

Gingerol이 첨가된 대두유의 산화에 미치는 온도의 영향

백숙은

한양대학교 가정대학 식품영양학과

Effect of temperature on Antioxidant of Crude Gingerol

Baek, Suk Bun

Department of Food and Nutrition, Hanyang University

Abstract

The antioxidant activity of gingerol according to temperature on soybean oil were examined by measuring peroxide value(POV). The induction period(IP) of soybean oil was 45; 276.0, 65; 17.0 and 105°C; 4.7 hours respectively by measuring POV. The relative antioxidant effectiveness(RAE) of gingerol group were 45; 191, 65; 200, 65; 150, 85; 132 and 105°C; 106%.

The activation energies(Ea) and temperature coefficients(Q₁₀) for Arrhenius equations at 45~105°C, was estimated in order to find out the influence of temperature on the oxidation of soybean oil containing various antioxidants. The soybean oil was more unstable at 45~65°C than at 65~105°C in the Ea and Q₁₀. The soybean oils containing gingerol were more stable than the control group at 45~105°C, however, BHT group was unstable compared to gingerol group at 85~105°C.

I. 서 론

항산화력이 우수하고 안전한 항산화제에 관심이 높아지면서 천연의 항산화성분에 관한 연구가 활발해지고 있다. 이 중 조리에 많이 사용해 온 생강은 그 항산화력의 실용화를 위해서, 생강 항산화성분의 첨가 농도, 유지의 종류, 산화온도에 따른 항산화력의 차이에 관한 연구가 요구된다.

따라서 전보에서 대두유 산화에 대한 gingerol의 첨가 농도에 따른 항산화 효과를 본 결과 gingerol 0.02% < 0.1% < 0.2%의 순으로 나타났고¹⁾, 각 유지에 대한 gingerol의 상대적 항산화효과는 팜유 < 어유 < 대두유 < 돈지의 순으로 돈지의 산화를 가장 지연시켰다²⁾.

본 연구에서는 생강 gingerol이 첨가된 대두유의 산화에 대한 온도에 영향력을 기존의 항산화제와 비교하였으며, 특히 항산화제가 첨가된 대두유의 산화 반응을 역학적으로 조사하기 위해서 산화중에 생성되는 과산화물의 변화를 기초로 반응속도론적 연구를 행하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 시료로 사용한 crude gingerol은 생강에서 Connell³⁾법에 준하여 추출되었고, 비교군으로 DL- α -tocopherol은 Henkel Co., Ltd. (U.S.A.) 제품을, BHT(butylated hydroxytoluene)는 Nikki Universal Co., Ltd. (Ja-

pan) 제품을 사용하였으며, 기타 분석시약은 일반 특급품 및 일급품을 사용하였다.

대두유는 정제 후 항산화제를 첨가하지 않은 것으로 (주)하인즈로부터 구입하였고, 산화실험 직전에 측정된 대두유의 과산화물가(POV)⁴⁾, 산가(AV)⁵⁾, 요오드가(IV)⁶⁾는 각각 0.13 meq/kg oil, 0.054, 133.2였다.

2. 실험 방법

(1) Gingerol이 첨가된 대두유의 산화에 미치는 온도의 영향

생강에서 추출된 gingerol을 대두유에 0.2%(w/w) 농도로 첨가한 것을 vial(dia: 2.5 cm)에 각각 7g씩 넣어서 45, 65, 85 및 105°C에서 산화시키면서 일정시간 간격으로 과산화물가를 측정하였다. 비교군은 0.02%(w/w) 농도의 BHT와 tocopherol 첨가군을 조제하여 gingerol의 항산화 효과와 비교하였다. 한편, 각 시료의 과산화물가가 30 meq/kg oil에 도달하는 시간을 유도시간⁷⁾으로 설정하였으며, 이들 유도시간으로부터 상대적 항산화 효과⁸⁾를 다음과 같이 산출하여 비교하였다.

