

## Margarine에 대한 고추果皮 추출물의 항산화성에 관한 연구

延世大學校 工科大學 食品工學科  
柳洲鉉, 趙載敏, 吳斗煥, 卞裕亮  
(1981년 2월 15일 접수)

### Antioxidant properties of red-pepper peel extracts on margarine.

Ju-hyun Yu, Cha-min Cho, Doo-hwan Oh and Yu-ryang Pyun

Department of Food Engineering, College of Engineering,  
Yonsei University, Seoul, Korea  
(Received February 15, 1981)

#### Abstract

The effects of anti-oxidant of ether extract of red pepper peel were studied to compare with butylated hydroxyl toluene (BHT), citric acid and ascorbic acid. Peroxide and acid values of margarine irradiated with the sunlight were detected. The results were as follows:

1. The extract of red pepper peel influenced as antioxidant of margarine. But the extract was lower anti-oxidative effect than that of BHT at the same concentrations. The anti-oxidative effect increased with the concentration of the extract applied.
2. There was no synergistic and anti-oxidative effects, when the extract was used together citric and ascorbic acids.
3. The peroxide value of fermented margarine was controlled by the addition of the extract and BHT. However acid value of it was not controlled as much as peroxide value.

#### 서 론

유지는 저장기간 동안에 공기중의 산소나 광선 등에 의해 산화되거나, lipase 와 같은 유지분해효소의 작용에 의해 가수분해되어 물리, 화학적인 성질 등의 변화가 일어나고 풍미가 저하된다. 따라서 유지 또는 유지 함유량이 많은 식품의 장기 저장을 위해서는, 유지의 산화나 분해를 방지하여야 한다.

유 등<sup>1)</sup>은 미강유의 저장기간에 따른 산값, 요오드값, 과산화물값 및 thiobarbituric acid(이하TBA) 값 등의 변화를 측정된 결과, 저장기간에 따라 미강유의 산값이 급격히 증가되었으며 과산화물값과 TBA 값은 초기에는 급속히 증가되나 그후에는 서서히 감소된다고 보고하였다.

Smith<sup>2)</sup>는 butylated hydroxy toluene(이하BHT), butylated hydroxy anisol(이하 BHA), 또는 propyl gallate (이하 PG)는 튀김유의 산화를 지연시킨다고 보고하였다.

梶本<sup>3)</sup>, Barwood 등<sup>4)</sup>, 岡田<sup>5)</sup>들은 유지에 항산화제를 첨가한 다음 가열에 따른 항산화제의 변화에 대해 보고하였으며, 이 등<sup>6)</sup>은 BHA, BHT, 및 PG가 첨가되어 있는 대두유를 6회 반복가열한 결과 첨가된 항산화제가 거의 손실되었으며 따라서 각항산화제가 산패 억제작용도 급격히 감소되었다고 보고하였다.

한편 인도를 비롯한 아시아 여러 나라에서는 향신료의 첨가를 통해 유지식품의 항산화 효과를 얻고 있으며<sup>7)</sup> 김<sup>8)</sup>은 고추과피, 고추씨 및 생강에서 추출된 성분을 사용한  $\alpha$ -tocopherol 과의 항산화력

을 비교 검토하였다. Chipault 등<sup>9,10)</sup>은 향신료의 석유 에테르 추출물을 lard 에 0.2% 첨가한 경우 항산화 효과가 좋았다고 보고하였다. 寺田<sup>11)</sup>은 고추의 신미성분인 capsaicin 을 알코올로 추출하여 미강유, 대두유, 채종유 등에 첨가하여 항산화 효과를 검토하였고 양 등<sup>12)</sup>은 고추피 추출물이 대두유에 대해 항산화 효과가 있다고 보고하였다.

본 연구는 우리나라의 식생활에서 많이 이용되고 대두유에 대해 항산화 효과가 있는 것으로 알려진 고추의 고추피 추출물과 합성 항산화제인 BHT 를 이용하여, 가정용 또는 2차 가공원료로서 널리 이용되는 마아가린에 대한 항산화효과를 검토하였으며 이와함께 유기산 병용시의 synergistic effect 에 대하여 조사하였다.

