

## Rosemary, Sage, Oregano와 Ginger의 메탄올과 헥산 추출물의 항산화 작용에 대한 카테킨과 아스코르브산의 상승 효과

안채경<sup>1</sup> · 한대석<sup>2</sup> · 이영경<sup>2</sup> · 이영철<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>우송대학교 식품영양 · 식품과학부  
<sup>2</sup>한국식품연구원

### Synergistic Effects of Catechin or Ascorbic Acid on Antioxidative Activities of Hexane and Methanol Extracts from Rosemary, Sage, Oregano, and Ginger

Chae Kyung Ahn<sup>1</sup>, Daeseok Han<sup>2</sup>, Young-Kyung Rhee<sup>2</sup> and Young-Chul Lee<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Applied Food and Nutritional Science, Woosong University, Daejeon 300-718, Korea  
<sup>2</sup>Korea Food Research Institute, Gyeonggi-do 463-746, Korea

#### Abstract

This study was performed to investigate the synergistic effects of catechin and ascorbic acid on antioxidative activities of methanol and hexane extracts (500 ppm) from rosemary, sage, oregano, and ginger. Ascorbic acid (200 ppm) and (-)-catechin (200 ppm) could be solubilized in a rice bran oil via a reverse micelles using small amount of water and dioctyl sulfosuccinate as the surfactant. Methanol extracts from rosemary, sage, oregano, and ginger showed the synergistic effects by (-)-catechin. However, methanol extracts showed the synergistic effect by ascorbic acid except that of ginger. The synergistic effects of (-)-catechin on methanol extracts were higher than those of ascorbic acid. Hexane extracts of oregano and ginger showed the synergistic effects by (-)-catechin, and no synergistic effects by ascorbic acid. On the other hand, rosemary and sage showed the synergistic effects by ascorbic acid and no synergistic effects by (-)-catechin.

**Key words:** synergistic effect, catechin, ascorbic acid, rosemary, sage, oregano, ginger

#### 서 론

각종 식용유지 및 유지함유 식품은 가공, 저장 및 유통 과정에서 산화가 일어나 식품의 품질 수명을 단축시킬 뿐만 아니라 영양가의 저하 등을 초래한다(1). 합성항산화제인 BHT(butylated hydroxytoluene), BHA(butylated hydroxyanisole), TBHQ(tertiary butylhydroquinone)는 많은 나라에서 항산화제로 식품에 사용하여 왔다. 그러나, 최근 전 세계적으로 합성 식품첨가물에 대해 안전성과 사용 규정들이 다시 검토되면서 천연항산화제에 대한 관심이 새롭게 대두되고 있다(2). 천연항산화제 중 향신료의 성분들은 각종 식품에 보존성을 부여하고, 지방질 성분의 산화를 억제해주는 사실은 오래전부터 알려져 왔다. 향신료의 항산화성에 대한 연구로는 Chipault 등(3)이 각종 향신료들을 0.02% 농도로 98°C로 가열된 돼지기름에 첨가하였을 때, 그중 32종의 향신료가 항산화성을 나타내었으며, 특히 rosemary와 sage가 매우 강한 항산화성을 보인다고 하였다. 이러한 향신료의 항산화성은 향신료 특유의 성분일 가능성이 있으나 이미 알

려진 항산화 성분일 수도 있다.

한편 EDTA, 구연산, 아스코르브산, 인산은 각종 금속화합물과 결합하여 이들이 식용유지의 자동산화를 촉진하는 작용을 억제하여 주기 때문에 금속 불활성제(metal inactivator)라고 한다(4). 이들 물질은 항산화제와 함께 사용하면, 항산화 효과를 촉진시키므로 상승제 혹은 시너지리스트(synergist)라 한다(4). 이들 시너지리스트의 작용은 강력한 산화 촉진제인 미량의 금속들과 킬레이트하여 이들 금속을 산화 반응 체계외로 이끌어 내는 것이므로 일반 항산화제와는 작용의 원리가 명확히 다르다. 이러한 상승효과(synergistic effect)를 이용한 상승작용(synergism)의 연구로는 항산화제에 인지질(5,6), 구연산(7), 아스코르브산(8-12), 토코페롤(10-12)을 첨가하였을 때의 효과를 연구한 것과 항산화 효과가 있는 향신료간의 조합에 의한 항산화 상승효과를 연구한 것이 있다(13,14).

최근 차의 폴리페놀 성분 중의 하나인 카테킨류에 관한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다(15-17). 녹차 카테킨은 환원작용, 금속이온 봉쇄작용 등에 의하여 항산화성을

\*Corresponding author. E-mail: yclee@kfri.re.kr  
Phone: 82-31-780-9071. Fax: 82-31-780-9264

나타내는 폴리페놀성 화합물로 알려져 있다. 비타민 C는 인체내에서 합성할 수 없으며, 식품으로부터의 공급에 전적으로 의존해야 하는, 다양한 생리적 작용을 가진 비타민으로 영양학적으로 중요할 뿐만 아니라 유지의 산화를 억제하는 중요한 역할을 한다. 아스코르브산은 생체조직에 존재하는 지방질 성분 또는 구성지방산의 산화를 토코페롤과 함께 효과적으로 억제하는 것으로 알려져 있으며, 토코페롤과 아스코르브산을 이용하여 항산화제의 상승효과를 연구한 결과들이 다양하게 보고되어 있다(8-12). 이와 같이 토코페롤과 아스코르브산에 대한 상승효과를 연구한 예는 많으나 향신료와 아스코르브산 혹은 카테킨과의 상승효과를 연구한 결과는 거의 없다.

