

대두유, 팜유, 돈지 및 어유의 산화 안정성에 미치는 Crude gingerol의 영향

백숙은

한양대학교 가정대학 식품영양학과

The Oxidation Stability of Soybean, Palm Fish oil and Lard affected by Crude Gingerol

Baek, Suk Eun

Department of Food and Nutrition, Hanyang University

Abstract

The Crude gingerol from ginger was collected to investigate the possibility of application to food products as a natural antioxidant. The antioxidant activity of gingerols according to fatty acid composition of several oils, were examined by measuring peroxide value(POV). The induction period(IP) of fish oil, soybean oil, lard and palm oil was 5.0, 17.0, 38.4 and 57.6 hours respectively by measuring POV during storage at 85°C. The relative antioxidant effectiveness(RAE) of gingerol group was lard; 219, soybean oil; 176, fish oil; 160 and palm oil; 146%, while the RAE of BHT group was lard; 238, palm oil; 158, soybean oil; 132 and fish oil; 122%.

I. 서 론

유지 및 지방질 식품은 조리가공 및 저장중에 여러가지 원인에 의하여 쉽게 산화를 받아 불쾌한 냄새와 맛을 나타내고 필수지방산 및 각종 지용성 비타민의 파괴를 일으킨다. 더욱이 산화 분해 생성물은 생체에 유해한 작용을 하여서 유지식품에는 산화방지를 위한 천연 및 합성항산화제들이 첨가되고 있다. 최근까지는 항산화력이 우수하고 가격이 저렴한 합성항산화제인 BHA(butylated hydroxyanisole), BHT(butylated hydroxytoluene)가 널리 사용되어왔으나, 이들의 다량투여 및 지속적인 사용시에 간의 인지질, 혈액효소, catalase, peroxidase, cholinesterase 등의 감소를 일으키는 것^{1,2)}으로 나타나 사용이 제한되고 있다. 따라서 항산화력이 높고 안전한 항산화제의 개발에 관심이 높아지면서 천연의 항산화 성분의 실용화에 연구가 행하여지고 있으며, 이중 생강의 항산화성분에 관한 연구는 다음과 같다.

변등³⁾이 정어리유에 생강 추출물을 첨가하여 37°C에서 저장한 결과 80% 에탄올 추출물 및 지용성 획분 첨가군의 과산화물가는 10일째까지 완만히 증가하다가 그 후 빠른 속도로 증가하였으며, 수용성 획분 첨가군에서는 25일째까지 완만히 증가한다고 보고하였다. 김⁴⁾은 대두유 및 면실유에 생강 올레오레진을 1, 3 및 5% 첨가한 결과 45°C에서 3% 수준에서 BHT와 비슷한 항산화력을 나타내었으며, 185°C에서는 모든 농도에서 BHT 및 토크페롤보다 효과가 높다고 하였다.

한편, 생강에서 단일 항산화 성분을 분리하여서 실험에는 많지 않은 편이다. 홍⁵⁾은 돈지를 50°C에 저장시 첨가된 crude gingerol의 농도에 비례하여 항산화 효과가 나타났고, 0.2% 수준에서 BHT보다는 낮았지만 BHA 및 토크페롤보다는 항산화 효과가 높다고 보고하였다.

이등⁶⁾은 생강에서 gingerol을 분리하여 리롤레산-베타 카로틴-몰의 에멀션에 0.02%(w/v)첨가하였을 때 베타 카로틴을 안정화 시켰으나, 그 항산화 효과는 BHA 및 BHT보다 약간 낮다고 보고하였다. 이⁷⁾는 대두유의 45°C 저장 중에 생강의 몇가지 항산화 성분을 0.1%씩 첨가하여 0.02%의 BHT와 항산화 효과를 비교한 결과 BHT>6-gingerol>6-,10-gingerol : 6-paradol=1 : 1> 6-shogaol의 순으로 항산화 효과를 나타내었고, 생강중의 6-paradol은 항산화 효과가 없다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 천연에 존재하는 항산화성분의 실용화를 목적으로 생강의 gingerol이 대두유, 팜유, 돈지 및 어유의 산화 안정성에 미치는 영향을 기존의 항산화제와 비교하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 시료로 사용한 crude gingerol은 생강에서 Connell⁸⁾법에 준하여 추출되었고, 비교군으로 DL- α -tocopherol은 Henkel Co., Ltd.(U.S.A.)제품을, BHT(butylated hydroxytoluene)는 Nikki Universal Co., Ltd.(Japan)

