

식용대두유에 대한 향신료 추출물의 항산화작용

지철일 · 변한석** · 강진훈* · 이태기** · 김선봉***† · 박영호**

국립수산진흥원 이용가공연구실
*고신대학 식품영양학과
**부산수산대학교 식품공학과

The Antioxidative Activities of Spices Extracts on Edible Soybean Oil

Cheong-Il Ji, Han-Seok Byun**, Jin-Hoon Kang*, Tae-Gee Lee**,
Seon-Bong Kim***† and Yeung-Ho Park**

Utilization Research Laboratory, National Fisheries Research
and Development Agency, Yangsan, Kyungnam 626-900, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, Koshin University, Pusan 606-080, Korea

**Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

Abstract

To develop natural antioxidant from spices and control thermal oxidation of edible soybean oil, the available antioxidative compounds of various spices were extracted with edible soybean oil. The storage stability of the oil mixed with purified sardine oil and soybean oil containing that extracts at 37°C were investigated. Furthermore the antioxidative activity of petroleum ether soluble fractions(PESF) obtained from rosemary on the thermal oxidation of edible soybean oil during heating at 180°C were also investigated. By mixing with refined sardine oil and soybean oil extracts of rosemary, sage of herb spices and mace of seed spices, the oxidative stabilities were remarkably increased. The thermal oxidation of edible soybean oil was also suppressed by the addition of 1.0%(w/w) of PESF obtained from rosemary. Rosemary extract exhibited higher antioxidative activity on thermal oxidation of edible soybean oil than butylated hydroxytoluene.

Key words : soybean oil, refined sardine oil, spices, antioxidative activity, thermal oxidation

서 론

근년 식품가공 기술의 발달과 식품의 저장성, 기호성 및 간편성의 면에서 식용유를 이용한 각종 튀김식품의 소비가 증가 추세에 있다. 그러나 장시간 가열, 제조한 유지나 유지 함유 식품의 경우에는 유지의 산화안정성이 약하여 포립성의 변화 및 착색 등으로 튀김유 및 튀김식품의 품질이 열화하고 기호성이 상실되

며^{1,2)}, 심한 경우에는 유해물질이 생성되어^{3,4)} 안전성의 측면에도 문제시 되고 있다.

이러한 유지의 산화를 억제하기 위하여 butylated hydroxytoluene(BHT)이나 butylated hydroxyanisole(BHA)과 같은 합성항산화제가 사용되어 왔는데 이들은 항산화력이 강하고 값이 싸지만 열안정성이 떨어져 가열조작을 거치는 경우에는 그 효력이 저하하는 단점이 있으며⁵⁾ 천연항산화제로 사용되는 tocopherol은 항산화력이 합성항산화제보다 약하지만 내열성이 강하여 튀김식품에 효과가 있으나 식물유에 대해서는 역작

†To whom all correspondence should be addressed

용을 나타내기 때문에 동물유에만 사용이 한정되는 단점이 있다. 따라서 식품의 안전성 및 지질의 산화에 의한 생리적 유해작용의 억제를 위한 측면에서 안전성이 높고 효과가 우수한 천연항산화성 물질의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

천연물 중에는 이러한 산화방지성 물질이 많이 존재하는데⁶⁷⁾ 이 가운데 賦香, 矯臭 및 辛味 등의 부여로 식품에 널리 사용되고 있는 향신료는 항균성과 방부성⁶⁸⁾ 및 특수한 생리·약리작용⁶⁹⁾을 비롯 유지에 대한 산화방지 작용^{10,11)}이 강하다고 알려져 있다.

그래서 본 연구에서는 천연유래의 항산화성 물질의 개발과 유지의 가열 산화 억제를 위한 기초자료를 얻는 목적으로 각종 향신료에 식용대두유를 가해 그 항산화성분을 추출하고 그 추출물을 함유한 대두유와 정제정어리유 혼합유의 저장 안정성 및 식용대두유의 가열 산화에 대한 향신료 추출물의 산화 억제효과를 조사하였다.

