KOREAN J. FOOD COOKERY SCI.
Vol. 20, No. 1, FEBRUARY, 2004

대두유의 자동산화 및 가열산화에 미치는 정향추출물의 항산화 효과

박상일 · 손종연*
국립 한경대학교 식품생물공학과 식품생물산업연구소

Effects of Clove Extracts on the Autoxidation and Thermal Oxidation of Soybean Oil

Sang-Ill Park, Jong-Youn Son
Institute of Food Industry and Biotechnology Department of Food and Biotechnology Graduate School, Hankyong National University

Abstract

This study was conducted to investigate the antioxidant activities of clove extracts in water, methanol and ether. The clove extracts, BHA and α-tocopherol were added to each oil at a level of 200 ppm. The activities of the substrate oils and controls were tested under autoxidation and thermal oxidation conditions. The degree of the effects of the antioxidant activities under autoxidation condition were in the following order: ether extract > methanol extract > BHA > α-tocopherol > water extract = control group. The induction periods of the control, water, methanol and ether extracts, and BHA and α-tocopherol were 9.5, 9.6, 10.7, 11.8, 10.4 and 9.7 days, respectively. Under thermal oxidation condition, the methanol extract showed stronger antioxidant activity than those of the water and ether extracts. The antioxidant activity of the methanol extract was attributed to α -tocopherol and BHA.

Keywords : antioxidant activity, clove, solvent extractions, autoxidation, thermal oxidation

Ⅰ. 서 론

향신료는 식품에 향기부여, 냄새제거, 식욕증진, 착색효과를 목적으로 하여 이용되고 있지만 그 밖에도 방부작용 특히, 항산화작용이 있어 옛날부터 각종 유지식품에 널리 이용되어져 왔다. 향신료는 분말, 용매로 추출한 oleoresin, 수증기 증류로 얻어진 정유 등 여러 형태로 이용되고 있는데, 그 효과는 추출 용매조건이나 저장조건에 따라 현저한 차이를 나타내기도 한다[1]. 마늘과 양파 착즙액은 첨가농도에 따라 다르지만 분명한 항산화효과를 나타내며, 그 원인 물질은 수용성 플라보노이드, 페놀성 화합물, 방향족 아민 등에 의한 효과로 추정되고 있다[2-5]. 또한 이 같은 수용성 성분 이외에 정향(clove)의 주요 항산화 성분으로 알려진 정유성분인 eugenol, thyme의 thymol, carvarol 등의 효과가 보고되고 있다[6]. Chipault 등[7]에 의하면 향신료는 분말상태, 석유에테르 추출물 또는 에탄올 추출물의 항산화효과가 다르고, 분말에서 유효한 oleoresin형태로 첨가하면 효과가 약해지는 경우도 있다고 하였다.

향신료의 일종인 정향(clove)은 서구문화의 급속한 유입으로 인한 식생활의 변화로 계속 증가하고 있는 추세이며, 항산화 작용 이외에도 다양한 기능성을 갖고 있어 식품, 약품, 방부제 등에 쓰이거나, 발작증을 비롯하여 치과에서 진통제 등으로 사용되고 있다[8,9]. Lee 등[10]은 clove, nutmeg, rosemary, sage의 비휘발성 및 휘발성 정유성분의 항산화효과를 조사한 결과, 휘발성 성분에서는 항산화효과가 없으며, 비휘발성 성분을 0.1% 첨가시 현저한 항산화효과를 보였다고 보고하였다. Ahn 등[11]은 18종의 향신료를 각각 메탄올, 에틸아세테이트 및 헥산으로 추출하여 그 항산화효과를 조사한 결과, clove와 nutmeg의 항산화 효과는 그다지 없음을 보고하였다. 또한 항산화제의 효과는 항산화제의 상대적인 극성 지질의 기질체계, 유화제, pH 및 온도에 영향을 받는다[12].

이와 같이 정향의 항균성 및 항산화 효과는 추출방

Corresponding author: Jong-Youn Son, Hankyong National University, 67, Sukgung-dong, Ansung-si, Kyonggi-do 456-749, Korea
Tel : 82-31-670-5155
Fax : 82-31-677-0990
E-mail : nawin98@chol.com

법, 추출조건, 산화온도 등의 저장조건에 따라 다소 다른 결과를 보이고 있기 때문에 이에 대한 체계적인 연구와 유효성분의 검증이 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 자동산화 및 가열산화에 대한 정향추출물(물, 메탄올 및 에테르)의 항산화효과를 대두유를 비교, 조사하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 사용된 정향(clove)은 인도네시아산으로 오뚜기(주)로부터 제공받아 사용하였고 정향을 약 20~30mesh로 분쇄하여 정향 추출물 제조에 사용하였다. 기질로 사용된 대두유는 국내 D사에서 PET (polyethylene tetraphthalate)병으로 포장되어 판매되고 있는 제품을 구입하여 사용하였다.

