한국식품과학회지

FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

©The Korean Society of Food Science and Technology

쿠민 종자 에탄올 추출물이 산화방지 및 유지 산화안정성에 미치는 영향

김민아¹ · 한창희¹ · 김미자¹.*
¹강원대학교 보건과학대학 식품영양학과

Antioxidative effect of cumin seeds ethanol extract using in vitro assays and bulk oil system

Min-Ah Kim1, Chang Hee Han1, and Mi-Ja Kim1.*

Department of Food and Nutrition, College of Health Science, Kangwon National University

Abstract This study aimed to investigate the antioxidant ability of a cumin seeds ethanol extract (CE). The DPPH and ABTS radical scavenging activities of 0.25, 0.5, and 1.0 mg/mL of CE were found to be 24.6, 41.4, and 73.4 and 14.5, 27.2, and 50.1%, respectively (p<0.05), suggesting a dose-dependent effect. Moreover, the total phenolic content of CE was 61.0 μM tannic acid equivalent/g extract and the FRAP value was 429 μM ascorbic acid equivalent/g extract. In 9 hours of oil oxidation, CDA and ρ-AV was significantly reduced to 13.4 and 59.1%, respectively, at a CE concentration of 100 ppm compared with that in the control (p<0.05). Major volatile compounds of CE were found to be α-pinene, 2-butenal, cyclohexene, β-pinene, cis-sabinene, ρ-cymene, and limonene. These results suggest that CE containing volatile compounds has excellent antioxidant ability and oxidation stability, and thus could be used as a natural antioxidant to prevent oxidation in lipid foods.

Keywords: antioxidant activity, cumin seed, oxidative stability, volatile compounds

서 론

우리나라는 사회·경제적 요인으로 인해 1~2인의 소규모가구가 증가하였다. 통계청 인구 총 조사에 의하면 1980년도 1인 가구 비율은 4.8%, 2000년도에는 15.5%, 2016년도에는 27.9%의 비율로 증가하였으며(Heo와 Sim, 2016), 이로 인해 간편하게 섭취할수 있는 가공식품의 소비가 크게 증가하였다(Kim과 Lee, 2010). 가공식품 중 육가공제품은 지질의 함유가 많아 변질되기 쉬우며, 미생물의 증식으로 인한 부패와 지질의 산패를 방지하기 위해 다양한 종류의 산화방지제 및 보존제 등이 사용되고 있다(Park과 Park, 2007). 하지만 소비자들은 육가공제품을 구매 시 고지방 함유뿐만 아니라 방부제 등의 식품첨가물 사용에 대한 우려를 가지고 있어(Kim과 Lee, 2010), 안전하면서 식품의 품질을 증진시키며 더불어 기능성을 지니는 천연 추출물의 식품첨가물로써의 사용에 관심을 기울이고 있다(Oh 등, 2007).

오래 전부터 향신료는 동서양에서 조리 시 육류의 누란내 제거와 풍미 향상을 위해 사용되어 왔는데, 이러한 향신료에는 폴리페놀계의 성분이 다량 존재한다고 알려져 있다(Vallverdú-Queralt등, 2014). 뿐만 아니라 폴리페놀함량과 산화방지력은 양의 상관관계에 있으며, 산화방지 성분으로서 관여하고 있다고 보고되고 있다(Kim 등, 2012).

*Corresponding author: Mi-Ja Kim, Department of Food and Nutrition, College of Health Science, Kangwon National University, Samcheok, Gangwondo 25949, Korea

Tel: +82-33-540-3313 Fax: +82-33-540-3319

E-mail: mijakim@kangwon.ac.kr

Received April 14, 2018; revised May 21, 2018;

accepted May 24, 2018

산화방지제는 활성산소의 산화 과정을 늦추거나 과정 중 일부를 제한시켜 산화방지제로서의 역할을 하는데 아스코르브산, 토코페롤 등의 천연 산화방지제의 경우 가격이 비싸며, 비교적 합성 산화방지제에 비해 낮은 산화방지력을 갖고 있다. 반면 뷰틸하이드록시톨루엔(BHT), 뷰틸하이드록시아니솔(BHA)과 같은 합성 산화방지제의 경우 천연 산화방지제에 비해 적은 비용으로도우수한 효과를 나타내지만, 독성으로 인해 발암을 유발할 수 있다고 보고되었으며(Branen, 1975), 안전성의 이유로 상한 섭취량이 존재한다. 이러한 문제로 인체에 무해하며 산화방지 효과도우수한 천연물 유래 산화방지제의 관심이 증가되고 있는데 이에본 연구에서 향신료 중 하나인 쿠민 종자 에탄올 추출물의 천연산화방지제로서의 가능성을 검증해 보고자 한다.

