Hanguk Nonghwahak Hoechi
(J. Korean Agric. Chem. Soc.)
33(2), 143-146 (1990)

Crude gingerol의 추출과 항산화효과

홍 정 희 · 이 태 경 · 양한철*
고려대학교 생물공학연구소, *고려대학교 식품공학과

초록 : 생강을 ether와 hexane으로 추출하여 황색 유상의 crude gingerol extract를 얻었다. 이것을 TLC 분석한 결과 주성분이 gingerol을 함유하고 있음을 확인하였다. 또한 crude gingerol extract가 항산화작용을 한다는 것을 발견하였다. Crude gingerol의 항산화활성은 citric acid 0.04% 첨가시 가장 높았으며, 항산화효과는 BHT, crude gingerol+0.04% citric acid, crude gingerol, BHA, tocopherol순의 결과를 나타내었다(1990년 2월 16일 접수, 1990년 5월 25일 수리).

천연물질 즉, 참기름 중의 sesamol, 목화씨 중의 gossypol, 향신료 및 훈연성분 중의 phenol계 성분들은 산화방지작용을 가진 대표적인 물질[1]로 보고되어 있으며, 항산화성의 정도는 식물의 종류 및 이들에 함유되어 있는 항산화 유효성분의 종류, 추출방법에 따라 차이가 있다. 이러한 천연물질 중에서도 조미효과를 증진시키기 위하여 첨가한 향신료가 식품의 보존성을 증가시켜 준다고 알려져 있다.

향신료의 항산화제 효과에 대한 연구는 Chipault 등[2]이 32종의 향신료에 대한 항산화력을 비교하였고, Watanabe와 Ayano[3]는 분말 향신료와 이들의 ethanol 추출물이 거의 같은 정도의 항산화활성을 나타내었다고 보고 하였으며, 1956년 Sethi와 Aggarwal[4]은 생강 및 고추 등 몇가지 향신료에서 각종 용매로 추출한 기름성분이 항산화효과를 갖고 있다고 보고하였다. 우리나라에서는 1962년에 김[5]이 국산 고추과피와 고추종자 및 생강에서 추출한 기름성분이 돼지기름에 대하여 높은 항산화효과를 나타내었다고 보고 하였다.

본 연구에서는 전통적으로 향신료로 많이 사용해 온 생강으로부터 crude gingerol을 추출하여 돼지기름에 대한 항산화효과를 검토하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 시료는 정제된 항산화제가 첨가되지 않은 돼지기름(lard, 하인즈사제)를 사용하였으며, 고추(*Zingiber officinale rose*), 생강(*Capsicum annuum L.*), 마늘(*Allium stivum L.*)은 경동시장에서 구입하여 사용하였다.

항산화제로서 natural tocopherols은 Henkel사 제품을 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT)은 Nikki Universal사, gingerone DU 081은 Givadan사 제품, 기타 일반 시약류는 1급 이상의 시판 분석용 시약을 사용하였다.

향신료분말 조제

고추는 수세후 꼭지를 제거하고, 생강과 마늘은 껍질을 제거하고 약 3㎜ 두께로 세절한 후 동결 건조기[RLE-103형, 공화진공사제품(일본)]로 0.1~0.01㎜ Hg에서 20시간 동결 건조후 grinder로 마쇄하여 100mesh체를 통과한 분말을 실험 시료로 사용하였다.

과산화물가 및 TBA가의 측정

돼지기름을 30 g씩 동일 규격의 petri dish에 넣어 첨가물의 함량을 %로 하여 2~4일간격으로 시료를 채취한 다음 과산화물가(peroxide value)는 A.O.C.S.법[6]으로 TBA(thiobarbituric acid)가는 J.A.O.A.C.S.법[7]으로 측정하였다.