Table 1. The chemical characteristics of the oils used

	Peroxide ¹⁾ value	Acid ²⁾ value	Iodine ³⁾ value
Soybean oil	0.13	0.054	133.2
Palm oil	0.21	0.048	51.2
Fish oil	0.30	0.044	173.5
Lard	0.15	0.040	65.1

¹⁾ Peroxide value was determined by the AOCS and expressed as milliequivalent/kg oils⁹⁾

²⁾ Acid value was determined by the method described by Pearson¹⁰⁾

³⁾ Iodine value was determined by AOCS-Wijs method¹¹⁾

Table 2. The operation conditions of the gas chromatography used

Instrument	: Shimadzu G.C., 7AG; Recorder, C-RIB
Detector	: Flame Ionization Detector
Column	: 3 mm×2 m. Gless
Packing material	: 15%, DEGS on chromosorb W-AW DMCS (80~100 Mesh)
Injection Temp.	: 230°C
Column Temp.	: 190°C
Carrier gas	: Nitrogen(99.9%) flow rate, 50 ml/min
Attenuation	: 2×10 ⁻²
Chart speed	: 5 mm/min

제품을 사용하였으며, 기타 분석시약은 일반 특급품 및 일급품을 사용하였다.

대두유, 팜유, 돈지와 어유는 정제후 항산화제를 첨가하지 않은 것으로 (주)하이프로부터 구입하였고, 산화시험 직전에 측정된 유지의 화학적 특성은 Table 1과 같다.

2. 실험방법

각 유지의 지방산조성은 Metcalfe등¹²⁾의 방법에 의하여 gas chromatography(GC)를 이용하여 분석하였으며, 사용한 GC기기의 조건은 Table 2와 같다.

생강에서 추출된 gingerol을 대두유, 팜유, 돈지 및 어유에 0.2%(w/w)농도가 되도록 첨가하여 vial(dia : 2.5 cm)에 각각 7g씩 취하여 85°C에서 일정시간 간격으로 과산화물가⁹⁾를 측정하였다. 비교군으로 0.02%의 BHT와 토크페를 첨가군을 동일 방법으로 조제하여 gingerol의 항산화 효과와 비교하였다. 한편, 각 시료의 과산화물가가 30 meq/kg oil에 도달하는 시간을 유도기간¹³⁾으로 설정하였으며, 이들 유도기간으로부터 상대적 항산화 효과¹⁴⁾를 다음과 같이 산출하여 비교하였다.

$$\text{상대적 항산화 효과(\%)} = \frac{\text{항산화제 첨가군의 유도기간}}{\text{무첨가군의 유도기간}} \times 100$$

Table 3. The fatty acid composition of several oils used

Fatty acid	Soybean oil	Palm oil	Fish oil	Lard
C 12:0				0.07
C 14:0	0.13	1.25	7.01	1.53
C 14:1				0.17
C 16:0	11.78	41.92	16.85	22.31
C 16:1		0.40	7.60	3.40
C 17:0		0.44		
C 18:0	3.65	4.74	2.50	10.95
C 18:1	19.42	40.50	13.63	47.10
C 18:2	56.70	9.88	2.08	11.68
C 18:3	8.27	0.67	8.95	1.79
C 20:2			4.23	
C 20:3			1.17	
C 20:4			3.93	
C 20:5			3.08	
C 22:5			1.41	
C 22:6			14.20	
Unknown	0.05	0.20	13.36	1.00
SFA	15.56	48.35	26.36	34.86
UFA	84.39	51.45	60.28	64.14
PUFA	64.97	10.55	39.05	13.47
UR	5.42	1.06	2.29	1.84

SFA: Saturated fatty acid,

UFA: Unsaturated fatty acid

PUFA: Polyunsaturated fatty acid, UR: Unsaturated ratio (UFA/SFA)

III. 실험결과 및 고찰

대두유 팜유 돈지 및 어유의 산화에 미치는 gingerol의 영향을 알아보기 위하여 우선 각 유지의 지방산 조성을 조사한 결과 Table 3과 같다. 대두유는 linoleic acid가 56.70%로서 가장 많은 조성비를 나타냈고 oleic 및 palmitic acid가 19.42 및 11.78%로 다음으로 주요한 지방산을 이루고 있으며 불포화도가 5.42로 4종류의 유지중 가장 높았다. 팜유는 본 시료 유지중 가장 낮은 1.06의 불포화도를 갖고 있었으며 palmitic 및 oleic acid가 41.92 및 40.50%로서 이들 2종류의 지방산이 90% 이상을 차지하였다.

