

## 정제정어리유에 대한 향신료 추출물의 항산화작용

지청일 · 강진훈\* · 박영범\*\* · 이태기\*\* · 김선봉\*\* · 박영호\*\*

국립수산진흥원 이용가공연구실 · \*고신대학 식품영양학과

\*\*부산수산대학교 식품공학과

## Antioxidative Activities of Spices Extracts on Peroxidation of Refined Sardine Oil

Cheong-Il Ji · Jin-Hoon KANG\* · Yeung-Beom PARK\*\* · Tae-Gee LEE\*\*  
Seon-Bong KIM\*\* and Yeung-Ho PARK\*\*

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

*\*Department of Food and Nutrition, Koshin University, Pusan 606-080, Korea*

*\*\*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,  
Pusan 608-737, Korea*

This paper deals with the antioxidative activities of some spices on the autoxidation of refined sardine oil.

The various spices powders(120mesh) were added into the refined sardine oil at the level of 0.1% (w/w), and then incubated at 37°C.

Among spices tested, herb spices showed higher antioxidative activities than spicy and seed spices. Especially, the antioxidative activities of herb spices on peroxidation of refined sardine oil were most effective in rosemary and sage.

Furthermore, the available antioxidative compounds of rosemary and sage were fractionated into petroleum ether-soluble and -insolubles.

Petroleum ether-soluble fractions(PESF) obtained from rosemary and sage on the autoxidation of refined sardine oil had a great antioxidative activities. The yields of PESF obtained from rosemary and sage were 10.3% and 12.6%, respectively.

The PESF of rosemary and sage showed higher antioxidative effects than butylated hydroxytoluene(BHT), and indicated predominant metal ion-scavenging effect in PESF-refined sardine oil systems.

### 서 론

식용유지 및 유지 함유 식품중의 불포화 지방산이 산화하게 되면 과산화물이나 저분자 카르보닐 화합물의 산화생성물로 인하여 식품의 풍미 변화와 변색으로 식품의 shelf-life를 단축시킬 뿐만 아니라 유해물질을 생성하여 식품의 안전성에도 문제가 된다(Dhopeswarkar, 1981; 金田, 1982a; 松

下, 1986). 또한 생체내에서의 지질의 산화는 노화, 동맥경화 등의 성인병을 유발하는 것으로 보고(嵯峨, 1982; 金田, 1982b)되고 있어 관심의 대상이 되고 있다.

이와 같이 유지의 산화는 식품의 상품가치와 안전성에 밀접하게 관련하므로 그 산화를 효과적으로 억제하기 위하여 항산화제를 사용하고 있다. 현재까지 많이 사용하고 있는 phenol계 합성항산화

제인 BHT(butylated hydroxytoluene)는 항산화력은 우수하나 비점이 비교적 낮아 가열처리 후에 잔존량이 적어 항산화효과가 저하하고 독성문제로 그 사용이 법적으로 규제되고 있어(中村, 1983) 효력이나 안전성면에서 천연 유래의 항산화제의 개발이 시급히 요청되고 있는 실정이다. 천연물중에는 항산화성 물질이 많이 함유되어 있어 이들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이 중에 賦香, 矯臭 및 辛味 등의 부여로 식품에 널리 사용되고 있는 향신료는 항균성(Ueda 등, 1982)과 방부성(山下, 1985; 徳丸, 1988)을 비롯하여 특수한 생리 및 약리작용(田中, 1974)과 유지의 산화를 억제하는 효과가 있다고 보고 되고 있다(神田 등, 1981).

한편, 고도불포화지방산을 많이 함유하고 있는 어유는 다른 동, 식물유지에 비하여 산화가 빠르게 진행되어 보존성이 약하고 불쾌취가 쉽게 발생하기 때문에 유지 가운데에서도 실용성이 낮은 것으로 알려져 왔다(金田, 1984; 太田, 1986). 그러나 최근에 어유는 의학적 효용성에서 재조명되고 있으며 특히 어유중에 함유되고 있는 EPA와 DHA의 기능특성이 새롭게 밝혀지고 있다(Sanders 등, 1981; Nishizuka, 1984; Kinsella, 1988).