Crude gingerol 추출

생강으로부터 gingerol의 추출은 Connell의 방법[8]에 따라 생강분말 100 g에 ethanol 300㎖을 첨가하여 실

Key words : Crude gingerol, TBA value, antioxidant
Corresponding author : J.H. Hong

온에서 하루 방치 시킨 후 여과(Whatman No. 42)한 다음 여액을 rotary evaporator로 감압농축(45℃)하여 유상의 농축물을 얻었다. 이 농축물은 diethyl ether 100㎖에 녹인 후에 에테르 가용 물질을 추출한 후 감압 농축시켜 진한 갈색의 고 점조성의 생강 특유 냄새를 가진 oleoresin을 얻었다. 이 oleoresin에 hexane 10㎖을 첨가하여 30분간 강하게 교반한 후 헥산층을 제거했다. 이 과정을 10회 반복하였다. 계속해서 hexane과 ether을 동량으로 혼합한 용매 10㎖씩을 이용하여 앞에서와 같은 조작을 10회 반복하여 헥산에 테르추출액 100㎖를 회수한 다음 용매를 증발시켜 갈색의 유상 crude gingerol을 얻었다. 여기에 다시 헥산 20㎖를 첨가하고 세게 흔들어 헥산 가용성 물질을 제거하였다.

결과 및 고찰

향신료분말의 항산화효과

생강, 고추, 마늘의 분말을 돼지기름에 각각 0.2% (w/w)을 첨가하여 50℃의 항온조에 넣어 암조건에서 경시적으로 시료를 재취하여 과산화물가를 측정한 결과 Table 1과 같다. 생강, 고추, 마늘의 분말이 돼지기름의 과산화물 형성 억제효과를 나타내었다. 24일 경과 후의 과산화물가는 대조구가 68.71, 생강, 고추, 마늘의 경우는 28.53, 40.00, 33.59으로서 항산화 효과를 나타냈으며, 돼지기름에 대한 생강의 항산화 효과가 제일 높았던 생강을 선택하였다.

Table 1. Antioxidant effect of ground spices on the peroxide value of lard

Ground Spices	Peroxide value(meq/kg)						
	Storage time(days)						
	0	4	8	12	16	20	24
Control	3.4	6.67	8.72	10.24	15.4	28.41	68.71
Gingerol	3.4	4.67	6.02	6.85	9.1	18.58	28.53
Red pepper	3.4	5.34	6.74	9.62	13.42	22.15	40.00
Garlic	3.4	5.04	6.27	8.15	12.12	20.67	33.59

Thiobarbituric acid value(TBA가)의 결과도 자료는 제시 하지 않았지만 전반적으로 저장초기에는 변화가 없다가 유도기간이 끝난 16일 이후에 급격한 증가를 보여 과산화물가와 같은 결과로 생강, 마늘, 고추 순의 항산화 효과를 나타내었다.

Thin layer chromatography(TLC)에 의한 crude gingerol의 분석

생강으로부터 추출한 황색유상의 crude gingerol을 메탄올에 녹인 다음 Silicagel G(Merk사)에 점적한 후 thin layer chromatogram을 행하였다. 이 때 hexane-ether(1 : 4, v/v)의 용매를 사용하여 전개, 건조후 농황산으로 분무하여 발색시킨 결과는 Fig. 1과 같다. 표준물질은 Givaudan사 제품인 gingerone DU-081을 사용하였으며, R_f 0.4부근에서 갈색의 gingerol과 R_f 0.5부근에 pale yellow gingerone을 분리하였다. Crude gingerol의 주성분은 gingerol이며 소량의 gingerone 및 shogaol을 함유하는 것으로 TLC에 의해 확인 하였다.

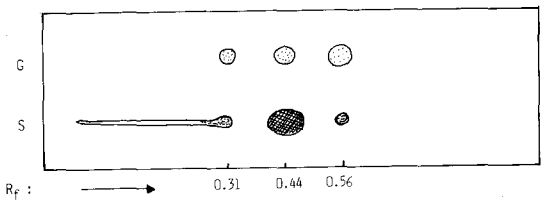

Fig. 1. Thin-layer chromatogram of crude gingerol.
Developing solvent ; Hexane : Ether(1 : 4), Spray reagent : conc-H_2SO_4. G : gingerone, S : crude gingerol.