돈지의 oleic 및 palmitic acid가 47.10 및 23.31%이었고, linoleic 및 stearic acid가 11.68 및 10.95%로 나타났다. 팜유보다는 불포화도가 높은 1.84이었다. 어유의 지방산 조성은 palmitic 및 oleic acid가 16.85 및 13.68로서 이들의 조성비가 낮은 반면 이중결합이 4개 이상을 갖고 있는 고도 불포화지방산의 비율은 22.62%로서 위의 대두유, 팜유 및 돈지와는 다른 특성을 갖고 있었다.

4종류의 유지에 0.2% gingerol, 0.02%의 BHT 및 토크페를 첨가하여 85°C에서 과산화물가의 변화를 본 결과 Fig. 1, 2, 3 및 4와 같다. 이들의 결과를 자세히 알아보기 위하여 과산화물가가 30 meq/kg oil에 달하는

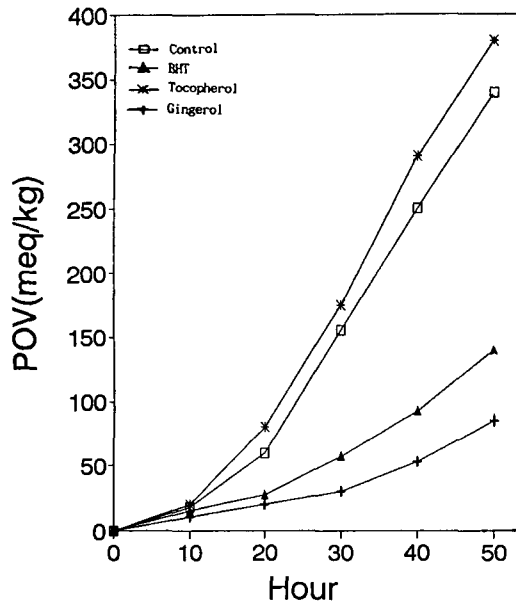


Fig. 1. Changes in peroxide value of soybean oil with BHT, tocopherol and gingerol at 85°C

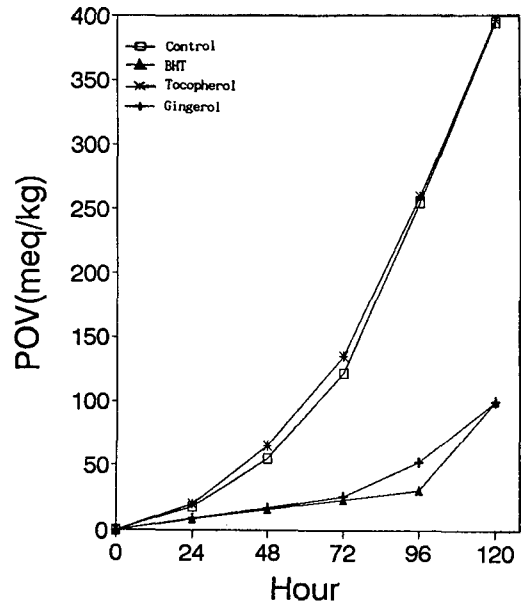


Fig. 3. Changes in peroxide value of lard with BHT, tocopherol and gingerol at 85°C

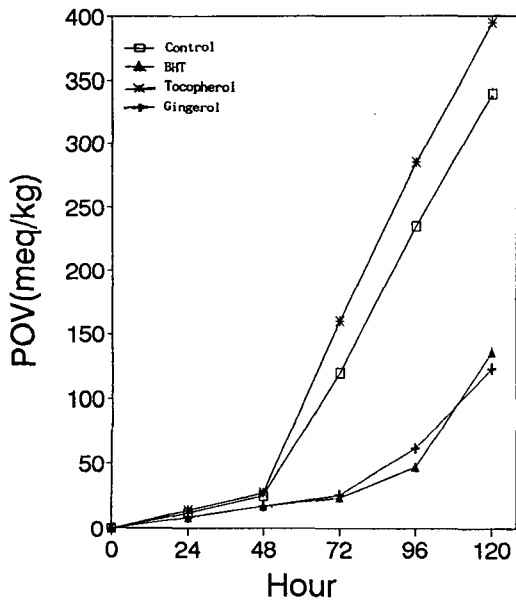


Fig. 2. Changes in peroxide value of palm oil with BHT, tocopherol and gingerol at 85°C

