

貯藏條件이 들깨油 및 참깨油의 酸敗度에 미치는 影響

延世大學校 家政大學 食生活科

金 惠 京·李 良 子·李 琦 烈

= Abstract =

Effects of Storage Conditions on Rancidity of Perilla and Sesame Seed Oils

Hye Kyung Kim, Yang Cha Lee(Kim) and Ki Yull Lee

Dept. of Food and Nutrition, College of Home Economics Yonsei University

It is a general trend everywhere that the uses of vegetable oils are increasing due to the fact that they are effective in curing and preventing symptoms of high blood pressure and various heart failure conditions. At the same time the concept that oxidative rancidity is caused by the oxidation of unsaturated fatty acid moieties whose subsequent decomposition gives rise to various undesirable, sometimes toxic compounds is now well accepted.

Linolenic acid (C, 18:3) is one of highly unsaturated and readily oxidizable fatty acid. The content of this essential polyunsaturated fatty acid in perilla seed oil (PSO) was found to be as high as 48% while only 1.5% in sesame seed oil (SSO).

In this experiment the oxidative stability of PSO was compared with that of SSO.

The experimental test group were as follows:

- A) Stored at different temperatures, namely 4°C, 30°C, and 60°C,
- B) Stored at room temperature (20±5°C);
 - a. protected from sunlight and air,
 - b. exposed to air without sunlight
 - c. exposed to sunlight but protected from air,
 - d. completely exposed to both air and sunlight.

The following results were obtained;

1) It was found to be most stable against oxidation to store both PSO and SSO under the low temperature (4°C) condition. According to P.V. measurements it was found to be safe to keep both oils up to 30°C for at least 8 weeks. When exposed to air, sunlight and high temperature (60°C), P.V. of PSO reached there peak values, which were much higher than those of SSO. This explains much of its instability as compared to SSO against oxidation.

2) The effect of high temperature (60°C) on A.V. was found to be more striking than those of all the other storage conditions. The condition of refrigeration was most effective in keeping A.V. low for both oils as was the case in P.V.

3) For both oils, I.V. decreased throughout the experimental period (8 weeks). The range of decrement was larger for PSO than SSO.

4) There was no significant change in the compositions of fatty acids of SSO caused by various experimental storage conditions. But for PSO the compositions of stearic, oleic and linoleic acid were decreased, whereas linolenic acid was increased proportionally.

I. 서 론

동맥경화, 고혈압등의 순환기 장애의 치료 및 예방에 대한 불포화도가 높은 식물성기름의 효과는 이미 널리 알려져 있으며 우리나라에서도 그 섭취량이 점점 증가되고 있다.

참깨油는 외국 뿐 아니라 우리나라에서도 각종 요리에 사용되며 맛과 향기가 우수하여 라면과 같은 instant food에 이용되기도 하고^{1,5)} 참깨油 대용에 농촌에서 많이 쓰는 들깨油는 우리나라에서 옛부터 많이 사용되어 왔고 근래에는 심장질환의 예방 및 치료에 쓰이게 되고 들깨 자체로도 많이 애용되고 있다^{6,7)}. 그런데 들깨油에는 불포화도가 높아 산패되기 쉬운 linolenic acid가 48~65%(참깨油에는 1.5~2.2%)나 함유되어 있어^{4,7)} 이것이 필수지방산이긴 하나, 과량함유에 따른 영양 생화학적 문제가 연구되고 있다^{8~12)}. 지방분자내에 불포화 지방산을 많이 가지고 있을수록 산패를 일으키기 쉬워 고도로 경화처리된 지방이나 주로 포화 지방산으로 구성된 자연 지방은 이런 산화 작용을 적게 받으나 불포화 지방산을 많이 함유하는 식물성油는 자체내의 천연 항산화제로 인한 안정성을 감안해도 산패가 일어나기 쉬운 것으로 사려되어 본 실험에서는 불포화도가 높은 들깨油와 자체內의 항산화제로도 비교적 안정하다고 알려진 참깨油를 비교하여, 신선하게 구입하였을 때 여러 조건하에서의 산패도와 안정성을 살펴보고 이를 바탕으로 서울 시내에서 시판되는 참깨油와 들깨油를 임의로 구입했을 때의 산패도 및 안정성을 살펴보았다.