쿠민(Cuminum cyminum)은 미나리과에 속하는 씨앗으로 쿠민 알데하이드, 알파피넨(α-pinene), 베타피넨(β-pinene), 파라시멘(ρcymene), 쿠민알코올(cumin alcohol), 싸이몰(thymol) 등의 성분이 함유되어 있다(El-Sawi와 Mohamed, 2002). 이러한 쿠민은 알싸한 맛을 내고 강한 향기 성분이 특징인데 주로 양념의 원료로 쓰이 며, 카레에도 사용된다. 또한 고기의 비린내를 제거하면서 육질 을 좋게 해주는 역할을 하며, 특히 중국에서는 양고기 특유의 노 린내 제거를 위해 함께 섭취한다. 이처럼 향신료는 육류의 특유 한 잡내를 제거해주고, 맛도 증가시키며 부패 방지를 위한 저장 목적으로도 널리 사용되었다(Van Hecke 등, 2017). 부패 방지를 위해서는 균의 성장을 억제 시켜야 되는데 이를 소재로 한 연구 중 하나는 쿠민 추출물이 병원성 세균과 부패세균인 고초균(Bacillus subtilis), 바실루스 세레우스(Bacillus cereus), 황색포도알세균(Staphylococcus aureus)의 생장을 유의적으로 억제하였다는 보고가 있 다(Ani 등, 2006). 이러한 항균작용으로 유지의 저장성을 향상시 켜줄 것으로 생각된다.

본 연구에서는 쿠민 종자 에탄올 추출물의 산화방지와 유지 산화안정성을 측정하고 향기 성분분석을 통해 유지 가공식품 제조시 인체에 무해한 천연 산화방지제로서의 사용가능성을 제시해보고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 추출 방법

인도산의 쿠민 종자를 분쇄기(SP-7405S, Comac, Seongnam, Korea)를 이용하여 곱게 분쇄한 후 Ryu 등(2017)에 따르면 향신료의 추출용매 중 80% 에탄올 추출물의 산화방지성이 우수하다는 보고에 따라 80% 에탄올(1:9, w/v)을 이용하여 진탕기(RS-1, JEIO TECH, Daejeon, Korea)에서 280 rpm으로 50분간 실시 후교반기를 이용하여 4시간 진탕하여 추출하였다. 그 후 여과지(Whatman No2, Buckinghamshire, England)를 이용하여 여과한 추출물은 추출 용매를 제거하기 위해 감압 및 농축을 실시하였다. 40°C 물중탕에서 회전감압농축기(BÛCHI, Zollikofen, Switzerland)를 이용하여 농축된 시료는 동결 건조하여 -20°C에서 냉동 보관하며 사용하였다.

DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) 라디칼 소거 활성

0.1 mM DPPH (Sigma, St. Louis, MO, USA) 용액이 되도록 메탄을(Daejung, Siheung, Korea)을 이용하여 제조하였다. 제조된 용액 0.75 mL에 시료 용액 0.25 mL을 섞어 혼합한 후 30분간 암소에서 반응시켰다(Blois, 1958). 그 후에 분광광도계(Mega-U600, Scinco, Seoul, Korea)를 이용하여 517 nm에서 측정하였다. 대조군의 측정은 메탄올을 이용하여 추출 시료 용액과 동량 처리하여시료와 같은 과정을 실시하였다.

Inhibition rate (%)=
$$\frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100$$

A.: 대조군 흡광도, A.: 시료의 흡광도

ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)) 양이온 라디칼 소거 활성

7 mM ABTS (Sigma) 수용액과 2.45 mM 과황산포타슘(Sigma)을 혼합한 용액을 상온 암실에서 12시간 방치하여 ABTS 양이온라디칼을 형성하였다. ABTS 양이온 라디칼을 분광광도계 734 nm에서 흡광도를 측정하여 0.700±0.050이 되도록 에탄올로 희석하여 적정농도의ABTS 용액 0.95 mL와 시료 용액 0.05 mL를 혼합하여 6분간 암실에서 반응시켰다(Fellegrini 등, 1999). 반응시킨후 734 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 대조군은 시료 용액과동량의 에탄올 용액을 이용하여 시료와 같은 과정으로 실시하였다.

