

들깨의 볶음 조건에 따른 들기름의 산화 안정성 변화

김영언* · 김인환 · 이영철 · 정숙영 · 조재선¹

한국식품개발연구원 농산물이용연구부, ¹경희대학교 식품가공학과

초록 : 들깨를 여러 볶음조건에서 처리한 후 착유한 들기름의 저장중 산화안정성 변화를 살펴보았다. 이때 들깨의 볶음온도는 150, 170, 190, 210°C로 볶음시간은 10, 20, 30분으로 하였다. 전체적으로 들깨의 볶음온도가 높고 볶음 시간이 길어질수록 착유한 들기름의 산화안정성은 높아졌다. 들깨를 볶지 않고 착유한 들기름의 유도기간은 3.9일이었으며 210°C에서 30분 볶아 착유한 들기름의 유도기간은 55일이었다. 들기름의 DPPH에 대한 전자공여작용은 들깨의 볶음온도가 높고 볶음시간을 길게하여 착유한 들기름일수록 증가하는 경향을 보였다. 들깨를 볶지 않고 착유한 들기름의 전자공여능이 24%로 나타난 반면 210°C에서 30분 볶아 착유한 들기름은 64%이었다. 그리고 들기름의 fluorescence는 들깨의 볶음온도가 높고 볶음시간을 길게 하여 착유한 들기름일수록 증가하였다.(1996년 6월 26일 접수, 1996년 8월 1일 수리)

서 론

들깨종자로부터 착유한 들기름은 우리나라에서 오래 전부터 식용으로 사용해 왔으며 다른 식용유에 비해 linolenic acid 함량이 50~60% 이상으로 매우 높다. Linolenic acid의 분리, 확인은 오래전에 이루어졌으나 그 필수성이 알려지게 된 것은 최근의 일이며 대장암발생 억제효과, 혈압저하, 혈전증 개선, 암세포의 증식억제 등의 효과가 최근 밝혀짐에 따라 들기름에 대한 평가가 새로워지고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 들기름은 linolenic acid가 주성분이기 때문에 쉽게 산패된다는 문제점을 안고 있다. 들기름과 함께 오래전부터 사용되어온 참기름의 경우에는 들기름보다 산패가 덜 일어나는데 이것은 참기름의 주된 지방산이 linoleic acid와 oleic acid이고 linolenic acid의 함량이 낮을 뿐만 아니라 sesamol을 비롯한 sesamin, sesaminol등의 항산화성분이 존재하기 때문인 것으로 알려져 있다.⁴⁻¹⁰⁾

최근까지 연구된 들기름 산화안정성 연구를 살펴보면, 김 등¹¹⁾은 들기름의 저장조건을 달리하였을 때 들기름의 산패도의 변화를 조사하여 저장온도가 높을수록 과산화물가가 급격히 상승한다고 하였고 이때 일사광선의 영향도 크다고 보고 하였다. 또 이 등¹²⁾은 BHA(butylatedhydroxyanisole), BHT(butylatedhydroxytoluene), PG(propylgallate), AP(ascorbyl palmitate), ascorbic acid를 들기름에 각각 200, 200, 100, 100 및 200 ppm씩 첨가하여 산화 안정성을 조사한 결과 BHA는 효과를 나타내지 않았으며 ascorbic acid 첨가구가 가장 효과가 좋았다고 하였다. 또한 δ -tocopherol을 0.2% 단독 첨가 했을 경우와 ascorbic acid 첨가구에 0.2%를 함께 첨가하였을 경우 δ -tocopherol의 산화안정성 효과 및 synergist로서의 효과는 나타나지 않았다고

하였다. 차 등¹³⁾은 들기름에 대한 tocopherol과 유기산의 항산화효과를 조사하여 보고하였으며 김 등¹⁴⁾은 들기름에 여러가지 식물유를 혼합하여 이들의 산화 안정성을 조사하였다. 한편 안 등¹⁵⁾은 들기름에 레시틴을 첨가하여 들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 효과를 살펴보았는데 레시틴의 단독 사용만으로도 산화 안정성 효과가 있었으며 레시틴에 대한 tocopherol, ascorbic acid, ascorbyl palmitate의 혼합물 역시 상승효과가 인정된다고 하였다.

