

들기름에 존재하는 갈색물질의 특성과 혼합 들기름의 산화 안정성 변화

김영언 · 김인환 · 이영철

한국식품개발연구원 농산물이용연구부

Characteristics of Browning Materials in Perilla Oil and Change of Oxidative Stability of Blended Perilla Oil

Young-Eon Kim, In-Hwan Kim and Young-Chul Lee

Korea Food Research Institute, Seongnam, Gyeonggy, 463-420, Korea

Abstract

This study was performed to investigate the browning intensity and electron donating ability of browning material in perilla oils from seeds roasted at 150~210°C for 10~30min. It was also investigated the oxidative stability of the blended perilla oil on the basis of sensory property and oxidative stability. The browning intensity in perilla oil increased with the roasting temperature and time increased. The browning intensity of perilla oil from seed roasted at 210°C for 30min indicated 13 times higher than that of perilla oil from seed at 150°C for 10 min. Electron donating ability on DPPH of browning materials presented in perilla oils increased with the roasting temperature and time increased. The electron donating ability of browning materials in perilla oil from seed roasted at 210°C for 30min indicated 3 times higher than those of perilla oil from seed at 150°C for 10 min. In conclusion, for the improvement of oxidative stability of perilla oil, perilla seed should be roasted at 210°C for 30 min. These results suggest that browning materials formed between sugars and amino acids attribute to improve quality of oil such as sensory properties and oxidative stabilities. For the improvement of sensory property and oxidative stability of oil, perilla oil from seed roasted at 190°C for 20min was blended with the oil from seed roasted at 210°C for 30min as ratio of 85 : 15.

Key words : browning intensity, electron donating ability, blended perilla oil oxidative stability

서 론

들기름은 linolenic acid 함량이 50~60%로 매우 높은 중요한 유지식품이지만 쉽게 산패되는 문제가 있다¹⁾. 들기름의 산화안정성을 높이기 위해서, 지금까지는 항산화제를 첨가하는 방법을 주로 연구하였으나 천연항산화제는 효과가 낮고 가격이 비싸고 합성항산화제는 가격이 낮고 효과도 우수하지만 이취와 고온 불안정성, 다량 투여시의 안정성 문제 때문에 허용량이 규제되고 있다²⁾. 한편, 들깨를 볶을 때 온도와 시간을 조절하면 들기름의 산화안정성이 연장될 수 있는 것으로 보고되었다³⁾. 그러나 들깨를 고온, 장시간 볶아 착유하면 산화안정성은 높은 반면 기호도가 떨어진다. 반면 기호도가 높은 들기름은 산화안정성이 상대적으로 낮았다³⁾. 본 연구는 들깨를 볶음조건에 따라 착유하고, 들기름의 갈색물질을 분리하여 갈색도와 전자제공력을 조사하고,

기호도가 가장 좋은 들기름에 산화안정성이 가장 높은 들기름을 혼합하여 기호도 변화없이 산화안정성을 향상시키기 위한 연구결과이다.

재료 및 방법

1. 재 료

들깨는 1994년 충남 부여산(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)을 구입하여 수세한 후 상온의 그늘에서 건조하여 시료로 사용하였다.

2. 들깨의 볶음 조건

들깨 250g씩을 볶음기(Hesse, Andre' & Co., Germany)에서 조건별로 볶은 후 상온에서 냉각시켰다. 볶음 온도는 150, 170, 190, 210°C로 20°C의 간격으로 하고, 시간은 10, 20, 30분으로 하였다.

3. 들기름의 제조

압착기(Fred S. Carver Inc., USA)로 볶은 들깨를 압착하여 들기름을 짰다. 압착기의 압력은 700kg/cm²까지 올린 후 10분간 같은 압력으로 착유하였다.