따라서 본 연구에서는 어유의 저장성 개선과 향신료를 이용한 천연항산화제의 개발을 위한 기초 자료를 얻을 목적으로 정제정어리유의 자동산화에 대한 각종 향신료의 항산화효과를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 정어리유

본 실험에 사용한 정어리유는 정어리 어분 제조 시 부산물로 얻어지는 원심분리유를 Lee 등(1988)의 방법으로 정제하여 시료로 사용하였다. 정제후 정어리유의 과산화물가, 산가, TBA가 및 요오드가는 각각 1.8(meq/kg), 0.08(mg KOH/g oil), 0.29(Absorbance at 530nm) 및 173.6이었다.

### 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.), marjoram(*Origanum majorana* L.)의 5종류를, 향신계 향신료(spicy spices)로서는 allspice(*Pinmenta officinalis* L.),

black pepper(*Piper nigrum* L.), cloves(*Caryophyllus aromaticus* L.), ginger(*Zingiber officinale* Rosc.)의 4종류를, 종자계 향신료(seed spices)로서는 nutmeg와 mace(*Myristica fragrans* Houtt.)의 2종류를 각각 분말상태로 구입하여 사용하였다.

### 금속이온

농도 1000ppm인 FeCl<sub>2</sub> 표준용액(純正化學, 日本)을 일정농도로 희석하여 사용하였다.

### 향신료의 석유에테르 가용성 획분 및 비가용성 획분의 조제

Rosemary와 sage분말(120mesh) 각 20g에 석유에테르를 각각 150ml씩 가하여 실온에서 2시간 동안 교반한 다음 원심분리(1,080×g, 10min)하고 여과한 것을 석유에테르층과 침전부로 나누고 침전부에 이 조작용 3회 반복하여 석유에테르층을 모아 감압하에서 용매를 제거한 것을 석유에테르 가용성 획분으로 하였다. 이들 획분의 수율은 rosemary와 sage에서 각각 10.3% 및 12.6%였다. 또 얻어진 침전부는 실온에서 용매를 완전히 제거하여 석유에테르 비가용성 획분으로 하였다.

### 항산화능 측정

항산화능의 지표로 이용한 과산화물가(peroxide value, POV)는 기준유지분석시험법(日本油化學協會, 1983)으로, 중량변화의 측정은 Olcott와 Einset(1958)의 방법에 준하여 일정한 크기(φ5cm×6cm)의 유리용기에 시료유 1g씩 취한 것을 시료로 하여 각각 37℃의 항온기에 저장하여 두고 경시적 중량 증가를 측정하고 최초 무게에 대한 백분율로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 1) 각종 향신료 분말의 항산화작용

향초계, 향신계 및 종자계 향신료 분말을 120 mesh의 체를 통과시키고, 이것을 정제정어리유의 유지중량에 대해 1%씩 첨가하여 37℃의 항온기내에서 저장하면서 경시적으로 과산화물가의 변화를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 그 결과, 향초계 향신료의 경우 모두가 항산화효과를 나타낸 반면 다른 향신료에서는 항산화효과가 거의 없었다. 그 중에서도 rosemary, sage 및 thyme 등이 항산화효과가 큰 것으로 나타났는데 sage는 6일간, rose-

Table 1. Antioxidative effects of spices powders on the refined sardine oil during the storage at 37°C

Spices		Peroxide value, meq/kg				
		Storage time, days				
		0	2	4	6	8
Control <sup>a)</sup>		1.8	27.4	90.7	1,215.6	1,723.5
Herb spices	Rosemary	1.8	12.0	21.0	30.1	38.4
	Sage	1.8	11.5	40.8	50.2	231.4
	Thyme	1.8	31.5	58.2	111.2	1,193.2
	Marjoram	1.8	85.6	122.6	1,153.7	1,463.4
	Bay leaves	1.8	64.7	105.4	1,183.5	1,598.2
Spicy spices	Black pepper	1.8	80.2	180.3	1,120.6	1,362.6
	Ginger	1.8	70.3	86.5	1,233.4	1,503.5
	Cloves	1.8	52.6	90.3	482.7	1,614.3
	Allspice	1.8	56.1	93.4	1,363.3	1,625.6
Seed spices	Nutmeg	1.8	31.2	142.6	453.6	1,605.4
	Mace	1.8	32.2	85.6	372.4	1,684.2