상대적 항산화효과(%) =

$$\frac{\text{항산화제 첨가군의 유도시간}}{\text{무첨가군의 유도시간}} \times 100$$

(2) Gingerol이 첨가된 대두유의 산화에 대한 반응속도론적 연구

Gingerol의 항산화효과에 온도가 미치는 영향력을 유지산화증에 과산화물의 축적속도에 따른 반응속도론적 연구⁹⁾를 행하였다. 유지 산화온도의 절대값의 역수에 대하여 유도기간의 Log값과 관계식인 Arrhenius 방정식과, 이 방정식으로부터 활성화에너지(Ea) 및 온도계수(Q₁₀)는 아래와 같이 계산하였다^{10,11)}

$$\text{Log}T_p = Ea/2.303 R(1/T) + \text{constant}$$

T_p : 과산화물 30 meq/kg oil에 도달하는 시간(hour)

Ea : 활성화 에너지 (kcal/mol)

R : 기체상수 (1.987)

T : 절대온도 (°K)

$$\text{Log}Q_{10} = 2.19 \times Ea/T(T + 10)$$

Q₁₀ : 온도 10°C 상승에 따른 산화 속도의 증가

Ea : 활성화 에너지 (kcal/mol)

T : 절대온도 (°K)

III. 실험결과 및 고찰

1. Gingerol이 첨가된 대두유의 산화에 미치는 온도의 영향

여러가지 온도에서 gingerol의 항산화 효과를 알아보기 위하여 gingerol이 0.2% 첨가된 대두유를 45, 65, 85 및 105°C 에서 과산화물가의 변화를 경시적으로 살펴 본 결과 Fig. 1, 2, 3, 4와 같다. Gingerol이 첨가된 대두유는 모든 온도에서 BHT 및 tocopherol보다 대두유의 산화를 지연시켰으며, gingerol>BHT>tocopherol순으로 산화가

지연되었다.

본 결과를 과산화물 30 meq/kg oil에 달하는데 걸린 시간, 즉 유도기간으로 나타내면 Table 1과 같다. 항산화제가 첨가되지 않은 무첨가군(control) 및 항산화제 첨가군 모두 유도기간이 온도 상승에 따라서 급격히 감소되었으며, 특히 45~65°C의 유도기간의 차이가 상당히 높았다. 무첨가군의 45, 65, 85 및 105°C에서 유도기간이 276.0, 48.0, 17.0 및 4.7시간으로 나타났으며, 105°C의 유도기간 4.7시간을 기준으로 보면 45, 65 및 85°C 각각에 대하여 59, 10 및 4배로 유도기간이 증가되는 것으로 나타났다. 이렇게 45°C에서 65°C사이의 유도기간의 차이가 큰 것을 일반적인 유지의 온도 상승에 따른 산화 특성이라는 박¹²⁾의 보고와 일치하였다.

무첨가군의 유도기간에 대하여 gingerol, BHT 및 tocopherol의 상대적 항산화 효과를 Fig. 5에 나타냈다. 생강 gingerol은 45, 65, 85 및 105°C에서 각각 191, 200, 176 및 181%로서 온도 증가에 따라 큰 변화없이 지속적인 항산화 효과를 보였다. 반면, BHT는 45, 65, 85 및 105°C에서 174, 150, 132 및 106%로서 온도 증가에 따라 항산화 효과가 감소 하였다. 이러한 결과는 BHT가 고온에서 휘발하여 항산화력을 잃어 버린다^{13,14)}는 보고와 일치하였다. Tocopherol은 모든 온도에서 항산화 효과를 볼 수 없었다.

결과적으로 45°C에서 105°C사이에서는 대두유에 gingerol이 0.2%첨가 될때 0.02%의 BHT 첨가보다 효과적으로 대두유 산화를 안정시켰으며, 특히 고온에서 불안정한 BHT보다 열에 안정하였다.

대두유에 gingerol 0.2%가 첨가되었을때, 회미한 노란

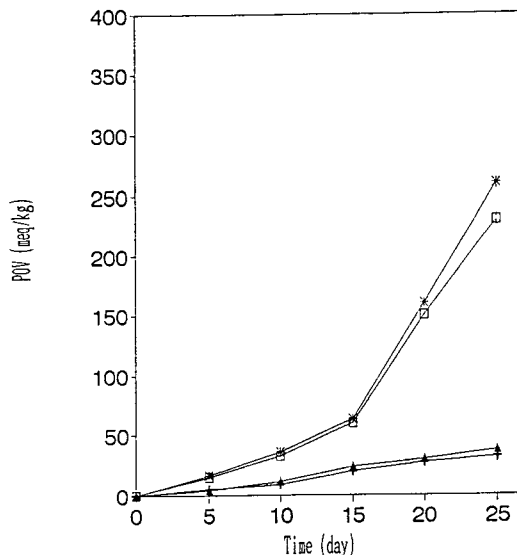


Fig. 1. Changes in peroxide value of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at 45°C.
 -□- Control, -▲- BHT, -×- Tocopherol, -+ - Gingerol