재료 및 방법

향신료

본 실험에 사용한 향신료는 향초계 향신료(herb spices)로서는 rosemary (*Rosemarinus officinalis* L.), sage (*Salvia officinalis* L.), bay leaves (*Laurus nobilis* L.), thyme (*Thymus vulgaris* L.) 및 marjoram (*Origanum majorana* L.)의 5종류를, 향신계 향신료(spicy spices)로서는 allspices (*Pinmenta officinalis* L.), black pepper(*piper nigrum* L.), cloves (*Caryophyllus aromaticus* L.) 및 ginger (*Zingber officinale* Rosc.)의 4종류를 종자계 향신료 (seed spices)로서는 nutmeg와 mace (*Myristica fragrans* Houtt.)의 2종류를 각각 분말상태로 구입하여 사용하였다.

대두유

본 실험에 사용한 식용대두유는 시판 대두유를 사용하였으며, 실험직전의 과산화물가, 산가, TBA가 및 요오드가는 각각 1.7 (meq/kg), 0.08 (mg KOH/g oil), 0.09 (Absorbance at 530nm) 및 128.5이었다.

정제정어리유

본 실험에 사용한 정어리유는 정어리 어분 제조시

부산물로 얻어지는 원심분리유를 Lee 등¹²⁾의 방법으로 정제하여 시료로 사용하였다. 정제 후 정어리유의 과산화물가, 산가, TBA가 및 요오드가는 각각 1.8 (meq/kg), 0.08(mg KOH/g oil), 0.29(Absorbance at 530nm) 및 173.6 이었다.

향신료의 식용대두유 가용성물질의 추출

120mesh의 체를 통과시킨 각종 향신료의 원분말을 각각 5g씩 취하고 식용대두유 50ml를 가하여 밀봉한 다음, 실온에서 12시간 동안 교반기로 교반 추출하였다. 그 다음 원심분리(1,080×g, 10분)하고 여과하여 각 향신료의 식용대두유 가용성물질을 함유한 대두유(이하, 식용대두유 추출물)를 조제하여 정제정어리유와의 혼합유 제조에 사용하였다.

Rosemary의 석유에테르 가용성획분의 조제

Rosemary 분말(120mesh) 20g에 석유에테르를 150ml 가하여 실온에서 2시간 동안 교반한 다음 원심분리(1,080×g, 10분)하고 여과하여 석유에테르층과 침전부로 나누고 침전물에 상기 조작을 2회 반복하여 석유에테르층을 모아 감압하에서 용매를 제거한 것을 석유에테르 가용성획분으로 사용하였다. 이때 얻은 석유에테르 가용성획분의 수율은 10.3% 이었다.

향신료의 식용대두유 추출물과 정제정어리유 혼합유의 저장 안정성 측정

향신료별 식용대두유 추출물을 정제정어리유와 1:1 (v/v) 비율로 혼합 첨가하여 일정 크기(φ5cm×6cm)의 개방 용기에 넣어 37°C의 항온기내에 저장하면서 정기적으로 과산화물가의 변화를 측정하여, 그 저장 안정성을 살펴보았다.

식용대두유의 가열산화에 대한 향신료 추출물의 항산화력 측정

Rosemary의 석유에테르 가용성획분을 대두유 중량에 대해 0.02, 1.0, 1.5, 2.0%의 농도로 첨가하여 180°C로 조절된 oil bath에서 4일간 연속가열하고 경시적인 산가, 카르보닐가, 요오드가를 측정하여 그 효과를 알아보았다. 한편 합성항산화제인 BHT를 첨가 허용농도인 0.02% 첨가하여 그 가열산화억제 효과를 비교해 보았다.

시료유지의 분석방법

과산화물가 (peroxide value, POV), 산가 (acid value, AV) 및 요오드가 (iodine value, IV)는 기준유지분석시험법¹³⁾에 준하여 실시하였으며, TBA (thiobarbituric acid)가는 Sidwell법¹⁴⁾, 카르보닐가 (carbonyl value, COV)는 Henick 등¹⁵⁾의 방법에 따라 실시하였다.

