

볶음공정과 산화방지제가 들기름의 산화안정성에 미치는 영향

김영언 · 김인환 · 이영철
한국식품개발연구원

Effects of Roasting Process and Antioxidants on Oxidative Stability of Perilla Oils

Young-Eon Kim, In-Hwan Kim and Young-Chul Lee
Korea Food Research Institute

Abstract

The effects of different concentrations of α -tocopherol, δ -tocopherol, BHA, BHT and TBHQ on the oxidative stability of perilla oils undergoing autoxidation during storage at 50°C were studied. α - and δ -tocopherols were added as concentrations of 100, 200, 300 and 400 ppm to the perilla oils from the unroasted seeds or the roasted seeds at 190°C for 20 min. BHA, BHT and TBHQ were also added to the perilla oils described above as concentrations of 50, 100, 150 and 200 ppm, respectively. The oxidative stability of perilla oils was estimated by the antioxidative index (AI: the induction periods of oils with antioxidants/the induction periods of oils without antioxidants) on the basis of the peroxide values. The roasted perilla seed oil was more stable than the unroasted seed oil in autoxidation. The addition of α - and δ -tocopherols accelerated the autoxidation of perilla oils. BHA did not show antioxidant effects, but BHT showed very weak antioxidant effects. The autoxidation of perilla oils, however, was effectively prevented by the addition of TBHQ. TBHQ showed activity in preventing 5 times on the autoxidation of perilla oils. Therefore, the oxidation stability of perilla oils seemed to be depend both on the roasting process and the kind of antioxidants.

Key words: perilla oil, autoxidation, tocopherol, BHA, BHT, TBHQ

서 론

들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)는 꿀풀과에 속하는 1년생 초본으로 한국을 비롯한 중국, 일본, 동남아시아 등지에서 재배되고, 우리나라의 경우 전국 각지에서 재배하고 있다^(1,2).

들깨종자로부터 착유한 들기름은 우리나라에서 오래 전부터 식용으로 사용해 왔으며, 다른 식용유에 비해 linolenic acid 함량이 50~60% 이상으로 매우 높아 혈압저하, 혈전증 개선, 암세포의 증식억제 등의 효과가 최근 발표됨에 따라 들기름에 대한 평가가 새로워지고 있다⁽³⁾. 들기름은 이와 같은 여러가지 생리기능을 가진 유지이기는 하나, 고도 불포화 지방산인 linolenic acid가 주성분이기 때문에 산패되기 쉬운 들기름의 산화 안정성과 산화방지성분에 대한 연구가 이루어져

왔다.

최근까지 연구된 들기름 산화안정성 연구를 살펴보면, 김 등⁽⁴⁾은 들기름의 저장조건을 달리하였을 때 들기름의 산패도의 변화를 조사하였는데, 저장온도가 높을수록 과산화물가가 급격히 상승한다고 하였다. 또 이 등⁽⁵⁾은 butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT), propylgallate, ascorbyl palmitate, ascorbic acid를 들기름에 첨가하여 산화 안정성을 조사한 결과 BHA는 효과를 나타내지 않았으며, ascorbic acid 첨가구가 가장 효과가 좋았다고 하였다. 차 등⁽⁶⁾은 들기름에 대한 tocopherol과 유기산의 산화방지 효과를, 김 등⁽⁷⁾은 들기름에 여러가지 식물유를 혼합하여 이들의 산화 안정성을 조사하였다. 또, 안 등⁽⁸⁾은 들기름에 레시틴을 첨가하여 들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 효과를 살펴보았는데 레시틴은 산화 안정성 효과가 있었으며, 레시틴에 대한 tocopherol, ascorbic acid, ascorbyl palmitate의 혼합물도 상승효과가 있다고 하였다.