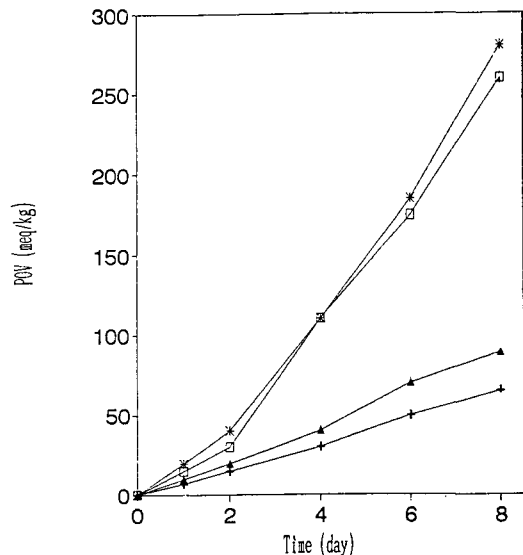


Fig. 2. Changes in peroxide value of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at 65°C.
 -□- Control, -▲- BHT, -×- Tocopherol, -+ - Gingerol

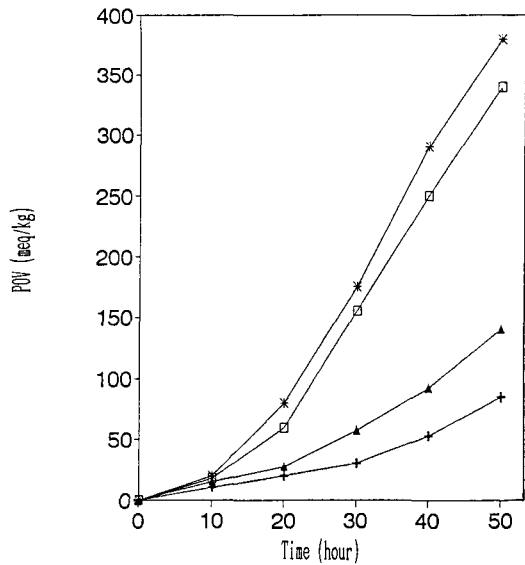


Fig. 3. Changes in peroxide value of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at 85°C.
 □ Control, ▲ BHT, × Tocopherol, + Gingerol

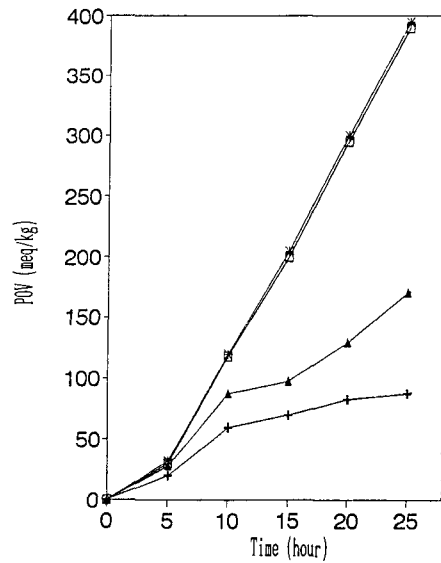


Fig. 4. Changes in peroxide value of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at 105°C.
 □ Control, ▲ BHT, × Tocopherol, + Gingerol

색의 대두유는 선명한 노란색을 나타냈고, gingerol의 매운맛은 자극적인 수준이 아니었다.

2. Gingerol이 첨가된 대두유의 산화에 대한 반응속도론적 연구

Gingerol이 첨가된 대두유의 산화 반응속도에 대하여 온도가 미치는 영향력을 연구하기 위하여 Arrhenius 방정식을 이용하였다⁹⁻¹¹⁾. Arrhenius 방정식은 유지산화의 절대온도의 역수에 대하여 유도기간 또는, 최대과산화물가에 이르는 시간을 Log값으로 나타낸 것이며, 본 실험에서는 과산화물가가 30 meq/kg oil에 이르는 시간을 유도기간으로 설정하여서 구하였다. 이 방정식의 기울기값에서 구한 활성화 에너지는 산화 반응의 온도의 민감성을 나타낸다.