Crude gingerol의 항산화효과

돼지기름에 crude gingerol을 0.06%, 0.08%, 0.1%, 0.2%(w/w)첨가하여 50℃의 항온 암소에 저장하여 과산화물가를 측정하였다. Fig. 2에서 과산화물가의 변화를 보면 거의 농도에 비례하여 항산화효과가 높게 나타났으며, 항산화효과는 crude gingerol의 농도가 증가 할수록 높게 나타났다. Fujio등[13]은 생강으로부터 분리한 shogaol과 gingerone도 유지의 산화를 억제

하는 효과가 있다고 보고한 바 있는데, Connell[14, 15]에 의하면 이것들은 추출분리과정 중에 gingerol로 부터 생성된 artifact라고 하였다. 따라서 crude gingerol의 항산화력은 gingerol과 그의 분해물질인 gingerone과 shogaol의 항산화력 혹은 생강 추출물에 함유되어 있는 어떤 미지성분 등의 작용에 의해 항산화력이 증가되는 것으로 사료된다.

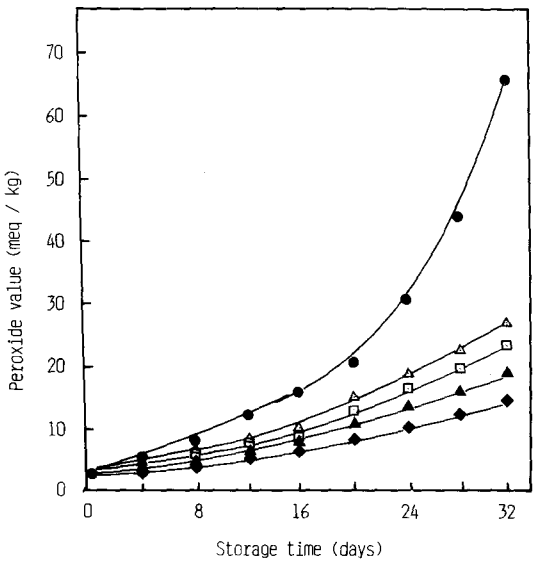

Fig. 2. Antioxidant effect of crude gingerol on the peroxide value of lard during storage.

●－● : Control, △－△ : Crude gingerol 0.06%, □－□ : Crude gingerol 0.08%, ▲－▲ : Crude gingerol 0.10% and ■－■ : Crude gingerol 0.20%.

Crude gingerol과 citric acid의 병용효과

구연산, 주석산, 인산 등 산성화합물은 그 항산화제의 효과를 크게 증진 시키는 synergist라는 것이 널리 알려져 있으며, Furia[16]는 돼지기름(lard)을 항산화제 BHT로 안정화 시켰을 때 synergist로써 구연산을 사용하였을 경우 돼지기름의 유도기간을 효과적으로 연장하였다. 금속 킬레이트제들은 사용유지, 쇼오트닝에 항산화제로 사용할 때 효과적인 synergist들로 효과[16]가 있다고 한다. 돼지기름에 crude gingerol 0.20% (w/w)와 구연산 0.04%, 0.06%, 0.08% 및 0.10%(w/w) 첨가하여 상승제로서의 병용효과를 검토한 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 이 상승효과는 구연산의 농도에 따라 다르게 나타났다. 구연산의 항산화 효과에 대한 상승효과는 Fig. 3과 같이 0.04%>0.06%>0.08%>0.10%>0.02% 순이었으며, 0.04% 첨가 한 것이 가장 효과적이었다.