Inhibition rate (%)=
$$\frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100$$

A.: 대조군 흡광도, A.: 시료의 흡광도

총 페놀함량

폴린데니스법(Folin과 Denis, 1912)을 이용하여 총 페놀함량을 측정하였다. 시료 용액 0.05 mL와 증류수 0.8 mL을 섞은 후 증류수와 1:1로 희석한 폴린데니스 시약(Sigma) 0.05 mL를 첨가하여 30초간 혼합하고 5분간 반응시킨 후 포화된 탄산소듐(Sigma) 0.1 mL을 첨가하여 상온에서 30분간 정치하였다. 그 후 분광광도계를 이용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선으로 타

닌산(Sigma)를 당량으로 환산하여 시료의 총 페놀함량을 구하였다.

Ferric reducing antioxidant power (FRAP) 환원력

증류수로 용해시킨 300 mM 아세트산소듐(Sigma) 용액은 아세트산(Daejung)을 이용하여 pH 3.6으로 제조하였으며, 10 mM 2,4,6-tripyridyl-S-triazine (TPTZ) 용액(Sigma)은 40 mM 염산(Daejung)으로 용해하였다. 또한 20 mM 염화철(III) 용액(Sigma)을 제조하여 사용하였으며, 제조한 각각의 용액을 10:1:1 (v/v/v)의 비율로 혼합하여 37°C에서 15분간 평형시켜 FRAP 시약를 제조하였다. 제조한 FRAP 시약 0.9 mL와 추출 시료 0.03 mL를 혼합하여 암실에서 30분간 반응시킨 후 분광광도계를 이용하여 593 nm에서 흡광도를 측정하였다(Benzie와 Strain, 1996). 표준물질로 아스코르브산(Sigma)을 이용하여 당량으로 환산하여 구하였다.

쿠민 종자 에탄올 추출물 첨가 유지 제조

쿠민 종자 에탄올 추출물을 실제 식품 시스템에 적용하였을 때유지의 산화안정성에 영향을 주는지 판별하기 다음과 같이 진행하였다. 옥수수기름에 쿠민 종자의 80% 에탄올 추출을 유지에고루 분산시키기 위해 소량의 다이메틸설폭사이드(Daejung)에 녹인 후 옥수수기름에 첨가하였다. 쿠민 종자의 80% 에탄올 추출물이 첨가된 유지를 100±5°C의 건조 오븐(GISICO, Seoul, Korea)에서 3, 6, 9시간 열산화를 하였다. 잔열로 산화되는 것을 정지시키기 위해 ~20°C에서 보관하며 실험을 진행하였다.

Conjugated dienoic acid (CDA)71

CDA가는 AOCS법에 의해 실시하였다(AOCS, 1980). 쿠민 종자 에탄을 추출물을 각 농도 별로 첨가하여 산화시킨 유지와 이를 첨가하지 않고 산화시킨 유지 100 mg을 25 mL 아이소옥테인(Daejung)에 분산시키고 적정 농도로 아이소옥테인을 이용하여 희석한 후 분광광도계 233 mm에서 흡광도를 측정하였다.

ρ-Anisidine value (ρ-AV) 법

ρ-AV는 AOCS법에 의해 실시하였다(AOCS, 1990). 쿠민 종자 에탄올 추출물을 각 농도 별로 첨가하여 산화시킨 유지와 이를 첨가하지 않고 산화시킨 유지 100 mg을 25 mL의 아이소옥테인 (Daejung)에 분산시킨 후 시료 1 mL와 0.25% ρ-anisidine (Kanto Chemical, Tokyo, Japan) 용액 0.2 mL를 넣고 15분간 암실에서 반응시킨 후 분광광도계 350 nm에서 측정하였다.

휘발성 물질 추출 분리

휘발성 물질의 추출은 Cho 등(2003)의 연구에 의해 고체상 미 량추출(solid phase microextraction, SPME)법을 사용하였으며, 이는 시료의 건조화 과정의 생략으로 분석할 수 있어 간편한 전처리 과정 및 향기 성분의 손실을 줄일 수 있는 방법이다. 휘발성물질의 평형을 시키기 위해 1시간 동안 상은 암소에서 방치시켰으며, 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector, FID)를 설치한 GC (Hewlett-Packard 6890, Agilent Technology, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 SPME fiber로 휘발성물질을 분리하였다. SPME fiber는 65 μm polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB)을 사용하였으며, 고정상으로는 HP-5 (30 m×0.32 m ID, 0.25 mm film) 가스 크로마토 그래피 칼럼을 사용하였다. 온도 조건은 초기에 40°C에서 2분간 방치하고 분당 6°C의 속도로 160°C로 증가시켰다. 주입기 온도는 250°C, 검출기는 300°C로 설정하였으며, 운반가스로는 질소를 이용하여 유속은 1.0 mL/min으로 설정하였다.

