

고추 Oleoresin의 유화안정성 및 가열 조리중의 항산화활성 변화

최 옥 수

순천공업전문대학 여성교양과

Emulsification Stability of Oleoresin Red Pepper and Changes in Antioxidant Activity during Thermal Cooking

Ok-Soo Choi

Dept. of Women's Liberal Arts, Suncheon Technical Junior College, Chonnam 540-744, Korea

Abstract

The oleoresin rendered water solubility is an alternative process to minimize deterioration of red pepper during storage, to improve the original flavor and taste, and to expand multiplicity as processing aids. The changes in antioxidant activity were evaluated during thermal cooking of the modified oleoresin which was enriched water solubility by adding emulsifier. Dried red pepper powder (100 mesh of size particle) was extracted by steam distillation under reduced pressure to obtain oily compounds. The residue was reextracted with ethyl alcohol for 3 hours at 25°C and the mixture was filtered. The filtrate was concentrated and combined with oily compounds. After the same volume of water was added to the combined extract, polyglycerol condensed ricinoleate(PGDR) was added to make 4%(w/v) final concentration and emulsified to make oleoresin. Emulsifying value of oleoresin measured at 24 hours after standing at 60°C was the highest(94.5%), although the value was about 80% of the control after centrifuged for 100 min at 2,000×g. Oleoresin from red pepper showed a moderate antioxidation effect at 100°C ; however, at 150°C antioxidant effect was not observed due to degradation of capsaicin.

Key words : capsicum, red pepper, oleoresin, emulsification, antioxidant activity

서 론

Solanaceae과의 *Capsicum*속에 속하며 세계 전역에 걸쳐 생산되는 고추는 전세계 생산량이 최근 10년간 700만톤에서 900만톤으로 증가하는 추세이며(1), 우리나라도 일년 총 생산량이 평균 15만톤(2) 정도로 세계 7위의 주요 생산국의 위치를 차지하고 있을 정도로 고추는 한국인의 식생활에서 필수불가결한 위치를 차지하고 있다.

고추는 풋고추 또는 붉은 생고추로 일부 소비되나 대부분은 건조시킨 통고추 또는 분말형태로 가공되어 식용으로 하고 있는데, 특히 분말고추는 표면적의 증가로 산화가 일어나기 쉬워 심각한 품질 저하가 일어난다고 한다(3,4).

Oleoresin 제조과정은 원료를 비교적 비점이 낮은 용매로 추출하기 때문에 향신료 중의 휘발성 및 비휘발성 성분을 동시에 지니게 된다(5,6). 따라서 고추를 이용한 oleoresin 제품은 분말고추 보다 사용 및 보관이

간편하고, 사용 원료에 따라 색깔 및 맛의 용도 선택이 용이하며 또한 맛과 향미, 색깔의 임의 조절 및 유화제를 이용한 수용성화도 가능하여, 제품의 고급화 및 규격화를 도모할 수 있으므로 육가공품, gravy soup, hot sauce, dressing, snack 등의 가공식품에 주로 사용된다.

따라서 본 연구에서는 향신료로서의 고추가 갖는 다양한 용도에 비하여 고추 oleoresin은 지용성으로 물에 녹지 않고, 점성이 커서 그 사용범위가 다소 제한되는 점을 보완하기 위하여, 유화제를 이용한 수용성의 부여로 사용 용도를 확대시키고자 하였으며, 이때의 유화안정성과 고온에서 조리를 하였을 때 고추 oleoresin의 항산화 활성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료

시료고추(*Capsicum annuum* L.)는 전남 화순지역

에서 재배, 수확되어 일광건조시킨 뒤 수분량이 약 17% 정도인 것을 구입하여 꼭지를 제거, 분쇄시키고 100 mesh 체를 통과시킨 것을 폴리에틸렌 필름으로 이중 밀봉한 뒤 -25°C 정도의 동결고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

