

양파 및 겨자분말 抽出物의 魚油에 대한 抗酸化效果

卞韓錫 · 尹好東* · 金善奉 · 朴榮浩
釜山水產大學 食品工學科 · *國立水產振興院
(1986년 6월 15일 수리)

Antioxidative Effect of Onion and Mustard Powder Extracts on Fish Oil

Han-Seok BYUN, Seon-Bong KIM, Yeung-Ho PARK

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Nam-gu, Pusan 608, Korea.

and

Ho-Dong YOON

National Fisheries Research and Development Agency,
Yongdo-gu, Pusan 606, Korea

(Received June 15, 1986)

The present study was directed to investigate the antioxidative effects of onion and mustard powder extracts on fish oil. The oxidative changes of sardine oil with and without onion and mustard powder extract were estimated by measuring peroxide value (POV), thiobarbituric acid (TBA) value, weighing method, acid value (AV) and fatty acid composition, periodically.

The results obtained are summarized as follows;

From view point of POV, fat soluble fraction of onion and mustard powder showed much inhibitory effect on the oxidation of sardine oil, marked induction period to be prolonged about 18 and 20 days, respectively. But the POV in fat soluble fraction of mustard powder increased remarkably in the early stage of storage, so it did not show inhibitory effect on the oxidation of sardine oil. In the TBA value of sardine oil during storage, the water soluble fraction of onion and mustard powder were more slowly increased than other fractions. The weighing change of sardine oil, contained in the water soluble fraction of mustard powder, was slower than other fractions, marking 0.5% of weight gain during 30 day storage. On the other hand water and 80% ethanol soluble fractions of onion were marked 2.3% and 5.8% of weight gain during 30 day storage. In the oxidative degradation of docosahexaenoic acid, water soluble fractions of mustard powder and onion extracts showed the strongest inhibitory effect.

緒 論

최근 加工食品의 발달과 더불어 食品의 기호성 및 저장성 등을 개량하기 위하여 각종 食品添加物이 사용되고 있는데, 이들 食品添加物은 그 自體 또는 共存하는 食品成分과의 상호작용으로 생성되는 반응생성물의 毒性發現에 많은 관심이 집중되고 있다. 그

중에서도 특히 油脂 또는 油脂含有食品의 酸化를 防止할 목적으로 添加되는 酸化防止劑의 安全性이 재검토되고 있다. 종래부터 일반적으로 사용되고 있는 主要合成抗酸化劑인 BHT, BHA 및 TBHQ 등은 인체에 대한 독성 등의 문제로 그 사용량이 법적으로 엄격히 규제되고 있기 때문에 독성이 극히 적거나 없고, 抗酸化力이 강한 天然由來의 抗酸化劑의 개발

이 요망되고 있는 실정이다. 天然抗酸化劑로서 토코페롤이 植物油의 酸化防止劑로서 많이 연구되어 있고, 최초로 실용화된 天然抗酸化劑로서 NDGA (nordihydroguaiaretic acid) 등의 flavonoid 유도체, 몰식자산유도체, caffeic acid 및 그 유도체, 면실유 중에 함유되어 있는 gossypol 등이 있다. 이와 같이 여러가지 天然 抗酸化劑가 검토되고 있지만 일반적으로 원료에 미량 함유되어 있기 때문에 정제가 요구되므로 생산비용이 높아지게 된다. 그리하여 현재 실용화되고 있는 것은 토코페롤에 한정되어 있는 실정이다.

香辛料의 抗酸化力에 관한 研究는 1940년대부터 시작된 이래로 藤尾(1969)는 겨자, 옥두구, 백리향, 후추 및 정향 등의 精油成分을 脂質에 대하여 抗酸化力을 조사하였는데, 겨자와 후추를 제외한 모든 精油成分添加區에서 脂質의 酸化가 抑制되었으며, 특히 정향과 백리향의 精油成分의 酸化抑制효과가 가장 컸다고 하였다. 또한 木村 등 (1971)은 rosemary, sage oregano, 백리향, 옥두구 외 31種의 香辛野菜類의 분말, 석유에테르 및 알코올추출물의 豚脂에 대한 抗酸化作用의 조사에서 rosemary와 sage의 분말이 다른 香辛野菜類에 비하여 抗酸化指數가 높다고 하였으며, 석유에테르와 알코올추출물의 添加區에서는 oregano, 옥두구, 백리향이 강한 항산화성을 갖는다고 보고하였다. 한편, Chang 등 (1977)도 rosemary와 sage의 抗酸化性を 검토한 결과 ethylene dichloride 可溶成分이 抗酸化力이 가장 컸고 ethyl ether 可溶成分이 다음으로 강하였으며 hexane 可溶成分이 가장 약하다고 하였다. 그리고 太田(1985)는 水産物中の 酸化防止性物質에 대한 연구에서 김의 인지질획분과 미역의 김화물에 抗酸化力이 있다고 보고하고 있다.