### 실험재료 및 방법

#### 1. 유지

시판되는 경화유, 대두유, 소기름을 사용하였으며 이들 유지의 산값 (acid value, 이하 AV)와 과산화물값 (peroxide value, 이하 PV)는 Table 1 과 같았다.

**Table 1. Acid and peroxide values in fat and oils.**

Sample	Acid value	Peroxide value
Hydrogenated oil	0.50	4.0
Soybean oil	0.72	6.0
Beef tallow fat	0.64	5.0

#### 2. 고추과피 추출물의 제조

시판 고추를 구입하여 마쇄한 다음 100 mesh 체로 분별하여 고추피 분말을 얻었다. 이 고추피 분말 200g 을 1l 삼각 후라스크에 넣고 여기에 에틸 에테르 300ml 를 가한 뒤 교반하면서 24시간 동안 추출여과하였다.

그후 여액을 분액깔대기에 옮겨  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  무수물로서 물을 제거하였으며, 에틸에테르층을 다시 soxhlet 장치에 이용하여 농축하고 에틸에테르가 제거된 농축액을 고추의 추출물로 사용하였다.

#### 3. 마아가린의 제조

마아가린의 원료는 Table 2 와 같은 비율로 배합하였으며, 제조 방법은 먼저 지방을 50°C 에서 용해한 후 유폴제로 레시틴 (대두 인지질)과 모노글리세라이드(글리세린 지방산에스테르)를 용해하여 첨가시켰다. 이를 서서히 교반하면서 식염 수

**Table 2. Composition of margarine.**

Component	Ratio (%)
Fat and oils	80.0
Monoglyceride	0.3
Lecithine	0.2
Sodium chl2ride	2.0
Moisture	17.5

용액을 가하여 30분간 균질화시키고 그후 -20°C 의 냉장고에 넣어 응고하여 마아가린을 제조하였다. 제조된 마아가린은 40g 씩 petri 접시에 나누어 담은 뒤 각 실험의 시료로 사용하였다.

#### 4. 발효유 제조법

*Lactobacillus acidophilus* 를 bromocresol purple tomato juice (이하 BCP TJ) 액체배지 (Table 3.) 10ml 에 접종한 후 24시간 배양하여 배지의 색이 황색으로 된것을 종균으로 사용하였다.

**Table 3. Composition of BCP TJ medium.**

Component	Content
Tomato juice	300ml
Yeast extract	5.0g
Glucose	0.5g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.5g
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.5g
Calcium carbonate	5.0g
BCP in 1.6% alcohol solution	2ml
Distilled water	1,000ml
pH	7.0

이 종균을 100ml 우유배지에 2% (v/v) 되게 접종하고 37°C 에서 48시간 동안 혐기배양하여 제조하였다.

#### 5. 마아가린의 일광 조사법

실험실내의 채광이 좋은 곳에 마아가린을 40g 씩 담은 petri 접시를 두고 매일 6시간씩 직사광선을 조사시켰다. 조사시간 이외의 시료는 18±2°C 의 암소의 저장하였다.

#### 6. 산값 측정법

마아가린 40g을 취하여 ethyl ether 에 용해시킨 후 separate funnel 에 옮겨 무수황산 나트륨을 가하여 탈수한 후 상등액을 여과하고 그 여액을 soxhlet 장치에 옮겨 용매를 제거한 뒤 얻은 지방을 Tribold 의 방법<sup>13)</sup>에 따라 측정하였다.

#### 7. 과산화물값의 측정법

산값 측정에서와 같은 방법으로 지방을 얻은 뒤 Wheeler의 방법<sup>14)</sup>에 의하여 과산화물값을 측정하였다. 과산화물값은 유지 1g 중의 과산화물의 milli molecules 로써 표시하였다.

