

Crude Gingerol의 항산화 효과

I. 생강 Gingerol의 열안정성 및 대두유에 대한 농도에 따른 항산화 효과

백숙은 · 우상규

한양대학교 가정대학 식품영양학과

Antioxidant Activity of Crude Gingerol

I. Thermal Stability of Gingerol from Ginger and Effect
of its Concentration on the Oxidation of Soybean Oil

Beak Suk-Eun and Woo Sang-Kyu

Department of Food and Nutrition, Hanyang University

Abstract

This study was carried out to investigate the thermal stability of gingerol from Ginger and effect of its concentration on the oxidation of soybean oil. After Heating gingerol, the contents of remained gingerol was measured by HPLC. After heat treatment at 105°C for 3 hours, 94.5% of gingerol was remained, whereas at 165°C for 30 min., only 10% of gingerol was remained. Crude gingerol was also added to soybean oil at the concentration of 0.02%, 0.1% and 0.2% by weight of oil, respectively. The oils with crude gingerol were heat-treated at 105°C for 5 hours and 165°C for 30 minutes, respectively, and then the heat-treated oils were incubated at 45°C for 25 days. The peroxide value of the oils was measured in order to estimate the antioxidant activity of crude gingerol compared with BHT. In the soybean oil heated at 105°C for 5 hours, crude gingerol showed antioxidant activity at all concentration and the activity was more effective than 0.02% BHT. And during the storage of the heat-treated oils at 45°C, the antioxidant activity of crude gingerol increased in direct proportion to its concentration. In the soybean oil heated at 165°C for 30 minutes and then stored at 45°C, the antioxidant activity of crude gingerol increased in direct proportion to its concentration.

I. 서 론

천연 항산화물질¹⁾은 많은 식품들, 즉 두류, 종실류, 향신류 및 가수분해된 동식물 단백질과 비효소 갈색화 반응 생성물 등에서 발견되며, 합성항산화제와 마찬가지로 환원제, free radical chain의 방해제 및 singlet oxygen quencher로서 또는 산화촉진 금속의 불활성제로서 작용한다.

이러한 천연의 항산화 성분을 함유하는 생강(*Zingiber officinale* Roscoe)^{2,3)}은 생강과에 속하는 아열대 및 열대성 다년생 식물로서 근경을 주로 식용하며, 그 특유한 향기와 매운 맛으로 인하여 오랫동안 향신료로서 사용되어 왔으며, 또한 약리효능도 갖고 있어 한방에서도 건위제 및 발한제로 사용되고 있다.

생강의 풍미성분⁴⁾은 정유성분(essential oil)과 매운맛 성분을 함유하는 올레오레진(oleresin)으로 분류되며, 특히 gingerol, ginerone 및 Shogaol 등이 매운맛 성분으로서, 이들이 항산화효과를 나타내는 것으로 알려져 있다^{5,6)}.

생강의 항산화 효과를 실험한 보고는 木原⁷⁾ 등이 돈지에 생강을 포함한 17종의 향신료 용매추출물을 첨가하여 산화시켰을 때 이들중 생강은 4번째의 항산화력을 나타낸다고 보고하였으며, 또한 쿠키류 및 고구마칩 등에 1~2% 첨가된 생강은 우수한 항산화효과를 나타냈다고 보고하였다. 이⁸⁾는 생강즙을 2% 첨가한 고등어를 냉동저장하면서 고등어 기름의 과산화물기를 측정한 결과, 생강즙을 첨가한 고등어 기름의 과산화물기는 BHT 및 토코페롤을 첨가한 고등어보다 낮았다고 보고하였고, 이⁹⁾는 0.02%의 gingerol을 linoleic acid-carotene-water에 멀็ด에 첨가하여 그 항산화효과를 실험한 결과, gingerol의 항산화효과는 BHT나 BHA의 효과보다는 떨어졌으나 우수한 항산화 효과가 있었다고 보고하였다. 김⁹⁾은 대두유 및 면실유에 생강 올레오레진을 1%, 3% 및 5% 첨가한 결과, 45°C에서는 3% 농도의 항산화효과가 가장 높았으며 185°C에서는 모든 농도에서 BHT 및 토코페롤보다 높은 항산화효과를 나타냈다고 보고하였다.