지금까지 들기름의 생리적 기능성의 중요성에 관해서는 많은 보고도 있었으나 들기름 자체의 높은 linolenic acid 함량때문에 발생하는 산패를 억제할 수 있는 산화안정성 향상에 관한 연구로는 들깨자체에 함유되어 있는 항산화성분의 검색과 이들 항산화성분의 첨가에 따른 들기름의 산화안정성 변화를 살펴보는 데 그치고 있다. 한편 들기름 착유를 위해서는 들깨의 볶음과정이 필요하고 이때 들깨중의 당과 아미노산 등이 Maillard반응을 일으켜 갈색물질을 형성할 것으로 판단되었으며 이미 알려진 것처럼 갈색물질은 항산화력을 나타내어 들기름의 산화안정성에 영향을 미칠 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 들깨의 볶음온도와 시간이 들기름의 산화안정성에 미치는 영향을 살펴보고 아울러 전자공여작용 및 fluorescence 특성에 대해서 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 들깨는 1994년 충남 부여산 들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)로 현지에서 구입하여 수세한 후 상온의 그늘에서 건조하여 시료로 사용하였다.

찾는말 : perilla oil, roasting conditions, oxidative stability, electron donating ability, fluorescence

*연락처

들깨의 볶음조건과 들기름의 제조

들깨로부터 들기름을 얻기 위하여 들깨 250g씩을 볶음기(Hesse, Andre & Co., Germany)에서 볶음조건별로 볶은 후 즉시 꺼내어 상온에서 냉각시키고 압착기(Fred S. Carver Inc., USA)에서 압착하여 들기름을 얻었다. 이때 볶음조건은 볶음 온도는 150, 170, 190, 210°C로 20°C의 간격을 두었으며 볶음시간은 10, 20, 30분으로 하였다. 압착기의 압력은 700 kg/cm²까지 올린 후 10분간 유지하면서 착유하였다.

과산화물가

볶음 조건별로 착유한 들기름을 크기가 일정한 100 ml 비이커에 10 g씩 분취하여 50°C의 항온기에 저장하면서 AOCS의 방법¹⁶⁾에 따라 과산화물가를 측정하였다. 이때 들깨를 볶지 않고 착유한 들기름을 대조구로 하고 신선한 시판 대두유를 비교구로 하였으며 들기름 저장중 과산화물가의 변화에 따른 유효기간 설정은 과산화물가가 80 meq/Kg oil에 도달하는데 걸리는 시간(일)으로 하였다.

전자 공여 작용

들기름의 전자공여 작용은 DPPH(α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl)에 대한 전자공여 효과로 환원력을 측정하였다. 즉 들기름 0.3 g에 DMSO(dimethyl sulfoxide)를 가하여 10 ml로 정용한 후 이중 0.5 ml를 취하고 ethanol로 제조한 1.5×10^{-4} M DPPH용액 1.0 ml를 가했다. 30초간 vortex mixer로 진탕한 후 공기중에서 30분간 방치하면서 반응 시키고 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 들기름의 전자공여 효과는 두가지 모두를 시료에 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 흡광도를 백분율로 나타낸것으로 하였다. 즉,

$$EDA(\text{electron donating ability, \%}) = [1 - (\text{Absorbance of sample} / \text{Absorbance of blank})] \times 100$$

Fluorescence

들기름 1 g에 99.9% ethanol 20 ml를 가하여 혼합한 후 Park 등¹⁷⁾의 방법에 따라 spectrofluorometer(JASCO FP 550, Japan)로 fluorescence를 측정하였다. 이때 excitation은 355 nm로 고정하였으며 emission은 300~600 nm로 하였다. 표준 용액은 1 μ g quinine sulfate/ml 0.01N H₂SO₄을 사용하였으며 이것의 값을 100으로 하여 시료의 fluorescence를 계산하였다.

