

Rosemary, Sage, Clove 및 Nutmeg의 휘발성 및 비휘발성 성분의 항산화성

이영춘 · 윤종훈*

중앙대학교 식품가공학과, *오뚜기 중앙연구소

Antioxidative Effects of Volatile Oil and Oleoresin Extracted from Rosemary, Sage, Clove and Nutmeg

Young-Chun Lee and Jong-Hoon Yoon*

Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, Ansong
*Ottogi Research Center

Abstract

This study was designed to investigate the antioxidative effects of volatile oil and oleoresin of rosemary (*Rosmarinus officinalis* Linné), sage (*Salvia officinalis* Linné), clove (*Syzygium aromaticum* Merrill) and nutmeg (*Myristica fragrans* Houttuyn) using the Rancimat and POV test. The antioxidative effects of steam volatile oils of rosemary, sage, clove, and nutmeg were not statistically significant, at the levels of 0.01, 0.05, 0.1% added to lard. The antioxidative effects of oleoresin of above 4 spices were increased with the oleoresin concentration. The comparison of the results between Rancimat and POV test of above 4 spices was almost same.

Key words: antioxidative, volatile oil, oleoresin, rosemary, sage, clove, nutmeg

서 론

각종 식용유지 및 유지 함유식품은 불포화 지방산을 함유하고 있기 때문에 제조, 가공, 저장, 유통의 전 과정에 걸쳐 산화가 일어나기 쉬워서 식품의 품질 수명을 단축시킬 뿐만 아니라, 급성중독 및 간장장애를 일으키는 물질을 생성하게 된다⁽¹⁾. 현재 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 항산화제는 BHA(buthylated hydroxyanisole)와 BHT(butylated hydroxytoluene)인데, 이들은 시장에 유통되는 다양한 식품에 광범위하게 첨가되고 있다. 그러나, 이들은 휘발성이 아주 높고, 고온에서 쉽게 분해된다. 따라서, 후렌치 후라이나 포테이토 칩같은 식품에는 효과가 만족스럽지 못하다. 더우기 식물성 기름에는 효과가 낮고, 산패 초기의 불쾌취 진행을 막아 주지 못한다. BHT와 BHA 외에 새로이 개발된 케놀계 항산화제가 TBHQ(tertiary butylhydroquinone)인데, 이것은 산소흡수를 저지하는 능력은 우수하나, 산패에 따른 불쾌취의 진행을 늦추지는 못한다. 예를 들면, TBHQ로 안정화된 튀김국수의 경우 BHT로 안정화한 것보다 산소는 덜 흡수하지만, 산패취는 훨씬 강한 것을 느낄 수 있게 된다⁽²⁾. 또한, 합성 항산화제의 독성에 대한 연구는

오래 전부터 진행되어 왔으며, 'Food Chemical News'(1976)에 따르면, 페나 위장관 점막같은 조직과 간에 미치는 BHT의 유해성이 FDA에 보고된 바 있었다. 그로 인해서 전 세계적으로 케놀계 항산화제의 법적규제가 더욱 강화되고, 그 사용이 기피되고 있는 실정이다.

이러한 문제를 해결하기 위해서 효과나 안정성에서 사용상의 제약이 따르지 않고 항산화력이 강한 천연유래의 항산화제의 개발이 시급한 실정이다.

이 가운데 유사 이래로 식품에 많이 사용되고 있는 향신료는 향균성과 방부성 및 특수한 생리, 약리작용 뿐만 아니라 유지에 대한 항산화성이 있다고 널리 알려져 왔다⁽³⁾. 渡邊 등(1974)은 향신료의 항산화성분을 검색하는 진단계로서 10종류의 향신료(allspice, black pepper, red pepper, clove, ginger, mace, nutmeg, rosemary, sage 및 turmeric)의 수용성 및 에탄올 가용성 휘분을 조제하여 그들 추출액의 항산화성을 분말 향신료의 그것과 비교 검토하였다⁽⁴⁾.

또, 齊藤 등(1976)은 향신료 중에 존재하는 tocopherol과 향신료의 항산화효과와의 관계를 검토한 결과, 향신료 중의 tocopherol 함유량과 해당 향신료의 항산화 효과와는 일치하지 않아, 향신료 중에 존재하는 tocopherol 이외의 물질이 향신료의 항산화성에 관여하고 있다고 추정하였다⁽⁵⁾.