4. 갈색물질 분리 및 갈색도

들기름 중의 갈색물질은 분리하였다. 실리카겔(60(70~230 mesh, Merck)을 채운 컬럼(2.5×25cm)에 들기름을 10g씩 가하였다. 들기름의 지방질을 제거하기 위해 먼저 1/의 hexane : diethyl ether(80:20, v/v) 혼합용매 2/로 용출하였다. 다음에 디에틸에테르와 클로로포름을 각각 1/씩 용출하여 지방질을 제거하였다. 컬럼내에 채웠던 실리카겔을 모두 회수하여 상온에서 건조시킨 후 물 300ml로 2회 반복하여 갈색물질을 추출하였다. 추출된 갈색물질을 진공회전증발기로 45℃에서 완전 농축·건조한 후 물 3ml에 용해하여 분광광동계로 420nm에서 흡광도를 측정하여 갈색도로 하였다.

5. 전자 제공 작용

갈색물질의 전자제공 작용은 도⁴⁾의 방법에 따라 DPPH(α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl)에 대한 전자제공 효과로 환원력을 측정하였다. 즉, 갈색물질 추출물 200 μ l에 1.5×10⁻⁴M DPPH용액 5ml를 가한 후 30초간 vortex mixer로 진탕하고 공기중에서 30분간 방치하여 반응시킨 후 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 갈색물질의 전자제공 효과는 다음의 식으로 구하였다.

EDA(electron donating ability, %)

$$= [1 - (\text{Absorbance of sample} / \text{Absorbance of blank})] \times 100$$

6. 혼합 들기름의 제조

들깨를 190℃에서 20분 볶아 착유한 들기름에 210℃에서 30분 볶아 착유한 들기름을 5, 10, 15, 20%가 되도록 혼합하여 혼합 들기름을 제조하였다.

7. 혼합 들기름의 산화안정성

혼합 들기름을 100ml 비이커에 10g씩 분취하여 50℃의 항온기에 저장하면서 AOCS의 방법⁵⁾에 따라 과산화물가를 측정하였다. 즉 들기름 5g을 250ml 삼각 플라스크에 취한 후 chloroform : acetic acid(2 : 3, v/v) 용액 30ml를 가하여 용해하고 0.5ml의 포화 potassium iodide(KI)를 가하였다. 30초간 흔들어진 뒤 증류수 50ml를 가하고 1% 전분용액을 지시약으로 0.

01N sodium thiosulfate 용액으로 적정하여 과산화물가를 산출하였다. 또한 들기름 저장중 과산화물가의 변화에 따른 유도기간 설정은 과산화물가가 80 meq/Kg에 도달하는데 걸리는 시간(일)으로 하였다.

8. 관능 검사

혼합 들기름은 15명의 관능검사 요원을 선정한 뒤 7점법으로 냄새(고소한 냄새, 탄 냄새, 들깨 특유의 냄새), 색깔, 맛(고소한 맛, 탄 맛, 들깨 특유의 맛), 종합적 기호도 등을 조사하였다. 조사결과는 분산분석과 Duncan test를 통한 다범위검정하였다.

결과 및 고찰

1. 들기름으로부터 추출한 갈색물질의 갈색도

들기름으로부터 추출한 갈색물질의 420nm에서의 흡광도는 Table 1과 같다. 즉 170℃에서 볶아 시간별로 착유한 3종의 들기름으로부터 추출한 갈색물질의 갈색도는 150℃보다 약간 증가하였다. 190℃의 경우는 30분 볶은 것에서 추출한 갈색물질의 갈색도가 현저히 증가하였다. 210℃의 경우 30분 볶은 들기름의 갈색도가 가장 높았다. 전체적으로 들깨를 볶는 온도가 높고 시간이 길수록 갈색도가 증가하였다. 이는 들깨중의 당과 아미노산이 볶는 중에 Maillard반응으로 갈색물질을 형성하며, 고온, 장시간 볶으면 갈색물질이 더 많이 형성되는 것을 의미한다.