II. 실험재료 및 방법

실 험 1 (신선하게 새로 짠 기름)

1) 실험재료 : 실험용 기름은 실험 시작때마다 새로 짜서 직접 구입한 참깨油와 들깨油로 사용하였다.

2) 저장조건 :

① 저온보존군 : 시료油를 갈색병에 넣고 뚜껑을 꼭

닫아서 냉장고(4°C)에 보존하였다.

② 향온(30°C)보존군 : 시료油를 갈색병에 넣고 뚜껑을 꼭 닫아서 30°C incubator에 넣어 보존하였다.

③ 향온(60°C)보존군 : 시료油를 갈색병에 넣고 뚜껑을 꼭 닫아서 60°C incubator에 넣어 보존하였다.

④ 실온보존군 : 시료油를 갈색병에 넣고 뚜껑을 꼭 닫아서 실온(20±5°C), 조건에서 방치하였다.

⑤ 공기보존군 : 시료油를 갈색병에 넣고 뚜껑을 연 채 실온(20±5°C)조건에서 방치하였다.

⑥ 일사광선군 : 시료油를 흰색병에 넣고 뚜껑을 꼭 닫아서 실온(20±5°C)조건에서 방치하였다.

⑦ 일사광선+공기보존군 : 시료油를 흰색병에 넣고, 뚜껑을 연 채 실온(20±5°C)조건에서 방치하였다.

실 험 2 (시판용 기름)

1) 실험재료 : 서울시내 5군데 점포(동대문, 남대문, 시촌시장)에서 임의로 구입한 참깨油와 들깨油를 사용하였다.

2) 저장조건 :

① 향온(30°C)보존군

② 향온(60°C)보존군

③ 실온(10±5°C)보존군

④ 일사광선+공기보존군

이상 각 조건의 설명은 실험 1과 같다.

위의 각 조건의 기름의 산패도를 알아보기 위해 Acid Value (A.V.)^{8),9)} Peroxide Value (P.V.)^{10),11)} Iodine Value (I.V.)¹²⁾를 측정하였고 Gas liquid chromatography (KIST 의뢰) 방법에 의하여 지방산 분석을 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

실 험 1

1) 저장조건에 따른 P.V.의 변화 : 8주간의 실험기간 동안 여러저장조건에 의한 들깨油 및 참깨油의 P.V.

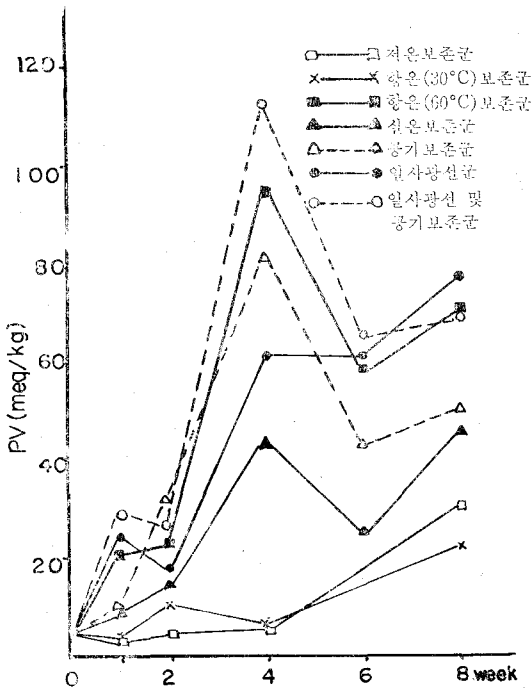


그림 1-A. 들깨油의 여러 저장조건에서의 과산화물가 (P.V.)의 변화.