결과 및 고찰

향신료의 식용대두유 추출물과 정제 정어리유 혼합유의 저장 안정성

먼저 향신료의 식용대두유 추출물의 화학적 성질은 Table 1과 같다. 그 결과 추출과정을 통해 다소 산화가 진행되었으나 그 변화폭은 향신료의 종류에 따라 상이하였다. 한편, 이들 각종 향신료의 식용대두유 추출물과 고도불포화지방산 함량이 높아 산화의 진행이 빠른 정제 정어리유를 각각 1:1(v/v)로 혼합하고, 무첨가 정제 정어리유 및 식용대두유 그리고 정제정어리유와 식용대두유를 1:1로 혼합한 유지와 함께 37°C에서 저장하면서 경시적으로 과산화물가를 측정하여 그 혼합유지의 저장 안정성을 살펴 본 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과, 향초계 향신료가 향신계 및 종자계 향신료의 경우 보다 항산화효과가 우수한 것으로 나타났으며, 특히 향초계 향신료 중 rosemary 및 sage 그리고 종자계 향신료 가운데 mace의 경우, 정제 정어리유를 혼합하였음에도 불구하고 대두유 단독 저장의 경우보다 저장 안정성이 우수한 것으로 나타나 어유 이용범위

의 확대가 모색될 것으로 생각된다. 藤尾¹⁶⁾는 동결건조 식품에 대하여 nutmeg, thyme 및 clover 등의 精油成分이 항산화효과가 컸다고 보고한 바 있으며, 지 등¹⁷⁾은 정제 정어리유의 37°C 저장 중의 자동산화에 대하여, 향신료 중에서 rosemary와 sage에서 특히 항산화효과가 강한 것으로 보고하였다.

식용대두유의 가열산화에 대한 향신료 추출물의 억제효과

유지가 가열에 의해 산화할 경우 과산화물은 열에 의해 분해되어 그 변화가 적게 나타나기 때문에¹⁸⁾ 유지의 가열산화의 척도로서는 잘 이용되지 않는데 반해 과산화물이 분해되어 생성되는 carbonyl화합물¹⁹⁾과 산화의 진행에 따라 생성량이 증가하는 유리지방산^{19,20)} 및 불포화결합의 감소에 따라 그 변화가 뚜렷하게 나타나는 요오드가²⁰⁻²²⁾ 등의 측정이 유지의 가열산화에 대한 척도로서 많이 이용되고 있다.

사용한 향신료 중 항산화효과가 우수한 rosemary를 이용하여 항산화 유효성분을 석유에테르로 추출하여 대두유 중량에 대해 0.02, 1.0, 1.5 및 2.0%의 농도로 각각 첨가하여 180°C로 조절된 oil bath에서 4일간 연속 가열하고 경시적으로 산가, 카르보닐가 및 요오드가를 측정하여 그 결과를 합성항산화제인 BHT를 허용농도 한계량인 0.02% 첨가하여 가열산화에 대한 억제효과를 비교하여 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다.

Fig. 1은 산가의 경시적인 변화를 나타낸 것으로, rosemary의 석유에테르 가용성획분의 대두유의 가열

Table 1. The chemical properties of edible soybean oil extracts of various spices

Spices		Chemical properties		
		POV (meq/kg)	AV (mg KOH/g oil)	TBA (Absorbance at 530nm)
None		1.7	0.08	0.09
Herb spices	Rosemary	7.9	1.10	0.06
	Sage	6.2	0.78	0.05
	Thyme	6.4	0.47	0.08
	Marjoram	6.9	0.40	0.08
	Bay leaves	10.9	0.29	0.11
Spicy spices	Black pepper	4.1	8.11	0.06
	Ginger	3.0	0.27	0.09
	Cloves	4.5	0.61	0.05
	Allspice	5.7	0.93	0.13
Seed spices	Nutmeg	2.0	0.78	0.05
	Mace	1.9	1.82	0.07

Table 2. The storage stability of refined sardine oil mixed with edible soybean oil extracts obtained from various spices