### 결과 및 고찰

#### 1. 마아가린의 산화에 미치는 영향

##### 1) 직사광선의 영향

마아가린을 직사광선에 조사시켰을 때 이의 산화현상을 검토하기 위해서 照射시간에 따른 산값과 과산화물값을 측정하였다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와같이 마아가린중의 과산화물값은 광선의 조사에 따라 초기부터 증가하였고, 저장 6일이 되었을 때는 31.2, 15일에는

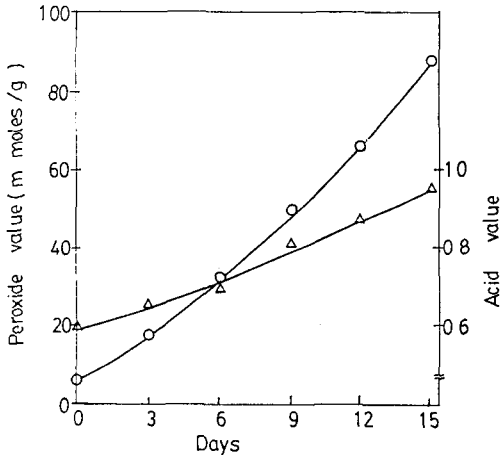


Fig. 1. Effect of direct radiation of sunlight on oxidation of margarine.

—○— : Peroxide value  
—△— : Acid value

88.4 이었다.

산값도 저장 초기부터 증가하여 저장 15일째에는 0.95로 나타났다. 따라서 직사광선의 조사가 마아가린의 산화에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

##### 2) 온도의 영향

마아가린을  $18 \pm 2^\circ\text{C}$ 와  $45 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도에서 저장하면서 과산화물값을 측정하였다. 그 결과 고온에서 저장하였을 때에는 저온에서 저장하였을 때보다 과산화물값의 증가 속도가 빨랐다(Fig. 2). 그러나 이 과산화물값은 직사광선을 조사한 앞의 결과에 비해서는 산화가 늦었다.

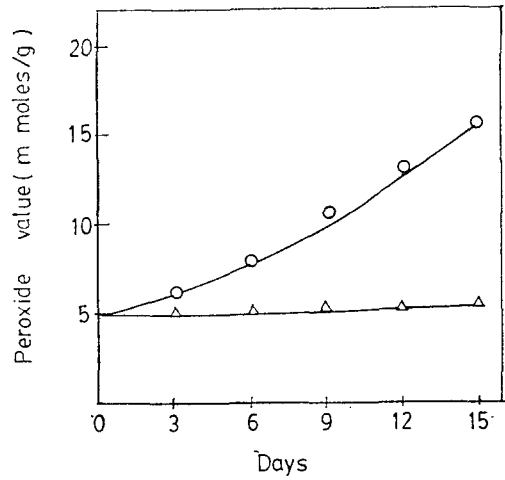


Fig. 2. Effect of temperature on oxidation of margarine.

—○— :  $45^\circ\text{C}$   
—△— :  $18^\circ\text{C}$

#### 2. 마아가린의 산화에 대한 항산화제의 영향

##### 1) BHT와 고추피 추출물의 영향

마아가린의 산화속도는 저장시의 온도보다는 광선에 의해 크게 좌우되므로, 본 실험에서는 마아가린을 직사광선으로 조사하여 산화시키면서 고추피 추출물 및 BHT의 항산화 효과에 관하여 검토하였다.

마아가린에 BHT와 고추피 추출물을 각각 0.04%씩 첨가하고 15일 동안 직사광선을 조사한 후 변화된 산값 및 과산화물값을 측정하여 항산화 효과를 비교한 결과 Table 4에서와 같이 과산화물값은 BHT나 고추피 추출물을 첨가하지 않은 경우에는 88.4, BHT를 첨가한 경우에는 44, 고추피 추출물을 첨가한 경우에는 68이었으며 산값은 각각 0.95, 0.7 및 0.82이었다.

Table 4. Effect of BHT and red pepper peel extract on the oxidation of margarines for 15 days.