본 연구에서는 예비실험 결과 항산화성이 인정되는

Corresponding author: Jong-Hoon Yoon, Ottogi Research Center, 166-4 Pyeong-Chong Dong, Dong-An Gu, An-Yang Si, 430-070, Korea

clove, nutmeg, rosemary, sage를 시료로 선정하여, 수 증기 증류법으로 얻은 휘발성 정유성분과 용매추출에 의하여 얻은 비휘발성 추출물과의 항산화성을 비교하여 항산화성이 우수한 성분을 얻는데 목적이 있다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 향신료는 미국 Griffith Laboratory Inc.에서 구입한 rosemary(*Rosmarinus officinalis* Linné), sage(*Salvia officinalis* Linné), clove(*Syzygium aromaticum* Merrill) and nutmeg(*Myristica fragrans* Houttuyn)이었다. 기질로 사용한 lard는 삼립유지(주)에서 구입한 "삼립돋지"로, 4°C 냉장고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

Steam Volatile Oil의 추출

향신료의 국제적인 공정시험법인 ASTA(American Spice Trade Association)에 의한 분석방법 Method No. 5에 따라 steam volatile oil (Modified Clevenger Method)을 추출하여 사용하였다⁽⁶⁾.

Methanol에 의한 추출법

Clove, nutmeg, rosemary, sage 등 4가지 향신료의 비휘발성 정유성분은 Economou, K. D. 등(1991)의 방법에 따라 추출하였다⁽⁷⁾. 즉, 향신료를 분쇄 후 0.5 mm 체망에 통과시켜, 분쇄된 향신료 1에 메탄올 8의 비율로 60°C에서 교반하면서 2시간 동안 추출하였다. 혼합물을 여과하고 나머지도 동일한 조건하에서 반복추출하고, 합쳐진 여액을 rotary evaporator로 25°C에서 농축한 후, 병에 밀봉하여 냉암소에 보관하면서 실험에 사용하였다.

항산화력의 측정

기질유인 lard에, 4종의 향신료에서 추출한 휘발성정유 및 비휘발성정유를 각각 0.01, 0.05, 0.1% 첨가하여 Rancimat(Model 679, Switzerland)에 의하여 95°C에서 유도기간을 측정하였다. 시료량은 2.5 g이었고 유속은 20 L/hr로 유지하였다. 그리고 용량이 20 ml인 갈색 플라 스틱병에 100 g씩의 시료를 충전하여 37.0±0.5°C로 유지되는 항온기에 보존하면서 일정기간마다 꺼내어 경시적인 과산화물가의 변화를 측정하여 산화안정성을 비교하였다. 과산화물가의 측정방법은 AOAC(1984)의 28.026을 따랐다.

결과 및 고찰

휘발성 및 비휘발성 정유성분의 첨가가 유도기간에 미치는 영향

기질유를 lard로 하고, 향신료의 정유성분을 각각 0.01, 0.05, 0.1% 첨가하여 Rancimat 시험법에 의하여 유도기

Table 1. Effects of volatile oils extracted from 4 spices on the induction time of lard^(1,2)

Treatment % added Spices	Control	Volatile Oil		
		0.01	0.05	0.1
Sage	8.7±0.32 ^a	9.5±0.52 ^a	9.2±0.38 ^a	10.2±0.72 ^a
Rosemary	8.7±0.32 ^a	9.4±0.24 ^a	9.1±0.23 ^a	8.9±0.08 ^a
Clove	8.7±0.32 ^a	10.0±0.34 ^a	8.9±0.10 ^a	9.4±0.09 ^a
Nutmeg	8.7±0.32 ^a	10.0±1.00 ^a	9.5±0.90 ^a	9.7±1.01 ^a

¹⁾Mean values of three replications. (mean±standard deviation)

²⁾Means with the same letter in the same column are not significantly different (p<0.01)

Table 2. Effects of oleoresins extracted from 4 spices on the induction time of lard^(1,2)