Corresponding author: Young-Chul Lee, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baehyun-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Kyonggi-do, 463-420, Korea

지금까지 들기름의 생리적 기능성의 중요성에 관해서는 많은 보고도 있었으나, 들기름 자체의 높은 linolenic acid 함량 때문에 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. 들기름 착유를 위해서는 들깨의 볶음과정이 필요하고, 이때 들깨중의 당과 아미노산등이 Maillard반응을 일으켜 갈색물질을 형성한 것으로 판단되며 이미 알려진 것처럼 갈색물질은 산화방지 효과를 나타내어 들기름의 산화안정성에 영향을 미칠 것으로 생각되었다.

따라서 본 연구에서는 볶지않은 들깨와 볶은 들깨에서 착유한 들기름에 농도별로 몇가지 산화방지제(α -tocopherol, δ -tocopherol, BHA, BHT 및 TBHQ)를 첨가하여 50°C에서 저장하는 동안 들기름의 산화안정성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

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

들기름의 제조

들깨 250 g을 볶음기(Hesse, Andre' & Co., Germany)로 190°C에서 20분동안 볶은 들깨와 볶지 않은 들깨를 각각 압착기(Fred S. Carver Inc., USA)로 압착하여 들기름을 제조하였다. 이때 압착기의 압력을 700 kg/cm²까지 올린 후 10분간 유지하면서 착유하였다.

Tocopherol 함량

들기름의 tocopherol 분석을 위한 전처리는 AOCS의 방법⁽⁹⁾에 따라 시행하였다. 즉 2 g의 들기름에 96% ethanol 8 mL를 가하여 잘 흔들어준 후, 여기에 pyrogallol 100 mg을 다시 가하여 완전히 용해되면 질소를 흘린 후, 60% KOH용액 4 mL를 가했다. 질소를 다시 한번 불어 넣어준 후 밀봉하여 26°C 항온수조에서 10분간 교반하였다. 이때 플라스크는 알루미늄 호일로 싸서 태양광선을 차단시켰으며, 여기에 탈이온수 50 mL를 가하고 250 mL의 분액여두에 옮긴 후 50 mL의 diethyl ether를 가해 1분간 흔들어 주었다. 이와 같은 추출조작을 3회 반복한 후 상층부를 모두 합하

고, 여기에 50 mL의 증류수를 가하여 조심스럽게 흔든 후 물층을 제거하였다. 다시 0.01 M HCl용액 30 mL를 가하고 층분리 후, 하층부를 조심스럽게 따라내어 상층부에 sodium sulfate anhydrous를 3 g가하고 여과지(Whatman No. 40)로 여과하여 여액을 40°C이하에서 감압농축하였다. 농축수기 벽면을 hexane으로 잘 씻어낸 후 10 mL정용플라스크로 옮기고 hexane으로 표선까지 채워서 tocopherol 분석용 시료로 사용하였다. 이때 tocopherol분석에 사용한 HPLC는 JASCO LC 900 (JASCO Co., Japan)이었다. 분석에 사용된 column은 Nova pak silica column (3.9×150 mm)이었고, 292 nm로 조절된 UV 검출기로 측정하였다. 이동상으로는 hexane:diethyl ether (95:5, v/v)를 분당 1 mL로 유량을 조절하여 tocopherol류를 분리하여 그 양을 측정하였다.

산화방지제의 첨가

합성산화방지제인 BHA, BHT와 TBHQ를 각각 10 mL의 hexane에 50, 100, 150, 200 ppm이 되도록 녹였다. 이 용액을 들기름 100 g에 첨가하여 질소기류하에서 stirrer로 2분동안 혼합한 후, 40°C에서 rotary evaporator로 용매를 제거하여 시료로 사용하였다. 토코페롤 첨가는 들기름에 함유되어 있는 각각의 α -와 δ -토코페롤량을 계산하여 100, 200, 300, 400 ppm이 되도록 위와 같은 방법으로 첨가하였다.