前報에서 著者 등 (卞 등, 1986)은 天然抗酸化劑의 개발을 위한 기초자료를 확립하기 위하여 香辛料 중에서 비교적 利用度가 높은 생강을 시료로하여 그 抽出物의 魚油에 대한 抗酸化效果를 밝히려 하였다. 本報에서는 양파와 겨자분말을 시료로하여 抗酸化有效成分을 80% ethanol, hexane, 및 물로써 각각 抽出, 감압건조시켜 80% ethanol 可溶性劃分, 脂溶性劃分 및 水溶性劃分으로 분획하여 정어리油에 대하여 0.5% 添加한 후 37°C에서 貯藏하면서 이들을 經時的으로 POV, TBA價, 酸價, 重量變化 및 脂肪酸組成의 變化 등을 조사하여 그 抗酸化效果를 검토하였다.

材料 및 方法

1. 試料魚

本實驗에 사용한 試料魚인 정어리는 前報(卞 등, 1986)에서와 같다.

2. 試料油의 抽出

試料油의 抽出은 前報(卞 등, 1986)에서와 같이 하였다.

3. 양파 및 겨자분말 중의 抗酸化性 物質의 抽出

80% ethanol 可溶性劃分, 脂溶性劃分 및 水溶性劃分の 調製는 前報(卞 등, 1986)와 같이 하였다.

4. 양파 및 겨자분말 抽出液의 抗酸化試驗

양파와 겨자분말에서 얻은 80% ethanol 可溶性劃分, 脂溶性劃分 및 水溶性劃分の 抗酸化試驗은 前報(卞 등, 1986)와 같이 하였다.

5. 試料油의 性狀試驗

酸價, 過酸化物價, TBA 價, 重量變化 및 脂肪酸組成의 分析은 前報(卞 등, 1986)와 같이 하였다.

結果 및 考察

양파와 겨자분말에서 抽出한 80% ethanol 可溶性劃分, 脂溶性劃分, 및 水溶性劃分을 정어리油에 重量化로 0.5%씩 添加하여 均질화한 후 각각 5g을 취하여 37°C의 항온기에 貯藏하였을 때의 酸價(AV)의 變化는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. 시간의 경과에 따라 대조구는 10일경부터 빠르게 증가하였지만 겨자수용구는 30일경까지 완만한 증가를 하다가 40일 경에는 AV가 15정도로 나타났으며 양파의 脂溶性劃分은 AV가 20까지 상승하였다. 따라서 지질의 산화에 따른 지방산의 생성억제능은 겨자 및 양파의 水溶性劃分이 다른 劃分보다도 강한 것으로 나타났다.

貯藏中 TBA 값의 변화는 Fig. 3과 Fig. 4와 같은데 양파의 각 劃分에 있어서는 水溶性劃分の 증가속도가 가장 완만하였고 脂溶性劃分, 80% ethanol 可溶性劃分の 順으로 빠르게 나타났다. 겨자분말의 경우 초기에 약간 감소하다가 5일째부터 모든 劃分에서

양파 및 겨자분말 抽出物의 魚油에 대한 抗酸化效果

증가하기 시작하였는데 水溶性 劃分이 가장 완만하게 증가하였다.

貯藏中の 重量變化는 Fig. 5에 나타내었는데, 대조구는 30일째 약 7%의 중량증가를 나타내었으며, 양파의 水溶性劃分은 30일째 약 2.3%, 80% ethanol 可溶性劃分은 약 5.8% 증가하였지만 겨자의 水溶性劃分은 20일경까지 완만한 증가를 하다가 30일째 약 1.7%의 증가를 나타내었다.