Treatment % added Spices	Control	Oleoresin		
		0.01	0.05	0.1
Sage	8.7±0.32 ^a	9.6±0.21 ^{ab}	15.1±0.62 ^b	23.2±1.19 ^c
Rosemary	8.7±0.32 ^a	12.4±0.57 ^{ab}	15.6±0.04 ^b	30.4±0.96 ^c
Clove	8.7±0.32 ^a	9.7±0.25 ^{ab}	14.8±0.22 ^b	22.1±0.54 ^c
Nutmeg	8.7±0.32 ^a	11.3±0.09 ^{ab}	17.8±0.61 ^b	28.3±1.47 ^c

¹⁾Mean values of three replications. (mean±standard deviation)

²⁾Means with the same letter in the same column are not significantly different (p<0.01)

간을 시험한 결과는 Table 1~2와 같았다. 95°C에서 각각의 향신료의 유도기간은, Sage의 경우 휘발성 정유 성분은 농도에 따라 9.5, 9.2, 10.2시간이고 비휘발성 정유 성분은 9.6, 15.1, 23.2시간이며, 이때의 blank는 8.7시간이었다. 또한 rosemary의 휘발성 정유 성분은 각각 9.4, 9.1, 8.9시간이었고, 비휘발성 정유 성분은 각각 12.4, 15.6, 30.4시간이었다. Clove의 휘발성 정유 성분의 유도기간은 각각 10.0, 8.9, 9.4이고, 비휘발성 정유 성분은 9.7, 14.8, 22.1시간이었다. Nutmeg의 휘발성 정유 성분은 유도기간이 각각 10.0, 9.5, 9.7시간이고, 비휘발성 정유 성분은 각각 11.3, 17.8, 28.3시간이었다. 상기 결과를 종합해 보면 향신료의 휘발성 정유 성분은 항산화효과가 없었으나, 비휘발성 정유 성분에는 4종의 향신료 공히 항산화효과가 현저했음을 알 수 있었다.

이 시험의 결과를 渡邊 등(1974)이 보고한 결과와 비교해 보면 다음과 같음을 알 수 있었다. 즉, 渡邊의 연구에서는 분말 향신료, 수용성 회분, 에탄올 가용성 회분을 lard에 각각 0.25% 첨가하여 POV가 100 meq/kg에 도달하는데 걸리는 유도기간을 측정한 바, 대조구에서 5.7시간인 것이 수용성 회분의 경우 sage, rosemary 및 clove의 유도기간이 6.9, 8.2, 13.9로 약간의 항산화성을 보이고 있으나, 에탄올 가용성 회분의 경우는 42.1, 58.5, 18.9시간으로 수용성 회분에 비해 각각 6.1, 7.1, 1.4배의 항산화성을 보이고 있었다. 본 연구 결과에 따르면, lard에 0.1%의 휘발성 및 비휘발성 정유성분을 첨가시

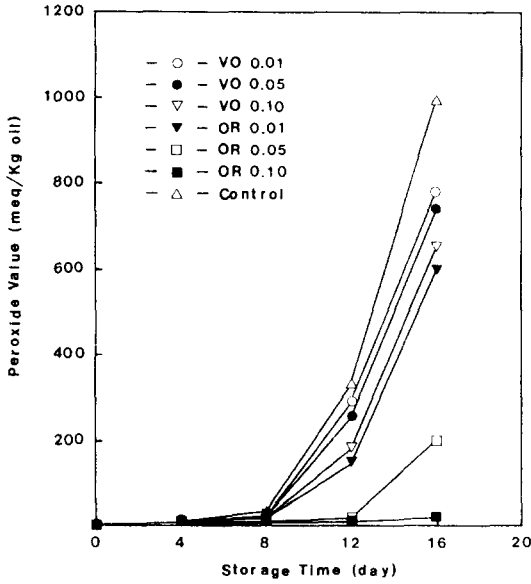


Fig. 1. Changes of peroxide values of lard with volatile oil and oleoresin of sage at 37°C
VO: Volatile oil, OR: Oleoresin