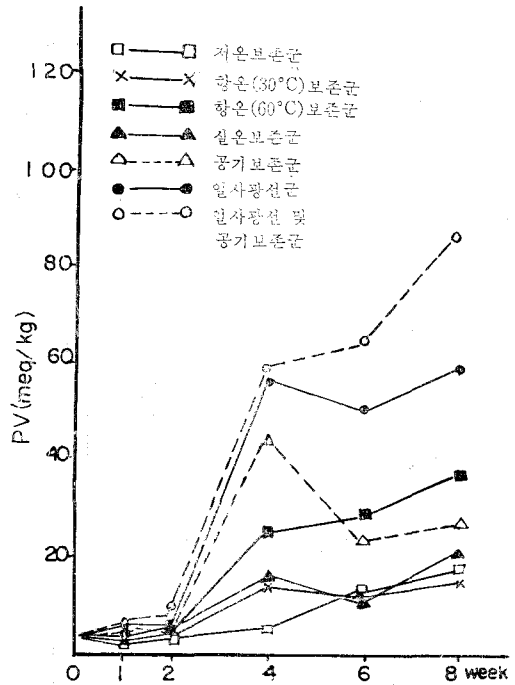


그림 1-B. 참깨油의 여러 저장조건에서의 과산화물가 (P.V.)의 변화.

변화는 그림 1-A 및 1-B와 같다. 들깨油와 참깨油 모두 일사광선+공기보존군이 높은 P.V.를 나타내고 저온(4°C)보존에서 30°C까지는 낮은 P.V.를 나타내었다. 또 온도의 상승은 산패과정을 촉진시키는 것으로 나타났는데 이것은 田下⁸⁾등의 실온이나 30°C에서 타면을 보존하였을 때 P.V.변화는 큰 차이가 없으나 40°C, 50°C로 증가시켰을 때 P.V.의 상승이 현저했다는 보고와 일치해서 자외선 및 산소의 접촉만 차단해 준다면 우리나라의 여름 기온에서도 P.V.로 추정해 보았을 때 1~1.5개월까지는 안정하다고 할 수 있겠다.

들깨油의 경우 산소, 일사광선 및 높은 온도(60°C)의 영향으로 P.V.는 4주째 이미 최고에 이르렀는데 이 수치들은 참깨油의 경우보다 훨씬 높아 들깨油의 높은 불포화도로 인한 불안정성을 나타내 주고 있다.

참깨油의 경우는 2주가 지난 후 4주째되어 비로서 P.V.가 증가하였는데 일사광선+공기보존군의 경우가 가장 높은 P.V.를 보여주고 있다. 그러나 이 경우도 6주가 지난후 비로서 P.V.가 60을 능가하여 들깨油보다 참깨油가 더 안정함을 지적해 주고 있다.

두기름의 경우 모두 P.V.변화가 누적적으로 증가하지 않고 증가와 감소현상이 반복되는 것은 저장중의 과산화물 생성속도가 감소된 것이 아니라 과산화물 생성

보다 분해속도가 빨라졌기 때문에 일어난 결과로 사려된다.

2) 저장조건에 따른 A.V.의 변화: 각 저장조건에 의한 A.V.의 변화는 그림 2-A 및 2-B와 같다. 두기름 모두 60° 보존군이 높은 A.V.의 변화를 보여서 온도의 효과가 다른 조건보다 산패에 미치는 영향이 큰 것을 알 수 있었고 저온보존군은 신선했을 때와 큰 차이를 나타내지 않아서 A.V.의 경우도 P.V.와 같이 이 조건하에서는 매우 안전하게 나타났다. 또 들깨油가 참깨油보다 A.V.의 변화도가 크게 나타나서 P.V.의 경우와 일치하였다. 산화가 진행됨에 따라 A.V.가 증가되어 유리 지방산양이 증가되며 저장조건들 중에는 다른 조건보다 높은 온도가 제일 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었고 일사광선+공기보존군도 A.V.의 현저한 증가를 나타내는 것을 알 수 있었으며 이것은 장⁹⁾, 최¹⁰⁾ 및 허¹¹⁾들이라면 실험에서 산패가 진행될수록 A.V.가 증가하며 특히 일사광선 조사가 암소저장구에 비해 현저한 증가를 보인다는 보고와 일치하였다. 특기할 사실은 들깨油의 경우 높은 온도(60°C)보존군과 일사광선+공기보존군이 둘다 일정한 기간후(3~4주) A.V.가 매우 급격히 증가하는 한편 참깨油의 경우는 일사광선+공기보존군에서만 6주후 급격히 증가함을 보