2. 정향 추출물의 제조

조분쇄된 정향분말 150g에 3배의 물, 메탄올 및 에테르를 각각 첨가한 후 3시간 동안 물 100±2℃, 메탄올 70±2℃, 에테르 60±2℃에서 환류냉각하에서 추출한 후 10,000×g로 원심분리, 여과(Whatman No. 2)하였다. 남은 잔사를 다시 2배의 용매를 가하여 위와 동일한 방법으로 추출한 후, 여과액들을 40℃에서 감압농축하여 용매가 완전히 제거된 상태로 냉장 보관하여 시료로 사용하였다.

3. 자동산화에서의 정향 추출물의 항산화 효과 측정

정향의 물, 메탄올 및 에테르 추출물을 대두유에 200ppm의 농도로 각각 첨가하였다. 또한 기존 항산화제 중 BHA(Sigma Co. Ltd., U.S.A.) 및 α-tocopherol (Aldrich Chemical Co., U.S.A)를 넣고 동일한 방법을 사용하여 비교, 조사하였다. 이와 같이 농도별로 첨가된 대두유는 100ml 비이커에 50g씩 분취하여 65℃로 유지되는 항온기에 저장하면서 일정 저장기간별로 과산화물가[13]를 측정하였다. 저장 중 과산화물가의 변화에 따른 유도기간 설정은 과산화물가가 80meq/kg oil에 도달하는데 걸리는 시간(일)으로 하였다.

4. 가열산화시 정향 추출물의 항산화 효과 측정

정향 물, 메탄올 및 에테르 추출물과 α-tocopherol, BHA를 각각 대두유에 200ppm의 농도로 첨가한 후, test tube에 10g씩 나누어 180±2℃로 유지된 oil bath (Jeio Tech., Korea)에 넣고 48시간 동안 가열산화시키면서 12시간 간격으로 산가[14] 및 공액이중산가[15]의 변화를 측정하여 산화안정성을 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 자동산화에서의 정향 추출물의 항산화 효과

정향의 물, 메탄올 및 에테르 추출물을 각각 첨가한 대두유의 과산화물가의 변화를 측정한 결과(Fig. 1), 저장 12일째 101.2meq/kg oil, 89.7meq/kg oil 및 81.4 meq/kg oil로 모든 추출물에서 대조구 101.9meq/kg oil 보다 낮게 나타나 정향 에테르 추출물과 메탄올 추출물에서는 항산화 효과가 확인되었으며, 물 추출물에서는 효과를 보이지 않았다. 저장 중 과산화물가가 80 meq/kg oil에 도달하는데 걸리는 시간(일)으로 설정한

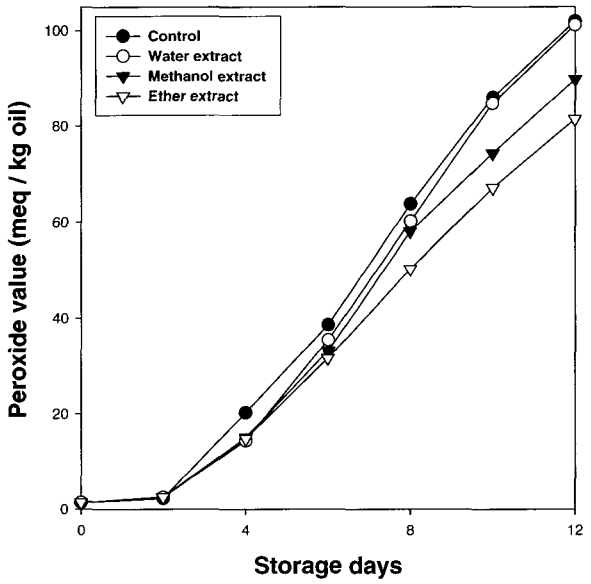

Fig. 1. Change of peroxide values of the soybean oil substrate containing clove extract at 65℃.