Samples*	Peroxide value, meq/kg				
	Storage time, days				
	0	2	4	6	8
Refined sardine oil(RSO)	7.2	19.2	140.3	1420.0	1252.5
Edible soybean oil(ESO)	1.7	3.9	5.3	12.0	27.8
RSO + ESO	6.0	16.6	27.5	54.0	130.3
<u>Herb spices</u>					
RSO + Rosemary Ex.	7.5	11.0	13.0	15.0	20.3
RSO + Sage Ex.	6.5	9.5	9.0	13.0	19.0
RSO + Thyme Ex.	7.4	10.5	12.0	19.0	37.1
RSO + Marjoram Ex.	8.1	17.4	26.4	27.5	110.2
RSO + Bay leaves Ex.	8.4	16.4	23.4	53.0	128.8
<u>Spicy spices</u>					
RSO + Black pepper Ex.	5.5	12.6	20.8	32.0	104.7
RSO + Ginger Ex.	5.3	10.0	18.2	22.5	102.5
RSO + Cloves Ex.	5.8	8.4	21.6	48.2	73.2
RSO + Allspice Ex.	6.1	18.2	34.5	60.2	125.4
<u>Seed spices</u>					
RSO + Nutmeg Ex.	5.2	10.3	16.3	36.4	124.3
RSO + Mace Ex.	4.0	5.4	9.8	12.5	22.0

* Each sample was mixed with refined sardine oil at a ratio of 1:1(v/v) and incubated at 37°C

산화에 대한 억제효과가 BHT의 경우에 비하여 우수한 것으로 나타났으나, 그 효과는 농도에 비례하지 않고 오히려 1.0% 이상 첨가시 그 효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 2는 카르보닐가의 경시적인 변화를 통해 산화 억제효과를 조사한 것으로 산가와 마찬가지로 1.0% 첨가한 경우가 가장 억제효과가 컸으며,

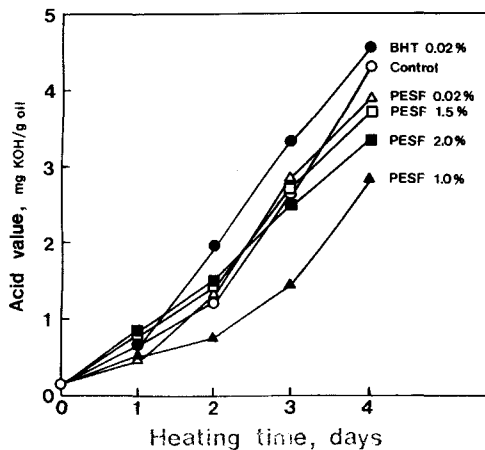


Fig. 1. Changes in acid value of the soybean oil with and without petroleum ether soluble fraction(PESF) obtained from rosemary during heating at 180°C.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 요오드가의 변화에 있어서도 추출물을 1.0% 첨가하였을 때 산화억제효과가 가장 우수한 것으로 나타났다.

渡邊 등²³⁾은 향신료의 항산화성분을 검색하는 전단계로서 10종류의 향신료의 수용성 및 에탄올 가용성획분을 조제하여 그들 추출액의 항산화성을 분말 향신

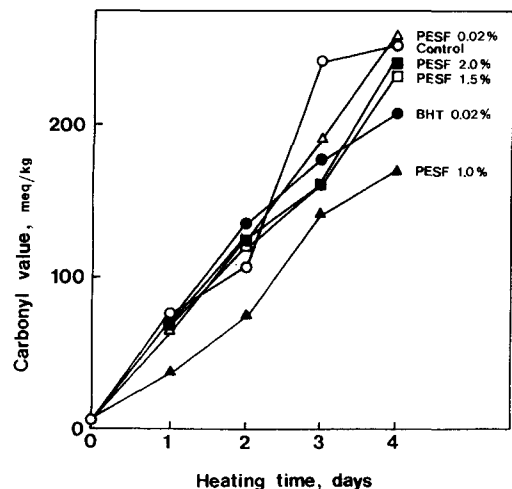


Fig. 2. Changes in carbonyl value of the soybean oil with and without petroleum ether soluble fraction(PESF) obtained from rosemary during heating at 180°C.