고추 oleoresin의 추출

일광건조시킨 고추를 분쇄하여 100mesh의 체를 통과시킨 후 테시케이터에 넣어 수분량을 일정하게 조절하고 5배량의 증류수를 가하여 감압증류시켜 정유성분을 먼저 얻었다. 다시 추출장치를 이용하여 잔사를 Al-foil로 둘러싸서 빛을 차단시킨 2L의 삼각플라스크에 담아 3배량의 ethyl alcohol을 가하여 25°C의 incubator내에서 질소가스를 계속 흘리면서 3시간 동안 진탕(80 strokes/min, 10cm stroke length)시키면서 추출한 뒤 여과(Toyo No. 5A)하였다. 여액을 40°C 이하에서 농축시킨 증류물을 정유성분과 합하고 유화제 및 물을 첨가하여 유화시켜 oleoresin으로 하였다.

유화 및 유화안정성 측정

고추 oleoresin 5g에 같은 양의 물과 유화제를 농도별로 첨가하여 homogenizer(Biospec 985-370)를 이용하여 10,000rpm에서 30분간 유화시켰다. 사용한 유화제는 대두 lecithin, Tween 80(polyoxyethylene sorbitan monooleate) 및 PGDR(polyglycerol condensed ricinoleate)였으며 모든 유화는 40°C에서 행하였다. 그리고 유화안정성 측정은 押田의 진동원심법(7)을 사용하였다. 즉 reciprocating shaker에서 10분간 진동시킨 후 시간별로 원심분리(2000×g)시켰을 때 잔존하는 emulsion의 부피를 측정하여 전체에 대한 백분율을 구하였다.

계면장력 측정

輪環法(8)을 이용하여 액면에 접촉한 금속링을 수직으로 당길 때 액면에서 금속링이 떨어지기 위해 필요한 힘을 측정하여 계면장력을 구하였으며, 장력측정에는 Du Noüy장력계(Shimadzu SD-200)를 사용하였다.

가열 조리 및 항산화 실험

향신료로서 고추 oleoresin의 조리방법에 따른 응용 실험은 다음과 같이 행하였다. 일반적으로 가정에서 국을 끓일 때 처럼 고춧가루를 넣는 대신에 고추 oleoresin 0.06%를 첨가하여 100°C에서 가열하였으며, 또

고추의 향신 성분을 부여하는 튀김조리를 한다고 할 경우는 대두유에 고추 oleoresin 0.06%를 첨가하여 150°C에서 시간별로 가열시켰다. 가열조리 중 첨가된 고추 oleoresin의 항산화성을 비교하기 위하여 BHA를 0.02% 첨가하여 사용하였다.

TBA 및 산가의 측정

Tarladgis 등(9)의 방법에 따라 첨가된 oleoresin이 30mg 되도록 가열시료를 취해 분액깔대기에 넣고 여기에 benzene 10ml, 0.335% TBA용액 10ml를 차례로 가하여 4분간 격렬히 흔든 후 침치시켜 하층액을 시험관에 옮겨 끓는 water bath에서 30분간 반응시킨 다음 10분간 냉각시킨 뒤 530nm에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 산가의 측정은 AOAC법(10)에 따라 가열시료 1g을 250ml 삼각플라스크에 취하고 여기에 ether : ethanol (1 : 1) 혼합용액 100ml를 가한 뒤 phenolphthalein 2~3방울을 떨어 뜨리고 0.1N KOH-EtOH로 엷은 핑크색이 30초간 지속될 때까지 적정하여 산가를 측정하였다.

결과 및 고찰

일반성분

시료로 사용한 건조분말고추의 일반성분을 Table 1에 나타내었다. 수분 함량은 11.4%, 조단백질 함량은 11.9%, 조회분 함량은 6.4%였다. 그리고 조지방의 함량은 17.4%로 다소 높게 나타났다(11). 이것은 oleoresin의 수율을 높이기 위하여 지방 함량이 높은 고추씨(26.3~28.5%)(12, 13)까지 포함하여 마쇄시켰기 때문이다.