결과 및 고찰

저장중 과산화물가의 변화

볶음조건을 달리하여 착유한 들기름을 50°C의 항온기에 저장하면서 과산화물가의 변화를 살펴보았다. 그 결과는 Fig. 1~4와 같다.

Fig. 1은 150°C에서 10, 20, 30분 들깨를 볶아 착유한 들기름의 과산화물가변화를 나타낸 것으로 유효기간이 각각

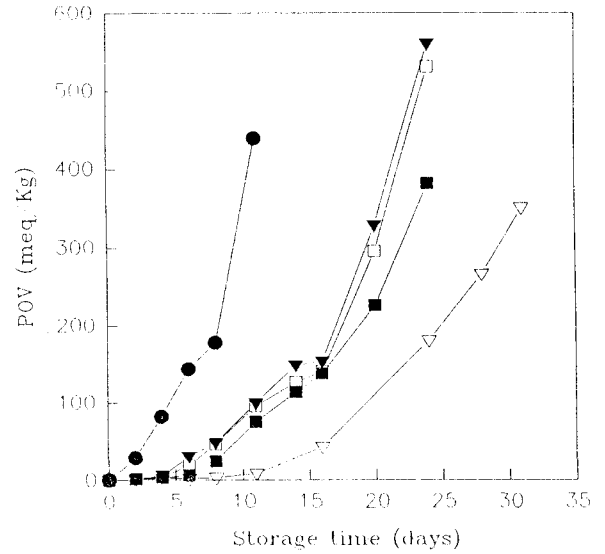


Fig. 1. Changes of the peroxide values of the perilla oil during storage at 50°C. ●—●, Control (unroasted); ▽—▽, Soybean oil (commercial); ▼—▼, roasted at 150°C for 10 min; □—□, roasted at 150°C for 20 min; ■—■, roasted at 150°C for 30 min.

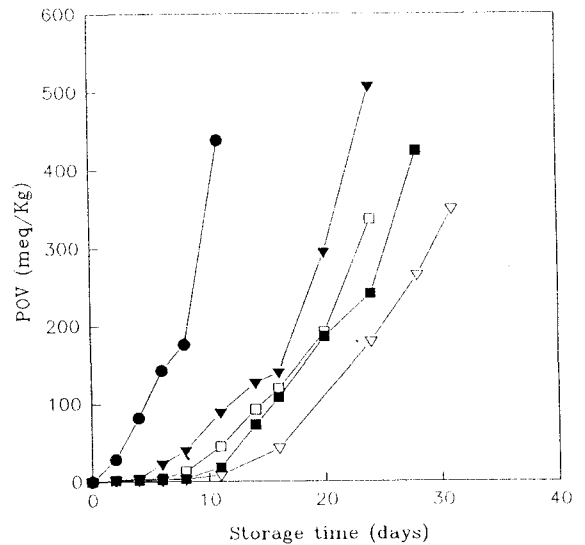


Fig. 2. Changes of the peroxide values of the perilla oil during storage at 50°C. ●—●, Control (unroasted); ▽—▽, Soybean oil (commercial); ▼—▼, roasted at 170°C for 10 min; □—□, roasted at 170°C for 20 min; ■—■, roasted at 170°C for 30 min.

9, 9, 11일로 대조구, 즉 볶지 않고 착유한 들기름의 3.9일 보다는 높았고, 비교구인 시판대두유의 18일보다는 짧았다. Fig. 2는 170°C에서 10, 20, 30분 들깨를 볶아 착유한 들기름의 과산화물가변화를 나타낸 것으로 유효기간이 각각 11, 13, 14일로 나타나 대조구와 150°C에서 10, 20, 30분 볶아 착유한 들기름보다는 산화안정성이 연장되었으나 비교구인 시판대두유보다는 짧았다. Fig. 3과 4는 들깨를 190°C와 210°C에서 각각 10, 20, 30분 볶아 착유한 들기름의 과산화물가변화를 나타낸 것이다. 유효기간은 들깨를 190°C에서 10, 20, 30분간 볶아 착유한 경우 12, 15, 24일이었고,