<sup>a)</sup> Refined sardine oil alone.

mary는 8일간 저장에서도 과산화물가는 크게 증가하지 않았다. 渡邊과 綾野(1974)도 lard에 대한 향신료 성분의 항산화효과를 조사하여 공시한 향신료 중에서 rosemary와 sage의 항산화효과가 가장 컸다고 보고한 바 있다.

2) 석유에테르 가용성 및 비가용성 획분의 항산화작용

향신료 중에서 향초계 향신료인 rosemary와 sage의 항산화효과가 우수하게 나타났으므로 이들의 항산화 유효성분을 석유에테르로 추출하고 그 항산화효과를 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. 즉 rosemary 및 sage의 석유에테르 가용성 및 비가용성 획분의 정제 정어리유에 대한 항산화작용을 살펴보기 위하여 각 향신료의 원분말을 정제 정어리유의 증량에 대해 1%의 일정 농도로 첨가하고 각 획분을 원분말에 대한 함량비에 따라 첨가하여 37°C에서의 저장기간 동안 경시적으로 과산화물가의 변화를 측정하여 각각의 항산화효과를 살펴보았다. 그 결과 두 향신료 모두 원분말, 석유에테르 가용성 및 비가용성 획분 모두 항산화효과가 강하게 나타났으며, 가용성 획분의 경우 비가용성획분에 비해 농도가 낮음에도 불구하고 그 효과가 강한 것으로 나타났다. 또한 이들 획분의 첨가 농도가 클수록 항산화력은 크게 증가하였다. 특히, BHT와 동일농도로 석유에테르 가용성 획분을 첨가하여 그 효과

를 비교한 결과, 두 향신료 모두 그 효과가 우수한 것으로 나타났다.

따라서 rosemary 및 sage의 석유에테르 가용성 획분의 농도를 각각 1%로 하여 정제 정어리유에 첨가하여 37°C에서 저장기간에 따른 과산화물가 및 증량의 변화를 Fig. 2 및 Fig. 3에 각각 나타내었다. Rosemary와 sage의 양획분 모두 저장기간이 길어짐에 따라 과산화물의 생성을 억제하는 효과가 뛰어난 것으로 보아(Fig. 2) 자동산화로 야기되는 free radical의 생성을 억제하고, 또한 생성된 radical을 소거하여 지방산화의 연쇄반응을 효과적으로 억제하는데 기인한 것으로 생각된다. 한편, 정제정어리유만을 저장한 경우의 증량증가는 저장 8일째에 10% 이상인 것에 비하여 두 향신료 추출물의 첨가구인 경우에는 증량증가가 거의 나타나지 않은 것으로 보아(Fig. 3)유지의 산화초기에 일어나는 산소의 흡수작용도 향신료 추출물이 억제하는 것으로 생각된다.

Inatani 등(1983) 및 Nakatani와 Inatani(1984)는 rosemary 건조잎의 n-hexane추출물에서 분리, 동정한 carnosol, rosmanol, isorosmanol 및 epirosmanol 등의 활성 diterpene lactone과 페놀화합물이 항산화작용의 원인이 된다고 보고한 바 있으며, Nakatani와 Kikuzaki(1987)는 꿀풀과에 속하는 oregano에서 phenol성 glucoside를, 野崎(1989)는 rosemary에서 terpene류, flavonoid류 등을 각각 분리,