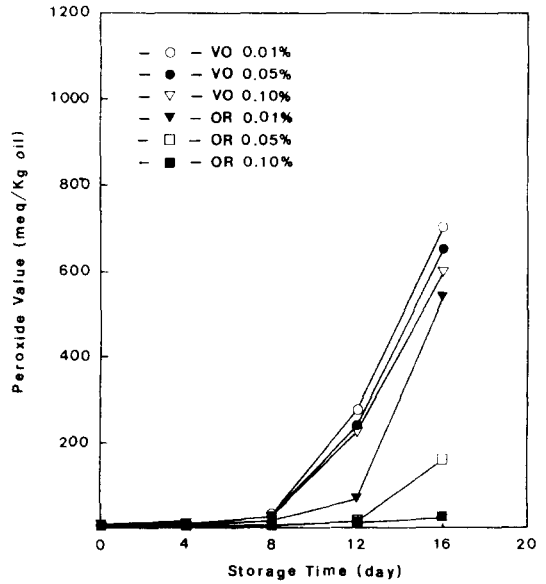


Fig. 3. Changes of peroxide values of lard with volatile oil and oleoresin of nutmeg at 37°C
VO: Volatile oil, OR: Oleoresin

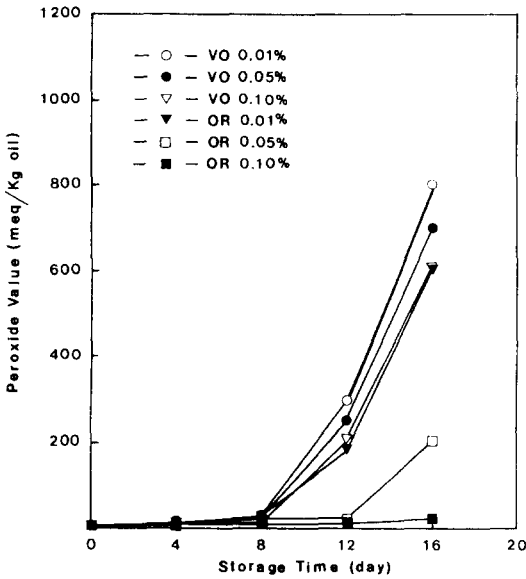


Fig. 2. Changes of peroxide values of lard with volatile oil and oleoresin of rosemary at 37°C
VO: Volatile oil, OR: Oleoresin

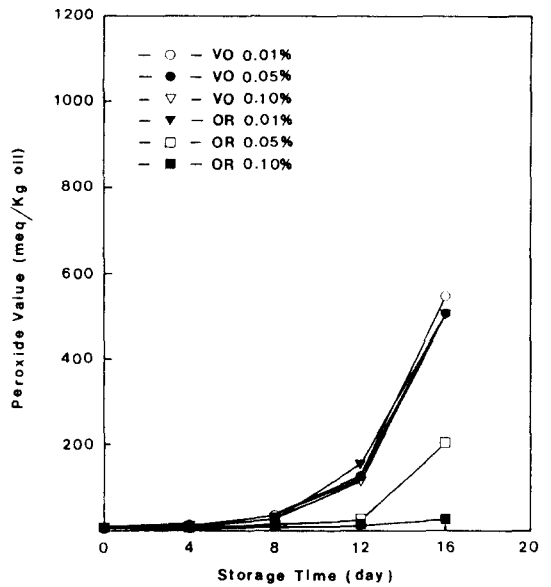


Fig. 4. Changes of peroxide values of lard with volatile oil and oleoresin of clove at 37°C
VO: Volatile oil, OR: Oleoresin

Rancimat에 의한 유도기간이 대조구에서 8.7시간인 것이 sage, rosemary 및 clove의 휘발성 정유성분의 경우 10.2, 8.9, 9.4시간으로 항산화성이 미미했으나, 비휘발성 정유성분의 경우 23.2, 30.4, 22.1시간으로 휘발성 정유성분에

비해 2.3, 3.4, 2.4배의 항산화성을 보이고 있는 것으로 보아 향신료의 항산화성은 항산화물의 농도, 추출용매, 추출방법, 시험방법에 따라 다소간 차이가 있음을 알 수 있었다.

휘발성 및 비휘발성 정유성분의 첨가가 Peroxide value에 미치는 영향

Lard를 기질유로 한 향신료의 과산화물가에 미치는 영향을 농도 증가에 따라 측정된 결과를 그래프로 나타낸 것은 Fig. 1~4와 같았다. 이 결과도 Rancimat의 측정결과와 같이 비휘발성 정유성분의 항산화효과는 농도에 따라 증가함을 알 수 있으며, 휘발성 정유성분은 항산화효과가 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서, Rancimat에 의한 유도기간 및 POV의 측정결과는 상호 일치함을 알 수 있었다. 최 등(1992)의 연구에서도 palm oil과 lard를 기질로 한 불나무 추출물의 항산화효과를 시험한 결과, Rancimat 시험과 POV 측정결과가 유사하여 palm oil과 lard에 대한 항산화 효과를 입증한 바 있다¹⁹⁾.