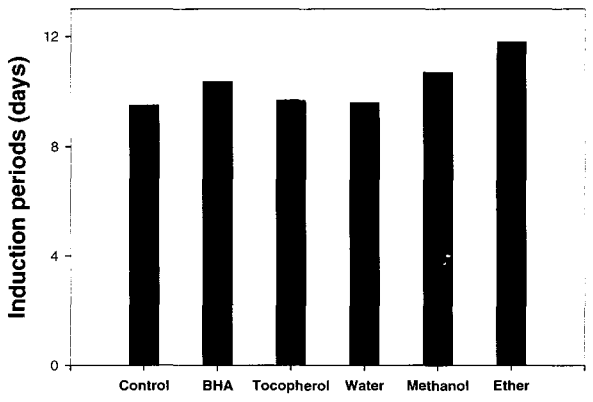

Fig. 2. Induction periods of soybean oil substrate containing clove extract.

유도기간을 계산한 결과(Fig. 2), 대조구, BHA, α-tocopherol, 물, 메탄올 및 에테르추출물 첨가구의 유도기간은 각각 9.5일, 10.4일, 9.7일, 9.6일, 10.7일 및 11.8일로, 대조구에 비해 BHA는 1.12배, α-tocopherol은 1.01배, 물추출물은 1.00배, 메탄올 추출물은 1.18배, 에테르 추출물은 1.31배의 유도기간 연장효과를 보였다.

정향의 대표적인 생리활성 물질로는 eugenol, chavicol, β-caryophyllene, kaempferol, quercetin의 7번 위치가 methyl화 된 rhamnetin 등의 flavonoid류와 eugeniin, 1-desgalloyleugeniin 등의 tannin류가 있는데 이들은 주로 항균효과가 있는 것으로만 알려져 왔다[16]. 하지만 최근 Fujisawa 등[17]에 보고에 의하면 eugenol과 그와 관련된 eugenol 화합물들은 강한 라디칼 소거능 및 항산화효과를 가진다고 한다. 즉, eugenol이 지용성 물질임을 감안해 볼 때 물 추출물보다는 메탄올이나 에테르 추출물에서 강한 항산화효과 나타난 것으로 사료된다.

용매에 따른 카레 향신료 추출물의 항산화 효과 및 혼합효과를 연구한 Ahn[11]등의 보고에 의하면 카레 향신료를 메탄올, 에틸아세테이트, 헥산으로 각각 추출하여 rancimat을 이용한 항산화 효과를 비교한 결과, 메탄올, 에틸아세테이트 및 헥산 추출물들은 대조구에 비해 유도기간이 길어진다는 보고와 유사한 결과를 나타냈다.

한편 시판 항산화제인 BHA와 α-tocopherol을 각각 첨가한 대두유의 과산화물가(Fig. 3)는 저장 12일째 94.5meq/kg oil 및 99.1meq/kg oil로 나타났으며, 이들의 결과에서 볼 때 메탄올과 에테르 추출물은 기존항산화제인 α-tocopherol과 BHA보다 항산화효과가 우수하였고 물 추출물은 별다른 항산화효과를 보이지 않았다.

2. 가열산화에서의 정향 추출물의 항산화 효과

정향추출물을 첨가한 대두유를 180±2℃에서 48시간동안 가열산화 시키면서 산가 및 공액이중산가를 측정한 결과(Fig. 4, 5), 가열시간이 증가함에 따라 대

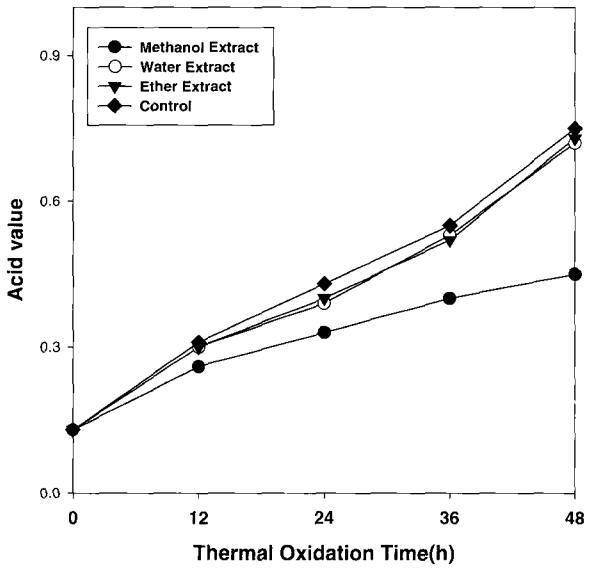

Fig. 4. Changes of the acid value of soybean oil substrates with clove extract(methanol, water and ether) during the thermal oxidation