들기름의 산화안정성

산화방지제가 첨가된 들기름을 크기가 일정한 100 mL 비이커에 10 g씩 분취하여 50°C의 항온기에 저장하면서 AOCS의 방법⁽¹⁰⁾에 따라 과산화물가를 측정하였다. 또한 들깨를 190°C에서 20분간 볶아 착유한 들기름과 볶지 않고 착유한 들기름을 각각 대조구로 사용하였다. 들기름의 유도기간은 과산화물가가 70 meq/kg oil⁽¹¹⁾에 도달하는 시간으로 하여 산화방지 정도를 비교하고, AI (antioxidative index: 각 산화방지제의 첨가구의 유도기간을 대조구의 유도기간으로 나눈 값)로 표시하였다.

결과 및 고찰

Tocopherol 함량

들기름의 토코페롤함량은 Table 1에 나타내었다. 토코페롤의 경우 α , β , γ , δ 가 모두 검출되었으며 그 중 γ -토코페롤함량이 가장 많았고 β 형은 소량 존재하였다. 토코페롤 함량은 볶은 들깨에서 착유한 들기름이

Table 1. Tocopherol compositions of oils from unroasted and roasted perilla seeds

Oils	Tocopherols (ppm)				
	α	β	γ	δ	total
URPO ¹⁾	60.2	9.0	1096.6	18.6	1184.4
RPO ²⁾	62.2	10.2	1315.8	19.6	1407.7

¹⁾perilla oil from the unroasted seed.

²⁾perilla oil from the roasted seed at 190°C for 20 min.

볶지 않은 들깨에서 착유한 들기름보다 함량이 높았다.

황 등^(12,3)은 들깨에는 α -, β -, γ -와 δ -tocopherols이 존재하며 -OH기를 가진 천연 산화방지제로 사료되는 미지의 성분이 검출 되었다고 하였다. 김 등⁽⁷⁾은 정제 들기름의 총토코페롤 함량은 430 ppm이며, 주요 토코페롤은 γ -tocopherol이라 보고한 결과와 본 실험에서 총토코페롤 함량이 1184~1407 ppm과는 현저한 차이를 나타내었다. 이러한 차이는 김 등⁽⁷⁾은 정제 들기름을, 본 실험에서는 정제하지 않은 원유상태의 들기름을 사용한 차이에서 오는 것으로 생각되었다.

산화방지제 첨가에 따른 들기름의 산화 안정성

190°C에서 20분동안 볶은 들깨와 볶지 않은 들깨를 압착기로 착유한 들기름에 α -토코페롤, δ -토코페롤을 100, 200, 300과 400 ppm, BHA, BHT와 TBHQ를 50, 100, 150과 200 ppm으로 농도별로 첨가하여 50°C에서 저장하면서 과산화물가를 측정하여 AI로 환산한 값을 Table 2에 나타내었다.

볶지않고 착유한 들기름보다 190°C에서 20분동안 볶은 들깨에서 착유한 들기름의 AI가 4.2이므로, 볶음 공정이 들기름의 산화안정성에 기여하는 것으로 나타났으며, 190°C에서 20분 볶음으로써 볶지않고 착유한 들기름에 TBHQ를 약 100 ppm첨가한 효과와 유사하였다. 이러한 결과는 김 등⁽¹⁴⁾이 볶음온도와 볶음시간이 증가할수록 들기름의 산화안정성은 증가하였다는 보고와 유사함을 알 수 있다.

천연산화방지제로 알려진 α -와 δ -토코페롤을 첨가한 들기름의 AI는 대조구보다 낮아 토코페롤은 산화 촉진작용을 하는 것으로 나타났으며, 첨가량이 증가할 수록 AI가 증가하였다. 따라서 본 실험에서는 들기름에 대한 토코페롤류의 첨가는 들기름의 산화 안정성의 향상에 효과가 없는 것으로 판단되었다. 차 등⁽⁶⁾은 들기름에 tocopherol을 농도별로 첨가하여 들기름의 산화 안정성 향상실험을 하였으나 유효기간의 차이가 없었다고 하였고, 이때 시료로 사용한 들기름 중의 tocopherol 총 함량은 약 400 ppm정도라고 하여 본