유화안정성

분말고추를 먼저 감압증류시켜 정유성분을 분리한 후 다시 잔사에 ethyl alcohol을 3배량 가하여 추출하여 농축시켜 정유물과 함께 배합하였다. 그러나 용매로 추출한 oleoresin은 수용성이 아니므로 실제 국을 끓일 때 향신료로서의 용도로 고춧가루 대용으로 넣는 다든지 소스류로서 식초나 간장에 풀어서 이용하기가

Table 1. Proximate compositions of dried red pepper (%)

Moisture	11.4
Crude protein	11.9
Crude lipid	17.4
Crude fiber	8.1
Ash	6.4
Nitrogen-free extract	43.6

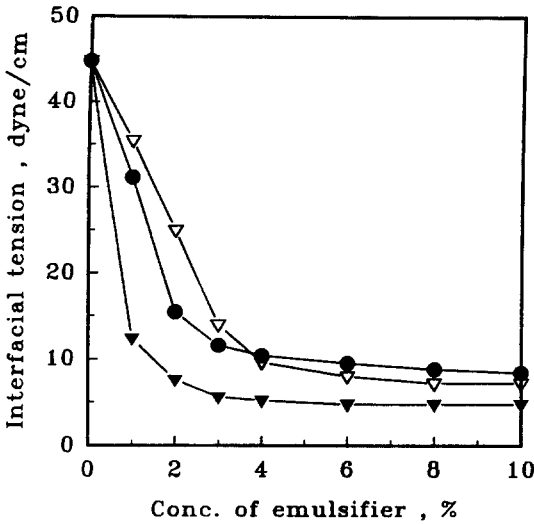


Fig. 1. Influence of added emulsifier concentration on interfacial tension during emulsification of oleoresin red pepper.
 ● : Lecithin, ▽ : Tween 80, ▼ : PGDR

곤란하여 사용범위가 제한된다. 이러한 사용상의 결점을 보완하기 위해 유화제를 이용, 수용성을 부여하면 그 사용범위가 매우 커진다.

고추의 정유성분을 배합한 oleoresin 5g에 같은 양의 물과 함께 유화제로서 대두 lecithin, Tween 80 및 PGDR을 농도별로 각각 첨가하여 40°C에서 homogenizer를 이용하여 10,000rpm에서 30분간 교반하여 유화를 시키고, 그 직후의 계면장력을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 대두 lecithin은 첨가 농도가 3%일 때 계면장력이 12.0dyne/cm 까지, 또 Tween 80은 첨가 농도 4%일 때 계면장력이 9.2dyne/cm 까지 직선적으로 급격히 감소하였고, 그 이후 각각 첨가 농도를 10%까지 높여도 계면장력의 감소는 별로 일어나지 않았다. 반면에 PGDR은 첨가 농도 3%에서 계면장력이 5.1dyne/cm 까지 급격히 감소하여 이들 3종의 유화제중에서 계면장력을 떨어뜨리는 효과가 가장 좋았다.

Fig. 2는 동일한 방법으로 유화시킨 후 60°C의 incubator내에서 24시간 방치시켰을 때 유화된 emulsion층의 잔존하는 부피를 측정하여 전체에 대한 백분율로 나타낸 것이다. Lecithin은 4% 이상의 첨가에서 emulsion 생성율이 81.3%였으나 3% 첨가에서는 78.6%로, 2% 첨가에서는 72.4%로 emulsion 형성이 불안정하였고, 또한 lecithin의 첨가 농도가 높을수록 emulsion 생성율은 높은 반면 oleoresin의 유동성이 현저히 감소