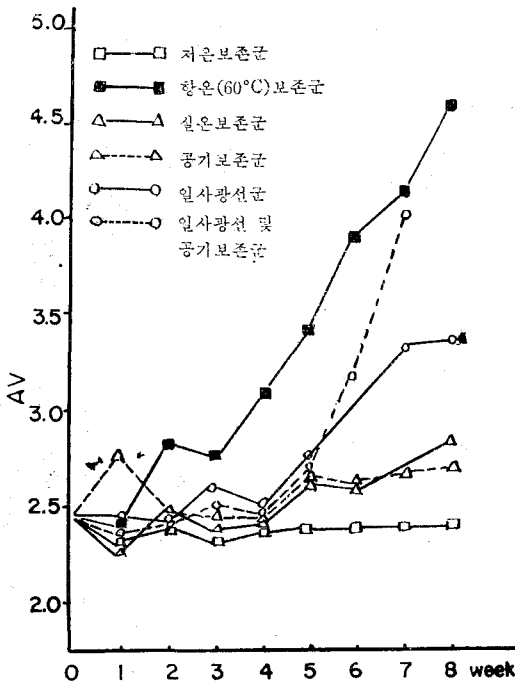


그림 2-A. 들깨油의 여러 저장조건에서의 산가(A.V.)의 변화(실온: $30 \pm 5^\circ\text{C}$)

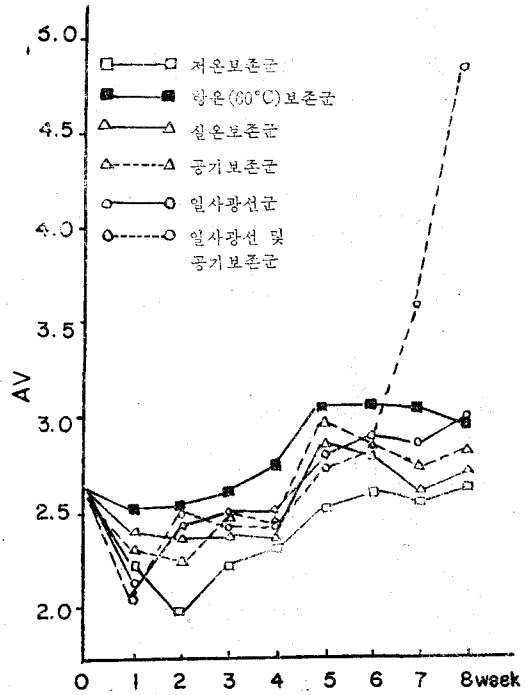


그림 2-B. 참깨油의 여러 저장조건에서의 산가(A.V.)의 변화(실온: $30 \pm 5^\circ\text{C}$)

여 주었다.

3) 저장조건에 따른 I.V.의 변화: 각 저장조건의 I.V.의 변화는 표 1 및 표 2와 같다. 두기름 모두 모든 저장조건에서 산화가 진행됨에 따라 I.V.의 급격한 감소를 나타내었고 각 저장군에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 장⁹⁹등도 저장기간동안 I.V.의 감소 및 P.V., A.V.와 I.V.와의 관계가 역비례함을 보

고한 바 있다. 들깨油의 경우 실험초기 시료의 I.V.가 130으로 낮은 이유는 실험실에서 직접 지방산을 추출한 것이 아니라 시장에서 일반인들이 소위 신선한 식용油를 구입하는 조건에서 들깨油를 구입한 것이므로 기름을 짜기 위한 가열과정으로 인해 이미 불포화 지방산의 일부가 감소되었기 때문으로 사려된다.