이제까지 생강 항상화 효과에 대한 많은 연구가 되어 왔으나 crude gingerol의 첨가농도에 따른 항산화 효과를

보고한 것은 많지 않으며, 단지 홍¹⁰⁾이 돈지에 첨가된 crude gingerol은 그 농도에 비례하여 항산화 효과가 증가되었다는 보고가 있을 뿐이다. 또한, gingerol은 생강 항산화성분일 뿐만 아니라 생강의 품질을 나타내는 지표성분¹¹⁾으로서, 조리 및 가공중의 gingerol의 열에 대한 안정성을 고려하는 것이 필요하다고 사료되어, 본 연구에서는 생강에서 얻은 crude gingerol의 열안정성 및 대두유의 산화에 미치는 crude gingerol의 농도의 영향을 실제 조리 및 저장온도를 고려하여 조사하였기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에서 시료로 사용한 생강은 1991년 10월 전라북도 완주군 봉동읍에서 채취한 것을 구입하여 세척한 후 2 mm 두께로 절단하여 사용하였다. 항산화효과 측정기질로 사용한 대두유는 항산화제가 첨가되지 않은 것을 (주)하인즈로부터 구입하여 사용하였고, 사용전 대두유의 과산화물가(POV)¹²⁾, 산기(AV)¹³⁾ 및 요오드가(IV)¹⁴⁾는 각각 0.13 meq/kg oil, 0.054 및 133.2였다. 한편, 생강으로부터 crude gingerol 추출에 사용한 용매 및 기타 분석시약은 특급품이었으며, 6-gingerol과 BHT(butylated hydroxy toluene)는 (주)松浦藥業(Japan)과 Nikki Universal Co., Ltd.(Japan) 제품을 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

(1) Crude gingerol의 추출

생강으로부터 crude gingerol 추출은 Connell¹⁵⁾법에 준하여 행하였다.

(2) 추출된 crude gingerol의 열안정성 측정

추출된 Crude gingerol을 vial(dia : 2.5 cm)에 일정량 취하여 105°C에서 24시간 동안 또는 165°C에서 2시간 동안 저장하면서 일정시간 간격으로 gingerol의 잔존량을 HPLC로 분석하였다. 사용한 HPLC는 Water Associates Model 244이었으며, 분석조건은 Column은 Lichro CART RP-18(Merck Co., 10 μm, 250 mm 4 mm I.D.)을, 검출기는 UV 280 nm을, mobile phase는 acetonitrile/Water(32 : 62, v/v)이었다.

(3) Crude gingerol의 농도가 대두유의 산화에 미치는 영향 측정

Crude gingerol을 대두유에 각각 0.02%, 0.1% 및 0.2% (w/w) 첨가하여 vial(dia : 2.5 cm)에 7g씩 나누어 넣고 105°C에서 5시간 또는 165°C에서 30분간 가열한후, 열처리된 대두유를 45°C에서 25일간 저장하면서 과산화물가의 변화를 측정하여 대조군과 0.02% BHT 첨가군과 비교하였다. 과산화물가는 日本基準油脂分析法¹²⁾에 준하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

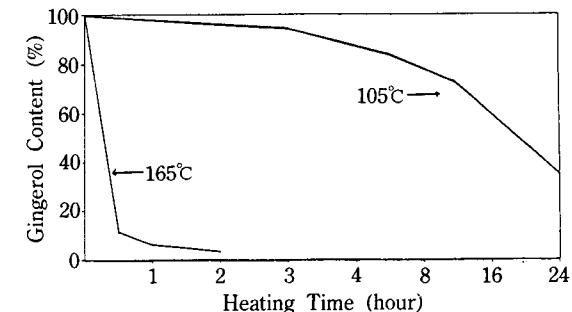


Fig. 1. Plot of heating time vs. gingerol content at 105°C and 165°C.