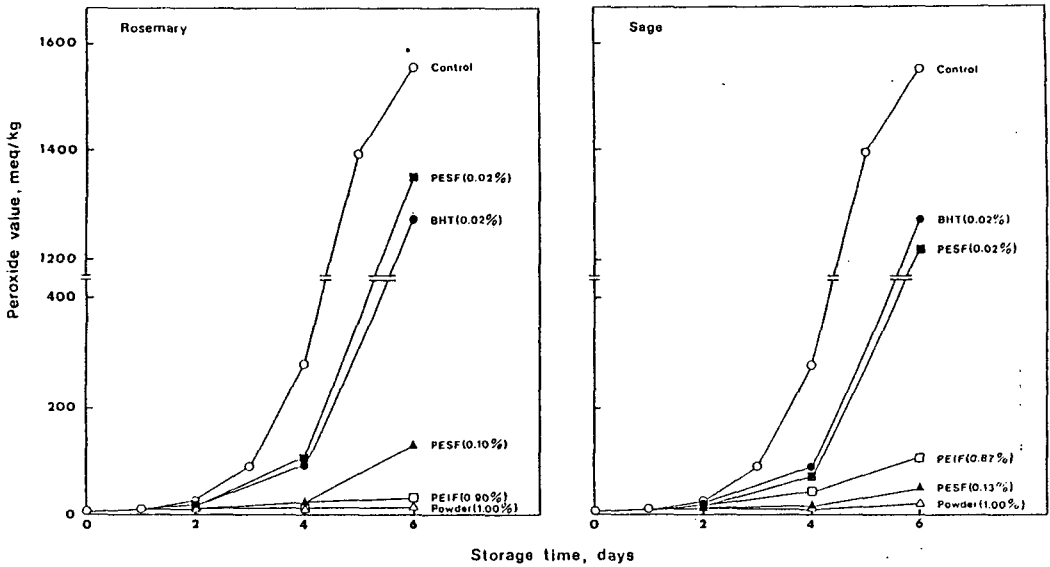


Fig. 1. Antioxidative effects of petroleum ether-soluble(PESF) and -insoluble fractions(PEIF) of rosemary and sage powders on the refined sardine oil. Each sample was incubated with refined sardine oil at 37°C.

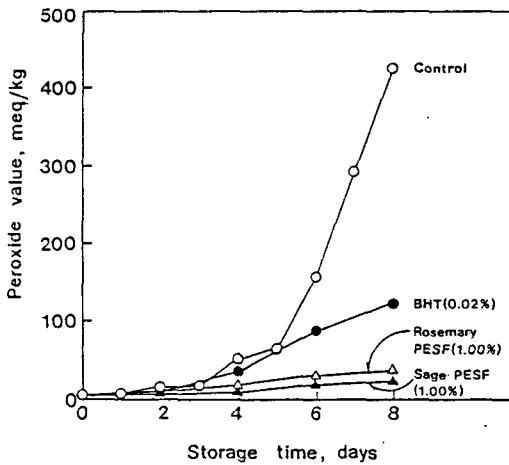


Fig. 2. Changes in peroxide value of the refined sardine oil by petroleum ether soluble fractions (PESF) obtained from rosemary and sage. Each sample was incubated with refined sardine oil at 37°C.

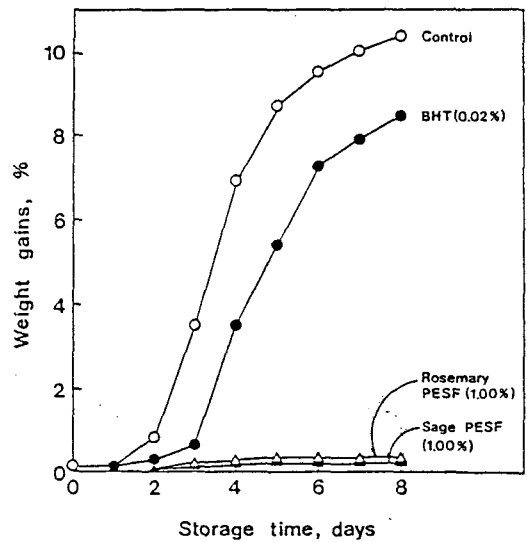


Fig. 3. Weight gains of the refined sardine oil by petroleum ether soluble fractions(PESF) obtained from rosemary and sage. Each sample was incubated with refined sardine oil at 37°C.