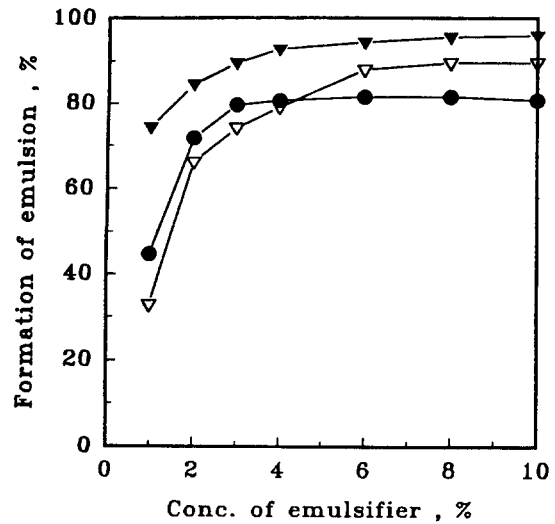


Fig. 2. Influence of added emulsifier concentration on forming rate of emulsion during emulsification of oleoresin red pepper.
 ● : Lecithin, ▽ : Tween 80, ▼ : PGDR

하였다. 金谷과 角田(14)은 석유와 물의 유화에 lecithin을 0.2~20%까지 첨가하였을 때, lecithin 첨가 농도가 높을수록 분산구들의 평균 직경이 급속히 작아져 유화 안정성은 2%의 첨가가 가장 좋았으며, 이보다 많이 첨가하여 방치하면 emulsion이 급속히 분리된다고 하였다. Tween 80은 6% 이상의 첨가에서는 60°C에서 24시간 방치하여도 emulsion 생성율은 거의 90% 정도를 유지하였으나 4%, 3% 및 2%의 첨가에서는 emulsion 생성율이 각각 80.1%, 74.6% 및 64.3%로 급속히 감소하였다. Tween 80은 6% 이상의 첨가에서는 emulsion 생성율이 90% 이상 유지되어 emulsion 형성이 안정하나 식품에 첨가하면 풍미가 나빠 사용이 부적당하였다(15). PGDR은 6% 이상의 첨가에서는 60°C에서 24시간 방치하여도 emulsion 생성율이 96% 이상이었으며, 첨가 농도를 4%로 낮추어도 emulsion 생성율이 94.5%를 유지하였고, 3% 및 2% 첨가의 경우는 emulsion 생성율은 각각 90.2% 및 85.7%로 다소 감소하였다. 高橋(15)는 PGDR, 난황 lecithin 등 8가지의 유화제를 사용하여 대두유를 유화시킬 때 lecithin은 emulsion 생성율이 매우 낮고, PGDR은 소량 첨가로도 emulsion 생성율 및 안정성이 뛰어나 8가지 유화제 중 emulsion 생성율이 가장 높은 95.4%로 나타났으며, 이를 5°C에서 1개월간 저장하여도 emulsion 형성이 86.5%를 유지하여 높은 안정성을 가진다고 하였다. 본 연구에서도 PGDR

4%의 첨가에서 emulsion 생성율이 94.5%로 나타나 이를 적정 첨가 농도로 결정하였다.

유화제로서 emulsion 생성율이 뛰어난 PGDR의 유화안정성을 확인하기 위하여 oleoresin 5g에 같은 양의 물과 PGDR을 농도별로 각각 첨가하고 homogenizer로 10,000rpm, 30분간 교반시키고 reciprocating shaker에서 10분간 진동시킨 후 유화안정성 측정에 가장 널리 이용되는 방법인 원심분리(16)(2000×g)를 행하였다. 이때 원심분리를 행한 시간별로 emulsion층이 분리되지 않는 부피를 측정하여 전체에 대한 백분율로 계산한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 원심분리를 100분간 행한 후 분리되지 않는 emulsion의 부피는 PGDR의 첨가 농도가 6% 및 4%일 때는 거의 80% 정도를 유지하였고 3% 및 2%의 첨가일 때는 각각 75.2% 및 72.8%로 다소 낮았으며 1% 첨가는 62.4%로 상당한 분리가 되었다.