Gingerol이 첨가된 대두유의 45~105°C 산화중에 과산화물 축적에 대한 온도의 영향력을 Arrhenius 그래프로 나타내면 Fig. 6과 같다. 어떤 반응의 Arrhenius 그래프가 일직선으로 나타난다면 그 온도범위에서는 반응 기구의 변화가 없었다고 볼 수 있다¹⁵⁾. 또한 대두유에 첨가된 항산화제들이 온도의 영향을 받지 않았다면 무첨가군과 평행한 Arrhenius 그래프를 나타내었을 것이다. 그러나 본 결과는 무첨가군만이 아니라 항산화제 첨가군 모두 온도에 따라서 받는 영향력이 조금씩 다른 것으로 나타났다. 이러한 결과는 박¹²⁾이 25~185°C 범위에서 일부 식물 유지의 산화중에 반응속도론적 연구를 한 결과 모든 Arrhenius 그래프는 온도에 따라 하나의 직선을 나타내지 않았으며, 또한 박¹⁶⁾이 25~55°C

Table 1. Induction period* of the soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at various temperatures

	Control	Gingerol	BHT	Tocopherol
45°C	276.0	528.0	480.0	192.0
65°C	48.0	96.0	72.0	36.0
85°C	17.0	30.0	22.5	15.0
105°C	4.7	8.5	5.0	4.5

*The induction period was defined as the hour needed for the sample oil to reach peroxide value of 30 meq/kg oil.

범위에서 몇가지 식물성 유지에 항산화제를 첨가했을 때에도 크게 변화되었다고 하여 본 결과와 일치하였다.

본 결과의 Arrhenius 방정식 및 활성화 에너지를 구한 결과는 Table 2와 같다. 무첨가군의 활성화 에너지는 45~65, 65~85, 85~105 및 45~105°C 구간이 각각 19.32, 12.11, 18.30 및 12.93 kcal/mol로서 45~65°C 범위의 활성화 에너지의 변화가 높았으며 85~105°C 에서도 약간 증가되는 현상이 나타났다. 이러한 결과는 박¹²⁾에 의한 대두유 산화중에 45~65 및 105~125°C 범위에서 활성화 에너지가 증가되어 반응 속도의 변화가 높았다는 결과와 유사하였다.

Gingerol 첨가군은 45~65, 65~85, 85~105 및 45~105의 활성화 에너지는 18.81, 13.46, 17.98 및 12.98 kcal/mol로 항산화제가 첨가되지 않은 대두유와 비슷한 경향을 나타내었으며 45~105°C 범위에서는 gingerol의

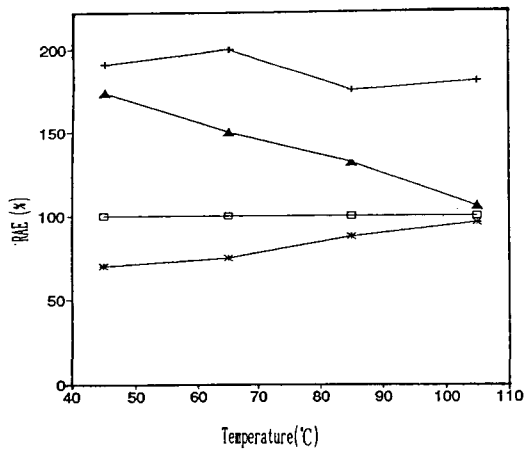


Fig. 5. Relative antioxidant effectiveness(RAE) of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at various temperature.

%RAE=(induction period of substrate added antioxidants/induction period of control)×100.

□ Control ▲ BHT × Tocopherol + Gingerol

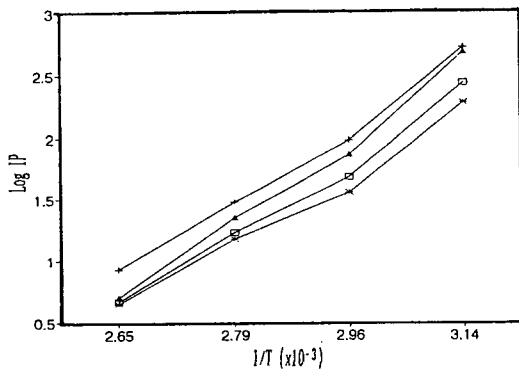


Fig. 6. Arrhenius plots of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol.