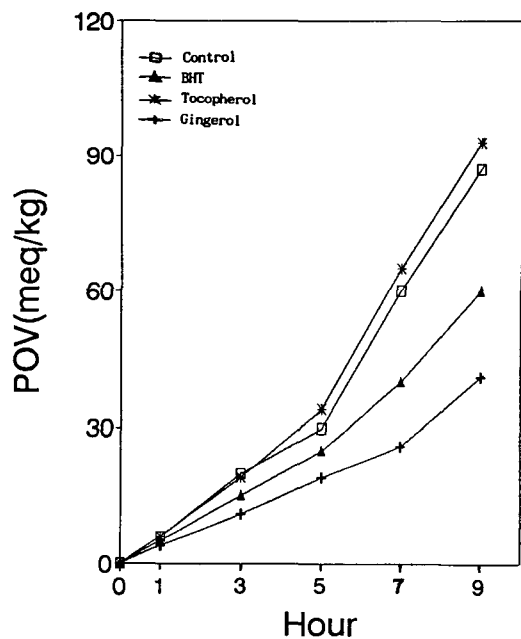


Fig. 4. Changes in peroxide value of fish oil with BHT, tocopherol and gingerol at 85°C

데 걸리는 시간을 유도기간으로 설정하여 각 유지에 대하여 비교하면 Table 4와 같다. 항산화제가 첨가되지 않은 무첨가군은 85°C 저장중의 유도기간은 대두유, 팜유, 돈지 및 어유가 각각 17.0, 57.6, 38.4 및 5.0시간으로서 산화속도는 어유>대두유>돈지>팜유의 순서로 팜유가

산화에 가장 안정하였다.

대두유, 돈지 및 팜유의 불포화도가 5.42, 1.84 및 1.06 으로서 유지의 불포화도가 높을수록 산화가 잘 일어난다는 것을 확인할 수 있었다. 팜유의 산화가 다른 유지와

Table 4. Induction periods* in soybean oil, palm oil, lard and fish oil with BHT, tocopherol and gingerol at 85°C

	Fish oil	Soybean oil	Lard	Palm oil
Control	5.0	17.0	38.4	57.6
Tocopherol	4.8	15.0	36.0	55.2
BHT	6.1	22.5	91.2	91.2
Gingerol	8.0	30.0	84.0	84.0

The induction period(IP) was defined as the hour needed for the sample oil to reach a peroxide value of 30 meq/kg oil

Table 5. Relative antioxidant effectiveness* in soybean oil, palm oil, lard and fish oil with BHT, tocopherol and gingerol at 85°C

	Fish oil	Soybean oil	Lard	Palm oil
Tocopherol	96	88	94	96
BHT	122	132	238	158
Gingerol	160	176	219	146

Relative antioxidant effectiveness=(IP of substrate added antioxidant/IP of control)×100(%)

비교하여 안정한 것을 일반적으로 지방산 조성이 palmitic 및 oleic acid가 45~50 및 35~40%이며 산화되기 쉬운 linoleic acid는 소량 함유하기 때문이라는 太田¹⁵⁾의 보고와 일치하였다.

한편 이들 유지중 어유의 불포화도는 2.29로 대두유 5.42와 비교할 때, 대두유보다 산화가 지연되어야 할 것이나 어유의 지방산 조성은 다른 유지와 달리 이중결합 4개 이상의 고도 불포화지방산을 22.62%를 함유하고 있어서 특히 산화에 민감한 것으로 생각된다. 어유의 고도 불포화지방산은 많은 활성 methylene(-CH₂-)기를 갖고 있어 수소를 잃어버리고 free radical이 되려는 경향이 높아 불안정한 것으로 보고되어 있다¹⁶⁻¹⁸⁾.

Gingerol, BHT 및 토코페롤등의 항산화제가 각 유지에 미치는 영향을 상대적으로 알아보기 위하여 무첨가군과 비교한 유도기간 즉 상대적 항산화 효과를 Table 5에 나타냈다. Gingerol이 첨가된 대두유, 팜유, 돈지 및 어유의 상대적 항산화 효과는 176, 146, 219 및 160%로서 돈지>대두유>어유>팜유의 순으로 돈지의 산화를 가장 안정시켰다. BHT첨가군의 상대적 항산화 효과는 돈지>팜유>대두유>어유의 순으로 gingerol과 같이 돈지의 산화를 가장 안정시켰으며 돈지에서는 gingerol보다 항산화 효과가 좋은 것으로 나타났으나 대두유 및 어유에서는 gingerol보다 좋지 않았다.