貯藏中過酸化物價의 變化는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 대조구는 저장 5일째부터 빠른 속도로 증가

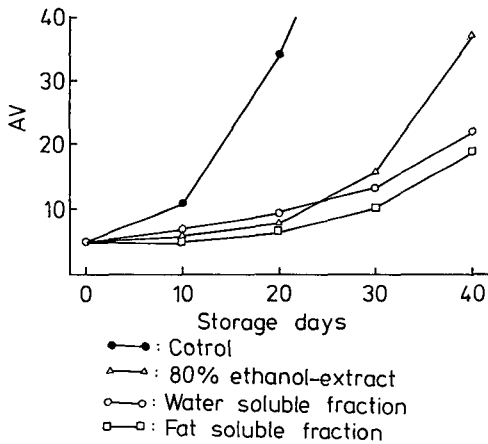


Fig. 1. Changes in AV of sardine oil with and without onion extracts during storage at 37°C.

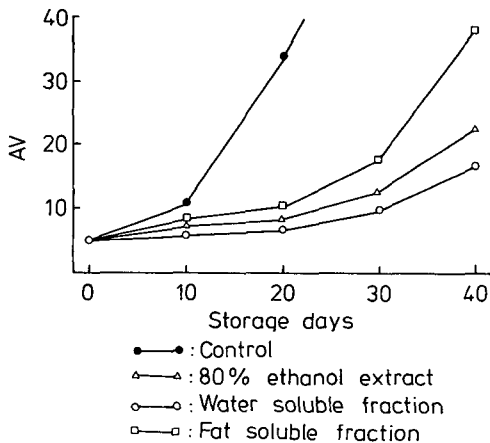


Fig. 2. Change in AV of sardine oil with and without mustard powder extracts during storage at 37°C.

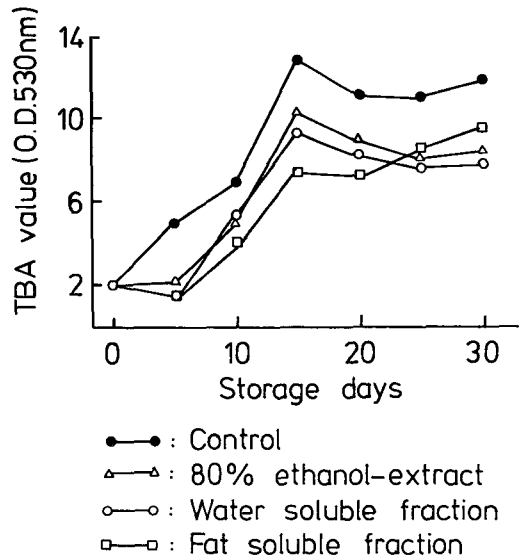


Fig. 3. Changes in TBA value of sardine oil with and without onion extracts during storage at 37°C.

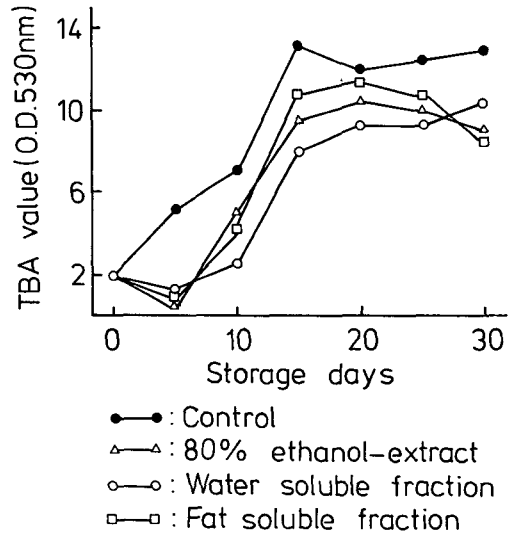


Fig. 4. Changes in TBA value of sardine oil with and without mustard powder extracts during storage at 37°C.