본 연구에서는 일부 식품의 가공에 혼합 향신료를 사용한다는 점과 역마이셀(reverse micelles) 상태에서 rosemary, sage, ginger와 oregano의 항산화성과 카테킨, 아스코르브산과 같은 수용성 물질과의 상승효과를 조사하여 양념으로써의 가치를 높일 뿐만 아니라 조미유(seasoning oil) 개발의 기초 자료로 응용하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용한 향신료는 오투기 중앙연구소에서 제공 받은 것으로 미질향(rosemary, *Rosmarinus officinalis* L.), 오레가노(oregano, *Origanum vulgare* L.), 생강(ginger, *Zingiber officinale* Rosc)과 실비아(sage, *Salvia officinalis* L.)를 cutting mill(후드믹서 KEM-400S, 킴스톤기전, 서울, 한국)로 25 mesh 이하로 분쇄하여 추출 시료로 사용하였다. 항산화 효과 측정에 역마이셀(reverse micelle) 기질로 사용한 유지는 합성항산화제가 첨가되지 않은 미강유(주식회사 신양, 전북 정읍)를 구입하여 사용하였다. Ascorbic acid, (-)-catechin과 dioctyl sulfosuccinate(AOT)는 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MI, USA)에서 구입하여 사용하였다.

### Ginger, oregano, rosemary와 sage의 헥산과 메탄올 추출물

분말 상태의 ginger, oregano, rosemary와 sage를 메탄올과 헥산 각각에 1:10(W/V)의 비율로 실온에서 12시간 동안 각각 3회 반복 추출한 후 상등액을 Whatman(No. 44) 여과지로 여과하였다. 이것을 다시 sodium sulfate로 처리하여 탈수시키고 여과지로 다시 여과하였다. 여과액을 40°C에서 회전 농축기로 농축하여 각각의 헥산 추출물과 메탄올 추출물을 제조하였다. 헥산과 메탄올 추출물에 질소를 충전하고 밀봉하여 -60°C 냉동고에 저장하면서 실험에 사용하였다.

### 미강유에 계면활성제의 물(mole) 농도에 대한 물의 물(mole) 농도

수용성인 카테킨, 아스코르브산을 용해시키고, 역마이셀

형성을 위해 물의 양을 결정하는데 있어 사용한 AOT의 mole 농도에 대한 물의 mole 농도를 달리하여 안정한 역마이셀이 형성되는 물의 양을 결정하였다(18). 이때 AOT의 mole 농도에 대한 물의 mole 농도 비율을 W라 약칭(18)하였고, 이때 사용한 AOT 농도는 100 mM이었다.

$$W = [\text{Water}] / [\text{Surfactant}]$$

[Water]: 물의 mole 농도

[Surfactant]: dioctyl sulfosuccinate(AOT)의 mole 농도

즉, 미강유에 AOT를 용해시킨 후 카테킨 혹은 아스코르브산이 용해된 수용액을 첨가하고 20분간 교반하면 역마이셀이 형성되면서 미강유에 용해되었다. 이때 미강유는 외관상으로 혼탁하지 않고 투명하고, 안정한 water in oil system의 미세한 에멀전을 형성하였으며, 미강유내 물 농도는 0.9%(W=5)였다.

### Rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물과 카테킨, 아스코르브산과의 항산화 상승효과

Rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물을 추출 용매에 다시 용해하여 500 ppm씩 미강유에 첨가하여 질소 기류 하에서 40°C에서 10분간 evaporator로 용매를 제거하여 시료로 사용하였다. Rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물 500 ppm을 첨가한 AOT 함유 미강유에 카테킨 혹은 아스코르브산 200 ppm을 각각 첨가하여 Rancimat(Model 679, Metrohm, Switzerland)으로 98°C에서 유도기간을 측정하였다. 유도기간은 Rancimat으로 98°C에서 산화시키면서 conductivity가 급격하게 증가하는 시점까지 시간을 계산하여 결정하였다. 시료량은 4.0 g이었으며 유속은 20 L/hr로 유지하였다.

### Rosemary, sage, oregano와 ginger의 헥산 추출물과 카테킨, 아스코르브산과의 항산화 상승효과

Rosemary, sage, oregano와 ginger의 헥산 추출물 500 ppm을 첨가한 AOT 함유 미강유에 카테킨 혹은 아스코르브산 200 ppm을 각각 추가로 첨가하여 위에 언급한 메탄올 추출물과 같은 방법으로 미강유의 유도기간을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### Rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물과 카테킨, 아스코르브산과의 항산화 상승 효과

AOT 함유 미강유를 기질로 하여 rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물 500 ppm에 카테킨 또는 아스코르브산 200 ppm을 각각 첨가하여 Rancimat으로 유도기간을 측정하여 항산화 상승효과를 조사하였다.