Test group	Peroxide value	Acid value
None	88.4	0.95
BHT	44.0	0.70
Red pepper peel ext.	68.0	0.82

Adde concentration of BHT and red pepper peel extract : 0.04wt%.

이상에서 알 수 있는 바와같이 고추피 추출물은 마아가린의 과산화물값 변화를 23% 이상 그리고 산값의 변화는 14% 이상 억제시킬 수 있었으며 BHT는 과산화물값을 50% 이상 그리고 산값을 26% 이상 억제시킬 수 있었다. 이 결과로부터 고추피 추출물은 마아가린의 산화에 대하여 항산화 작용이 있으나 그 작용은 BHT보다 약하다는 것을 알 수 있었다.

### 2) 고추피 추출물 농도의 영향

고추피 추출물의 농도에 따른 항산화효과를 검토하기 위해서 마아가린에 고추피 추출물을 0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04% 및 0.05%씩 각각 첨가한 뒤 15일간 광선을 조사한 뒤 이때 생성된 과산화물값의 측정을 통해 항산화 효과를 비교하였다.

Fig. 3에 나타난 것과 같이 항산화 효과는 0.02%까지 고추피 추출물을 첨가하였을 때에는 과산화물의 생성이 서서히 줄어들었으나 0.03% 이상 첨가하였을 때에는 과산화물의 생성이 현저히 억제되었다. 이 결과로부터 고추피 추출물의 농도가 높아짐에 따라 마아가린에 대한 항산화 효과가 증가됨을 알 수 있었다.

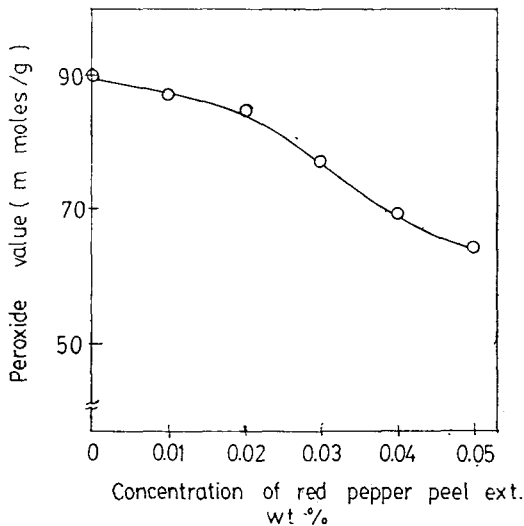


Fig. 3. Effect of temperature on oxidation of margarine.

3) 직사광선 조사시간과 고추피 추출물의 영향  
고추피 추출물을 0.04% 첨가한 마아가린과 첨가하지 않은 마아가린의 과산화물값을 광선의 조사시간별로 비교 검토한 결과 Fig. 4와 같았다. Fig.에서 볼 수 있는 것과 같이 control의 과산화

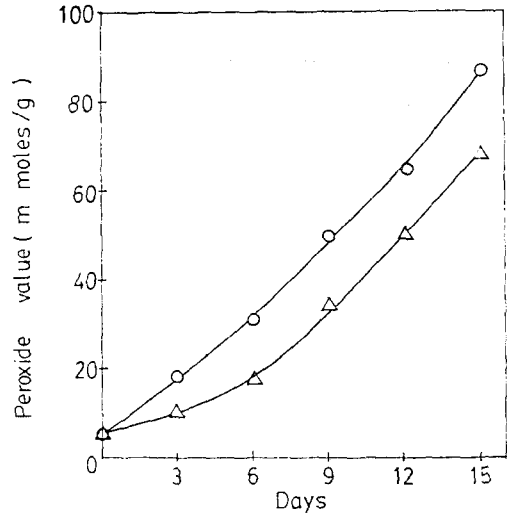


Fig. 4. Variation of peroxide values on oxidation of margarine.