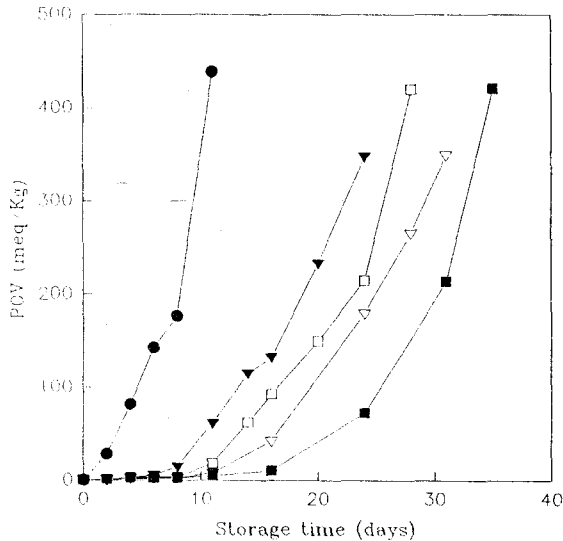


Fig. 3. Changes of the peroxide values of the perilla oil during storage at 50°C. ●—●, Control (unroasted); ▽—▽, Soybean oil (commercial); ▼—▼, roasted at 190°C for 10 min; □—□, roasted at 190°C for 20 min; ■—■, roasted at 190°C for 30 min.

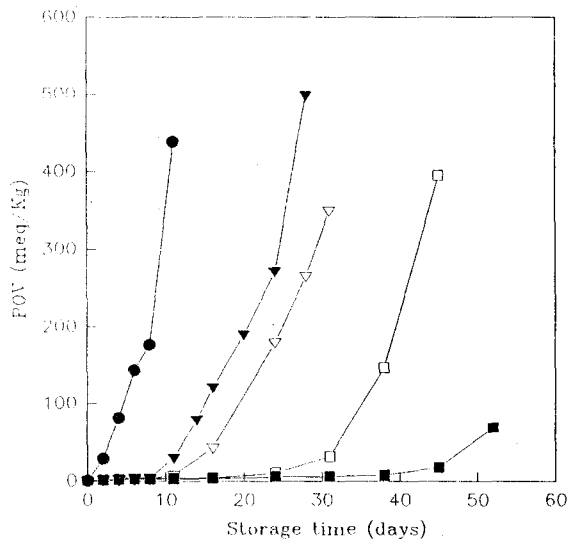


Fig. 4. Changes of the peroxide values of the perilla oil during storage at 50°C. ●—●, Control (unroasted); ▽—▽, Soybean oil (commercial); ▼—▼, roasted at 210°C for 10 min; □—□, roasted at 210°C for 20 min; ■—■, roasted at 210°C for 30 min.

210°C에서 10, 20, 30분간 볶아 착유한 들기름의 경우에는 14, 34, 55일로 나타나, 190°C에서 30분간 볶아 착유한 들기름과 210°C에서 20, 30분 볶아서 착유한 들기름은 비교구인 시판대두유보다도 산화안정성이 높은 것으로 나타났다.

전보¹⁸⁾에서 보고한 것처럼 들깨의 볶음조건에 따른 들기름 중의 tocopherol함량은 변화가 없었으며, 인함량은 볶음시간이 길어지고 볶음온도가 높아질수록 감소하여 인지지방질의 함량이 감소함을 알 수 있었다. 이러한 것으로 미루어 볶음온도가 높아지고 볶음시간이 길어짐에 따라 착유한 들기름의 산화안정성이 증가하는 것은 볶음 조건에 의해 들

Table 1. Changes in electron donating ability of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions.

Roasting conditions		Electron donating ability (%)*
Temp. (°C)	Time (min)	
150	10	25.2
	20	29.8
	30	28.2
170	10	26.3
	20	44.6
	30	46.8
190	10	41.5
	20	46.0
	30	49.9
210	10	47.3
	20	54.9
	30	64.0
Unroasted		24.4

*Electron donating ability (%)=[1-(Absorbance of sample/Absorbance of blank)]×100

깨중의 당과 아미노산이 Maillard반응을 일으켜 그 생성물들이 들기름의 산화안정성에 영향을 주었기 때문인 것으로 생각되었다.