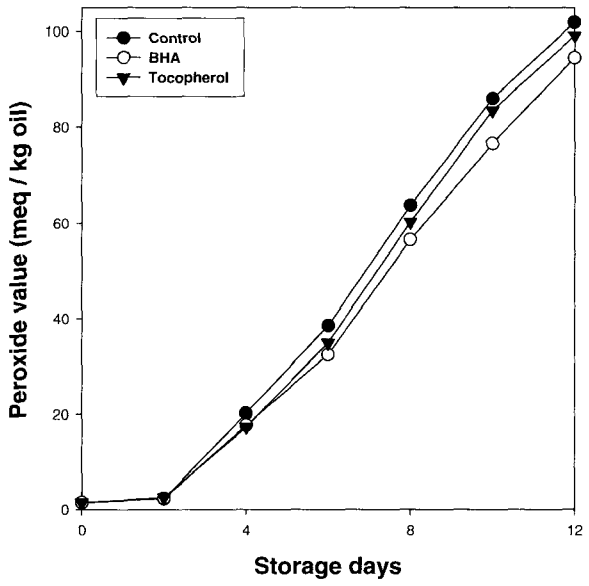

Fig. 3. Change of peroxide values of the soybean oil substrate containing BHT and α-tocopherol at 55℃.

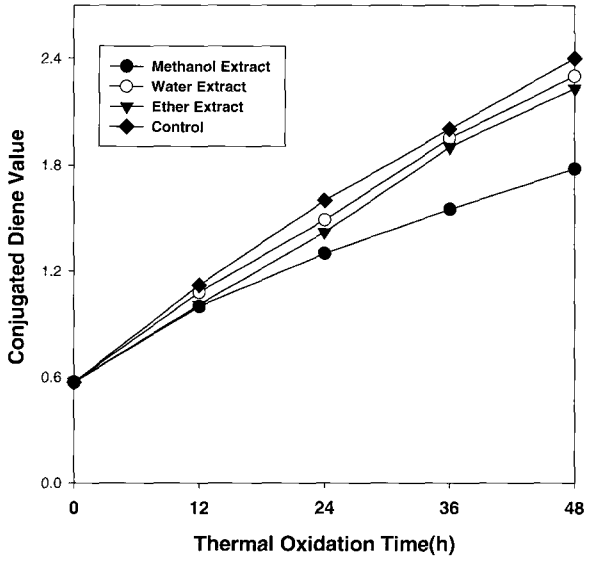

Fig. 5. Changes of the conjugated diene value of soybean oil substrates with clove extract(water, methanol and ether) during the thermal oxidation

두유의 산가 및 공액이중산가도 증가하였다. 추출물별로 살펴보면, 메탄올 추출물에서는 대조구에 비해 산가 및 공액이중산가의 증가폭이 적었으나 물 및 에테르 추출물은 별다른 영향을 보이지 않았다. Fig. 4는 가열산화에 따른 대두유의 산가를 경시적으로 측정한 결과로 대조구의 초기의 산가는 0.13으로 가열시간이 12, 24, 36 및 48 시간으로 증가함에 따라 0.31, 0.43, 0.55 및 0.75로 증가하였다. 물 추출물의 경우에도 0.30, 0.39, 0.53 및 0.72로, 에테르 추출물도 0.30, 0.40, 0.52 및 0.73으로 증가하였다. 반면, 메탄올 추출물의 경우에는 0.26, 0.33, 0.40 및 0.45로 대조구에 비해 낮은 산가를 보여 유리지방산 생성을 억제하는 것으로 나타났다.

자동산화시에 강한 항산화 효과를 나타내었던 에테르 추출물은 가열산화조건에서 유리지방산 억제효과를 보이지 않았다. 이는 정향의 대표적 물질인 eugenol 성분이 높은 열에 의해 분해되어 분해산물을 생성한 것으로 사료되며 이들 eugenol의 분해 생성물들은 오히려 산화를 촉진하는 산화제로서의 작용을 한다는 Fujisawa 등[17]에 보고와 비슷한 경향을 보였다.