휘발성 성분 분석

GC-mass spectrometry (5971A, Agilent Technology)를 사용하여 휘발성 물질을 동정하였으며, 추출 조건은 GC-FID와 동일한 조건으로 사용하였다. 이동상으로는 헬륨가스를 사용하여 1.0 mL/min의 유속으로 흘려주었다. MS분석조건은 70 ev, 220 ion source 온도를 사용하였으며, NIST 질량스펙트럼 라이브러리(mass spectra library)와 표준물질의 머무름 시간(retention time)을 이용하여 각각의 휘발성분을 동정하였다.

통계처리

모든 실험은 3반복 실시하였으며 얻어진 결과는 SPSS program (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 평균 \pm 표준편차로 나타내었다. 또한, 유의성 검정은 t-test 및one-way ANOVA로 분석하여 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test를 이용하였으며, 상관관계지수는 피어슨 상관계수(Pearson correlation coefficient)를 이용하여 유의성 검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

DPPH 라디칼 및 ABTS 양이온 라디칼 소거 활성

DPPH 법, ABTS 양이온 라디칼 소거 활성은 자유 라디칼을 산화방지력이 있는 물질에 의해 소거되는 정도를 색의 변화로 간접적으로 알아볼 수 있는 방법이다(Kim 등, 2015). 쿠민 종자 에탄을 추출물을 0.25, 0.5, 1.0 mg/mL 의 농도로 제조하여 라디칼 소거 활성을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다. DPPH 라디칼 소거 활성은 각각 24.6, 41.4, 73.4%로 나타났으며, ABTS는 14.5, 27.2, 50.1%의 소거 활성을 보이며, 농도의존적으로 증가하였다. El-Ghorab 등(2010)에 의하면 쿠민의 메탄을 추출물의 억제는 240 μg/mL의 농도에서 56.8% 억제하였다고 보고하였다. 이는 추출용매에 의한 차이로 인한 것으로 사료된다. Shan 등 (2005)의 연구에 의하면 쿠민의 ABTS법을 이용하여 연구 결과, 표준물질 트로록스(trolox)를 이용한 결과 6.61±0.002 mmol of

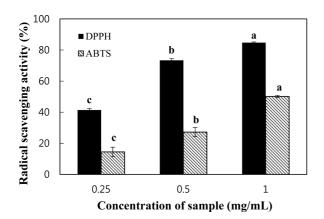


Fig. 1. Radical scavenging activities of cumin seeds ethanol extract. Different letters are significantly different at p<0.05 among different treatment concentration each group.

trolox/100 g dry weight으로 보고하였다. 본 연구에서도 쿠민 종 자 에탄을 추출물의 경우 표준물질 아스코르브산을 이용한 결과 435.9±56.9 μM ascorbic acid equivalent/g extract (data not shown)로 나타났다.

총 페놀함량 및 FRAP 환원력

쿠민 종자 에탄을 추출물의 총 페놀함량과 FRAP의 결과는 Table 2와 같다. 쿠민 종자 에탄을 추출물의 총 페놀함량은 61.0 μM tannic acid equivalent/g extract로 나타났으며, FRAP의 결과 429 μM ascorbic acid equivalent/g extract로 나타났다. 쿠민을 80% 에탄올을 이용한 다른 연구에 의하면 gallic acid로 환산하여 총 페놀함량을 측정한 결과 11.73 mg GAE/g dry weight of raw material로 보고하였다(Rebey 등, 2012). 또 다른 연구는 쿠민 메탄올 추출물 경우 gallic acid로 계산하였을 경우 총 페놀함량은 9 mg/g dry weight (Nadeem과 Riaz, 2012)으로 앞선 연구결과와 유사한 결과를 보고하였는데, 본 연구와 비교 시 사용한 표준물질의 차이는 있지만 우수한 함량을 보였으며, 이러한 차이는 추출 용매에 의한 추출된 성분과 함량의 차이로 판단된다.