항산화 활성

유지의 산화는 기호적 품질 저하 뿐만 아니라 영양가 저하, 독성발현 등 여러가지 바람직하지 못한 문제가 발생한다(17). 유지의 자동산화는 내적 및 외적인 요인에 의하여 일어나는데 내적 요인으로는 지방산의 불포화도가 최대인자로 이중결합의 숫자에 따라 산화속도가 달라진다. 그리고 외적요인으로는 산소, 온도,

광선, 수분, 금속이온 및 효소 등으로 그 중에서 산소 특히 활성산소종이 자동산화의 주역이다. 또한 온도도 산화의 중요인자로서 유지를 고온에서 장시간 방치하면 가수분해가 일어나 열산화, 열중합, 열분해 등이 일어나 유지의 열화를 가져온다(18). 이러한 산화를 방지하기 위하여 합성산화제 중 페놀계 항산화제인 BHA와 BHT가 널리 쓰이고 있다. 그러나 이들은 고온에서는 휘발성이 강하고 쉽게 분해되는 성질이 있으며 또한 합성 첨가물로서 안전성 문제가 대두된다(19). 그래서 최근에는 천연첨가물에 대한 관심이 새로이 고조되고 천연 항산화제에 관한 연구가 늘어나고 있다(20).

향신료에 의한 항산화성은 주로 정유(精油)성분에서 유래되며 식품유지나 가공식품에 널리 이용되고 있다(21). 고추분말이나 고추의 알코올 추출물을 유지에 첨가하면 산패억제 효과가 있으며 고추의 과피 부분이 더 뚜렷한 항산화성을 가진다(22).

고추 oleoresin의 항산화성을 검토하기 위하여 물과 대두유에 고추 oleoresin 0.06%와 BHA 0.02%를 각각 첨가하고 100°C 및 150°C에서 5시간 가열처리한 후 산가를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 가열조리 온도 100°C의 경우 BHA 첨가는 대조구에 비하여 확연한 향

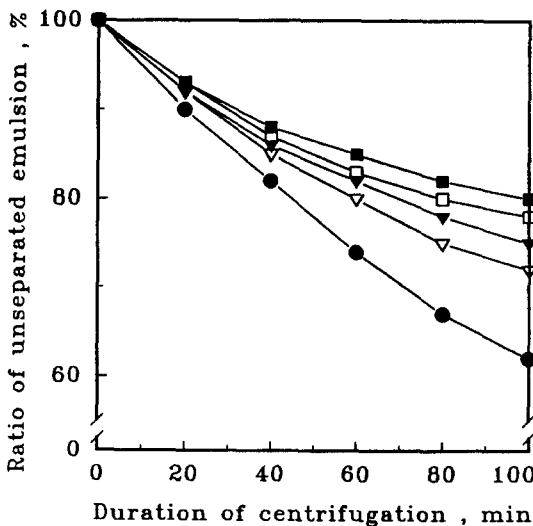


Fig. 3. Influence of centrifugation on emulsion stability of oleoresin red pepper emulsified by polyglycerol condensed ricinoleate.
● : 1%, ▽ : 2%, ▼ : 3%, □ : 4%, ■ : 6%

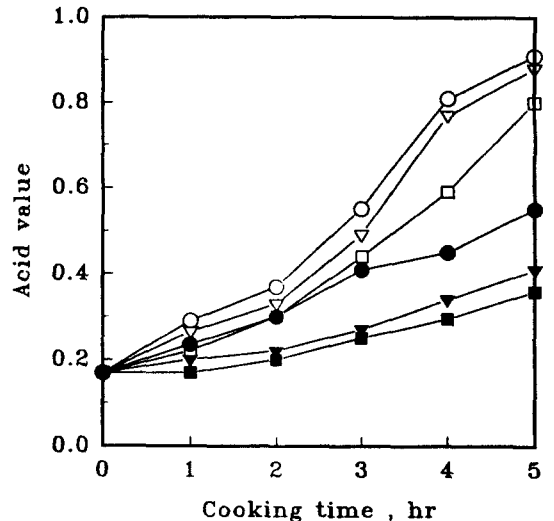


Fig. 4. Changes in acid value of the soybean oil containing 0.06% oleoresin red pepper and 0.02% BHA during cooking at 100 and 150°C.
150°C ; ○ : Soybean oil(S.O.)
▽ : S.O.+0.06% Oleoresin
□ : S.O.+0.02% BHA
100°C ; ● : S.O.
▼ : S.O.+0.06% Oleoresin
■ : S.O.+0.02% BHA