Table 1. Changes in Iodine Values of Perilla-seed Oil under Different Storage Conditions

Condition	Low-Temp (4°C)	Room-Temp. [*] ($25 \pm 5^\circ\text{C}$)	Open-Air	Sun-Light	Sun-Light + Open Air
Week					
0	129.9	129.9	129.9	129.9	129.9
1	136.8	119.1	130.8	115.9	138.6
2	126.4	110.6	113.0	111.7	128.2
3	102.4	109.7	109.5	110.5	109.3
4	106.1	106.1	103.1	106.1	106.1
6	94.5	95.3	94.5	94.7	95.2
8	94.9	95.0	94.6	94.3	94.2

Table 2. Changes in Iodine Values of Sesame-seed Oil under Different Storage Conditions.

Week	Condition				
	Low-Temp (4°C)	Room-Temp. (25±5°C)	Open-Air	Sun-Light	Sun-Light + Open-Air
0	110.6	110.0	110.0	110.0	110.0
1	113.6	123.4	91.2	114.1	110.3
2	104.2	107.4	101.0	105.8	104.2
4	102.0	103.6	104.6	103.3	97.0
6	93.3	92.0	93.1	92.5	92.6
8	83.3	92.1	92.6	92.8	92.9

4. 저장조건에 따른 지방산 조성변화: 저온보존군과 자외선, 공기등으로 산패된 기름을 신선한 것과 비교한 참깨油 및 들깨油의 지방산 조성은 표 3,4와 같다. 참깨油의 총지방산에 대한 각 지방산의 조성은 oleic acid 와 linoleic acid 가 주성분으로 각각 36.0% 및 48.3%이고 palmitic stearic 및 linolenic acid 가 8.7%, 5.5%, 1.5%로 모⁷⁾ 및 외국문헌^{1,3,4)}들과 거의 일치하였고 들깨油는 linolenic acid 가 주성분으로 48.1%였고, linolenic, oleic acid 가 각각 21.0%, [20.7%로써 다른 문헌^{1,4,7)}들과 비교해 볼 때 linolenic acid 는 낮고 oleic, linoleic acid 가 비례적으로 높았다.

산패가 일어났을 때의 참깨油의 지방산 조성은 큰 변화없이 일사광선+공기보존군만 linolenic acid 가 1.5%에서 3.6%로 2배이상 증가된 것으로 보이나 chromatogram에서 나타난 linolenic acid의 peak를 보면 그 순수성이 재검토 되어져야 할 것으로 사려된다. 들깨油의 경우는 stearic, oleic 및 linoleic acid 가 산패되었을 때 감소하였고 linolenic acid 가 비례적으로 증가하는 경향이였다. 또 두기름을 비교해 볼 때 참깨油가 들깨油보다 지방산 양이 적어서 saponify 되지 않는 물질이 참깨油에 특히 많다는 보고⁴⁾와 일치하였다.

Table 3. Fatty Acid Composition of Perilla-seed Oil

Sample	Percentage of Total Fatty Acids				
	16:0 (Palmitic)	18:0 (stearic)	18:1 (oleic)	18:2 (linoleic)	18:3 (linolenic)
Fresh	7.7	2.5	20.7	21.0	48.1
Low-Temp.(4°C)	6.0	1.2	15.8	14.7	62.3
Sun-Light+Open-Air	7.0	1.6	16.1	13.7	61.7
Sample	Amount of FattyAcids(mg/100 mg sample)				
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Fresh	7.4	2.4	19.8	20.2	46.3
Low-Temp.(4°C)	5.5	1.1	14.3	13.2	56.2
Sun-Light+Open-Air	5.3	1.2	12.2	10.3	46.7