동정하여 이들 성분이 항산화성에 기여한다고 보고하고 있다.

이와 같이 향신료 성분이 나타내는 강한 항산화력은 이들중에 함유되어 있는 페놀화합물에 의한 활성 radical의 봉쇄 및 산소의 흡수속도 저해에 기인한다고 생각된다.

3) 향신료 추출물의 금속이온 봉쇄작용  
지질의 산화는 금속이온에 의하여 크게 촉진을 받으므로 향신료 추출물의 금속이온 봉쇄작용을

요 약

어유의 이용성 증대와 천연항산화제의 개발을 위한 연구의 일환으로 정제정어리유에 대한 천연 향신료의 항산화작용에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 정제정어리유에 대한 천연향신료의 항산화효과는 향초계 향신료가 향신계 및 종자계 향신료에 비해서 전반적으로 강하였으며 그중에서도 특히, rosemary와 sage에서 강하였다.
2. Rosemary와 sage의 석유에테르 가용성 획분은 그 항산화력이 BHT보다 강하였으며, 또한 금속이온의 붕쇄작용도 강하게 나타났다.
3. Rosemary와 sage 추출물은 저장에 따른 정제정어리유의 증량증가의 억제효과도 상당히 큰 것으로 나타났다.

조사하기 위하여 정제정어리유 5g과 향신료 추출물 1% (w/w)의 반응계에 철이온( $Fe^{2+}$ )을 1ppm씩 첨가하여 37℃에서 시간의 경과에 따른 과산화물 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과, 철이온( $Fe^{2+}$ )의 존재에 따라 정제정어리유의 산화가 상당히 촉진되었으나, rosemary와 sage의 석유에테르 가용성 획분을 첨가한 경우 과산화물의 생성을 크게 억제함으로써, 이들 향신료의 석유에테르 가용성 획분은 금속붕쇄작용도 우수한 것으로 나타나, 이들의 항산화작용에는 금속이온 붕쇄작용도 一助하는 것으로 밝혀졌다.

따라서 rosemary와 sage의 추출물이 나타내는 항산화효과는 이들 향신료의 추출물이 갖는 과산화물의 생성억제와 산소의 흡수저해 및 금속이온 붕쇄작용 등에 기인한다고 생각된다.

이같은 결과로 미루어 보아 rosemary와 sage와 같은 향초계 향신료를 어유 등에 사용하게 되면 유지의 산화억제는 물론, 어유 중에 함유되어 있는 어취 등 불쾌취의矯臭에도 효과가 기대되어 어유의 이용성 증대 및 천연향신료의 이용 확대를 위한 기초자료로서 一助하리라 생각된다.

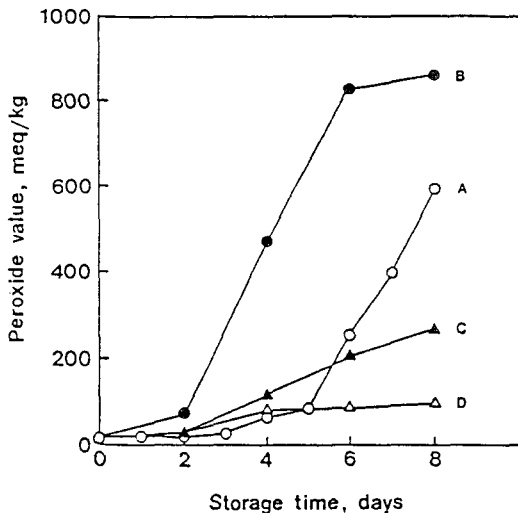


Fig. 4. Effects of petroleum ether soluble fractions (PESF) obtained from rosemary and sage on peroxide value of refined sardine oil with and without ferrous ion. Each PESF and  $Fe^{2+}$ (1ppm) were incubated with refined sardine oil at 37℃.  
 A: Refined sardine oil(RSO), alone  
 B: RSO+ $Fe^{2+}$   
 C: RSO+ $Fe^{2+}$ +sage FESF(1.0%)  
 D: RSO+ $Fe^{2+}$ +rosemary PESF(1.0%)

참 고 문 헌

Dhopeswarkar, G. A. 1981. Naturally occurring food toxicants; Toxic lipids. Prog. Lipid Res., 19, 107~118.