Fig. 5는 가열산화에 따른 대두유의 공액이중산가 변화를 경시적으로 나타낸 것으로 대조구의 경우 초기의 공액이중산가는 0.57이었으나 가열시간이 12, 24, 36 및 48 시간으로 증가함에 따라 1.12, 1.60, 2.00 및 2.40으로 증가하였다. 물 추출물의 경우도 1.08, 1.49, 1.95 및 2.30으로 증가하였고 에테르 추출물의 경우도 1.01, 1.42, 1.90, 2.23으로 증가하였다. 그러나 메탄올 추출물의 경우에는 대조구나 물 및 에테르추출물에 비해 증가폭이 1.00, 1.30, 1.55, 1.78로 낮게 나타나 산가의 결과와 비슷한 경향을 보였다.

한편 BHA와 α-tocopherol을 첨가한 대두유의 산가(Fig. 6)는 각각 0.65, 0.69로 BHA와 α-tocopherol 첨가에 의한 효과는 보이지 않았다. 또한 가열 48시간 후의 공액이중산가(Fig. 7)의 경우에도 2.00, 2.10으로 BHA와 α-tocopherol 첨가에 의한 산화안정성 효과는 보이지 않았다. 생강 추출물의 항산화 효과를 측정한 Kim 등[18]의 결과에서도 BHA와 tocopherol을 첨가한 대두유가 아무것도 첨가하지 않은 대조구에 비해 산가와 공액이중산가가 오히려 높거나 비슷하게 나온 결과를 비교해 볼 때 본 연구 결과와 비슷한 경향을 보였다.

Ⅳ. 요약 및 결론

본 연구는 용매를 달리하여 추출한 정향추출물의 항산화효과를 비교, 검토하였다. 사용된 기질은 대두유이었다. 정향추출물, BHA 및 α-tocopherol을 각각의 기질에 200 ppm의 농도로 첨가한 후 자동산화 및 가열산화시 과산화물가, 산가 및 공액이중산가의 변화를 측정하였다. 자동산화시 대두유 기질에서의 항산화효과는 에테르 추출물>메탄올 추출물>BHA>α-tocopherol>물 추출물≥대조구의 순이었다. 또한 대조구, 물, 메탄올, 에테르추출물, BHA 및 α-tocopherol 첨가구의 유도기간은 각각 9.5일, 9.6일, 10.7일, 11.8

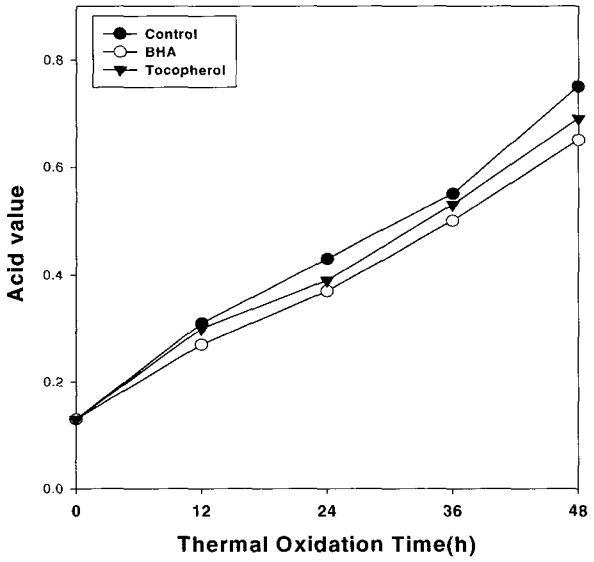

Fig. 6. Changes of the acid value of soybean oil substrates with BHA and α-tocopherol during the thermal oxidation

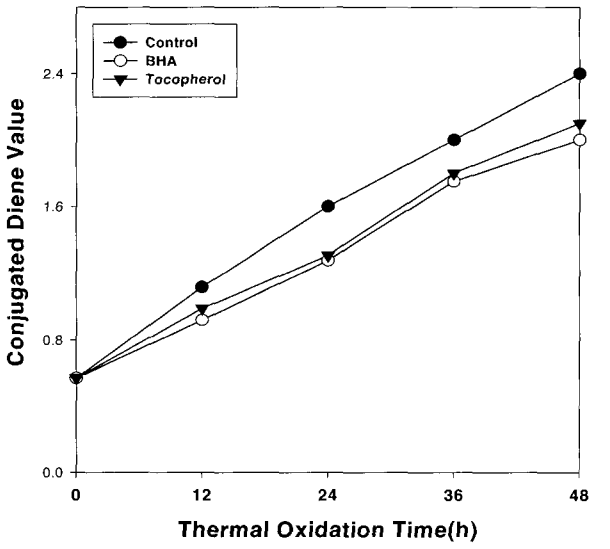

Fig. 7. Changes of the conjugated diene value of soybean oil substrates with BHA and α-tocopherol during the thermal oxidation