산화방지 및 총 페놀함량의 상관관계

쿠민 종자 에탄올 추출물의 산화방지와 총 페놀함량의 상관관계를 분석한 결과는 Table 2와 같다. 총 페놀함량과 DPPH 라디칼 소거 활성은 r=0.882, ABTS 라디칼 소거 활성은 r=0.990, FRAP assay는 r=0.933으로 나타나 모두 유의적인 상관관계를 나타내었다(p<0.01).

블랙 쿠민의 산화방지 연구 중 총 페놀함량과 DPPH와의 상관 관계가 있다고 하여(Mariod 등, 2009), 이는 총 페놀함량이 많을 수록 높은 자유 라디칼 소거능 나타낸다고 보고하였다. 또한 쿠민, 로즈마리, 오레가노, 바질 등 향신료의 산화방지관련 연구에 의하면 총 페놀함량과 각각의 DPPH, FRAP, ABTS 등으로 산화방지활성 측정한 결과 유의적인 피어슨 상관관계를 보였다고 보고하여(Hossain 등, 2011) 본 연구결과와 동일한 결과를 나타내었다.

Conjugated dienoic acid (CDA)가 및 ρ -Anisidine value (ρ -AV)

유지가 산화되면서 공액 이중결합을 형성하는데 이때 공액 이중결합물을 측정하는 방법인 CDA의 결과는 Fig. 2와 같다. 3, 6, 9시간을 산화시킨 결과 대조군은 CDA의 양이 0.58, 0.71, 0.82%로 나타났으며, 쿠민 종자 에탄올 추출물이 100 ppm이 첨가된 실험군에서는 0.49, 0.65, 0.71%, 500 ppm의 경우 0.48, 0.65, 0.71%, 1000 ppm의 경우 0.47, 0.66, 0.74%로 나타났다. 이는 대조군과 쿠민 종자 에탄올 추출물 처리군의 차이가 100 ppm 농도에서 3시간 산화된 것은 15.6배, 6시간 산화된 것은 8.2배, 9시간산화된 것은 13.4배 유의적으로 감소하였다. 이러한 차이는 초기산화생성물이 이차 산화생성물로 전환되면서 발생하는 것으로 생각된다.

이에 유지의 산화과정 중 이차 산화생성물을 측정하는 방법인 ρ-AV의 결과는 Fig. 3과 같다. 3, 6, 9시간을 산화시킨 결과 대조

Table 1. Contents of total phenolics and FRAP value in cumin seeds ethanol extract

	TPC ¹⁾ (µM tannic acid equivalent/g extract)	FRAP ²⁾ (μM ascorbic acid equivalent/g extract)
CE ³⁾	61.0±5.8	429.0±28.5

¹⁾TPC: Total phenolic contents

²⁾FRAP: Ferric reducing antioxidant power ³⁾CE: Cumin seeds 80% ethanol extract

Table 2. Correlation among total phenolic contents and antioxidant activity of cumin seeds ethanol extract

	DPPH radical scavenging	ABTS radical scavenging	Total phenolic contents	FRAP assay
DPPH radical scavenging	1			
ABTS radical scavenging	0.898**	1		
Total phenolic contents	0.978**	0.942**	1	
FRAP assay	0.882**	0.990**	0.933**	1

^{**}p<0.01

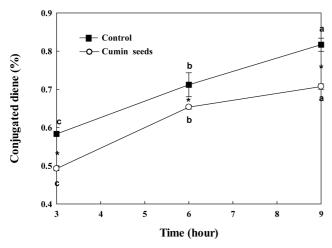


Fig. 2. Change of conjugated dienoic acid in 100° C corn oil with cumin seeds ethanol extract for 9 hours. Different letters are significantly different at p<0.05 among different treatment time each group. * are significantly different at p<0.05 between control and cumin seeds ethanol extract.

군의 경우 ρ-AV 는 39.78, 40.85, 76.55로 나타났으며, 쿠민 종자에탄올 추출물이 100 ppm 함유된 실험군은 28.45, 28.05, 31.32로, 500 ppm의 경우 26.6, 24.85, 39.32로, 1000 ppm의 경우 26.55, 27.7, 42.82로 나타났다. 이는 대조군과 쿠민 종자 에탄올추출물 처리군의 차이가 유의적이었는데 100 ppm 농도에서 3시간 산화된 것은 28.5배, 6시간 산화된 것은 31.3배, 9시간 산화된 것은 59.1배 감소하였다. 이를 통해 유지산화 시간이 증가할수록쿠민 종자 에탄올 추출물 처리가 유지산화 안정성에 우수한 효과를 보이는 것으로 사료된다.