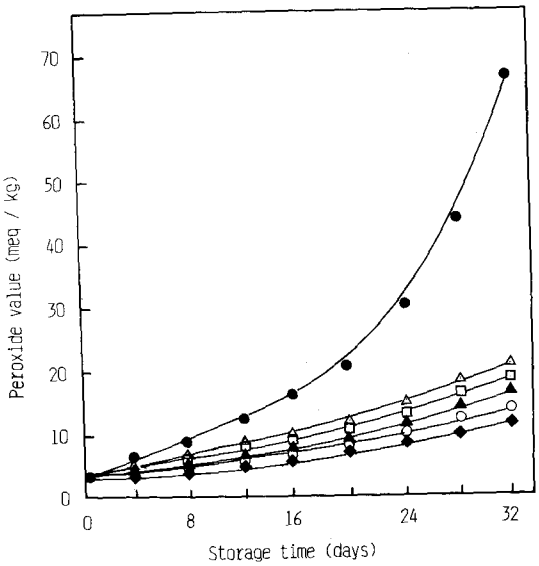

Fig. 3. Antioxidant effect of crude gingerol and citric acid on the peroxide value of lard during storage at 50℃.

●－● : Control, △－△ : Crude gingerol 0.2%+citric acid 0.02%, □－□ : Crude gingerol 0.2%+citric acid 0.1%, ▲－▲ : Crude gingerol 0.2%+citric acid 0.08%, ○-○ : Crude gingerol 0.2%+citric acid 0.06% and ◆－◆ : Crude gingerol 0.2%+citric acid 0.04%.

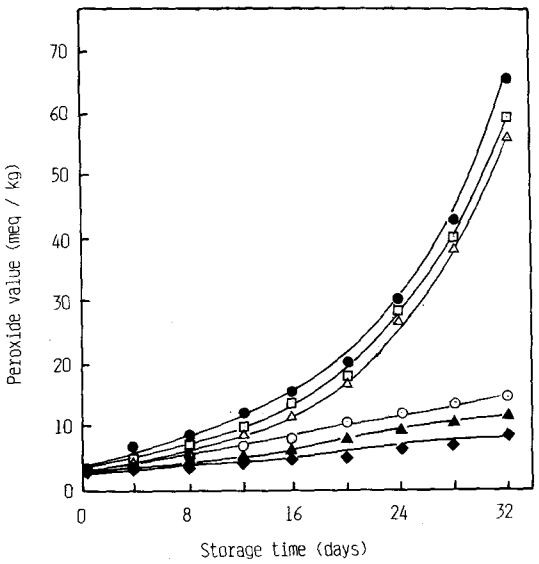

Fig. 4. Changes in peroxide value of lard with natural or artificial antioxidant during storage at 50℃.

●－● : Control, □－□ : Tocopherols 0.02%, ○－○ : Crude gingerol 0.2%,+citric acid 0.04%, △－△ : BHA 0.02%, ▲－▲ : Crude gingerol 0.2% and ◆－◆ : BHT 0.02%.

Crude gingerol과 상용항산화제와의 항산화성 비교

Crude gingerol 0.2%(w/w), crude gingerol 0.2%+citric acid 0.04%(w/w) 그리고 BHT, BHA, tocopherols 0.02%(w/w)를 돼지기름에 첨가하여 저장 중 과산화물가를 측정하여 저장 안정성을 비교 검토하였다(Fig. 4). 항산화제인 tocopherols과 BHA를 첨가한 경우 과산화물가의 변화는 tocopherol을 동물성지방에 첨가하였을 때에는 대조구에 비해 상당히 낮은 과산화물가를 나타 내었던 반면[18,19] 불포화도가 높은 식물성유지에서는 tocopherol이 유도기간 중 과산화물을 생성 시키게 한다는 연구 보고[20]와는 다르게 tocopherol은 돼지기름과 같은 불포화도가 낮은 동물성유지에서도 항산화력을 나타내지 않았다. Crude gingerol 0.2%를 첨가한 경우 천연 tocopherols과 BHA 보다는 항산화활성이 낮았다. 그러나 crude gingerol 0.2%와 citric acid 0.04%를 첨가할 경우 BHT와 비교하였을 경우 항산화활성이 비슷하였다.