Table 4. Fatty Acid Composition of Sesame-seed Oil

Sample	Percentage of Total Fatty Acids				
	16 : 0 (paimitic)	18 : 0 (Stearic)	18 : 1 (Oleic)	18 : 2 (Linoleic)	18 : 3 (Linolenic)
Fresh Oil	8.7	5.5	36.0	48.3	1.5
Low-Temp. (4°C)	12.2	4.7	35.1	46.2	1.8
Sun-Light+Open-Air	8.6	4.1	37.3	46.4	(3.6)

Sample	Amount of Fatty Acids(mg/100mg sample)				
	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3
Fresh Oil	4.5	12.8	18.5	24.8	0.8
Low-Temp. (4°C)	9.1	3.5	26.1	34.3	1.3
Sun-Light+Open-Air	6.2	3.0	27.1	33.8	2.6

실 험 2

서울시내 시장에서 시판되고 있는 참깨油 및 들깨油를 임의로 구입하여 4조건으로 1달간 저장하여 A.V. 및 P.V.로 산패도를 측정한 결과는 실험 1의 결과와 같은 pattern을 나타내었으며 뚜렷한 상이점이 없으므로 생략하였다.

지방산 분석의 결과는 표 5, 6와 같다. 신선한 들깨油의 경우 생들깨에서 지방을 추출하여 분석한 것과는 별 차이 없으나 linolenic acid만 감소되어 나타났는데 이것은 기름을 짜기위한 가열과정으로 불포화지방

산의 일부가 감소되었을 것으로 사려되며 I.V.가 130으로 낮은 이유와도 일치되는 것으로 나타난다.

신선한 들깨油와 일사광선+공기보존군의 조건으로 1달간 저장되어 산패된 들깨油의 지방산 조성은 oleic, linoleic acid는 감소되고 linolenic acid는 비례적으로 증가하여 실험 1과 거의 같은 결과를 보여 주었다.

참깨油의 경우는 지방산 조성의 큰 변화없이 linolenic acid만 2배이상 증가되었으나 이 경우에도 실험 1에서와 같이 chromatogram 상으로 볼 때 순수성의 재검토가 필요할 것으로 사려된다.

Table 5. Fatty Acid Compositions of Perilla Seed

Sample	Fatty Acids(wt % of Total Fatty Acids)				
	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3
Perilla Seed	9.0	2.4	19.5	14.6	54.4
Fresh Oil	10.3	2.6	19.8	(17.7)	49.7
Sun-Light+Open-Air	10.6	2.7	19.3	15.1	52.2

Table 6. Fatty Acid Composition of Sesame Oil

Sample	Fatty Acids(wt % of Total Fatty Acids)				
	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3
Fresh Oil	11.4	5.5	38.0	41.7	1.4
Sun-Light+Open-Air	9.3	5.0	34.4	39.3	(3.6)

IV. 결 론

천연 항산화제를 많이 함유하고 있어 안정하다고 알

려져 있고, 또 우리나라에서 많이 사용되고 있는 참깨油와, 불포화도가 높아 산화되기 쉬운 linolenic acid가 총 지방산 중 48~65%나 함유되어서 저장문제, 독

성문제가 문제시 되고 있는 들깨油를 비교하여, 그 저장 조건에 따른 산패도의 변화를 새로판 기름과 시판되는 것을 임의로 구입한 기름을 비교실험하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 공기와 일사광선을 차단했을 경우, 저온(냉장고 -4°C)보존에서 30°C의 항온기보존에 이르기까지 8주의 실험기간 동안 두기름이 모두 안전한 과산화물(P.V < 60 meq/kg)의 범위에 속하였다.

2. 각 저장조건에서 A.V.의 변화는 높은온도(60°C)의 조건에서 가장 컸고 P.V.와 같이 저온(냉장고)보존에서 가장 작아 높은 안정도를 나타내었다.

3. 각 저장조건이 I.V.에 미치는 영향은, 보존기간에 큰 차이없이 산화과정이 진행될수록 I.V.가 감소되어, P.V.의 증가와는 역비례함을 알 수 있었다.