Mariod 등(2009)의 연구에 따르면 쿠민 메탄올추출물 250 mg/ 100 g의 농도로 처리한 옥수수 오일을 70°C에서 72시간 산화시 킨 결과 과산화물가는 17.2 meq O,/kg으로 측정된 대조군보다 낮 았으며, 메탄올과 물 분획물 첨가군보다 에틸 아세테이트 분획 물, 헥산 분획물 첨가군이 좀 더 효과적이었다고 보고하였다. 또 한 같은 조건으로 산화시킨 결과 ρ-AV는 대조군은 6.9로 나타났 으며, 0.25% 농도로 첨가된 헥산 분획물군은 6.2, 에틸 아세테이 트군은 5.7, 메탄올군은 4.8, 물 분획물 군은 5.1로 보고하였다. 본 연구에서 쿠민 종자 에탄올 추출물을 1000 ppm의 농도로 첨 가한 군을 9시간 산화시킨 결과는 44% 산화생성물이 적게 생성 되었다. 또한 Houlihan 등(1984)은 로즈마리 잎으로부터 페놀성 다이터펜 물질을 동정하여 돼지기름에 첨가하였을 경우 합성 산 화방지제를 첨가한 것보다 우수한 산화안정성을 나타내었다고 보 고하였으며, Ji 등(1992)은 향신료 성분의 산화방지력은 폴리페놀 화합물의 라디칼 제거와 산소 흡수 속도 억제에 기인한다고 보 고하였다. 본 연구 또한 쿠민 에탄올 추출물의 유지산화안정성은 폴리페놀계 물질에 의한 영향으로 사료된다.

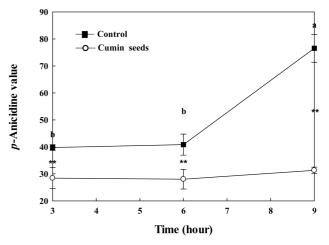


Fig. 3. Change of ρ -anisidine value in 100°C corn oil with cumin seeds ethanol extract for 9 hours. Different letters are significantly different at p<0.05 among different treatment time each group. ** are significantly different at p<0.01 between control and cumin seeds ethanol extract.

향기 성분 분석

쿠민 종자 예탄을 추출물의 휘발성 물질은 Table 3과 같다. 주요 휘발물질은 알파피넨, 2-뷰탄알(2-butenal), 사이클로헥센(cyclohexene), 베타피넨, 시스사비넨(cis-sabinene), 파라시멘, 리모넨(limonene) 등이 검출되었다. Beis 등(2000)의 연구에 의하면 쿠민의 성분으로는 감마터피넨(γ-terpinene), 파라시멘, 베타피넨 등이검출되어 본 연구와 유사한 경향을 나타내었다. 쿠민 에탄올 추출물에서 알파피넨이 12.06±0.91×10⁶ peak area, 리모넨 4.99±0.19×10⁶ peak area는 각각 15.7, 6.5%를 차지하였다. 또한, Sartorelli등(2007)은 유칼립투스의 성분 중 알파피넨, 감마터피넨, 파라시멘은 Staphylococcus aureus, Escherichia coli, 황색 포도알세균, 대장균, 칸디다 알비칸스(Candida albicans)에 대한 항균활성에 대해 미생물 성장 억제 효과가 있다고 보고하였다.

블랙 쿠민은 베타시멘, 감마터피넨, 베타피넨, 카바크롤(carvacrol) 등과 같은 테르펜류는 산화방지제와 항염증, 항암, 항균작용에 영향을 준다고 보고하였다(Bourgou 등, 2010). 이러한 성분에 의해산화방지 작용과 유지의 산화안정성에 영향을 주는 것으로 보인다.

요 약

현재 합성 산화방지제에 대한 독성에 따른 사용 우려로 인해 천연 산화방지제에 대한 관심이 지속적으로 증가되고 있으나 천 연 산화방지제 역시 한정적이다. 따라서 본 연구에서는 쿠민 종 자의 에탄올 추출물의 산화 방지 효과와 유지 산화에 대한 산화 안정성을 평가해 보고자 하였다.