□ Control, ▲ BHT, × Tocopherol, + Gingerol

첨가는 대두유가 받는 온도의 영향을 변형시키지 않고 항산화 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

BHT의 경우 45~65, 65~85, 85~105°C의 구간에서 활성화 에너지는 각각 20.85, 13.73, 21.25 및 11.57 kcal/mol로 85~105°C의 활성화 에너지가 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 BHT가 고온에서 휘발하여 항산화력을 나타내지 못하므로^{13,14} 과산화물의 생성 속도가 급격해지기 때문으로 생각된다.

한편, 식품의 저장기간을 예측하기 위하여 식품의 변패반응을 가속화시키는 조건으로 고온이 많이 사용되기도 한다. 온도 10°C 상승에 따른 반응 속도의 증가인 온도계수, Q₁₀이 저장기간 그래프에서도 계산될 수 있

Table 2. Arrhenius equations and activation energies for the oxidation of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at the various temperatures based on the changes of peroxide value.

Temp. ranges(°C)	A*	B**	r***	Ea(kcal/mol)
Control				
45-65	4222.22	-10.82		19.32
65-85	2647.06	-6.16		12.11
85-105	4000.00	-9.93		18.30
45-105	2824.73	-2.46	0.9930	12.93
Gingerol				
45-65	4111.11	-10.19		18.81
65-85	2941.18	-6.73		13.46
85-105	3928.57	-9.48		17.98
45-105	2781.85	-2.39	0.9959	12.73
BHT				
45-65	4555.56	-11.62		20.85
65-85	3000.00	-7.02		13.73
85-105	4642.86	-11.60		21.25
45-105	2527.56	-2.47	0.9933	11.57
Tocopherol				
45-65	4000.00	-10.28		18.30
65-85	2235.29	-5.06		10.23
45-105	3785.71	-9.38		17.32
45-105	3075.53	-2.45	0.9884	14.07

Y=A*x+B** x: reciprocal of absolute temperature Y: Log IP r***=correlation coefficient between x and Y

Table 3. Q₁₀ value of the soybean oil oxidation with BHT, tocopherol and gingerol.

Temp. ranges(°C)	Control	Gingerol	BHT	Tocopherol
45-55	2.541	2.483	2.742	2.421
55-65	2.404	2.350	2.582	2.296
65-75	1.679	1.778	1.802	1.549
75-85	1.633	1.722	1.742	1.514
85-95	2.014	1.991	2.254	1.941
95-105	1.941	1.919	2.158	1.875

어서 Q₁₀= T°C의 저장기간/T+10°C의 저장기간으로 표현된다. 또한 이론적으로 온도계수와 활성화 에너지의 관계는 LogQ₁₀=2.189Ea/(T)(T+10)으로 구해진다^{11,17,18}. 따라서 활성화 에너지대신 온도 계수로 gingerol이 첨가된 대두유의 산화시에 온도의 영향을 나타내면 Table 3과 같다. 45°C에서 105°C로 온도가 상승함에 따라 무첨가군의 온도계수는 2.541에서 1.941로 약간 감소되었고 대체로 활성화 에너지의 변화와 유사했으며, gingerol, BHT 및 tocopherol의 첨가군에서도 활성화 에너지의 변화와 비슷하였다. 산화 온도 상승에 따른 온도계수의 감소 경향은 박¹²이 과산화물가가 최고치에 달하는 것을 기준으로 구한 결과와 일치한다. 그러나, 이러한 온도계수가 각각의 온도마다 차이가 나타나서 고온에서 실험한 결과를 실온의 저장기간에 적용하는 방법은 정확하지

않은 것으로 생각되며 이는 Ragnarsson¹¹⁾ 및 김¹⁹⁾의 보고와도 일치한다.

IV. 요약

Gingerol, BHT 및 tocopherol이 첨가된 대두유의 산화중에서 gingerol 첨가군이 45~105℃ 모든 온도에서 대두유의 산화를 안정시켰으며, 무첨가군의 유도기간은 45, 65, 85 및 105℃에서 276.0, 48.0, 17.0 및 4.7시간으로, 특히 45℃에서 65℃로 온도 상승에 따른 유도기간의 차이가 큰 것으로 나타났다.