—○— : Control  
—△— : Added 0.04% of RPPE

물값은 실험초기부터 급격히 증가하였으나 고추피 추출물을 0.04% 첨가한 것의 과산화물값은 control에 비해 다소 완만히 증가되었다.

이로부터 고추피 추출물은 첨가하면 광선 조사시에도 마아가린의 산화속도를 늦춘다는 것을 알 수 있었다.

### 4) 마아가린의 산화에 미치는 고추피 추출물과 유기산 혼합액의 영향

양 등<sup>12)</sup>의 보고에 의하면 고추피 추출물이 대두유의 산화에 대하여 항산화 효과를 나타내고, citric acid, ascorbic acid 등의 유기산들과 병용하면 synergistic effect가 있다는 보고가 있으므로<sup>15-17)</sup> 본 실험에서는 마아가린에 고추피 추출물 0.04%와 유기산을 함께 첨가한 뒤 15일간 광선을 조사하여 산값과 과산화물값의 변화를 검토하였다. Table 5에서 볼 수 있는 바와같이 유기산 단독으로 처리하였을 때 생성된 과산화물값은 ascorbic acid, citric acid 처리시 각각 92, 89이었다. 이 값은 control의 88.4에 비하여 다소 높은 값을 보여주었으며, 따라서 유기산 단독으로는 항산화 효과가 없다는 것을 알 수 있었다.

한편 고추피 추출물 0.04%와 ascorbic acid 0.03%를 병용하였을 때에는 72.3, 고추피 추출물 0.04%와 citric acid 0.03%를 병용하였을 때에는 69로써 항산화 효과를 보여 주었으나, 0.04% 고추피

**Table 5. Effect of organic acids and RPPE on the oxidation of margarines.**

Test group	Peroxide value	Acid value
Control	88.4	0.95
RPPE	68.0	0.82
Ascorbic acid	92.0	0.98
RPPE and ascorbic acid	72.3	0.87
Citric acid	89.0	0.95
RPPE and citric acid	69.0	0.82

RPPE : Red pepper peel extract

Added concentration of RPPE : 0.04wt%

Added concentration of organic acids : 0.03wt%

추출물만을 단독 처리한 것에 비해서는 모두 높은 과산화물값 및 산값을 보여주고 있다. 따라서 양 등<sup>12)</sup>의 대두유를 사용한 결과와는 달리 citric acid와 ascorbic acid 등의 유기산은 마아가린에 있어서는 항산화 효과와 synergistic effect가 없음을 알 수 있었으며 이는 저장조건이 서로 다르기 때문이라고 생각되었다.

### 3. 발효유 혼합 마아가린의 산화에 대한 항산화제의 영향

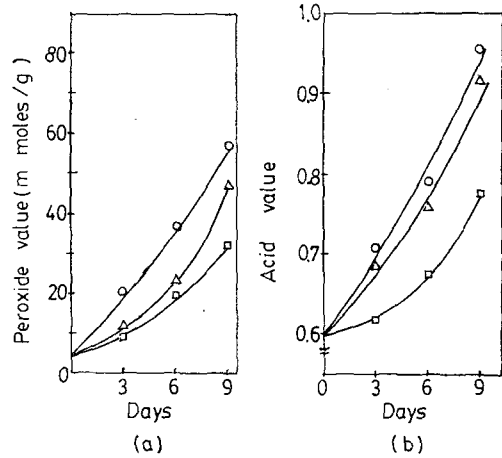
Mott<sup>18)</sup>는 마아가린에 발효유를 첨가한 발효유 혼합 마아가린이 우유를 사용한 마아가린보다 품질이 좋다고 보고하였으며 新井<sup>19)</sup>, Hunziker<sup>20)</sup> 등에 의하면 발효유의 첨가로 마아가린의 품질 증강에 산화방지 작용이 있다고 보고하였다. 본 실험에서는 발효유를 마아가린에 2%, 5%, 10% 되게 혼합하여 관능검사를 통해 품질을 검사한 결과, 발효유를 2% (v/v) 되게 마아가린에 혼합하였을 때 가장 품질이 좋았다.