Yen 등¹⁹⁾은 참깨를 180, 190, 200, 210°C에서 30분간 볶아 착유한 참기름을 60°C에서 저장하면서 산화안정성의 변화를 조사하였는데 이때 200°C에서 볶아 착유한 참기름이 가장 산화안정성이 우수하였다고 하였으며 25°C의 암소에서 저장시에는 210°C에서 볶아 착유한 들기름이 가장 산화안정성이 우수하다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다.

전자공여작용

볶음조건에 따라 착유한 들기름의 DPPH에 대한 전자공여작용은 Table 1에 나타난 바와 같이 볶지않고 착유한 들기름은 24.3%, 150°C에서 10분 볶아 착유한 들기름은 25.2%, 30분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 28%로 볶지않고 착유한 들기름의 경우와 차이가 거의 없었으나 170°C에서 20분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 약 45%로 크게 증가하였으며 210°C에서 20분 볶아 착유한 들기름은 약 55%, 30분 볶아 착유한 들기름은 약 64%로 최고값을 나타내었다. 볶음온도가 높아질수록 또 시간이 길어질수록 전자공여작용이 커지는 것으로 보아 들깨중에 함유되어 있는 당과 아미노산이 Maillard반응에 의해 반응 생성물이 형성되고 이러한 물질이 볶음온도가 높아지고 볶음시간이 길어질수록 많이 생성되어 들기름의 산화안정성이 증가하는데 기여했을 것으로 판단되었다.

Fluorescence 특성

들기름의 fluorescence변화는 Table 2와 같다. 들기름의 emission은 444 nm에서 최대 흡광도를 나타냈으며 이때 excitation 최대값은 355 nm에서 나타났다. Emission 444 nm에서의 fluorescence값은 볶음온도가 높고 시간을 길게

Table 2. Changes in fluorescence of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions.

Roasting conditions		Fluorescence*
Temp.(°C)	Time (min)	
150	10	15.3
	20	35.3
	30	70.0
170	10	24.0
	20	140.0
	30	200.1
190	10	93.3
Unroasted		5.3

*Fluorescence at the emission maximum of 444 nm (excitation maximum=355 nm) was expressed as relative fluorescence to that of the quinine sulfate standard solution (1 µg/ml 0.1N H₂SO₄=100) at room temperature.

한 경우의 들기름일수록 높게 나타났다. 즉 볶지않고 착유한 들기름의 경우에는 fluorescence값이 5로 나타났으나 150°C에서 10, 20, 30분 볶아 착유한 들기름에서는 각각 15, 35, 70으로 나타나 볶음과정 중에 형광물질이 생성된 것을 알 수 있었다. 들깨를 170°C에서 20분 볶아 착유한 들기름도 140의 fluorescence값을 나타내 볶지않고 착유한 들기름의 경우에 비해 매우 크게 증가하였음을 보여주었고 190°C에서 30분 볶아 착유한 들기름은 420의 fluorescence값을 나타내 170°C에서 30분 볶아 착유한 들기름의 200보다 약 2배량이 증가하였다. 210°C에서 20분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 430의 fluorescence값을 보여 최고값을 나타내었다.

Park 등¹⁷⁾의 보고에 따르면 Maillard 반응중에 형성된 갈변물질들은 fluorescence를 나타내고 이것의 크기와 항산화력은 관계가 있다고 하였다. 본 결과에서도 산화안정성이 높을수록 fluorescence값이 높게 나타나 Maillard반응에 의해 생성된 갈변물질들이 들기름의 산화안정성에 기여하는 것으로 생각되었다.