Table 2. Oxidative stabilities of perilla oils added some antioxidants

Antioxidants	Concentration (ppm)	URPO ¹⁾ AI ³⁾	RPO ²⁾ AI
URPO ¹⁾		1.00	0.24
RPO ²⁾		4.20	1.00
α -tocopherol	100	0.88	0.53
	200	0.73	0.60
	300	0.70	0.69
	400	0.64	0.97
δ -tocopherol	100	0.77	0.80
	200	0.87	0.85
	300	0.97	0.92
	400	1.02	0.97
BHA	50	0.88	0.88
	100	0.94	0.95
	150	0.97	0.96
	200	1.02	1.00
BHT	50	1.04	0.98
	100	1.08	0.98
	150	1.12	1.02
	200	1.16	1.04
TBHQ	50	2.75	2.30
	100	4.88	4.90
	150	7.88	>>4.90
	200	9.16	

^{1,2)}Expressions are the same as in Table 1.

³⁾AI (antioxidative index)=the induction periods of oils with antioxidants/the induction periods of oils without antioxidants).

실험의 결과와는 많은 차이가 있었다. 그러나, 차 등⁽⁶⁾이 사용한 들기름은 시중에서 구입한 것으로 착유한 지 1개월 이상이 지나 수증기 증류법으로 재정제한 것이므로 본 실험결과와는 비교하기 어려울 것으로 판단되었다. 또한 이들은 tocopherol만을 사용시에는 효과가 없었고, ascorbic acid 500 ppm에 tocopherol을 200 ppm이상 첨가시에는 상승효과를 나타내며, 유기산중에는 ascorbic acid가 가장 효과적이었다고 하였다. 또한 이 등⁽⁵⁾은 δ -토코페롤을 들기름에 2000 ppm 첨가하였을 때 δ -토코페롤의 산화안정성효과는 나타나지 않았다고 하였다.

합성산화방지제인 BHA를 50, 100, 150, 200 ppm 첨가하였을 때 대조구의 AI와 같거나 단축되어 BHA도 들기름에는 효과가 없는 것으로 나타났으며, BHT를 50, 100, 150과 200 ppm을 들기름에 첨가하였을 경우 볶은 들깨에서 착유한 들기름을 제외하고는 첨가농도가 증가함에 따라 AI가 길어지므로 산화안정성이 좋아졌

지만, 산화방지 효과는 크지 않았다. 그러나 TBHQ는 강한 산화방지 효과를 보였다. TBHQ를 50과 100 ppm 첨가한 경우에는 AI가 2.30~2.75와 4.88~4.90으로 대조구에 비해 약 2~4배이상 높았으며, 볶지않은 들깨에서 착유한 들기름에 TBHQ를 150과 200 ppm 첨가한 처리구는 저장기간 35일이 경과한 시점에서 과산화물가가 약 16.2 meq/kg oil과 13.7 meq/kg oil로 매우 높은 산화 안정성을 나타내었다. 볶은 들깨에서 착유한 들기름에 TBHQ를 50 ppm 첨가한 경우에는 대조구에 비해 약 2배이상 연장되었으며 150과 200 ppm 첨가구는 저장기간 70일이 경과한 시점에서 과산화물가가 약 10 meq/kg oil 정도로 매우 높은 산화 안정성을 나타내었다. 여기에서 결과를 언급하지 않았지만 저장중 공액이중결합 지방산 함량의 변화도 과산화물가의 측정 결과와 마찬가지로 TBHQ만이 산화 안정성 연장효과를 나타내었다. 이 결과로 미루어볼때 TBHQ를 법적 허용 기준치인 200 ppm 이내에서 첨가하였을때 들기름의 저장안정성을 약 5배 이상 향상시킬수 있을 것으로 예상되며, TBHQ가 들기름의 산화 안정성 향상에 가장 적합한 산화방지제로 판단되었다. 또한 볶음조건을 조절함으로써 들기름의 산화안정성을 증진시키는 데 어느정도 기여할 것으로 판단되었다.

