水溶區가 10일 째까지 완만히 증가하다가 그 이후 비교적 빠른 속도로 증가한 반면 80% ethanol 抽出區와 脂溶區는 초기부터 비교적 빠른 속도로 증가하였다.

3. 貯藏중 酸價의 變化에 있어서 대조구는 10일

째부터 빠른 속도로 증가하였는데 水溶區는 30일 째까지 완만한 증가를 나타내었다.

4. 貯藏중 重量變化에 있어서 대조구는 15일 째까지 빠른 속도로 증가하였는데 80% ethanol 抽出區는 20일 째 약 3.5%, 脂溶區는 1.7%, 증가한 반면 水溶區는 약 0.5% 증가하였다.

5. 貯藏중 脂肪酸組成을 살펴보면 貯藏初期에 飽和酸은 약 41.4% 이었으며 C_{14:0} 가 약 9%, C_{16:0} 가 28.9%로서 飽和酸의 90% 이상을 차지하였고, monoene 酸은 19.0%로서 C_{16:1} 이 약 9%, C_{18:1} 이 8.6%로서 monoene 酸의 대부분을 차지하였으며 polyene 酸은 약 32.1%로서, C_{20:4}, C_{20:5}, C_{22:6}이 그 대부분을 차지하였다.

생강의 各 抽出區를 添加한 후 貯藏 40일 째의 脂肪酸組成을 살펴보면 대조구에 있어서 飽和酸이 약 62.2%이고 monoene 酸은 29.0%, polyene 酸은 약 5.6%인데, polyene 酸의 경우 貯藏初期에 비하여 약 26.5% 감소하였는데 C_{20:4}, C_{20:5}, C_{22:6}이 主減少要因으로 作用하였다. 80% ethanol 抽出區. 脂溶區 및 水溶區도 이와 비슷한 경향을 나타내었지만 대조구에 비하여 모두 polyene 酸의 감소비율이 작았는데 특히 C_{22:6}의 경우 水溶區의 감소비율이 가장 적었고 다음으로 脂溶區 80% ethanol 抽出區의 順이었다.

文 獻

A. O. A. C. 1984. Official Method of Analysis, 14th ed. Assoc. of Offic. Agr. Chemists pp. 507, Washington, D. C.

Folch, J., I. Ascoli, M. J. A. Meath and F. N. Lebaron. 1957. Preparation of lipid extracts from brain tissue. *J. Biol. Chem.* 191, 833-841.

藤尾秀治. 1969. 凍結乾燥食品における香辛料と野菜の抗酸化性について. *新食品産業* 11(8), 25-33.

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive. 1968. Specifications for identity and purity and toxicological evaluation of some antimicrobials antioxidants. *FAO Nutr. Meetings Rept. Ser. N.* 38A.

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive-Sixth Report. 1962. Evaluation of the toxicity of a number of antimicrobials and antiactivity of some extracts from various stages of a Maillard type browning reaction mixture *Korean J. Food Sci. & Technol.* 5, 84.

金田尚志. 1974. 變敗油の毒性·食衛誌. 15(1), 1-10.

日本油化學協會編. 1977. 基準油脂分析試驗法. 朝倉書店, 東京.

日本厚生省. 1960. 食品衛生檢査指針 I. 13-16, 東京.

日本藥學會編. 1980. 衛生試驗法·注解, pp. 345, 金原出版株式會社, 東京.

太田靜行. 1979. 油脂食品の劣化とその防止, 2-7, 228, 辛書房, 東京.

Pratt, D. E and B. M. Watts. 1964. The antioxidative activity of vegetable extracts. 1. Flavone aglycone. *J. Food Sci.* 29, 27.

猿渡健市. 1965. 實用されている酸化防止劑, 油化學, 14, 687.

庄野壽彦·豊水正道. 1973. 低溫貯藏中における魚肉の脂質變化-I. *日本誌.*, 39(4), 411-416.

佃信夫. 1978. マイワシ脂質の冷凍貯藏中における變化, *東海水研報.* 94, 51-57.