Gingerol의 상대적 항산화효과는 45, 65, 85 및 105℃에서 191, 200, 176 및 181%로서 45~105℃ 온도 범위에서는 지속적인 항산화 효과를 보였으며, 반면 BHT는 174, 150, 132 및 106%로서 105℃에서는 상대적 항산화 효과가 감소됨을 나타냈다.

한편, gingerol, BHT 및 tocopherol이 첨가된 대두유의 산화중에서 온도의 영향을 반응속도론적 측면에서 해석하기 위하여, Arrhenius 방정식, 활성화 에너지(Ea) 및 온도계수(Q₁₀)를 구한 결과, 대두유의 산화 반응속도는 45~65℃ 범위에서 활성화 에너지가 높은 것으로 나타나 반응속도가 급격히 가속화되는 경향이 있었으며 첨가된 항산화제의 종류에 따라라도 활성화 에너지의 차이를 보여서 산화 반응속도에 영향을 주는 것으로 나타났다. BHT가 첨가된 대두유는 105℃ 가까이에서 급속히 활성화 에너지가 높아져서 온도의 영향을 받아 반응속도가 증가된 반면 gingerol은 비교적 온도의 영향을 받지 않는 것으로 보여진다.

참고문헌

1. 백숙은, 이상규: Crude Gingerol의 항산화 효과(생강 gingerol의 열안정성 및 대두유에 대한 농도에 따른 항산화효과). 한국조리과학회지, 제 9권 1호(1993).
2. 백숙은: 대두유, 팥유, 돈지 및 어유의 산화 안정성에 미치는 crude gingerol의 영향. 한국조리과학회지, 제 9권 4호(1993).

3. Connell, D.W.: Natural pungent compounds. Aust. J. Chem., 23, 369 (1970).
4. 日本油化學會: 基準油脂分析法, 4(4). 22 (1977).
5. Pearson, D.: Laboratory techniques in food analysis. Butterworths & Co., London, 125 (1970).
6. AOCS: Official and tentative method of the American Oil Chemist's Society, 2nd ed. Method Cd 1-25. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, (1964).
7. Kirschenbauer, R.: Fats and oil-An Outline of Their Chemistry and Technology, 2nd ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 5(1960).
8. 맹영선, 박혜경: 더덕 에탄올 추출물의 항산화 효과. 한국식품과학회지, 23(3), 311 (1991).
9. Stevens, B.: Chemical kinetics, 2nd ed. Chapman & Hall Ltd., Science paperbooks, USA, 37 (1970).
10. Davis, R.V.: experimental chemistry, 2nd ed. Edward Arnold, Ltd., London, 130 (1970).
11. Ragnarsson, J.O. and Labuza, T.P.: Accelerated shelf-life testing for oxidative rancidity in foods-A Review, Food Chem., 2, 291 (1977).
12. 박혜경: Kinetic study on rate of oxidation of some edible oils in the temperature range of 25~185℃. 고려대, 박사논문 (1992).
13. Dziezak, J.D.: Preservatives antioxidants. Food Technol., 40, 94 (1986).
14. Klaui, H.: Vitamins, the fractional uses of vitamins. Uni. Nottingham Seminar, ed. M. Stein, London, Churchill Livingstone, 110 (1971).
15. Emanuel, N.M. and Lyaskovskaya, Y.N.: The inhibition of fat oxidation processes. 1st English ed. Pergamon Press Ltd., 31 (1967).
16. Park, H.K. and Kim, D.H.: Temperature coefficients of the autoxidation of some commercial vegetable oils with or without antioxidants. Thesis Coll. Agric. and Forest., Korea Univ., Seoul (1985).
17. Labuza, T.P. and Schmidl, M.K.: Accelerated shelf-life testing of foods. Food Technol., 41(9), 57 (1985).
18. Allen, J.C. and Hamilton, R.T.: Rancidity in foods. Chap. 2. Measurement of rancidity, Applied Science Publishers Ltd., 21 (1983).
19. Kim, D.H.: Lipid oxidation and antioxidants. Food science, 14, 17 (1981).