Rosemary의 메탄올 추출물, 카테킨, 아스코르브산 첨가구의 유도기간은 각각 23.6, 20.4, 27.7시간으로 대조구의 유

도기간인 20.7시간에 비해 rosemary 메탄올 추출물과 아스코르브산 첨가구가 각각 2.9시간과 7.0시간 증가한 항산화 효과를 나타내었으나, 카테킨은 대조구의 유도기간보다 0.3시간 짧아 미약한 산화촉진 작용을 나타내었다(Fig. 1). 여러 지질 시스템에서 녹차 카테킨의 효과를 비교한 Hung과 Frankel(16)의 연구에 의하면, 50°C에서 산화시킨 옥수수기름에서 140  $\mu\text{M}$  농도의 epigallocatechin(EGC), epigallocatechingallate (EGCG), epicatechingallate(EGC)는 epicatechin(EC)과 카테킨보다 항산화성이 우수하였으나, 옥수수기름을 이용한 유흥물에서는 이와 반대로 모든 녹차 카테킨이 산화촉진제로 작용한다고 하여 본 연구 결과와 유사하였다. 또한 50°C에서 산화시킨 대두 lecithin liposome에서는 EGCG와 propyl gallate(PG)는 20  $\mu\text{M}$ 에서 가장 효과가 뛰어난 항산화제였으나, 10  $\mu\text{M}$  cupric acetate와 함께 37°C에서 산화시킨 liposome에서는 EC는 항산화성을 보이나, EGCG, EGC와 PG는 산화를 촉진한다고 하였다. 위의 연구 결과처럼 카테킨의 항산화성과 산화촉진작용에 관한 상반된 결과들이 보고되어 있지만(15-17), 카테킨의 항산화작용 혹은 산화촉진작용 여부는 산화 측정 방법과 지질 조성, 유흥물의 상태에 따라 달라지는 것으로 추정할 수 있다.

항산화 상승효과를 보기 위하여 Fig. 1에서, rosemary의 메탄올 추출물에 카테킨 또는 아스코르브산을 첨가하였을 때 유도기간은 33.7과 40.4시간으로 나타나, 대조구의 유도기간인 20.7시간보다 유도기간이 각각 13.0과 19.7시간 증가하였다. Rosemary 메탄올 추출물에 카테킨 첨가시에는 rosemary 메탄올 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 2.9시간, 카테킨 첨가에 의한 유도기간 증가분은 -0.3시간으로 두 화합물에 의한 유도기간 예상 증가분의 합은 2.6시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간 증가분은 13.0시간으로, 각각을 첨가하였을 때의 예상 증가분보다 유도기간이 10.4시간 더 증가하는 항산화 상승효과를 나타내었다. 아스코르브산 첨가구에서는 rosemary의 메탄올 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 2.9시간, 아스코르브산

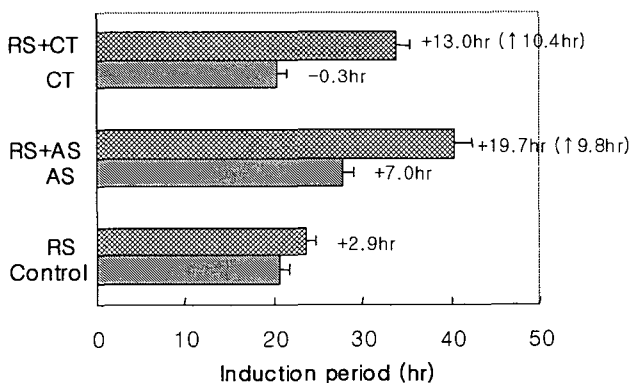


Fig. 1. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of methanol extract of rosemary on the oxidation induction period of rice bran oil. RS: rosemary, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

첨가에 의한 유도기간 증가분은 7.0시간으로 두 화합물에 의한 유도기간 예상 증가분의 합은 9.9시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간 증가분은 19.7시간으로 예상 증가분보다 유도기간이 9.8시간 증가한 40.4시간으로 나타나 강한 항산화 상승효과를 나타내었다. 따라서, 각각의 항산화 효과를 측정하여 나타나는 항산화 효과의 합보다 혼합하였을 때 더 뛰어난 항산화 효과가 있다면 향상된 만큼의 항산화 효과가 상승효과를 나타낸다고 할 수 있다(4).

Sage 메탄올 추출물 첨가구의 유도기간은 Fig. 2에서처럼, 21.0시간으로 대조구의 20.7시간보다 0.3시간 증가하는 미약한 항산화 작용을 나타내었다. Sage 메탄올 추출물에 카테킨 첨가시에는 sage 메탄올 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 0.3시간, 카테킨 첨가에 의한 유도기간 증가분은 -0.3시간으로 두 화합물에 의한 예상 유도기간 증가분의 합은 0.0시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간은 32.9시간으로 유도기간이 12.2시간 증가하는 상승효과를 나타내었다. 아스코르브산 첨가구에서는 각각을 측정할 유도기간 예상 증가분 7.3시간이었으나, sage 메탄올 추출물과 아스코르브산 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간은 32.9시간으로, 예상 증가분보다 유도기간이 4.9시간 증가하는 상승효과를 나타내었다.