산화방지효과를 측정하기 위해 실시한 DPPH 라디칼 소거 활

Table 3. The volatile compounds of cumin seeds ethanol extract analyzed by GC-MS

Volatile compounds	Peak area (×10 ⁶) (%) ¹⁾	
2,6, 6-Trimethylbicyclo[3.1.1]-2-hept-2-ene (α-Pinene)	12.06±0.91 (27.4)	
2-Methyl-2-butenal (2-Butenal)	11.91±0.73 (27.0)	
1-Methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohexene (Limonene)	4.99±0.19 (11.3)	
6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptane (β-Pinene)	4.65±0.53 (10.5)	
1-Isopropyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hexane (cis-Sabinene)	2.49±0.11 (5.6)	
1-Isopropyl-4-methylbenzene (ρ-Cymene)	2.01±0.06 (4.6)	
(1-Methylethylidene)cyclohexane (Cyclohexane)	1.68±0.21 (3.8)	
1,1-Diethoxy-3-methylbutane (Butane)	1.51±0.04 (3.4)	
2, 2-Dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane (Camphene)	1.13±0.09 (2.6)	
5-Isopropyl-2-methylbicyclo[3.1.0]hex-2-ene (α -Thujene)	0.96±0.11 (2.2)	
1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene (α-Erpinene)	0.39 ± 0.09 (0.9)	
3-Heptanone	0.28±0.01 (0.6)	
Total volatiles	44.08±3.48 (100)	

¹⁾The number in parenthesis was the percentage of each volatile divided by the total volatiles.

성 결과 $0.5\,\text{mg/mL}$ 에서 73.4% 소거 활성을 보였으며, ABTS 양이온 라디칼 소거 활성 결과 $1.0\,\text{mg/mL}$ 의 농도에서 50.1% 소거하였다. 총 페놀함량의 결과 $61.0\,\mu\text{M}$ tannic acid equivalent/g extract, FRAP 환원력 측정의 결과 $429\,\mu\text{M}$ ascorbic acid equivalent/g extract로 측정되었다.

100°C에서 9시간 열산화 시킨 옥수수기름에 첨가 후 산화안정성 평가 결과 초기 산화생성물을 측정하는 CDA의 양은 대조군보다 100 ppm의 농도로 첨가한 쿠민 종자 에탄올 추출물 첨가군이 13.4% 적게 생성되었으며, 이차 산화생성물을 측정하는 ρ-AV는 대조군에 비해 59.1% 적게 생성되었다. 이러한 유지산화 안정성효과는 쿠민 종자 에탄올 추출물에 존재하는 향기성분들에의해 영향을 미친 것으로 판단된다.

본 연구 결과 쿠민 종자 에탄올 추출물에 존재하는 향기성분에 의해 산화방지와 유지 산화안정성의 우수한 효과를 나타낸 것으로 관찰되었으며 이는 유지가공식품 제조 시 불가피한 합성 산화방지제의 사용을 대체할 수 있는 천연 산화방지제로서의 가능성을 타진한 결과라고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 수행되었다.

References

- Ani V, Varadaraj M, Naidu KA. Antioxidant and antibacterial activities of polyphenolic compounds from bitter cumin (*Cuminum Nigrum* L.). Eur. Food Res. Technol. 224: 109-115 (2006)
- AOCS. Official and Tentative Methods of the AOCS. 3rd ed. Method Cd 18-90. American oil chemists' society press, Champaign, IL, USA (1980)
- AOCS. Official and tentative Methods of the AOCS. 4th ed. Method Ti la-64. American oil chemists' society press, Champaign, IL, USA (1990)
- Beis S, Azcan N, Ozek T, Kara M, Baser K. Production of essential oil from cumin seeds. Chem. Nat. Compd. 36: 265-268 (2000)
- Benzie IFF, Strain JJ. The ferric reducing ability of plasma(FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. Anal. Biochem. 230: 70-79 (1996)
- Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free rad-