하였는데 양파의 경우 脂溶性 劃分에서 약 18일간의 유도기가 연장되어 酸化抑制 效果가 좋은 것으로 나타났으며, 수용구는 저장 10일째 부터 POV 가 급속히 증가하여 25일경에는 최고값을 나타내었으며, 80% ethanol 可溶性 劃分에서는 저장초기부터 증가하기 시작하여 저장 10일경 POV 가 100을 초과하여

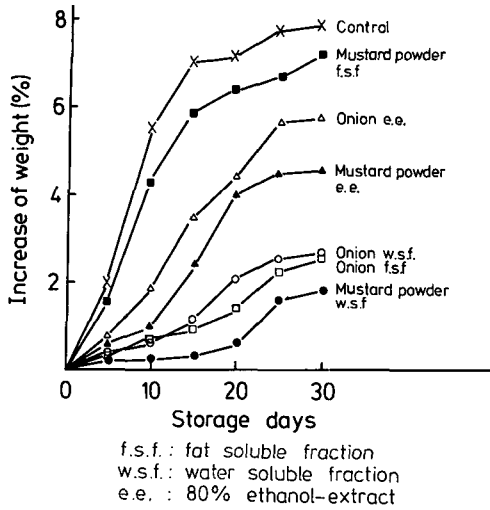


Fig. 5. Weight gain of sardine oil with and without onion and mustard powder extracts during storage at 37°C.

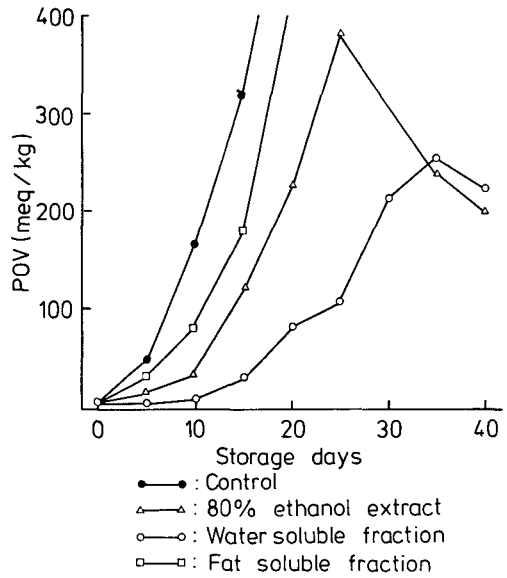


Fig. 7. Change in POV of sardine oil with and without mustard powder extracts during storage at 37°C.

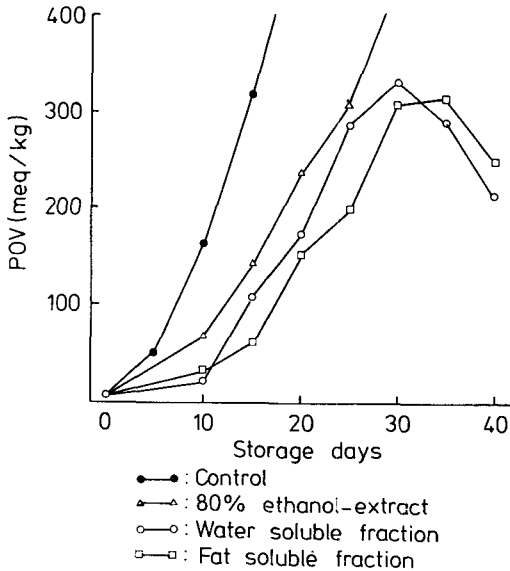


Fig. 6. Change in POV of sardine oil with and without onion extracts during storage at 37°C.

대조구와 비슷한 경향을 나타내어 항산화성이 매우 미약한 것으로 나타났다. 겨자에 있어서 수溶性 劃分은 약 20일간의 유효기가 연장되었으나 脂溶性 劃分의 경우 초기부터 POV가 급속히 증가하여 거의 酸化抑制 効果가 없는 것으로 나타났다. 内藤 등(1981)

은 含黃化合物을 다량 함유한 것으로 추정되는 葱類 植物의 linoleic acid에 대한 抗氧化力을 조사하였는데, 달이온수 마쇄물을 첨가한 경우 마늘과 양파가 비교적 강한 抗氧化力을 나타내었으며 ethanol 抽出液의 경우 마늘이 현저한 抗氧化力을 나타내었다고 하였다. 또한 이들 含黃化合物中, 抗氧化力에 영향하는 成分을 조사하였는데 양파는 sulfide 類가 0.3~0.5 mg/g으로 비교적 적었고 마늘에서는 3.0 mg/g으로 그 함량이 많은 것으로 보고하였으며, 葱類 植物 특유의 향기성분으로 알려진 dialkyl disulfoxide의 전구물질인 S-alkyl-L-cysteinsulfoxide의 含量 또한 파나 양파보다도 마늘에서 현저히 많다고 하여 이들 sulfide 化合物과 抗氧化性間의 상관관계를 지적하고 있다. 한편 겨자분말이 갖는 강한 抗氧化力은 이들 중에 함유된 allylisothiocyanate와 sinigrin 등의 化合物에 기인되는데 山口 등 (1984)에 의하면 겨자분말에 含되어 있는 myrosinase는 sinigrin을 가수분해시켜 이소티오 인산칼륨과 glucose 그리고 황산수소칼륨을 생성하므로써 겨자 脂溶性 劃分の 抗氧化力이 크게 저하하는 원인으로 지적하고 있다.