Oregano 메탄올 추출물의 유도기간은 21.2시간으로 대조구의 20.7시간보다 0.5시간 증가하는 미약한 항산화 작용을 보였다(Fig. 3). Oregano 메탄올 추출물에 카테킨을 첨가하였을 때, oregano 메탄올 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 0.5시간, 카테킨 첨가에 의한 유도기간 증가분은 -0.3시간으로 두 화합물에 의한 예상 유도기간 증가분의 합은 0.2시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간은 35.2시간으로, 유도기간이 14.3시간 증가하는 높은 상승효과를 나타냈다. 아스코르브산 첨가구에서는 각각을 측정할 예상 증가분의 합(7.5시간)보다 혼합하여 측정시 유도기간이 3.6시간 증가한 31.8시간을 나타내어 상승효과를 나타내었다.

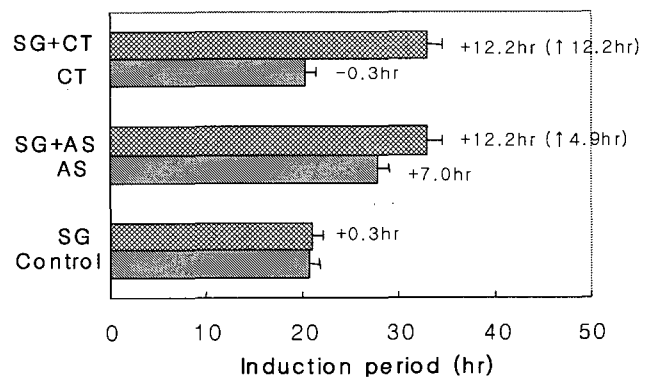


Fig. 2. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of methanol extract of sage on the oxidation induction period of rice bran oil. SG: sage, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

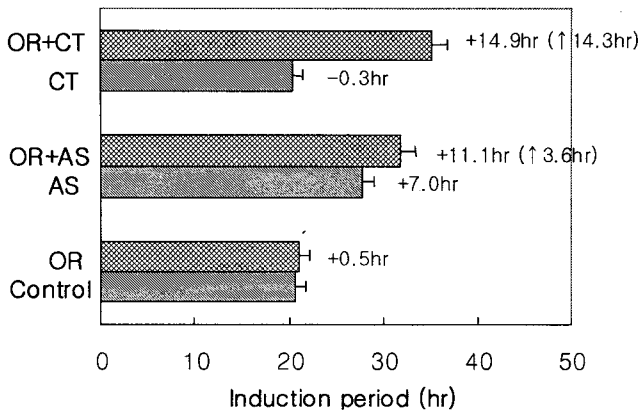


Fig. 3. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of methanol extract of oregano on the oxidation induction period of rice bran oil. OR: oregano, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

Ginger 메탄올 추출물의 유도기간은 23.1시간으로 대조구의 20.7시간보다 2.4시간 증가하는 항산화 작용을 보였다 (Fig. 4). Ginger 메탄올 추출물에 카테킨 첨가시, ginger 메탄올 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 2.4시간, 카테킨 첨가에 의한 유도기간 증가분은 -0.3시간으로 두 화합물에 의한 예상 유도기간 증가분의 합은 2.1시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간이 7.9시간 증가한 28.6시간 나타나, 예상 유도기간보다 유도기간이 5.8시간 증가하는 상승효과를 나타내었다. 아스코르브산 첨가구에서는, ginger의 메탄올 추출물의 첨가에 의한 유도기간 증가분 2.4시간, 아스코르브산 첨가에 의한 유도기간 증가분 7.0시간으로 9.4시간 증가한 30.1시간이지만, 혼합하여 측정시 유도기간이 29.7시간으로 0.4시간 감소하여 상승효과는 없는 것으로 나타났다. Rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물에 카테킨 첨가시 모두 상승효과를 나타내었으며, rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물에 아스코르브산을 첨가시 ginger를 제외하고는 항산화 상

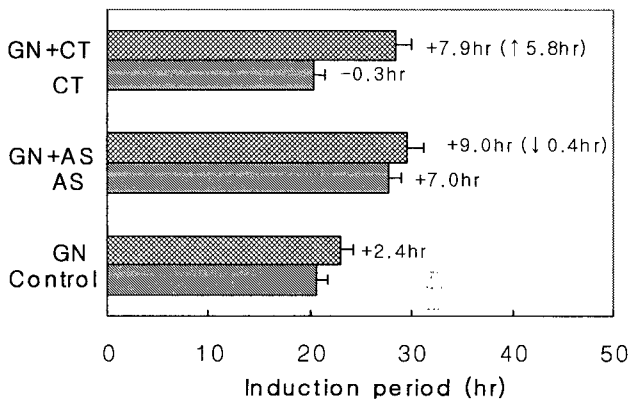


Fig. 4. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of methanol extract of ginger on the oxidation induction period of rice bran oil. GN: ginger, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

승효과를 보였다. 항산화 상승효과는 전반적으로 아스코르브산보다 카테킨이 높게 나타났다. 그러나 유도기간의 연장 시간으로만 살펴보면 rosemary의 메탄올 추출물과 아스코르브산이 대조군에 비해 유도기간이 19.7시간 증가하여 가장 많이 연장되었다. 즉 rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물에 카테킨 첨가시 유도기간은 33.7, 32.9, 35.2, 28.6시간이며, rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물에 아스코르브산 첨가시 유도기간은 40.4, 32.9, 31.8, 29.7시간이었다.