4. 저장에 따른 지방산 조성의 변화를 보면, 참깨油의 경우는 뚜렷한 변화는 없었고, 일정무게의 시료에 대해 비교하면, stearic acid가 감소되는 반면, oleic acid와 linoleic acid는 증가하였다. 들깨油의 경우는 참깨油보다 변화가 현저하여서 지방산 조성으로 보았을 때 oleic 및 linoleic acid의 감소와 linolenic acid의 비례적 증가가 나타났고, 일정시료당 지방산함량을 비교하면 linolenic acid를 제외한 모든 지방산들이 저장에 따라 전반적인 감소현상을 나타내었다.

5. 들깨에서 직접 지방을 추출한 것과 시판되는 들깨油의 지방산 조성을 비교해보면, 시판되는 들깨油가 palmitic, stearic, oleic, linoleic acid가 높은 반면 linolenic acid는 낮았다.

V. 참고 문헌

- 1) Lyon, C. K., Sesame: *Current knowledge of composition and Use*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49:245, 1972.
- 2) Yermanos, D.M., S. Hemstreet., W. Saleeb., & C.K. Huszar: *Oil content and composition of the seed in the world collection of sesame introductions*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49:20, 1972.
- 3) Hilditch, T.P.: *The Chemical Constitution of Natural Fats*, Chapman & Hall, 1956; Eckey, E.W., *Vegetable Fats and Oils*, Reinbold, N.Y. 1954.
- 4) Karl, F.M., A.N. Frank., J.S. Alexander., S. Daniel: *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*,

3rd ed., Intersciens publishers. N.Y. 1964.

- 5) Budow ki, P.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 27:264, 1950.
- 6) Theodore, J.W.: *Food Oils and Their uses*, Avi publishing company inc., 1962.
- 7) 도수미 : 한국산 각종 종실유의 지방산에 관한 연구. 한국영양학회지, 8:83, 1975.
- 8) Andrews, J.S., H.G. Wendell, F.M. James, & A.S. Robert: *Toxicity of Air-oxidized soybean oil*, *J. Nut.* 70:199, 1960.
- 9) Bernhein, F., K.M. Willbur. & C.B. Kenaston: *The effect of oxidized fatty acids on the activity of certain oxidative enzymes*, *Arch. Biochem. Biophys.*, 38:177, 1952.
- 10) Ottolenghi, A., F. Bernhein. & K.M. Wilbur: *The inhibition of certain mitochondrial enzymes by fatty acids oxidized by UV light or ascorbic acid*, *Arch. Biochem. Biophys.*, 56:157, 1955.
- 11) Kaunitz, H., C.A. Slanetz. & R.E. Johnson: *Antagonism of fresh fat to the toxicity of heated & aerated cottonseed oil*, *J. Nut.*, 55:577, 1953.
- 12) Schultz, H.W., E.A. Day., & R.O. Sinnhuber: *Lipids and Their Oxidation*, Avi publishing company, 1962.
- 13) Douglas, A.S., & E.A. Day: *Analytical Chemistry*, Holt R Rinehart winston, co, 1974.
- 14) Pearson, D.: *Laboratory Techniques in Food Analysis*, A Halsted Press Book, p.119, 1972.
- 15) 이현기, 박원기, 이성우, 황호관 : 식품화학실험, 수확사, p. 234, 1975.
- 16) 食品分析, 핸드북, 建帛社, p. 141, 1969.
- 17) William Horwitz: *Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chem.*, p. 441, 1970.
- 18) 日下 : 營養と食糧(日本), 22, 582, 1967.
- 19) 장현기, 성낙응 : 유지함유식품의 보존성에 관한 연구(I), 한국식품과학회지, 4:19, 1972.
- 20) 최홍식, 권태완 : 라면유지의 안정성에 관한 연구. 한국식품과학회지, 4:259, 1972.
- 21) 허태련, 김동훈 : 라면, 비스킷 및 쿠키속의 유지성분의 안정성에 관한 연구. 한국식품과학회지, 6:24, 1974.