香辛料의 各劃分을 정어리油에 添加하여 37°C에서 40일간 저장한 脂質의 脂肪酸 組成을 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. 양파의 80% ethanol 可

양파 및 겨자분말 抽出物의 魚油에 대한 抗酸化効果

Table 1. Fatty acid composition of sardine oil with and without onion extracts for 40 days at 37°C

Fatty acid	Control	80%-ethanol	H ₂ O	Hexane
14:0	13.97	13.98	14.12	13.62
15:0	1.74	1.70	1.63	1.69
16:0	42.25	35.23	36.57	34.63
16:1	10.43	15.23	15.24	15.96
17:1	1.67	1.97	1.84	1.92
18:0	4.25	5.85	5.74	5.80
18:1	16.75	17.04	16.26	17.25
18:2	2.84	tr.	tr.	tr.
18:3	0.89	0.23	1.23	0.57
18:4 } 20:1 }	3.15	3.73	3.58	3.37
20:2	tr.	tr.	tr.	tr.
20:4	0.72	3.02	1.22	2.89
20:5	0.52	1.05	1.09	1.03
22:1	tr.	tr.	tr.	tr.
22:2	0.40	0.18	0.37	0.11
22:5	0.12	0.15	0.17	0.18
22:6	0.13	0.15	0.78	0.63
24:1	0.10	0.14	0.19	0.77
Saturate	62.21	56.76	58.06	55.32
Monoene	29.04	34.73	33.50	35.90
Polyene	5.64	4.78	4.86	5.41

The fatty acids 18:4 and 20:1 are not calculated in subtotal percentage.

용성劃分の monoene 酸은 34.7%이었으며, polyene 酸은 4.8%로서 monoene 酸은 저장초기에 비하여 약 15% 증가하였는데 이는 주로 C_{18:1} 과 C_{18:1}의 증가에 기인하며 polyene 酸은 저장초기에 비하여 약 27% 감소하였는데, 고도불포화산인 C_{20:4}, C_{20:5} 및 C_{22:6}이 감소의 主種을 이루었다. 양파의 水溶性劃分과 脂溶性劃分도 비슷한 경향을 나타내었다. 겨자의 各劃分에서도 飽和酸과 monoene 酸은 증가한 반면 polyene 酸은 감소하였는데, polyene 酸 중에서도 비교적 많은 비율을 차지하는 C_{20:4}와 C_{20:5}의 감소 비율은 겨자 水溶性劃分에서 적은 것으로 나타났다.

이상의 결과에 의하면 겨자의 水溶性劃分이 抗酸化力이 강한 것으로 추정되며 양파 脂溶性劃分과 겨자의 80% ethanol 可溶性劃分도 어느정도 抗酸化力이 있는 것으로 나타났다.

要 約

天然 抗酸化劑의 有効利用을 위하여, 양파와 겨자

Table 2. Fatty acid composition of sardine oil with and without mustard powder extracts for 40 days at 37°C.

Fatty acid	Control	80%-ethanol	H ₂ O	Hexane
14:0	13.97	12.79	12.41	12.83
15:0	1.74	1.57	1.52	1.55
16:0	42.25	34.56	34.15	34.28
16:1	10.43	14.41	14.39	14.37
17:1	1.76	1.20	1.11	1.25
18:0	4.25	7.38	7.31	7.21
18:1	16.75	15.27	15.64	15.26
18:2	2.84	1.52	1.62	1.53
18:3	0.86	1.70	1.06	1.05
18:4 } 20:1 }	3.15	3.83	3.94	4.21
20:2	tr.	0.35	0.36	0.42
20:4	0.74	2.84	2.83	3.27
20:5	0.52	0.95	1.25	0.68
22:1	tr.	0.38	0.32	0.31
22:2	0.40	1.31	1.26	1.16
22:5	0.13	0.12	0.43	0.26
22:6	0.13	0.12	0.43	0.26
24:1	0.10	0.34	0.30	0.24
Sturate	62.21	56.30	55.39	55.87
Monoene	29.04	31.60	31.76	31.43
Polyene	5.64	8.27	8.91	3.49

The fatty acids 18:4 and 20:1 are not calculated in subtotal percentage.