Table 1. Changes in browning intensity of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Absorbance at 420nm
Temp.(℃)	Time(min)	
150	10	0.166
	20	0.170
	30	0.237
170	10	0.174
	20	0.311
	30	0.457
190	10	0.441
	20	0.636
	30	0.927
210	10	0.970
	20	1.746
	30	2.150
Unroasted		0.153

2. 전자제공작용

들기름 중의 갈색물질의 DPPH에 대한 전자제공력은 Table 2와 같다.

150℃에서 볶음시간별로 착유한 3가지 들기름에서 추출한 갈색물질의 전자제공력은 볶음시간이 길어질수록 조금씩 증가하였다. 170℃와 190℃의 경우도 150℃와 같았으나 190℃에서 30분 볶은 경우의 갈색물질의 전자제공력이 크게 증가하였다. 210℃의 경우도 같은 경향을 띄었다. 210℃에서 30분 볶아 착유한 경우, 갈색물질은 75%의 전자제공력만을 보여 150℃, 10분의 경우보다 3배정도 증가하였다. 전체적으로 들개의 볶음온도가 높고 시간이 길어질수록 착유 들기름 중에 갈색물질이 많이 형성되어 전자제공력이 증가하였다. 이것은 환원력이 큰 갈색물질이 형성된 것을 의미한다. 따라서 들개의 볶음과정중에 형성된 환원력이 큰 갈색물질이 들기름의 산화안정성을 높일 것으로 생각된다.

3. 혼합 들기름의 기호성 및 산화 안정성 변화

들개를 210℃에서 30분 볶아 착유한 들기름의 갈색물질의 갈색도 및 전자제공력이 가장 높았다. 그러나 김 등⁶⁾은 들개를 190℃에서 20분간 볶아서 착유한 들기름(1920)의 기호성이 가장 좋았다고 하였다. 김 등³⁾은 저장안정성은 210℃에서 30분간 볶아서 착유한 들기름(2130)이 가장 우수하다고 하였다. 따라서 기호성이 좋다고 보고된 1920에 저장안정성이 뛰어난 2130을 혼합하여 기호성과 저장안정성이 모두 우수한 들기름을 제조하고자 적정 혼합조건을 설정하였다. 예비실험 결과 1920에 2130을 25%이상 첨가하면 탄냄새가 나기 때문에 1920에 2130을 5, 10, 15, 20%로 단계별로 혼합한 다음 관능검사를 실시하였다. 그 결과는 Table 3과 같

Table 2. Changes in electron donating ability of browning material in the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Eletron donating ability (%)*
Temp. (℃)	Time(min)	
150	10	19.77
	20	22.43
	30	23.58
170	10	18.97
	20	30.05
	30	34.21
190	10	25.97
	20	34.21
	30	54.95
210	10	50.10
	20	60.80
	30	75 / 16
Unroasted		17.64

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

다. 1920에 2130을 5, 10, 15, 20% 혼합하였을 때 냄새, 색깔, 맛, 종합적 기호도에서는 유의차를 보이지 않았으나 20% 첨가시에는 탄냄새가 약간 났다. 즉, 5~15% 첨가구는 기호도 면에서 1920과 차이가 없었다. 한편 혼합 들기름의 저장중 과산화물가의 변화는 Fig. 1과 같이 2130을 5, 10% 첨가하였을 때는 1920과 유도기간의 차이를 보이지 않았으나 15, 20% 첨가시에는 유도기간이 약 24일로 나타나 저장안정성이 약 30% 정도 향상되었다. 이 결과는 2130 중에 함유되어 있는 메일라드반응 생성물들이 1920의 산화 안정성에 영향을