따라서 발효유를 2% 혼합과 마아가린(이하 발효유 혼합 마아가린으로 생략함)을 제조한 뒤 이 발효유 혼합 마아가린을 직사광선하에서 저장하면서 산값, 과산화물값의 변화를 검토하였다.

#### 1) 고추피 추출물의 영향

발효유 혼합 마아가린, 발효유 혼합 마아가린에 고추피 추출물 0.04%를 첨가한 것 및 고추피 추출물만을 0.04% 첨가하여 제조한 마아가린에 직사광선을 조사하면서 각 마아가린의 산값 및 과산화물값의 변화를 검토하였다.

각 마아가린의 과산화물값의 변화는 Fig. 5(a)와 같이 저장기간이 경과됨에 따라 증가하였다. 발효유 혼합 마아가린의 과산화물값의 증가는 고추피 추출물을 혼합함으로써 억제되었으나 발효유를 혼합하지 않은 마아가린에 비하여 과산화물값의 증



**Fig. 5. Effect of red papper peel extract on peroxide (a) and acid values (b) of the fermented and nonfermented margarines.**

- : Added 2% of fermented milk
- △— : Added 2% of fermented milk and 0.04% of RPPE
- : Added 0.04% of RPPE

가 속도가 빨랐다.

Fig. 5(b)는 위에서와 같은 방법으로 제조된 각 마아가린의 산값의 변화를 비교 검토한 것으로 어느 것이나 저장기간이 경과함에 따라 산값은 증가하였으며 과산화물값과 같이 발효유 혼합 마아가린의 산값 증가는 고추피 추출물의 혼합에 의해 약간 억제되었으나 발효유를 혼합하지 않은 마아가린의 경우에 비하여 증가 속도가 빨랐다.

이로부터 고추피 추출물은 과산화물값의 증가억제 효과가 산값의 증가 억제 효과에 비해서는 크다는 것을 알 수 있었다.

#### 2) BHT의 영향

고추피 추출물의 영향을 검토한 것과 같은 방법으로 0.04% BHT를 첨가하여 각 마아가린 중의 산값과 과산화물값의 변화를 검토하였다. Fig. 6(a)와 같이 어느 것이나 저장기간이 경과됨에 따라 과산화물값은 증가하였으나 발효유 혼합마아가린에 BHT를 혼합함으로써, 발효유 혼합 마아가린의 경우보다 과산화물값의 증가가 억제되었고 발효유를 혼합하지 않은 마아가린에 비해서는 과산화물의 생성 속도가 증가되었다.

한편 마아가린중의 산값의 변화를 비교 검토한

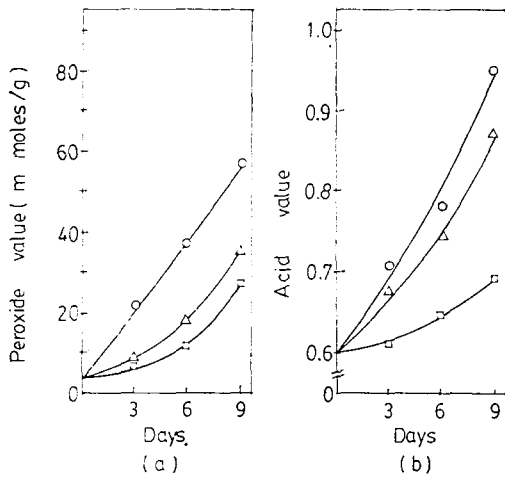


Fig. 6. Effect of BHT on peroxide (a) and acid (b) values of fermented and non-fermented margarines.