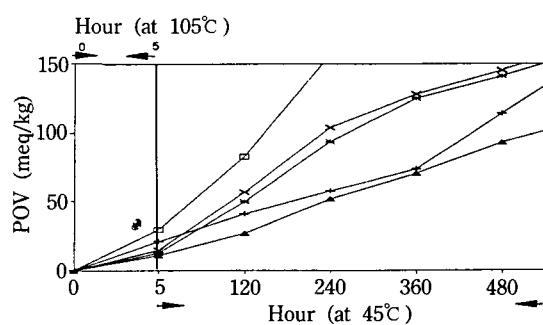


Fig. 2. Changes of peroxide value in soybean oil with BHT and various concentrations of Crude Gingerol and without antioxidants.

■ control, + BHT, ▲ G: 0.2%, * G: 0.1%, × G: 0.02%, G: Crude gingerol.

Fig. 1은 추출된 crude gingerol을 105°C 및 165°C에서 열처리하면서 시간의 경과에 따른 gingerol의 잔존량을 HPLC로 측정한 결과이다.

105°C에서 3시간, 6시간 및 24시간 동안 열처리된 crude gingerol에는 각각 94.5%, 84.7% 및 35.5%의 gingerol이 잔존하는 것으로 나타나서, gingerol은 105°C의 열에서는 비교적 안정한 것으로 보이며, crude gingerol을 165°C에서 30분, 60분 및 120분간 열처리하면 각각 10.2%, 4.7% 및 3.4%의 gingerol이 잔존하는 것으로 나타나서 고온에서는 상당히 불안정한 것으로 사료된다.

Connell¹⁶⁾에 의하면 gingerol은 200°C에서 열분해되어 gingerol이 되며, 불쾌한 냄새를 나타내며, 생강 특유의 매운맛이 소실되므로 바람직하지 않다고 보고하였다. 따라서 조리, 가공 및 저장 중의 생강 gingerol의 열에 대한 안정성을 고려하는 것은 바람직하다고 사료된다. 그러나, 생강이 조리 및 가공에 사용될 경우 165°C에서 30분 이상 노출되는 일은 극히 드물며, 주로 습열 조리 온도(105°C) 및 그 이하의 온도에서 사용되므로 실제 조리 및 가공중의 열처리는 생강 gingerol의 항산화효과에 그다지 큰 영향을 주지는 않을 것으로 생각되었다.

한편, 생강을 식품의 습열조리(105°C)에 사용한 다음 그 식품을 저장하는 경우를 고려하여서, 0.02%, 0.1% 및

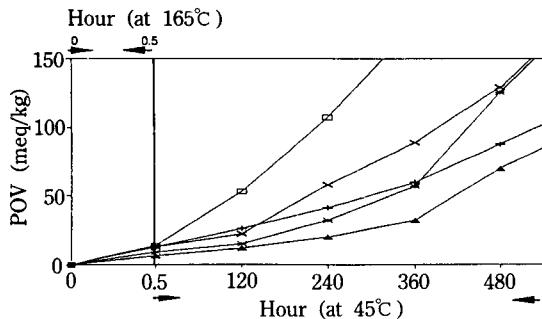


Fig. 3. Changes of peroxide value in soybean oil with BHT and various concentration of Crude Gingerol and without antioxidants.

□ control, + BHT, ▲ G: 0.2%, * G: 0.1%, × G: 0.02%, G: Crude gingerol.

0.2% 농도(w/w)의 crude gingerol을 대두유에 첨가하여 105°C에서 5시간 열처리한 다음, 열처리된 각각의 대두유를 45°C에서 저장하면서 과산화물가의 변화를 측정한 결과는 Fig. 2와 같았다.