Table 3. Sensory scores of mixed perilla oil

Sample	Flavor			Taste			Color	Overall acceptance
	SRF	BO	RPO	SRT	BT	RPT		
A	5.07 ^a	2.71 ^a	2.86 ^a	4.21 ^a	2.64 ^a	3.43 ^a	3.86 ^a	4.21 ^a
B	5.07 ^a	3.00 ^a	3.07 ^a	4.71 ^a	2.71 ^a	3.50 ^a	4.64 ^a	4.50 ^a
C	5.00 ^a	3.21 ^a	2.71 ^a	4.57 ^a	2.57 ^a	2.93 ^a	4.86 ^a	4.64 ^a
D	5.18 ^a	3.57 ^a	2.64 ^a	5.14 ^a	3.21 ^a	2.79 ^a	5.0 ^a	4.71 ^a
E	5.60 ^a	4.00 ^a	2.64 ^a	5.07 ^a	3.57 ^a	2.64 ^a	4.64 ^a	4.43 ^a
F value	0.86	1.15	0.17	1.44	1.24	0.80	1.22	0.29

* All of the items are not significant. A : Oil extracted from perilla seed roasting at 190℃, 20min, B, C, D, E : 5, 10, 15, 20% addition of oil extracted from perilla seed roasting at 210℃, 30min, in A, respectively, SRF: Sweet and Roasted Flavor, BO: Burnt Odor, RPO: Raw Perilla Odor, SRT: Sweet and Roasted Taste, BT: Burnt Taste, RPT: Raw Perilla Taste.

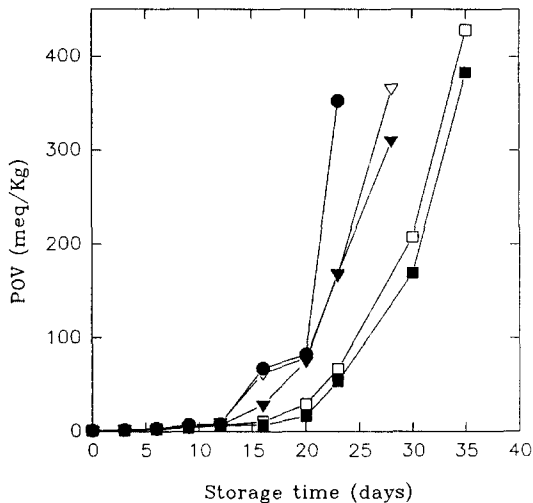


Fig. 1. Changes of the peroxide value of the mixed perilla oil extracted from perilla seed with different roasting conditions. ●: Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min), ▽: Control + 5% 2130*, ▼: Control + 10% 2130*, □: Control + 15% 2130*, ■: Control + 20% 2130*. * The oil extracted from perilla seed roasted at 210°C for 30min.

주기 때문으로 보인다. Chiu⁷⁾와 Tanaka⁸⁾ 등은 정어리 유와 제품에 대한 glucose-histidine Maillard 반응물의 항산화 효과를 보고하였다. 이밖에도 당과 아미노산의 종류, pH 및 반응온도 등에 따라 생성되는 Maillard 반응 생성물에 대한 항산화효과⁹⁻¹²⁾와 당-아미노산 Maillard 반응물로부터 용매를 이용한 추출물의 항산화 효과에 대한 보고가 있다¹³⁻¹⁵⁾. 이같은 Maillard 반응물은 항산화효과를 나타내는 것으로 보고되고 있고, 들기름의 경우도 볶을 때 형성된 갈색물질들이 들기름의 산화안정성 향상에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 본 실험 결과에서는 1920에 2130을 15% 정도 혼합하였을 경우 기호성이 우수하고, 산화 안정성이 가장 증가하여 들기름의 저장성을 향상시킬 수 있는 최적 조건으로 밝혀졌다.