요 약

천연 향신료의 항산화력을 탐색하기 위하여 향산화력이 있다고 보고된 rosemary, sage, clove, nutmeg 등 4종의 휘발성 정유성분 및 비휘발성 추출물을 수증기 증류법 및 용매 추출법을 써서 추출하였다. 항산화성은 lard를 기질로 하여 랜시맷법과 POV를 측정하여 비교한 바, 다음과 같은 결과를 얻었다.

Rosemary, sage, clove 및 nutmeg 등 4종의 향신료를 랜시맷법에 의하여 휘발성 정유성분의 유도기간을 측정된 결과, 농도를 0.01, 0.05, 0.1%로 증가시켰으나, 4종 공히 유의적인 차이가 없어 항산화력이 없는 것으로 평가되었다. 상기 4종 향신료의 비휘발성 정유성분을 랜시맷법에 의하여 유도기간을 측정된 결과, 농도를 0.01, 0.05, 0.1%로 증가시키기에 따라, 항산화성이 증가하였고 특히 rosemary, nutmeg가 항산화효과가 컸다. 4종 향신료의 항산화력을 POV를 측정하여 비교한 결과, 랜시맷법으로 측정된 결과와 동일함을 알 수 있었다. 따라서, lard사용 제품류에 상기 4종 향신료의 비휘발성 정유성분을 0.1% 첨가시키면 현저한 항산화효과를 얻을 수 있을 것이다.

문 헌

1. Haumann, B.F.: Firms seeking products they can label

- as natural. *Inform*, 1, 1102(1990)
2. Chang, S.S.: Natural antioxidants from rosemary and sage. *J. of Food Science*, 42, 1102(1977)
3. Greenberg, S. and Ortiz, E.L.: The Book of Spices, Times Books International, Singapore, p.8(1983)
4. 渡邊幸雄, 綾野雄幸: 粉末香辛料から調劑された水ならびエタノール可溶區分の抗酸化性. *營養と食糧*, 27, 181(1974)
5. 齊藤浩, 淺利高泰: 香辛料のトコフェロール含有量について. *營養と食糧*, 29, 289(1976)
6. Official analytical methods of the American Spice Trade Association, 3rd Edition, American Spice Trade Association, INC. New Jersey, p.8(1985)
7. Economou, K.D.: Antioxidant activity of some plant extracts of the Family Labiatae. *JAOCS*, 68, 109(1991)
8. Hirahara, F.: Antioxidative activity of various spices on oils and fats. *營養學雜誌*, 32, 1(1974)
9. Kasuga, A.: Antioxidant activities of edible plants. *日本食品工業學會誌*, 35, 22(1988)
10. 大澤俊彦: ゴマ種子中リグナン類線體の抗酸化性. *Food Chemicals*, 2, (1988)
11. Asakawa, T.: A modified TBA test for the determination of lipid oxidation. *油化學*, 24, 55(1975)
12. Inatani, R.: Antioxidative effect of the constituents of rosemary and there derivatives. *Agric. Biol. Chem.* 47, 521(1983)
13. Dramer, R.E.: Antioxidants in clove. *JAOCS*, 62, 111(1985)
14. Inatani, R.: Structure of a new antioxidative phenolic diterpene isolated from rosemary. *Agric. Biol. Chem.*, 46, 1661(1982)
15. Moore, R.N.: A comparative evaluation of several antioxidants in edible fats. *JAOCS*, 29, 1(1977)
16. Nitta, Y.: The antioxidative effect of various spices in foods. *調理科學*, 10, 254(1977)
17. 차가성, 최춘연: 랜시맷법에 의한 들기름의 산화안정성 측정. *한국식품과학회지*, 22, 65(1990)
18. 정창기, 박완규, 유익제, 박기문, 최춘연: 카레 향신료 정유성분의 항균성. *한국식품과학회지*, 22, 716(1990)
19. 최 응, 신동화, 장영삼, 신재익: 식용유지에 대한 불나무의 항산화 효과. *한국식품과학회지*, 24, 320(1992)

(1993년 4월 10일 접수)