유지의 과산화물가¹⁸는 유지산화의 일차 생성물인 hydroperoxide의 양을 측정하는 것이며, hydroperoxide는 불안정한 물질로서 자동산화의 진행정도에 따라 일단 최고치에 달한 후 hydroperoxide가 이차 산화생성물로 분해됨에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서 과산화물가는 유지산화의 초기단계에서 유지산화의 정도를 나타내는 유리한 지표로서 많이 사용되고 있다.

105°C에서 5시간 열처리된 대조군과 BHT 첨가군의 과산화물가는 각각 30 및 21 meq/kg oil이었으며, 0.02%, 0.1% 및 0.2%의 crude gingerol 첨가군의 과산화물가는 각각 15, 13 및 11 meq/kg oil이었다. 즉, 105°C에서 5시간 열처리된 crude gingerol 첨가군들은 대조군 및 BHT 첨가군보다 낮은 과산화물가를 나타내었으며, 첨가된 crude gingerol의 농도에 따른 항산화 효과의 차이는 크지 않았다.

그러나, 105°C에서 5시간 열처리된 대두유를 45°C에서 저장하면서 과산화물가를 측정한 결과 crude gingerol의 농도에 따른 항산화효과의 차이는 분명하게 나타났으며, 0.2% gingerol > BHT > 0.1% gingerol > 0.02% gingerol의 순서로 항산화효과를 나타내었다. 즉, 105°C에서 5시간 열처리된 대두유에서는 0.02%, 0.1% 및 0.2%의 gingerol 첨가군간의 항산화효과의 차이가 적은 반면 열처리후 45°C 저장 중에는 첨가된 gingerol 농도에 따른 항산화효과를 나타내었다. 따라서 지속적인 항산화효과를 나타내기 위하여 gingerol의 첨가농도가 증가되어야 할 것으로 생각되었다. 이러한 결과는 돈지에 crude gingerol을 0.06%, 0.08%, 0.1% 및 0.2%를 첨가하여 45°C에서 저장하면서 항산화효과를 비교한 결과, 농도증가에 따른 항산화효과의 증가가 나타났다는 홍¹⁰의 결과와 일치한다.

한편, 생강을 식품의 튀김조리(165°C)에 사용한 다음, 그 식품을 저장하는 경우를 고려하여서, 0.02%, 0.1% 및 0.2% crude gingerol을 대두유에 첨가하여 165°C에서 30분간 열처리한 후 45°C에 저장하면서 과산화물가의 변화를 측정한 결과는 Fig. 3과 같았다. 165°C에서 30분간 열처리된 대조군과 BHT 첨가군의 과산화물가는 각각 14 및 13 meq/kg oil이었으며, 0.02%, 0.1% 및 0.2%의 crude gingerol 첨가군의 과산화물가 13 meq/kg oil이었으며, 0.02%, 0.1% 및 0.2%의 crude gingerol 첨가군의 과산화물가는 각각 13, 9 및 6 meq/kg oil이었다. 즉, 0.1%와 0.2% crude gingerol 첨가군의 과산화물가는 대조군에 비해서 낮게 나타나 뚜렷한 항산화효과를 보였으나, 0.02% crude gingerol 및 BHT 첨가군은 대조군의 과산화물가와 비슷한 경향을 나타내어 거의 항산화효과를 나타내지 않았다.

165°C에서 30분간 열처리한 후 45°C에 저장된 gingerol 첨가군들의 과산화물가의 변화는 105°C에서 5시간 열처리한 후 45°C에서 저장된 대두유에서와 같은 경향을 나타내어서, crude gingerol이 첨가된 농도의 증가에 따라서 항산화효과가 증가되었다. 이는 생강차즙액을 pork patties에 0.05%, 0.1%, 0.25% 및 0.5% 첨가하여 조리한 후 4°C에 저장하면서 TBA가의 변화를 관찰한 결과, 생강차즙액 첨가 농도의 증가에 따라서 항산화효과가 증가되었다는 이⁵의 결과와도 일치하였다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, 대두유에 첨가된 crude gingerol의 농도가 증가할수록 그 항산화효과는 증가되므로, 습열조리 및 튀김조리에 생강이 첨가될 경우 이들 식품들의 저장기간이 길어질수록 생강의 첨가량을 증가시켜야 식품내 유지성분의 산화를 효과적으로 방지할 수 있을 것으로 사료되었다. 또한 gingerol이 유지식품에 첨가되어 습열 및 튀김조리를 할 경우 비교적 gingerol은 열에 안정한 것으로 사료된다.