요 약

들깨를 150°C에서 부터 210°C까지 10~30분간 볶아서 착유한 들기름에 존재하는 갈색물질의 갈색도와 전자제공력과, 또한 기호성 및 산화 안정성을 검토하였다. 들기름으로 추출한 갈색물질은 들깨의 볶는 온도와 시간이 증가에 따라 증가하였다. 들깨를 210°C에서 30분

간 볶아 착유한 들기름으로 부터 추출한 갈색물질은 150°C에서 10분간 볶은 것에 비해 13배 정도 증가하였다. 한편 볶음조건에 따라 착유한 들기름 중의 갈색물질 추출물의 DPPH에 대한 전자제공력은 볶음온도와 시간 증가에 따라 향상되었다. 210°C에서 30분 볶아 착유한 들기름중의 갈색물질은 150°C에서 10분 볶은 것에 비해 전자제공력이 약 3배 증가하였다. 기호성이 가장 우수한 들기름에 산화 안정성이 가장 좋은 들기름을 5~20% 혼합한 15% 혼합량 것 중 기호도와 산화 안정성이 가장 우수하였다. 210°C에서 30분 볶아 착유한 들기름 중의 갈색물질은 190°C에서 20분 볶아 착유한 들기름의 산화 안정성을 증가시켰다.

참고문헌

1. 김재욱, 니시자와 유기오, 차가성, 최춘연 : 마요네즈 제조 시 들기름 혼합유입의 산화 안정성. *한국식품과학회지*, 23 (5), 568(1991).
2. 윤석권, 김정환, 김재욱 : 탈지들깨박 ethanol 추출물의 항산화 효과. *한국식품과학회지*, 25(2), 160(1993).
3. 김영언, 김인환, 이영철, 정숙영, 조재선 : 들깨의 볶음조건에 따른 들기름의 산화안정성 변화. *한국농화학회지*, 39, 374(1996).
4. 도정룡 : 진통기호유료성분의 생화학적 기능특성, 부산수산대학교 대학원 식품공학과 박사학위논문(1992).
5. A. O. C. S. : AOCs Official and Tentative Method, 4th ed., American Oil Chemists' Society, Chicago : Method Ce 8-53(1990).
6. 김영언, 김인환, 정숙영, 조재선 : 들깨의 볶음조건에 따른 들기름의 성분 및 관능적 특성 변화. *한국농화학회지*, 39 (2), 118(1996).
7. Chiu, W. K., Tanaka, M., Nagashima, Y. and Taguchi, T. : Prevention of sardine lipid oxidation by antioxidative Maillard reaction products prepared from fructose-tryptophan. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 57(9), 1773(1991).
8. Tanaka, M., Kuei, C. W., Nagashima, Y. and Taguchi, T. : Application of antioxidative Maillard reaction products from histidine and glucose to sardine products. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 54(8), 1409 (1988).
9. 황축인, 김동훈 : 여러 진행단계에서 추출된 마이알형 갈색 반응액 추출물의 항산화 효과에 대하여. *한국식품과학회지*, 5(2), 84(1973).
10. 맹영선, 김동훈 : 콩기름 및 콩기름-물 에멀전기질에서의 마이알형 갈색화 반응생성 물과 일부 산화방지제의 산화억제효과. *한국식품과학회지*, 13(4), 273(1981).
11. Reyes, F. G. R., Poocharoen, B. and Wroldstad, R. E. : Maillard browning reaction of sugar-glycine model systems : Changes in sugar concentration, color and appearance. *J. Food Sci.*, 47, 1376(1982).
12. Beckel, R. W. and Waller, G. R. : Antioxidative arginine-xylose Maillard reaction products : Conditions for synthesis. *J. Food Sci.*, 48, 996(1983).

13. 백향덕, 김동훈 : Glucose-ammonia (1M + 8M) 갈색화 반응에서 얻어진 methylene chloride 추출물의 항산화 효과. *한국식품과학회지*, 11(2), 93(1979).
 14. 이향희, 김동훈 : Glucose-ammonia 및 glucose-glycine 갈색화 반응액에서 얻어진 ethanol 추출물의 항산화 효과. *한국식품과학회지*, 10(3), 350(1978).
 15. 이동일, 허태련, 김동훈 : Maillard 형 및 caramelization 형 갈색화 반응물에서 얻어진 알콜 추출물들의 항산화 효과의 비교. *한국식품과학회지*, 7(1), 43(1975).
-
- (1996년 12월 2일 접수)