일, 10.4일 및 9.7일로 에테르 추출물에서 가장 길었다. 가열산화 조건에서의 항산화효과는 메탄올 추출물에서만 대두유의 산가 및 공액이중산가의 증가폭을 감소시켰을 뿐, 물 추출물, 에테르추출물, BHA 및 α-tocopherol은 별다른 효과를 보이지 않았다.

참고문헌

1. Vinson, JA and Hontz, BA. : Phenol antioxidant index comparative antioxidant effectiveness of red and white wines. J. Agric. Food Chem., 43(3):401, 1995
2. Abu-Amsha, R, Croft, KD, Puddey, IB and Beilin, LJ. : Phenolic content of various beverages determines the extent of inhibition of human serum and low-density lipoprotein oxidation in vitro, identification and mechanism of action of some cinnamic acid derivatives from red wine. Clin. Sci., 91(1):49, 1996
3. Gardner, PT, Mcphail, DB, Grozier, A and Duthie, GG. : Electron spin resonance(ESR) spectroscopic assessment of the contribution of quercetin and other flavonols to the antioxidative capacity of red wines. J. Sci. Food Agric., 79(5):1011, 1999
4. Heinonen, IM, Lehtonen, PJ and Hopia, AI. : Antioxidantc activity of berry and fruit wines and liquors. J. Agric. Food Chem., 46(1):25, 1998
5. Galli, C and Visioli, F. : Antioxidant and other activities of phenolics in olives/olive oil, typical components of the Mediterranean diet. Lipids, 34(1):23, 1999
6. Kramer, SE. : Antioxidants in clove. J. Am. Oil Sci., 62(2):111, 1985
7. Chipault, JR, Mizuno, GR, Hawkins, JM and Lundberg, WO. : The antioxidant properties of natural spices. Food Res., 17(1):46, 1952
8. Kim, YS, Kim, MN, Kim, JO and Lee, JH. : The effect of hot water extract and flavor compounds of mugwort on microbial growth. J. Korean Soc. Food Nutr., 23(6):994, 1994
9. Han, JS and Shin, DH. : Antimicrobial effect of each solvent fraction of morus alba linne, sopora flavescens alton on Listeria monocytogenes. Korean J. Food Sci. Technol., 26(4):539, 1994
10. Lee, YC and Yoon, JH. : Antioxidantive effects of volatile oil and oleoresin extracted from rosemary, sage, clove and nutmeg, Korean J. Food Sci. Technol., 25(4):351, 1993
11. Ahn, CK, Lee, YC and Yeom, CA. : Antioxidant and mixture effects of curry spices extracts obtained by solvent extraction. Korean J. Food Sci. Technol., 32(3):491, 2000
12. Huang, SW, Hopia, A, Frankel, EN, Schwarz, K and German, JB. : Antioxidant activity α-tocopherol and trolox in different lipid substrates bulk oils vs. oil-in-water emulsions. J. Agric. Food Chem., 44(2):444, 1996
13. Firestone, D : Official methods and recommended chemist's society, 4th ed., American Oil Chemist's Society, Illinois, Ce2-66, 1990
14. Person, D : Laboratory techniques in food analysis, Butter Worthss and Co., Ltd., London. pp. 125, 1970
15. AOCS : AOCS official and tentative method, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Ti-la-64, 1990
16. Jung, KH and Lee, EB. : Studies on the effect of the extract of eugenia flos on gastrins and gastric lesion. Kor. J. Food Hygiene, 7(1):83, 1992
17. Fujisawa, S, Atsumi, T, Kadoma, Y and Sakagami, H : Antioxidatant and prooxidant action of eugenol-related compounds and their cytotoxity. Toxicology, 177(1):39, 2002
18. Kim, EJ and Ahn, MS : Antioxidative effect of ginger extracts. Korean J. Soc. Food Sci., 9(1):37, 1993

(2003년 12월 22일 접수, 2004년 2월 12일 채택)