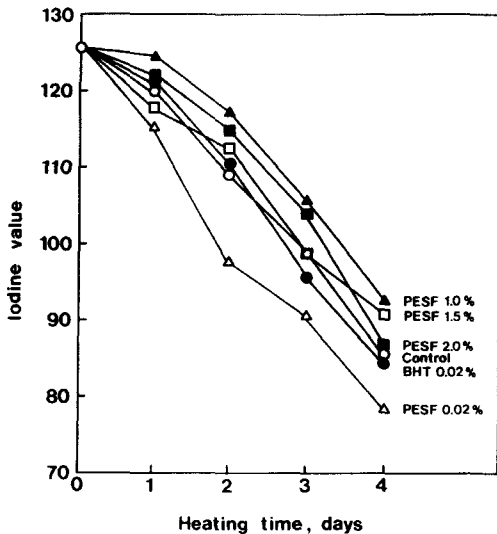


Fig. 3. Changes in iodine value of the soybean oil with and without petroleum ether soluble fraction(PESF) obtained from rosemary during heating at 180°C.

료의 그것과 비교 검토함과 함께 tocopherol과의 병용 효과를 lard에 관하여 검토한 바 있다. 그 결과 사용한 분말 향신료는 모두 항산화성을 나타내었지만 그 중에서도 rosemary 및 sage에서 특히 강하게 나타났고, 수용성획분에서는 cloves가, 에탄올 가용성획분에서는 분말향신료의 경우와 같이 rosemary 및 sage가, tocopherol과의 병용에서는 수용성은 비교적 상승효과가 확인되었지만 에탄올 가용성획분에서는 mace 및 cloves만이 효과를 나타내었다고 보고한 바 있다. 한편, 본 실험에 사용한 rosemary 분말의 석유에테르 가용성획분은 식용대두유와 정제 정어리유의 자동산화¹⁷⁾ 뿐만 아니라 식용대두유의 가열산화에 대해서도 억제효과가 뛰어난 것으로 나타났고, 그 효과 또한 BHT보다 우수한 것으로 나타났다. 이는 rosemary의 석유에테르 가용성획분의 열에 대한 안정성이 BHT보다 월등히 우수하다는 것을 나타내며, 이러한 연구 결과는 Lee 등²⁴⁾이 시판하는 식용대두유에 BHT를 200ppm 첨가하고 150°C에서 30분간 가열한 후 방냉하는 조작을 6회 반복하여 반복과정에 따른 BHT의 잔존율의 변화와 기질의 화학적 변화를 조사한 연구에서 BHT의 잔존율이 2회의 경우 55.7%이었으며 6회의 경우에는 3.0%로 첨가된 BHT의 대부분이 가열에 의해 소실되었을 뿐만 아니라 항산화 효과도 크게 저하하였다는 결

과에서도 찾아 볼 수 있다. Rosemary 중에는 carnosol, rosmanol, isorosmanol 및 epirosmanol 등의 diterpene lactone과 phenol화합물 등이 함유되고 있어서^{25,26)} 이들 성분이 rosemary의 항산화 효과의 발현에 영향을 준다고 생각한다.

BHT나 BHA와 같은 합성항산화제는 그 자체가 독성을 나타내며²⁷⁾ 가열에 의해 쉽게 항산화 효과가 저하한다는 사실로 미루어 볼 때 인체에 무해한 천연항산화제의 개발이 절실히 요구되는 실정에서 rosemary와 같은 향초계 향신료의 유지 및 유가공식품에서의 사용은 식품의 저장, 가공 및 안전성의 측면에서 상당한 효과를 기대할 수 있다고 하겠다. 또한, rosemary 등은 항균성도 가지고 있어서²⁸⁾ 천연 유래의 보존제로서도 이용할 수 있어 향신료의 산업적인 유효이용이라는 측면에서도 유용하리라 생각된다.

요 약

천연항산화제의 개발과 식용대두유의 가열산화 억제제를 마련하고자 각종 천연 향신료에 대해 식용대두유 가용성물질을 추출하고 그 추출물을 함유한 대두유와 정제 정어리유의 혼합유를 조제하여 그 저장 안정성을 살펴보았으며 이때 항산화 효과가 우수하게 나타난 rosemary의, 항산화 유효성분을 석유에테르로 추출하여 식용대두유의 가열산화에 대한 항산화 효과를 조사하였다. 그 결과 식용대두유 추출물과 정제정어리유의 혼합하였을 시 저장 안정성은 향초계 향신료 중의 rosemary와 sage, 종자계 향신료인 mace에서 높은 것으로 나타났다. 또한 rosemary의 석유에테르 가용성획분은 식용대두유의 가열산화에 대하여 항산화 효과가 강한 것으로 나타났으며, 또한 합성항산화제인 BHT와 비교해 볼때 그 효과가 우수한 것으로 나타났다.