Rosemary, sage, oregano와 ginger의 헥산 추출물과 카테킨, 아스코르브산과의 항산화 상승효과

Rosemary, sage, oregano와 ginger의 헥산 추출물 500 ppm에 카테킨, 아스코르브산 200 ppm을 각각 첨가하여 Rancimat으로 유도기간을 측정하여 항산화 상승효과를 조사하였다.

Rosemary 헥산 추출물에 카테킨 혹은 아스코르브산을 첨가하여 항산화 효과를 나타낸 Fig. 5에서, rosemary 헥산 추출물의 유도기간은 22.5시간이며, 카테킨 첨가구의 유도기간은 20.4시간, 아스코르브산 첨가구의 유도기간은 27.7시간, 대조구인 미강유의 유도기간은 20.7시간으로 나타났다. 즉 rosemary 500 ppm을 역마이셀 미강유에 첨가하였을 때 유도기간이 1.8시간 연장되어 항산화 효과를 보였다. Rosemary 헥산 추출물에 카테킨 첨가시 유도기간은 20.7시간, 아스코르브산 첨가시 유도기간은 46.2시간으로 나타나, 카테킨은 상승효과가 없었으나, 아스코르브산은 강한 상승효과를 나타내었다. 즉 rosemary의 헥산 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 1.8시간, 아스코르브산 첨가에 의한 유도기간 증가분은 7.0시간으로 두 화합물 각각을 첨가하였을 때의 예상 유도기간 증가분의 합은 8.8시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간 증가분은 25.2시간으로 예상 유도기간보다 16.7시간 더 증가하는 강한 항산화 상승효과를 나타내었다.

Sage의 헥산 추출물에 카테킨, 아스코르브산을 첨가하여 항산화 상승효과를 본 결과는 Fig. 6과 같았다. Sage의 헥산

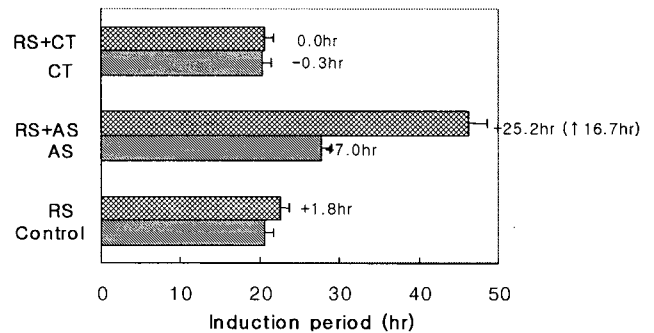


Fig. 5. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of hexane extract of rosemary on the oxidation induction period of rice bran oil. RS: rosemary, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

추출물의 유도기간은 22.4시간으로 대조구의 유도기간인 20.7시간에 비해 1.7시간 연장되어 항산화 효과를 보였다. Sage의 헥산 추출물에 카테킨 첨가시 항산화 상승 효과는 없었으나, sage의 헥산 추출물에 아스코르브산 첨가시 유도기간은 36.4시간으로 나타나, 아스코르브산은 강한 상승효과를 나타내었다. 즉 sage의 헥산 추출물의 첨가에 의한 유도기간 증가분은 1.7시간, 아스코르브산 첨가에 의한 유도기간 증가분은 7.0시간으로 두 화합물에 의한 유도기간 증가분의 합은 8.7시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간 증가분은 15.7시간으로 예상 유도기간보다 7.0시간 증가하는 항산화 상승효과를 나타내었다.

Oregano의 헥산 추출물에 카테킨, 아스코르브산을 첨가하여 항산화 상승효과를 본 결과는 Fig. 7과 같았다. Oregano의 헥산 추출물의 유도기간은 22.1시간으로 대조구의 유도기간인 20.7시간에 비해 1.4시간 연장되어 항산화 효과를 보였다. Oregano의 헥산 추출물에 카테킨 첨가시 25.3시간으로 항산화 상승 효과를 보였으나, oregano의 헥산 추출물

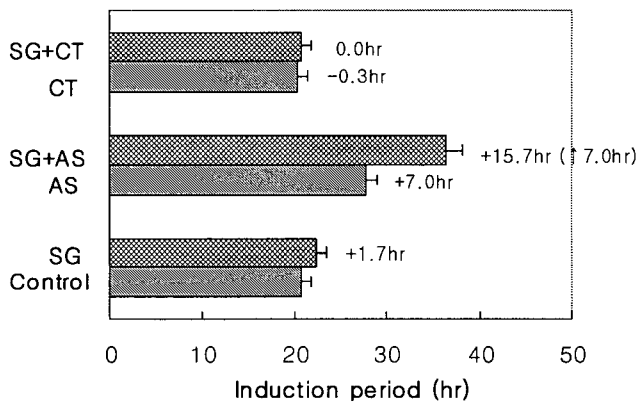


Fig. 6. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of hexane extract of sage on the oxidation induction period of rice bran oil. SG: sage, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