참 고 문 헌

1. 磯田好弘, 최춘언 (1990) α-리놀렌산의 생리기능. 식품과학과 산업 **23**, 58-67.
2. 송지현, 박현서 (1994) 발암원을 투여한 쥐에서 들기름이 대장 종양발생과 조직의 지방산 조성 및 eicosanoids 생성에 미치는 영향. 한국생화학회지 **27**, 550-557.
3. 이양자 (1990) 유지 영양의 문제점과 개선 방향. 식품과학과

- 산업 **23**, 13-30.
4. 황성자, 고영수 (1982) 한국산 식물식용유지의 성분에 관한 연구(제5보). 한국영양학회지 **15**, 15-21.
5. Fukuda, Y., Osawa, T. and Namiki, M. (1981) Antioxidants in sesame seed. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **28**, 461-464.
6. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M. and Ozaki, T. (1985) Studies on antioxidative substances in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.* **49**, 301-306.
7. Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T. and Namiki, M. (1986) Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **63**, 1027-1031.
8. Fukuda, Y., Osawa, T. and Namiki, M. (1985) Studies on the enhancement in antioxidative activity of sesame seed induced by germination. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **32**, 407-412.
9. Kikugawa, K., Arai, M. and Kurechi, T. (1983) Participation of sesamol in stability of sesame oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **60**, 1528-1533.
10. Osawa, T., Nagata, M., Namiki, M. and Fukuda, Y. (1985) Sesamolol, a novel antioxidant isolated from sesame seeds. *Agric. Biol. Chem.* **49**, 3351-3352.
11. 김혜경, 이양자, 이기열 (1979) 저장조건이 들깨유 및 참깨유의 산패도에 미치는 영향. 한국영양학회지 **12**, 51-57.
12. 이우숙, 신현경 (1989) 역미셀계를 이용한 들깨기름의 산화안정성 향상에 관한 연구. 한국식품과학회지 **21**, 706-709.
13. 차가성, 최춘언 (1990) 렌시메트법에 의한 들기름의 산화안정성 측정. 한국식품과학회지 **22**, 61-65.
14. 김재욱, 니시자와 유키오, 차가성, 최춘언 (1991) 마요네즈 제조시 들기름 혼합유의 산화 안정성. 한국식품과학회지 **23**, 568-571.
15. 안태희, 김중수, 박성준, 김현위, 박기문, 최춘언 (1991) 들기름의 산화 안정성에 미치는 레시틴의 산화 방지 작용. 한국식품과학회지 **23**, 251-255.
16. A.O.C.S. (1990) Official method Ce 8-53, 4th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois.
17. Park, C. K. and Kim, D. H. (1983) Relationship between fluorescence and antioxidant activity of ethanol extracts of a Maillard browning mixture. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **60**, 98-102.
18. 김영언, 김인환, 정숙영, 조재선 (1996) 들깨의 볶음조건에 따른 들기름의 성분 및 관능적 특성 변화. 한국농화학회지 **39**, 118-122.
19. Yen, G. C. and Shyu, S. L. (1989) Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures. *Food Chemistry* **31**, 215-224.

Changes in oxidative stability of the oil extracted from perilla seed roasted at different roasting conditions

Young-Eon Kim*, In-Hwan Kim, Young-Chul Lee, Sook-Young Jung and Jae-Sun Jo¹ (*Korea Food Research Institute, Song-nam 463-420, Korea; ¹Department of Food Science and Technology, Kyunghee University, Yong-in 1, Korea*)

Abstract : The oxidative stabilities of perilla oil increased as roasting temperature and time increased. Induction period of the perilla oil from unroasted perilla seed was 3.9 days, but that of the oil from perilla seed roasted at 210°C for 30 min was 55 days. The electron donating ability(EDA) on DPPH by perilla oils increased as the roasting temperature and time increased. EDA of the unroasted perilla oil was 24% but that of the perilla oil roasted at 210°C for 30 min was 64%. These results suggested that the reducing compounds were formed during the roasting process. The fluorescence intensity in perilla oil increased as the roasting temperature and time were increased. This result indicated that Maillard reaction has occurred during the roasting process and the reaction products seemed to provide stability to perilla oil.

*Corresponding author