- ical. Nature 181: 1199-1200 (1958)
- Bourgou S, Pichette A, Marzouk B, Legault J. Bioactivities of black cumin essential oil and its main terpenes from tunisia. S. Afr. J. Bot. 76: 210-216 (2010)
- Branen A. Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. J. Am. Oil Chem. Soc. 52: 59 (1975)
- Cho M, Kim H, Chae Y. Analysis of volatile compounds in leaves and fruits of *Zanthoxylum Schinifolium Siebold et Zucc. & Zanthoxylum Piperitum* DC. by headspace SPME. Korean J. Med. Crop. Sci. 11: 40-45 (2003)
- El-Ghorab AH, Nauman M, Anjum FM, Hussain S, Nadeem M. A comparative study on chemical composition and antioxidant activity of ginger (*Zingiber Officinale*) and cumin (*Cuminum Cyminum*). J. Agric. Food Chem. 58: 8231-8237 (2010)
- El-Sawi SA, Mohamed M. Cumin herb as a new source of essential oils and its response to foliar spray with some micro-elements. Food Chem. 77: 75-80 (2002)
- Fellegrini N, Ke R, Yang M, Rice-Evans C. Screening of dietary carotenoids and carotenoid-rich fruit extracts for antioxidant activities applying 2, 2-azinobis (3-ethylenebenzothiazoline-6-sulfonic acid radical cation decolorization assay. Method. Enzymol. 299: 379-389 (1999)
- Folin O, Denis W. On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. J. Biol. Chem. 12: 239-243 (1912)
- Heo YK, Sim KH. Dietary attitude of single households in metropolitan areas. Korean J. Food Nutr. 29: 735-745 (2016)
- Hossain MB, Patras A, Barry-Ryan C, Martin-Diana AB, Brunton NP. Application of principal component and hierarchical cluster analysis to classify different spices based on *in vitro* antioxidant activity and individual polyphenolic antioxidant compounds. J. Funct. Food. 3: 179-189 (2011)
- Houlihan CM, Ho C, Chang SS. Elucidation of the chemical structure of a novel antioxidant, rosmaridiphenol, isolated from rosemary. J. Am. Oil Chem. Soc. 61: 1036-1039 (1984)
- Ji CI, Byun HS, Kang JH, Lee TG, Kim SB, Park YH. The antioxidative activities of spices extracts on edible soybean oil. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 21: 551-556 (1992)
- Kim SG, Byun HD, Kim SC, Yang KW, Kim JH, Han JH. Antioxidative and Anti-inflammatory Activities of Carrot flower. Korea Soc. Biotechnol. Bioeng. J. 30: 77-81 (2015)
- Kim EJ, Choi JY, Yu MR, Kim MY, Lee SH, Lee BH. Total Polyphenols, Total flavonoid contents, and antioxidant activity of Korean natural and medicinal plants. Korean J. Food Sci. Technol. 44: 337-342 (2012)
- Kim JH, Lee KT. Studies on the current status of nutrition labeling recognition and consumption pattern of domestically processed meat products. J. Korean Soc. Food Sci Nutr. 39: 1056-1063

- (2010)
- Mariod AA, Ibrahim RM, Ismail M, Ismail N. Antioxidant activity and phenolic content of phenolic rich fractions obtained from black cumin (*Nigella Sativa*) seedcake. Food Chem. 116: 306-312 (2009)
- Nadeem M, Riaz A. Cumin (*Cuminum Cyminum*) as a potential source of antioxidants. Pak. J. Food Sci. 22: 101-107 (2012)
- Oh JS, Park JN, Kim JH, Lee JW, Byun MW, Chun SS. Quality Characteristics of pork jerky added with *Capsicum Annuum* L. and *Prunus mume Sieb. et Zucc*. Extract J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 36: 81-86 (2007)
- Park CJ, Park CS. The antibacterial and antioxidative activity of licorice and spice water extracts. Korean J. Food Cookery Sci. 23: 793-799 (2007)
- Rebey IB, Bourgou S, Debez IBS, Karoui IJ, Sellami IH, Msaada K, Limam F, Marzouk B. Effects of extraction solvents and provenances on phenolic contents and antioxidant activities of cumin (*Cuminum Cyminum* L.) seeds. Food Bioprocess Tech. 5: 2827-2836 (2012)

- Ryu JY, Song YW, Moon JY, Jun NJ, Cho SK. Antioxidant activities of soymilk added with green tea and rosemary extract. Korean J. Food Preserv. 24: 871-878 (2017)
- Sartorelli P, Marquioreto AD, Amaral-Baroli A, Lima MEL, Moreno PRH. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from two species of eucalyptus. Phytother. Res. 21: 231-233 (2007)
- Shan B, Cai YZ, Sun M, Corke H. Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. J. Agric. Food Chem. 53: 7749-7759 (2005)
- Vallverdú-Queralt A, Regueiro J, Martínez-Huélamo M, Alvarenga JFR, Leal LN, Lamuela-R entos RM. A comprehensive study on the phenolic profile of widely used culinary herbs and spices: rosemary, thyme, oregano, cinnamon, cumin and bay. Food Chem. 154: 299-307 (2014)
- Van Hecke T, Ho PL, Goethals S, De Smet S. The potential of herbs and spices to reduce lipid oxidation during heating and gastrointestinal digestion of a beef product. Food Res. Int. 102: 785-792 (2017)