토코페롤 첨가군은 대두유에서는 88%로서 4종류의 유지에 대하여 항산화효과를 볼 수 없었고 오히려 약간의 산화 촉진 효과가 있었다. Cort¹⁹⁾는 토코페롤은 동물성 유지에서 효과적이며 식물성 유지에는 효과가 낮다고 보고한 바 있으나, 본 결과는 식물성 유지만이 아니라 동물성 유지에서도 항산화제로서의 효과는 나타나지 않

았다. 이러한 결과는 홍⁵⁾이 토코페롤을 돈지에 첨가했을 경우와 김⁴⁾이 대두유에 첨가했을 경우 항산화 효과를 볼 수 없었다는 것과 일치한다.

이상의 결과를 요약하면, gingerol은 돈지에서 가장 항산화 효과가 우수하였으며, 대두유 및 어유에 대하여도 강력한 합성 항산화제인 BHT보다는 상대적 항산화 효과가 약 40%씩 높았다. 따라서 생강이 돼지고기 및 생선요리에 많이 사용되는 것은 풍미증진과 함께 조리 및 저장중에 돈지와 어유의 산화에 안정성을 주는 것으로 사료된다.

IV. 요약

항산화제가 첨가되지 않은 유지의 85°C 저장중에 과산화물가 측정에 의한 유도기간은 어유, 대두유, 돈지 및 팜유에 대하여 5.0, 17.0, 38.4 및 57.6시간으로 어유의 산화가 가장 먼저 일어났다. Gingerol이 첨가된 각 유지의 상대적항산화 효과는 돈지, 대두유, 어유 및 팜유에 대하여 219, 176, 160 및 146%로 나타나 gingerol은 돈지의 산화를 가장 안정시켰으며, 대두유 및 어유에 대하여 BHT보다 산화를 안정시켰다.

참고문헌

1. Branen, A.L.: Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 59(1975).
2. Choe, S.Y. and Yang, K.M.: Toxicological studies of antioxidant butylated hydroxyanisole. *Korea J. Food Sci. Tech.*, **14**(3), 283(1982).
3. 변한석, 윤동호, 김선봉, 박영호: 생강추출물의 어유에 대한 항산화효과, *한국수산화학회지*, **19**(5), 327(1986).
4. 김은정: 생강추출물의 항산화효과 연구. 성신여대, 석사학위논문(1991).
5. 홍정희: 천연항산화제의 항산화효과에 관한 연구. 고려대, 석사논문(1989).
6. 이인경, 안승요: Gingerol의 산화방지 효과, *한국식품과학회지*, **17**(2), 55(1985).
7. 이진영: 생강추출물의 열처리에 따른 항산화성 변화, 성신여대, 석사논문(1983).
8. Connell, D.W.: Natural pungent compounds. *Aust. J. Chem.*, **23**, 369(1970).
9. 日本油化學會: 基準油脂分析法, **2**(4), 22(1977).
10. Pearson, D.: Laboratory techniques in food analysis. Butterworths & Co., London, 125(1970).
11. AOCS: Official and tentative method of the American Oil Chemist's Society, 2nd ed. Method Cd1-25. *Am. Oil Chem. Soc.*, Chicago(1964).
12. Metcalfe, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R.: Rapid preparation of fatty acid esters from Lipides for gas chromatography analysis. *Anal. Chem.*, **38**, 514(1978).
13. Kirschenbauer, R.: Fats and oil-An Outline of Their Chemistry and Technology, 2nd ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 5(1960).
14. 맹영선, 박혜경: 더덕 에탄올 추출물의 항산화 효과 한

- 국식품과학회지, 23(3), 311(1991).
15. 太田淨行, 湯本説二: フライ食品の理論と實際. 食品工誌, 33(1989).
 16. 李盛雨, 金光秀, 金順東: 三稿 食品化學. 修學社(1992).
 17. Waissbluth, M.D., Buzman, L. and Tlachco, F.P.: Oxidation of lipids in fish meal. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 420(1971).
 18. Khayat, A and Schwall, D.: Lipid oxidant in seafood. *Food Technol.*, 37, 130(1983).
 19. Cort, W.M.: Antioxidant activity of tocopherols, ascorbic acid and their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51, 321(1974).