이상의 결과를 종합하면 향신료인 생강, 고추, 마늘 모두에 항산화효과를 나타내는 성분이 존재하고 있었으며, 3가지 향신료분말 중 생강이 가장 높은 항산화활성을 나타내었다. 생강에서 crude gingerol을 추출하여 구연산과 함께 첨가하였을 경우, 현재 항산화제로 많이 사용 하고 있는 BHT, BHA 그리고 tocopherols의 항산화효과와 거의 같은 효과를 나타내었다. 따라서 천연향신료로 많이 쓰이고 있는 생강으로부터의 항산화제의 개발 가능성이 나타났다.

참 고 문 헌

1. 신효선 : "산화방지제의 작용 메카니즘과 저장 안정성", 7장 "식용유지공업의 신기술", 한국식품과학회편 (1986)
2. Chipault, J.R., Mizuno, G.R., Hawkins, J.M. and Lundberg, W.O. : Food Res., 17 : 46 (1952)
3. Watanabe, Y. and Ayano, Y. : J. Japan Soc. Food & Nutr., 2 : 181 (1974)
4. Sethi, S.C. and Aggarwal, J.S. : J. Sci. Ind. Research, 16A : 181 (1957)
5. 金淳采 : 고려대학교 석사학위논문 (1962)
6. A.O.C.S. : AOCS official and tentative method, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicage, Method Cd 853 (1964)
7. Sidwell, C.G. et. al. : J. Am. Oil Chem's Soc., 31 : 603 (1954)
8. Connell, D.W. : Aust. J. Chem., 23 : 369 (1970)
9. Toshihiko H. : Phenols and organic acid, Handbook of chromatography, CRC Press, Inc. (1983)
10. Stahl, E. : Thin Layer Chromatography, 2nd ed., George Allen and Unwin Springer-Verlag (1973)
11. Bhaya : J. Food Sci. Tech., 14(4) : 176 (1977)
12. 이인경, 안승요 : 한국식품과학회지, 17 : 55 (1985)
13. Fujio, H., Hiyoshi, A. and Suminoe, K. : Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 16(6) : 241 (1969)
14. Connell, D.W. : Food Tech. Aust., 21 : 570 (1969)
15. Connell, D.W. : The Flavour Industry, 1 : 677 (1970)
16. Furia, T.E. : Food Technol., 18 : 1874 (1964)
17. 김동훈 : "식품화학", 탐구당, 서울, p 593 (1988)
18. 桑原正道, 宇野傳之, 月泰原昌, 吉川年진, 宇田功 : "卽席 うメソ油脂 に 對する 天然ビタミン E の抗酸化效果, 日本 食品工業學會紙, 18(2) : 64 (1971)
19. Cort, W.M. : J. Am. Oil Chem. Soc., 51 : 321 (1974)
20. Witting, L.A. : J. Am. Oil Chem. Soc., 52 : 64 (1975)

Crude gingerol extraction and its antioxidant effect

Jeng-Hee Hong, Tae-Kyung Lee and Han-Chul Yang*(Institute of Biotechnology, Korea University, *Department of Food Technology, Korea University, Seoul, Korea)

Abstract : Yellowish and oily crude gingerol extract was obtained from ginger(*Zingiber officinale rose*)by ether, ether and hexane extraction. The major component was identified by TLC analysis to be gingerol. The crude gingerol extract thus obtained was found to have antioxidant activity. The crude gingerol extract showed a synergistic antioxidant activity when combined with citric acid. The maximum synergistic effect was observed at 0.04% citric acid. The activity of the antioxidants used was found to increase in the order of BHT, crude gingerol plus 0.04% citric acid, crude gingerol, BHA and tocopherols.