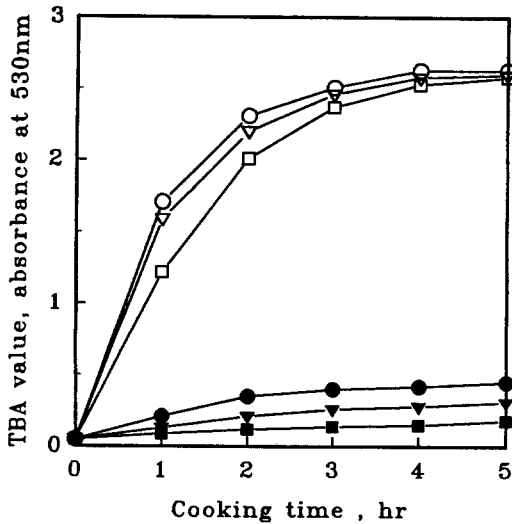


Fig. 5. Changes in TBA value of the soybean oil containing 0.06% oleoresin red pepper and 0.02% BHA during cooking at 100 and 150°C.

150°C ; ○ : Soybean oil(S.O.)
 ▽ : S.O.+0.06% Oleoresin
 □ : S.O.+0.02% BHA
 100°C ; ● : S.O.
 ▼ : S.O.+0.06% Oleoresin
 ■ : S.O.+0.02% BHA

산화성을 보였고, 고추 oleoresin을 첨가한 것도 BHA의 효과 만큼은 미치지 못하나 상당한 항산화성을 나타내었다. 한편 가열조리 온도 150°C의 경우는 BHA 첨가도 그리 높은 항산화성을 보이지 않았고, 고추 oleoresin의 첨가도 항산화성 효과를 인정하기 어려웠다. Fig. 5는 TBA값을 나타낸 것으로 가열조리 온도가 100°C인 경우는 산가와 같은 경향으로 고추 oleoresin의 항산화성을 다소 볼 수 있었으나, 150°C의 경우는 BHA와 더불어 고추 oleoresin의 항산화성을 전혀 볼 수가 없었다. 이처럼 가열조리 온도 100°C에서는 BHA와 같이 고추 oleoresin의 항산화성을 다소 인정할 수 있으나 150°C의 고온에서 항산화성을 전혀 갖지 못하는 것은 BHA의 경우 고온에서 휘발성이 강하고 쉽게 분해되는 성질 때문이고, 고추 oleoresin의 경우는 항산화성이 주로 매운맛 성분인 capsaicin과 dihydrocapsaicin에서 기인하는 것(23)으로 이들 성분이 고온에서는 상당량 소실되기 때문으로 여겨진다.

요 약

고추의 효용을 높이기 위한 방법의 하나로 향신성

분을 보유하면서 장기저장이 가능한 oleoresin을 추출하여 유화제로 수용성을 부여시킨 후, 이때의 유화안정성과 고온에서 조리를 하였을 때 고추 oleoresin의 항산화 활성을 검토하였다. 100mesh로 분쇄한 고추에 증류수를 가하여 감압증류시켜 정유성분을 추출하고, 잔사에 에틸알코올을 가하여 25°C에서 3시간 진탕 추출한 후 여과, 농축시켜 정유성분과 합하였다. 여기에 물과 유화제(PGDR)를 첨가, 유화시켜 고추 oleoresin으로 하였다. 60°C에서 24시간 방치했을 때의 emulsion 생성율은 PGDR을 4% 첨가한 경우가 94.5%로 가장 높았고, 또한 100분간 원심분리(2000×g)시킨 후에도 emulsion 잔존율은 80% 정도로서 유화안정성이 가장 좋았다. 고추 oleoresin의 항산화 활성은 가열조리 온도 100°C의 경우 BHA의 효과 만큼은 미치지 못하나 상당한 항산화성을 나타내었고, 온도 150°C의 경우는 BHA 첨가와 마찬가지로 항산화성 효과를 인정하기 어려웠다.