분말에서 抽出한 抗酸化有効成分을 정어리油에 添加하여 37°C에서 貯藏하면서 POV, 酸價, TBA 價, 重量變化 및 脂肪酸組成 등의 變化를 經時的으로 조사하여 그 抗酸化性を 검토하였다.

1. 貯藏中 過酸化物價의 變化에 있어서, 양파의 脂溶性劃分은 약 18일간의 유도기가 연장되어 酸化抑制效果가 매우 좋은 것으로 나타났으며 水溶性劃分은 저장 10일 쯤부터, 80% ethanol 可溶性劃分은 저장 초기부터 빠른속도로 증가하였다. 겨자의 수용성 획분은 약 20일간의 유도기가 연장되었으나 지용성 획분은 저장초기부터 급속히 증가하여 酸化抑制效果가 미약한 것으로 나타났다.

2. 저장 중 TBA 價의 變化는 양파水溶性劃分の 증가속도가 가장 완만하였으며, 지용성 획분, 80% ethanol 可溶性劃分の 順으로 빠르게 나타났다. 겨자분말의 경우 역시 水溶性劃分이 가장 완만하게 증가하였다.

3. 貯藏中 酸價의 變化에 있어서 겨자抽出區中, 水溶性劃分の 증가속도가 가장 완만하였고, 양파抽出區에서는 脂溶性劃分이 가장 완만하게 증가하였다.

4. 貯藏中 重量變化에 있어서 겨자의 경우 水溶性 劃分은 20일 까지 完滿하게 증가하다가 30일째 약 1.7%, 양파 水溶性 劃分은 30일째 약 2.3%, 80% ethanol 可溶性 劃分은 약 5.8% 정도 증가하였다.

5. 貯藏中 脂肪酸 組成을 살펴보면 양파의 80% ethanol 可溶性 劃分의 monoene 酸은 34.7% 이었으며 polyene 酸은 4.8%로서 monoene 酸은 貯藏 初期에 비하여 약 15% 증가하였으며 주로 C_{16:1} 과 C_{18:1} 이 증가하였으며, polyene 酸은 貯藏 初期에 비하여 약 27% 감소하였는데 高度不飽和酸인 C_{20:4}, C_{20:5} 및 C_{22:6} 이 감소의 主種을 이루고 있으며 수용성 획분과 저용성 획분도 비슷한 경향을 나타내었다. 겨자의 各 劃分에서도 飽和酸과 monoene 酸은 증가한 반면 polyene 酸은 감소하였는데 polyene 酸의 많은 비율을 차지하는 C_{20:4} 와 C_{20:5} 의 감소비율은 겨자 水溶性 劃分이 가장 적은 것으로 나타났다.

文 獻

卞韓錫·尹好東·金善奉·朴榮浩. 1986. 생강抽出物

의 魚油에 대한 抗酸化効果. 韓水誌. 19(4), 327-332.

Chang, S. S., O. M. Biserka, A. L. Oliver, Hsieh and C. L. Huang. 1977. Natural antionidants from rosemary and sage. J. of Food Sci. 42(4), 1102.

藤尾秀治·日吉 明·淺利喬泰·住江金え. 1969. 凍結乾燥食品の油脂の酸化防止法に關する研究. 日食工誌. 16(6), 241-246.

太田静行. 1985. 水産物中の酸化防止性物質. 新食品産業. 27(7), 63-72.

木村雄吉·湯上進·齊藤浩. 1971. 香辛料の抗酸化性について. 食品工業. 14(2), 57-65.

内藤茂三·山口直彦·横尾良夫. 1981. ネギ類植物からの抗酸化物質の檢索. 日食工誌. 28(6), 291-296.

山口直彦·加納正男·池田公子·木島勲. 1984. 西洋わさび粉, 芥子粉の抗酸化力について. 日食工誌. 31(2), 114-119.