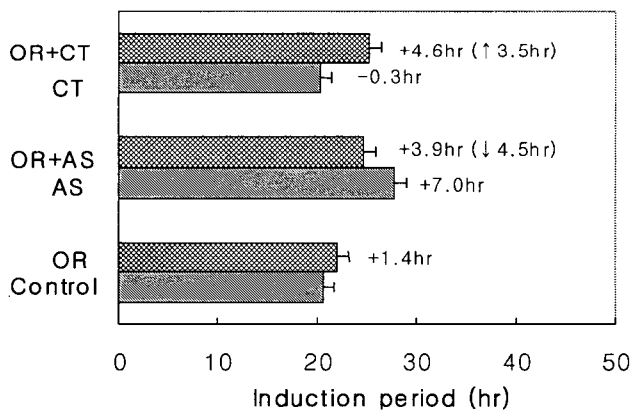


Fig. 7. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of hexane extract of oregano on the oxidation induction period of rice bran oil. OR: oregano, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

에 아스코르브산 첨가시 유도기간은 24.6시간으로 상승효과를 나타내지 않았다. 즉 oregano의 헥산 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 1.4시간, 아스코르브산 첨가에 의한 유도기간 증가분은 7.0시간으로, 예상 유도기간 증가분은 8.4시간이었으나, 두 화합물에 의한 유도기간 증가분은 3.9시간으로 예상 유도기간 증가분 8.4시간보다 4.5시간이 적은 24.6시간을 나타내었다. 카테킨 첨가구에서는 oregano의 헥산 추출물에 의한 유도기간 증가분은 1.4시간, 카테킨 첨가에 의한 유도기간 증가분은 -0.3시간으로 두 화합물에 의한 유도기간 증가분의 합은 1.1시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간은 25.3시간으로 예상유도기간보다 3.5시간 증가하는 상승효과를 나타내었다.

Ginger의 헥산 추출물에 카테킨 또는 아스코르브산을 첨가하여 항산화 상승효과를 본 결과는 Fig. 8과 같았다. Ginger 헥산 추출물의 유도기간은 21.1시간으로 대조구의 유도기간인 20.7시간에 비해 0.4시간 연장되는 항산화 효과를 보였다. Ginger 헥산 추출물에 카테킨 첨가시 유도기간은 26.5시간으로 항산화 상승 효과를 보였다. 즉, ginger의 헥산 추출물에 카테킨 첨가시, ginger의 헥산 추출물첨가에 의한 유도기간 증가분 0.4시간, 카테킨 첨가에 의한 유도기간 증가분은 -0.3시간으로 두 화합물에 의한 유도기간 증가분의 합은 0.1시간이었다. 그러나 이 두 화합물을 함께 첨가하였을 때 유도기간 증가분은 5.8시간으로 예상 유도기간보다 5.7시간 증가하는 상승효과를 나타냈다. Ginger의 헥산 추출물에 아스코르브산 첨가시 유도기간은 26.4시간으로 아스코르브산은 상승효과를 나타내지 않았다. 즉 ginger 헥산 추출물 첨가에 의한 유도기간 증가분은 0.4시간, 아스코르브산 첨가에 의한 유도기간 증가분은 7.0시간으로 총 7.4시간이었으나, 두 화합물에 의한 유도기간은 26.4시간으로 5.7시간 증가하여 예상 유도기간보다 1.7시간 감소하여 항산화 상승효과는 없는 것으로 나타났다. 결론적으로 rosemary, sage, oregano와 ginger의 헥산 추출물에 카테킨 첨가시 oregano와 ginger에

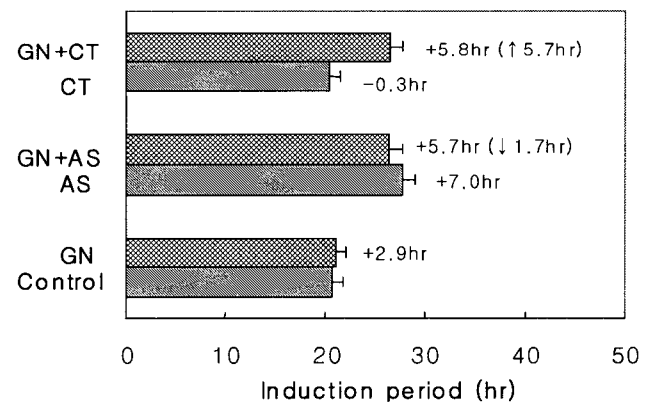


Fig. 8. Synergistic effects of catechin or ascorbic acid in the presence of hexane extract of ginger on the oxidation induction period of rice bran oil. GN: ginger, AS: ascorbic acid, CT: (-)-catechin.