Inatani, R., N. Nakatani and H. Fuwa. 1983. Antioxidative effect of the constituents of rosemary (*Rosemarinus officinalis* L.) and their derivatives. Agric. Biol. Chem., 47, 521~528.

金田尚志. 1982a. 過酸化脂質. 油化學, 31, 712~714.

金田尚志. 1982b. 油脂の食品としての利用に関する研究. 油化學, 31, 903~908.

金田尚志. 1984. 食品の化學的變質感染および安定性について. “加工食品と食品衛生學”. 新思潮社, 東京, pp. 60~101.

神田豊輝・中島智恭. 1981. ハーフ系スパイスからの天然抗酸化劑について. New Food Industry, 23, 36~40.

Kinsella, J. E. 1988. Food lipids and fatty acids; Importance in food quality, nutrition and health. Food Technol., 42, 124~140.

Lee, K. H., I. H. Jeong, J. S. Shu, W. J. Jung and J. H. Ryuk. 1988. 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, 225~231.

- 松下雪郎. 1986. 食品加工と脂質. “食品の加工と營養科學”. 日本農藝化學會編, 朝倉書店, 東京, pp. 47~65.
- 中村惠雄. 1983. 抗酸化劑開發の現狀と使用上の問題點. *New Food Industry*, 25, 43~46.
- Nakatani, N. and R. Inatani. 1984. Two antioxidative diterpene from rosemary(*Rosemarinus officinalis* L.) and a revised structure for rosemanol. *Agric. Biol. Chem.*, 48, 2081~2085.
- Nakatani, N. and H. Kikuzaki. 1987. A new antioxidative glucoside isolated from oregano(*Origanum vulgare* L.). *Agric. Biol. Chem.*, 51, 2727~2732.
- 日本油化學協會. 1983. 基準油脂分析試驗法, 朝倉書店, 東京.
- Nishizuka, Y. 1984. The role of protein kinase C in cell surface signal transduction and tumor promotion. *Nature*, 308, 27~31.
- 野崎一彦. 1989. 로스마리의抗酸化性. *New Food Industry*, 31, 27~31.
- Olcott, H. S. and E. Einset. 1958. A weighing method for measuring the induction period of marine and other oils. *JAACS*, 35, 161~162.
- 太田靜行. 1986. 各種食品に對する酸化防止劑の使用法. *New Food Industry*, 28, 29~38.
- 嵯峨井勝. 1982. 營養と脂質過酸化. 變異源と毒性, 5, 223~232.
- Sanders, T. A. B., M. Vickers and A. P. Haines. 1981. Effect on blood lipids and haemostasis of a supplement of cod-liver oil, rich in eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acids in healthy young man. *Clin. Sci.*, 61, 317.
- 田中治夫. 1974. 香辛料の利用および藥理學的作用について. *New Food Industry*, 16, 25~31.
- 徳丸七恵. 1988. 香辛料の抗菌性と抗酸化性. *New Food Industry*, 30, 12~16.
- Ueda, S., H. Yamashita and Y. Kuwabara(1982): Inhibitor of *Clostridium botulinum* and *Bacillus* sp. by spice and favouring compounds. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaish*, 29, 390~391.
- 渡邊幸雄·綾野雄幸. 1974. 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, 181~183.
- 山下晴美. 1985. 香辛料を利用した天然系保存劑. *New Food Industry*, 27, 35~41.

1992년 6월 10일 접수

1992년 9월 5일 수리