—○— : Added 2% of fermented milk  
 —△— : Added 2% of fermented milk and 0.04% of BHT  
 —□— : Added 0.04% of BHT

결과 Fig. 6(b)에서 볼 수 있는 것과 같이 마아가린의 종류에 관계없이 산값은 모두 증가되었다. 발효유 혼합 마아가린의 산값의 증가는 BHT에 의하여 다소 억제되었으나, 발효유가 혼합되지 않은 BHT만이 0.04% 첨가된 마아가린에 비하여서는 산값의 증가속도가 빨랐다. 이 결과 BHT도 고추피 추출물을 발효유 혼합 마아가린에 사용할때와 같이 과산화물값의 증가는 다소 억제하나 산값의 증가 억제 효과는 과산화물값에 비해 약하다는 것을 알 수 있었다.

이러한 현상은 BHT와 고추피 추출물이 발효유 혼합 마아가린에서 젖산 발효를 억제하지 못하기 때문에 마아가린내에 잔존하는 당이 젖산균에 의해 발효되어 젖산이 축적되고 산값의 변화에는 억제효과를 나타내지 못하였다고 생각할 수 있다.

### 결 론

고추피의 에테르 추출물과 BHT 그리고 citric acid, ascorbic acid 등의 유기산을 마아가린에 첨가하여 직사광선을 조사시켰을 때의 과산화물과 산 형성 억제 효과를 검토한 결과 다음과 같았다.

1) 고추피 추출물은 마아가린에 있어서 항산화 효과를 나타내었다.

- 2) 고추피 추출물의 항산화 효과는 같은 농도의 BHT 보다는 낮았으며, 고추피 추출물의 농도가 커지면 항산화 효과는 증가하였다.
- 3) Ascorbic acid, citric acid 등의 유기산은 고추피 추출물과 병용시 항산화 효과와 synergistic effect가 없었다.
- 4) 발효유 혼합 마아가린에 첨가된 고추피 추출물과 BHT는 과산화물값의 증가는 다소 억제하였으나 산값의 증가 억제 효과는 과산화물값에 비하여 적었다.

### References

1. Chung-Hee Ryu and Hong-Sik Cheigh: *Korean J. Food Sci. Technol.* **12**, 4, 278-284 (1980).
2. Smith: *Nature*, Potato Chip Inst., 1 (1953).
3. 梶本五郎, 井上昭, 湯本甫, 加茂公子: *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **14**, 72 (1967).
4. Barwood, G.F. and Wilson, J.R.: "The behaviour of antioxidants in deep-fat frying", The congress on chemical, nutritional and technical aspects of frying oils, Norwich, England, September, p.14 (1972).
5. Okada, Y. and Ishida, K.: *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **16**(8), 359 (1969).
6. Hyoung-Sub Lee and Dong-Hoon Kim: *Korean J. Food Sa. Technol.*, **11**, 2, 86 (1979)
7. Aggarwal, J.S.: *Nature*, **166**, 518 (1950).
8. 金淳采: M. D. thesis, Korea University (1962).
9. Chipault, J.R., Mizuno, G.R., Hawkins, J.M. and Lundberg, W.O.: *Food Research*, **17**, 46 (1952)
10. Chipault, J.R.: *Food Engineering*, **29**, 134 (1957).
11. 寺田·市郎園短 大自然科學研究會誌, **7**, 7 (1962).
12. Ki-Sun Yang, Ju-Hyun Yu, Juk-In Hwang and Ryung Yang: *Korean J. Food Sci. Technol.* **6**(4), 193 (1974).
13. Tribold, H. O. and Aurand, L.W.: *Food composition and analysis*, p.164, Van Nostrand Co. Inc., New York, U.S.A. (1963).
14. Wheeler, D.H.: *Oil Industry Soap*, **9**, 89 (1932).
15. 渡邊尙夫: 日食工誌, **14**(10), 14 (1968).
16. 益山, 安原: 日本農藝化學會誌, **32**, 443 (19)

- 58).
17. Deobald, H. J.: *Food Technol.*, **18**, 146 (1964).
18. 櫻井芳人, 齊藤道雄: 食料工業, **7** (183).
19. 新井, 修二: 工化誌 (Japan), **56**, p. 896-898 (1953).
20. Otto, F. Hunziker: *The butter industry*, 3rd Ed., La Grange, III, U. S. A. (1940).