서 강한 상승효과를 보였으며, ascorbic acid 첨가시에는, rosemary와 sage에서 상승효과가 강하게 나타났다.

Banias 등(21)은 돼지기름에 oregano, thyme, marjoram, dittany, rosemary, sage 같은 향신료와 BHA, BHT, 구연산,  $\alpha$ -토코페롤을 혼합하여 첨가하였을 때,  $\alpha$ -토코페롤과는 항산화 상승효과가 없으나, 구연산과 marjoram은 항산화 상승효과를 보인다고 하였다. 또한 Wada와 Fang(22,23)은 건조정어리어육(dried sardine meat), 정어리어육, 냉동마쇄가 다랑어어육(frozen-crushed bonito meat)의 산화에 있어 rosemary와  $\alpha$ -토코페롤을 혼합하면 아주 효과적으로 산화를 억제할 수 있었다고 보고하였다. 토코페롤과 아스코르브산을 이용하여 항산화제의 상승효과를 연구한 결과의 예로, Aoyama 등(11)은 마가린에서 아스כול빌 스테아레이트(ascorbyl stearate)는 혼합토코페롤의 효과를 상승적으로 증가시키고, Ha와 Igarashi(12)는 옥수수유에서 아스כול빌 팔미테이트(L-ascorbyl palmitate)와  $\alpha$ -토코페롤이 상승효과를 나타낸다고 하였다. 또한 Yi 등(10)은 fish oil/lecithin/water system에서 토코페롤에 대해 아스코르브산을 0.01~0.02% 첨가하면 강한 상승효과를 나타낸다고 하였다. 이와 같이 토코페롤과 아스코르브산에 대한 상승효과를 연구한 예는 많으나 본 연구처럼 향신료와 아스코르브산간의 상승효과를 연구한 결과는 거의 없다. Chipault 등(3)은 sage와 rosemary는 라드에서, clove는 O/W emulsion과 돼지고기 분쇄물에서, oregano는 마요네즈와 후렌치드레싱에서 항산화 효과가 있다고 보고하였다. Chang 등(24)은 라드, 감자칩, 옥수수유, 해바라기유에서 rosemary와 합성항산화제인 Tenox VI을 0.02%의 같은 농도에서 비교한 결과 감자칩, 해바라기유와 옥수수유에서 rosemary가 더 우수하였음을 보고하였으며, rosemary가 불포화도가 높은 정어리유에 대해 항산화성이 있다고 한 Pizzocaro 등(25)은 1% 농도의 rosemary는 0.03% 농도의 BHT보다 2배 이상 정어리유의 산화 억제 효과가 있다고 보고하였다. 이와 같이 향신료 중 항산화성이 강하다고 보고된 rosemary도 유화식품에 적용할 때 그 활성이 달라지는 연구 결과가 있다(26,27). 유화제인 Tween 20과 정어리유, 잇꽃유, 참기름을 이용하여 만든 유화물에서 cinnamon, thyme, rosemary, clove, oregano, sage, allspices 추출물의 항산화성을 조사한 Hirayama 등(26)은 rosemary 추출물보다 cinnamon 추출물의 항산화성이 우수하며, Farag 등(27)은 Tween 20을 포함한 리놀레산 유화물에서 caraway가 가장 우수하고, sage가 rosemary보다 항산화성이 강하다고 보고하였다.

본 연구에서는 전반적으로 향신료의 헥산 추출물보다 향신료의 메탄올 추출물이 카테킨 또는 아스코르브산과 더 우수한 항산화 상승효과를 나타내었으며, 유도기간 연장에서는 로즈마리 추출물에 ascorbic acid 첨가가 가장 우수하였다. 이러한 연구 결과는 역마이셀 유화상태에서 일부 향신료의 항산화성과 아스코르브산과 카테킨 같은 수용성 물질과

의 항산화 상승 효과 관계를 일부 밝힌 결과라 할 수 있는 것이다. 응용면에서 향신료를 이용하여 조미유 제조시 카테킨 혹은 아스코르브산을 혼합하여 사용하면 상승효과에 의해 항산화 효과를 증가시킬 수 있음을 시사하여 주는 결과라 할 수 있다.

## 요 약

역마이셀 미강유를 기질로 하여 rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올과 헥산 추출물 500 ppm에 카테킨 또는 아스코르브산 200 ppm을 각각 첨가하여 Rancimat으로 유도기간을 측정하여 항산화 상승효과를 조사하였다. Rosemary, sage, oregano와 ginger의 메탄올 추출물에 카테킨 첨가시 모두 상승효과를 나타내었으며, 아스코르브산을 첨가시 ginger를 제외하고는 항산화 상승효과를 보였다. 항산화 상승효과는 전반적으로 아스코르브산보다 카테킨이 높게 나타났다. 헥산 추출물의 경우, 카테킨 첨가시 oregano와 ginger에서 강한 상승효과를 보였으며, ascorbic acid 첨가시, rosemary와 sage에서 상승효과가 나타났다.