요 약

본 연구에서는 볶지않은 들깨와 볶은 들깨에서 착유한 들기름에 몇가지 산화방지제를 첨가하여 들기름의 산화안정성을 검토하였다. 190°C에서 20분동안 볶은 들깨와 볶지 않은 들깨에서 착유한 들기름에 α -토코페롤, δ -토코페롤을 100, 200, 300과 400 ppm, BHA, BHT와 TBHQ를 50, 100, 150과 200 ppm으로 농도별로 첨가하여 50°C에서 저장하면서 과산화물가를 측정하였다. 측정한 과산화물가는 antioxidative index (항산화제를 첨가한 들기름의 유도기간/항산화제를 첨가안한 들기름의 유도기간)로 환산하여 산화적 안정성을 비교하였다. 볶지않고 착유한 들기름보다 볶은 들깨에서 착유한 들기름의 산화안정성이 뛰어나, 볶음공정이 들기름의 산화안정성에 약 4배 정도

기여하는 것으로 나타났다. 첨가된 토코페롤류는 들기름의 산화를 촉진하였다. 합성산화방지제인 BHA는 산화방지 효과가 없었고, BHT는 미약한 산화방지 효과를 보였다. 그러나 TBHQ는 강한 산화방지 효과를 보였다. 이 결과로 미루어볼때 TBHQ를 법적 허용 기준치인 200 ppm 이내에서 첨가하였을때 들기름의 저장안정성을 약 5배 이상 향상시킬 수 있을 것으로 예상되며, TBHQ가 들기름의 산화 안정성 향상에 가장 적합한 산화방지제로 판단되었다. 또한 볶음조건을 조절함으로써 들기름의 산화안정성에도 기여할 것으로 판단되었다.

문 헌

1. 堀田満: 世界 有用 植物 事典, 平凡社. p.788 (1989)
2. 이창복: 대한 식물도감, 향문사. p.857 (1980)
3. 磯田好弘, 최춘언: α -리놀렌산의 생리기능. 식품과학과 산업 **23**(4), 58 (1990)
4. 김혜경, 이양자, 이기열: 저장조건이 들깨유 및 참깨유의 산패도에 미치는 영향. 한국영양학회지, **12**(1), 51 (1979)
5. 이옥숙, 신현경: 역미셀계를 이용한 들깨기름의 산화안정성 향상에 관한 연구. 한국식품과학회지, **21**(5), 706 (1989)
6. 차가성, 최춘언: 랜시메트법에 의한 들기름의 산화 안정성 측정. 한국식품과학회지, **22**(1) 61 (1990)
7. 김재욱, 니시자와 유키오, 차가성, 최춘언: 마요네즈 제조시 들기름 혼합유의 산화 안정성. 한국식품과학회지, **23**(5), 568 (1991)
8. 안태희, 김종수, 박성준, 김현위, 박기문, 최춘언: 들기름의 산화 안정성에 미치는 레시틴의 산화 방지 작용. 한국식품과학회지, **23**(3), 251 (1991)
9. A.O.C.S. *Official method Ce 8-89*, 4th ed., American Oil Chemists' Society Champaign, Illinois (1990)
10. A.O.C.S. *Official method Cd 8-53*, 4th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois (1990)
11. 김동훈: 식품화학, 탐구당, 서울 p. 582 (1990)
12. 황성자, 고영수: 한국산 식물 식용유지의 성분에 관한 연구 (제4보). 한국영양학회지 **13**(4), 177 (1980)
13. 황성자, 고영수: 한국산 식물 식용유지의 성분에 관한 연구(제6보). 한국영양학회지 **15**(1), 30 (1982)
14. 김인환, 이영철, 김영연, 김홍만, 정숙영: 들깨의 종합적 이용에 관한 연구. 한국식품개발연구원, 중간보고서 G 1091-0669 (1995)

(1996년 11월 7일 접수)