IV. 요 약

본 실험에서는 생강에서 추출한 crude gingerol의 열안정성 및 대두유의 산화에 미치는 crude gingerol의 농도에 따른 항산화효과를 검토하였다.

105°C에서 3시간 가열된 crude gingerol에는 94.5%의 gingerol이 잔존하는 반면, 165°C에서 30분간 가열된 경우에는 10.2%의 gingerol이 잔존하였다.

0.02%, 0.1% 및 0.2%의 crude gingerol이 첨가된 대두유를 105°C에서 5시간 또는 165°C에서 30분간 열처리한 후 45°C에서 저장하면서 과산화물가의 변화를 측정하여 crude gingerol의 항산화효과를 BHT와 비교하였다. 0.02%, 0.1% 및 0.2%의 crude gingerol이 첨가된 대두유를 105°C에서 5시간 열처리 후 crude gingerol 첨가군은 BHT 첨가군보다 항산화효과가 높았으며, 이 대두유를 45°C에 저장하는 경우 crude gingerol의 항산화효과는 gingerol의 농도가 증가함에 따라서 증가하였

다. 165°C에서 30분간 열처리한 후 45°C에 저장된 0.02%, 0.1% 및 0.2%의 crude gingerol이 첨가된 대두유에서 crude gingerol의 농도가 증가함에 따라 그 항산화효과가 증가하였다.

참고문헌

1. Dugan, L.R., Natural antioxidants in Autoxidation in Food and Biological System., Plenum Press, New York, 251(1980).
2. 陳存仁, 圖說漢方醫藥大事典(中國藥學大學), 東都文化社, 174-177(1984).
3. 韓德龍, 現代生藥學, 韓國學習教材社, 90(1985).
4. Connell, D.W., The chemistry of the essential oil and oleoresin of ginger. Flavour Industry, 1,677(1970).
5. Lee, Y.B., Kim, Y.S. and Ashmore, C.R., Antioxidant property in Ginger Rhizome and its Application to meat products. *J. of Food Science*, 51: 1, 20-23(1986).
6. 이인경, 안승요, Gingeroil의 산화방지효과, 한국식품과학회, 17(2): 55-59(1985)
7. 木原芳次郎, 井上, 食品工誌, 9: 26(1962).
8. 이연경, 이해성, 양파와 생강즙의 처리가 냉동고등어의 지질산화와 지방산 조성에 미치는 영향, 한국영양식량학회지, 19(4): 321-329(1990).
9. 김은정, 생강추출물의 항산화 효과 연구, 성신여대 석사논문 (1991).
10. 홍정희, 천연향신료의 항산화효과에 관한 연구, 고래대식량개발 대학원 석사논문 (1989).
11. 日本油化學會誌, 基準油脂分析法 2, 4: 22-73(1977).
12. Pearson, D., Laboratory Techniques in Food Analysis, Butterworths and Co., Ltd., London, p. 125(1970).
13. A.O.A.C., Official Methods of Analysis, 13th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington D. C., 140(1980).
14. Connell, D.W. and Sutherland M.D., A Re-examination of gingerol, shogal and zingerone, the pungent principles of ginger(*Zingiber officinale roscoe*), *Aust. J. Chem.*, 22: 1033-43(1969).
15. 신애자, 열분석에 의한 생강 엑기스의 품질평가, 한국식품과학회지, 22(3): 229-233(1990).
16. Connell, D.W., Natural pungent compounds III. The paradols and associated compounds., *Aust. J. Chem.*, 23: 369(1970).
17. 李盛雨 外 2人, 三稿 食品化學, 修學社, 94-95(1992).