## 문 헌

- Barbara FH. 1990. Firms seeking products they can label as natural. *Inform* 1: 1102-1103.
- Larson RA. 1988. The antioxidants of higher plant. *Phytochem* 27: 969-972.
- Chipault JR, Mizuno GR, Hawkins JM, Lundberg WO. 1952. The antioxidant properties of natural spices. *Food Res* 17: 46-55.
- Labuza TP. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *Crit Rev Food Technol* 2: 355-360
- Hildebrand DH, Terao J, Kito M. 1984. Phospholipids plus tocopherols increase soybean oil stability. *JAOCS* 61: 552-555.
- Dziedzic SZ, Hudson BJB. 1984. Phosphatidyl ethanolamine as a synergist for primary antioxidants in edible oils. *JAOCS* 61: 1042-1045.
- Yang KS, Yu JH, Hwang JI, Yang R. 1974. Synergistic effect of citric acid on antioxidant property of red pepper. *Korean J Food Sci Technol* 6: 193-198.
- Han DS, Yi OS, Shin HK. 1991. Effect of naturally occurring antioxidants on the oxidative stability of fish oil. *Korean J Food Sci Technol* 23: 433-436.
- Frankel EN, Huang SW, Kanner J, German JB. 1994. Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: Bulk oils vs emulsions. *J Agric Food Chem* 42: 1054-1059.
- Yi OS, Han DS, Shin HK. 1991. Synergistic antioxidative effects of tocopherol and ascorbic acid in fish oil/lecithin/water system. *JAOCS* 68: 881-883.
- Aoyama M, Maruyama T, Kanematsu H, Niiya I, Tsukamoto M, Tokairin S, Matsumoto T. 1986. Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. XI. Antioxidant efficiencies and effective synergists on margarine. *Yukagaku* 35: 449-453.
- Ha KH, Igarashi O. 1988. Disappearance and interrelationship of tocopherol analogues during autoxidation of corn oil, and synergistic effect of L-ascorbyl palmitate with

- alpha-tocopherol. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 35: 464-470.
13. Economou KD, Oreopoulou V, Thomopoulos CD. 1991. Antioxidant activity of some plant extracts of the family labiatae. *JAOCs* 68: 109-113.
  14. Ahn CK, Lee YC, Yeom CA. 2000. Antioxidant and mixture effects of curry spices extracts obtained by solvent extraction. *Korean J Food Sci Technol* 32: 491-499.
  15. Yen GC, Chen HY, Peng HH. 1997. Antioxidant and pro-oxidant effects of various tea extracts. *J Agric Food Chem* 45: 30-34.
  16. Hung SW, Frankel EN. 1997. Antioxidant activity of tea catechins in different lipid systems. *J Agric Food Chem* 45: 3033-3038.
  17. Scott BC, Butler J, Halliwell B, Aruoma OI. 1993. Evaluation of the antioxidant actions of ferulic acid and catechins. *Free Radical Res Commun* 19: 241-253.
  18. D'Aprano A, Lizzio A, Turco Liveri V, Alitta F, Vasi C, Migliard P. 1988. Aggregation states of water in reversed AOT micelles: Raman Evidence. *J Phys Chem* 92: 4436-4439.
  19. Aoyama M, Maruyama T, Kanematsu H, Niiya I, Tsukamoto M, Tokairin S, Matsumoto T. 1985. Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. VI. Synergistic effect of some emulsifiers. *Yukagaku* 34: 470-475.
  20. Aoyama M, Maruyama T, Kanematsu H, Niiya I, Tsukamoto M, Tokairin S, Matsumoto T. 1985. Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. VI. Synergistic effect of L-ascorbyl stearate and riboflavin tetrabutyrate. *Yukagaku* 34: 123-130.
  21. Baniyas C, Oreopoulou V, Thomopoulos CD. 1992. The effect of primary antioxidants and synergists on the activity of plant extracts in lard. *JAOCs* 69: 520-524.
  22. Wada S, Fang X. 1992. The synergistic antioxidant effect of rosemary extract tocopherol in sardine oil model system and frozen-crushed fish meat. *J Food Proc Preserv* 16: 263-274.
  23. Wada S, Fang X. 1994. Synergistic antioxidant effects of rosemary and  $\alpha$ -tocopherol at different storage temperatures and its application for inhibiting dried sardine meat oxidation. *Yukagaku* 43: 109-115.
  24. Chang SS, Ostric-Matijasevic B, Hsieh OAL, Huang CL. 1997. Natural antioxidants from rosemary and sage. *J Food Sci* 42: 1102-1106.
  25. Pizzocaro F, Caffa F, Gasparoli A, Fedeli E. 1985. Antioxidative properties of some aromatic herbs on sardine muscle and oil. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 62: 351-356.
  26. Hirayama T, Yamazaki M, Watanabe T, Ono M, Fukui S. 1986. Measurement of antioxidant activity in spices using an oxygen electrode. *J Food Hyg Soc Japan* 27: 615-618.
  27. Farag RS, Badei AZMA, Hewedi FM, El-Baroty GSA. 1989. Antioxidant activity of some spices essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media. *JAOCs* 66: 792-799.

(2005년 2월 21일 접수; 2005년 3월 28일 채택)