문 헌

1. Fritsch, C. W. : Measurements of frying fat deterioration ; A brief review. *JAOCs*, **59**, 272(1981)
2. Usuki, R. : Thermal oxidative deterioration of edible oils. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**, 771 (1987)
3. Alexander, J. C. : Biological effects due to changes in fats during heating. *JAOCs*, **55**, 711(1978)
4. 太田靜行 : 各種食品に對する酸化防止劑の使用法. *New Food Industry*, **28**, 29(1985)

5. 梶本五郎:フライ油の劣化に伴う諸現象に関する問題. 油化學, **13**, 631(1964)
6. 山口直彦:天然抗酸化物質について. *New Food Industry*, **22**, 40(1980)
7. 太田靜行:天然物中の抗酸化性物質の検索法. *New Food Industry*, **28**, 11(1986)
8. 山下晴美:香辛料を利用した天然系保存劑. *New Food Industry*, **27**, 35(1985)
9. 田中治夫:香辛料の利用および藥理學的作用について. *New Food Industry*, **16**, 25(1974)
10. 湯上進, 木村雄吉, 齊藤浩:香辛料の科學 (2)香辛料抗酸化性について, 食品工業, **14**, 57(1971)
11. 徳丸七恵:香辛料の抗菌性と抗酸化性. *New Food Industry*, **30**, 12 (1988)
12. Lee, K. H., Jeong, I. H., Suh, J. S., Jung, W. J. and Ryuk, J. I.: Utilization of polyunsaturated lipids in red muscled fishes 3. The conditions of refining, decoloring and deodorization for processing of refined sardine oil. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **21**, 225(1988)
13. 日本油化學協會:基準油脂分析法試驗法. 朝倉書店, 東京(1983)
14. 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之:改訂 食品分析ハンドブック, 建帛社, 東京(1982)
15. Henick, A. S., Benca, M. F. and Mitchell, Jr. J. H.: Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *JAACS*, **51**, 928 (1954)
16. 藤尾秀治: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. *New Food Industry*, **11**, 25(1969)
17. 지청일, 강진훈, 박영범, 이태기, 김선봉, 박영호: 정제정어리유에 대한 향신료 추출물의 항산화작용. 한국수산학회지, **25**(1992) (인쇄중)
18. 島村馬次郎:食品加工とフライ油. *New Food Industry*, **21**, 12(1980)
19. 薄木理一郎:脂質劣化度の測定. 食の科學, **91**, 29 (1985)
20. Chang, Y. K., Lee, J. W. and Kim, T. J.: A study on quality changes of domestic frying oils by thermal oxidation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**, 112(1978)
21. 金田尚志:揚げ油の劣化とその対策. *New Food Industry*, **16**, 10(1974)
22. Shin, A. J. and Kim, D. H.: Studies on thermal oxidation of soybean oil. I. Changes in some chemical and physical properties of a soybean oil during thermal oxidation. *Korean J. Food Sci. Tech.*, **14**, 257(1982)
23. 渡邊幸雄, 綾野雄幸:粉末香辛料から調製された水ならびに エタノール可溶劃分の抗酸化性. 營養と食糧, **27**, 181(1974)
24. Lee, H. S. and Kim, D. H.: Variation of antioxidant retention and some properties of soybean oil during simulated frying operations. *Korean J. Food Sci. Tech.*, **11**, 86(1979)
25. Inatani, R., Nakatani, N. and Fuwa, H.: Antioxidative effect of the constituents of rosemary (*Rosemarinus officinalis* L.) and their derivatives. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 521(1983)
26. Nakatani, N. and Inatani, R.: Two antioxidative diterpene from rosemary (*Rosemarinus officinalis* L.) and a revised structure for rosemanol. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2081(1984)
27. 日本藥學會:衛生試驗法. 注解. 金原出版株式會社, 東京, p.345(1980)
28. 山下晴美:香辛料 利用 天然保存劑. *New Food Industry*, **27**, 35(1985)

(1992년 6월 15일 접수)