문 헌

- Macrae, R., Robinson, R. K. and Sadler, M. J. : Encyclopedia of food science food technology and nutrition. Academic Press, New York, Vol. 5, p.3504(1993)
- 농림수산부 : 농림통계연보. p.104(1994)
- Lease, I. C. and Lease, J. E. : Effect of drying conditions on initial color, color retention and pungency of red pepper. *Food Technol.*, **16**, 104(1962)
- Lease, I. C. and Lease, J. E. : Factors affecting the retention of red color in peppers. *Food Technol.*, **10**, 368(1956)
- Farrell, K. T. : Spices, condiments, and seasonings. Van Nostrand Reinhold Company, New York, p.261(1985)
- Pagington, J. S. : A review of oleoresin black pepper and its extraction solvents. *Perfumer & Flavorist*, **8**, 29(1983)
- 押田一夫 : マヨネズの製造に關する基礎的研究. 3. 卵黃のhigh-density fraction及びhigh-density fractionの乳化力と安定性に及ぼす食鹽及び酢酸の影響について. *日本食品工業學會誌*, **23**, 250(1976)
- 天野晴之, 戸田義郎, 渡邊降夫 : 最新乳化技術ハンドブック. *日本工業技術會*, 東京, p.10(1987)
- Tarladgis, B. G., Watts, B. M. and Younathan, M. T. : A distillation for the quantitative determination on malonaldehyde in rancid foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 44(1960)
- A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 13th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D.C., p.261(1980)
- Kanner, J., Mendel, H. and Budowski, P. : Carotene oxidizing in red pepper fruits(*Capsicum annum L.*) : Oleoresin-cellulose solid model. *J. Food Sci.*, **43**, 709(1978)

12. Kim, J. C. and Rhee, J. S. : Studies on processing and analysis of red pepper seed oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **12**, 126(1980)
13. 이성우 : 신미종고추의 추숙에 관한 연구. 3. 지질의 변화. *한국농화학회지*, **1**, 35(1971)
14. 金谷昭子, 角田万里子 : レシチンで調製したO/W型エマルジョンの分散状態におよぼすレシチン濃度の影響. *農化学會誌*, **49**, 75(1975)
15. 高橋康之 : W/O/W型複合製造方法應用. *調理科學*, **23**, 12(1970)
16. Mejia, L. A. : Carotenoid content and vitamin A activity of some common cultivars of mexican peppers (*Capsicum annuum*) as determined by HPLC. *J. Food Sci.*, **53**, 1448(1988)
17. 大澤俊彦 : 天然抗酸化物質, 抗變異原物質, 非營養素と生體機能. 光生館, 東京, p.187(1987)
18. 大澤俊彦 : 脂質の過酸化と食品關聯の抗酸化成分の機能. *食品工業*, **3**, 20(1992)
19. Liu, H. F. : Antioxidant efficacy of oleoresin rosemary and sodium tripolyphosphate in restructured pork steaks. *J. Food Sci.*, **57**, 803(1992)
20. Andres, C. and Duxbury, D. D. : Antioxidant : past, present and future. *Food Processing*, **51**, 100(1990)
21. 徳丸七恵 : 香辛料の抗菌性と抗酸化性. *New Food Industry*, **30**, 86(1988)
22. 양기선, 유주현, 황적인, 양용 : 고추의 산화성에 대한 citric acid의 상승효과. *한국식품과학회지*, **6**, 193(1974)
23. 福場博保, 小林彰夫 : 調味料, 香辛料の事典. 朝倉書店 東京, p.429(1991)

(1995년 11월 7일 접수)