

## 유지 불검화물과 식물체 추출물이 식용유의 180°C 가열 산화에 미치는 효과

정문웅 · 윤석후\* · 김성렬\*\* · 이지현\*\*\*  
우석대학교 식품공학과, \*한국식품개발연구원,  
\*\*충남대학교 식품공학과, \*\*\*세종대학교 가정과

### Effects of Oil Unsaponifiables and Plant Extracts on the Thermal Oxidation of Oils at 180°C

Mun Yhung Jung, Suk Hoo Yoon\*, Seong Yeol Kim\*\* and Jee Hyeun Lee\*\*\*

Department of Food Science and Technology, Woosuk University

\*Korea Food Research Institute

\*\*Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

\*\*\*Department of Home Economics, King Sejong University

#### Abstract

The effects of oil unsaponifiables (8 species) and methanolic plant extracts (53 species) on the thermal oxidation of oils during 14 or 16 hour heating at 180°C were studied by analyzing the fatty acid composition of soybean oil or cottonseed oil. All the unsaponifiables tested did not show any antioxidative activities on the thermal oxidation of soybean oil. However, among the 53 species of methanolic plant extracts, some species (*Rheum undulatum* L., *Chelidonium majus* L. var. *asiaticum* and *Eugennia caryophyllata* T.) showed very strong antioxidative activities on the thermal oxidation of cottonseed oil. The antioxidative activities of methanolic extracts of these 3 species on thermal oxidation of cottonseed oil during an extended heating period were also studied by heating cottonseed oils for 7 hours a day for 8 days at 180°C. The methanolic extracts of *Chelidonium majus* L. v. *asiaticum* and *Eugennia caryophyllata* T. greatly reduced both polymer formation and linoleic acid decomposition after the 8 day heating at 180°C. However, the methanolic extracts of *Rheum undulatum* L. was effective for the reduction of polymer formation, but not for the reduction of linoleic acid decomposition.

Key words: oils, thermal oxidation, plant extracts, unsaponifiables, fatty acid composition, polymer formation

#### 서 론

유지의 산화는 비교적 낮은 온도에서 일어나는 자동산화와 튀김과 같은 극한 고온에서 일어나는 가열산화로 구분될 수 있는데, 이 두 산화는 그 기작이 서로 상이하다. 유지의 자동산화는 유지로 부터 수소가 이탈된 후 생성된 라디칼에 분자산소가 작용하여 과산화물을 생성하고, 또 이 과산화물들은 파괴되어 라디칼 및 각종 산화물들을 형성하는 과정이고, 가열산화란 180°C 정도의 고온 가열 조건에서 주로 중합과 가수분해에 의하여 유지의 품질이 열화되는 산화과정

이다. 유지는 튀김등과 같은 고온 가열 처리중에 중합, 가수분해등의 가열산화가 동반되어, smoking point, flashing point등이 감소하고, 거품생성이 증가하고, 자극적 성분의 생성, 점도의 증가, 불쾌취 생성등으로 인하여, 결국에는 튀김유로서 계속적인 사용이 불가능하게 되어 폐기 처분하게 된다.

현재 상업적으로 많이 이용하는 BHA 및 BHT등은 상온에서 효과적인 항산화능력을 나타내고 있으나, 튀김과 같은 극한 고온가열 처리조건에서는 열 분해되거나, 휘발하게 되어 가열산화를 효과적으로 억제하지 못한다<sup>(1,2)</sup>. Martin<sup>(3)</sup> 및 Freeman 등<sup>(4)</sup>은 poly(dimethylsiloxane)의 첨가가 튀김유의 가열산화를 억제하는 효과를 어느 정도 가지고 있음을 확인한바 있다. Sims 등<sup>(5)</sup>은 olive oil, corn oil, wheat germ oil 및 vernonia

Corresponding author: Mun Yhung Jung, Department of Food Science and Technology, Woosuk University, Samreap, Wanju-kun, Jeonbuk 565-701, Korea

anthelmintic oil 등의 불검화물이 튀김온도에서 산화적 중합을 억제한다고 보고하였다. Boskou와 Morton<sup>7)</sup>도 올리브유로부터 정제한 불검화물(3% campesterol, 87%  $\beta$ -sitosterol, 9%  $\Delta^5$ -avenasterol)이 면실유의 가열 산화를 억제한다고 보고하였다. Gordon과 Magos<sup>8)</sup>는  $\Delta^5$ -avenasterol과 fucosterol이 180°C에서 triglycerides mixtures의 산화를 억제하였다고 보고하였다. 저자들은 유지의 free radical이 스테롤의 unhindered allylic carbon과 쉽게 반응하여 비교적 안정한 allylic tertiary free radical을 형성하기 때문이라고 설명하였다. White와 Armstrong<sup>6)</sup>는 귀리에서 추출한  $\Delta^5$ -avenasterol이 180°C에서 대두유의 산화적 중합반응을 효과적으로 억제하였다고 발표하였다. Yan과 White<sup>9)</sup>은 분자내에 ethylidene 구조를 갖는 linalyl acetate, undecylenic acid 및  $\Delta^7$ -avenasterol이 모두 고온 가열 조건에서 식용유지의 품질 열화를 억제하는 항산화능력을 갖고 있었으며, 이들 중  $\Delta^7$ -avenasterol이 가장 효과적이었다고 발표하였다. 그러나 이들 스테롤화합물은 추출 및 정제비용이 높아서 산업적인 이용이 어려운 실정이다.

튀김용 유지의 사용기간을 늘리기위한 방안으로 여러가지 흡착제를 이용하여 유리지방산, 색소, 중합체, 극성산화물을 제거하려는 시도들도 연구되고 있으며<sup>11,10-13)</sup>, 산업적으로도 이러한 흡착제 처리 방법이 실제 이용되고 있다. 그러나 흡착제 처리는 그 처리가격에 비하여 튀김유의 사용 기간을 연장시키는 효과가 적은 편이어서, 튀김과 같은 고온 가열 조건에서 효과적인 항산화기능을 갖는 물질의 선발이 중요한 연구 과제로 대두되고 있으나, 이에 관한 연구는 극히 미미한 실정이다.

본 연구는 아직 가열산화연구에 이용되지 않은 여러 가지 유지의 불검화물(8종)과 자동산화억제력이 뛰어나다고 알려진 각종 생약 및 농산물의 메탄올 추출물(53종)들을 유지에 첨가하여, 고온가열(180°C) 처리중 유지의 가열 산화를 억제하는 효과가 있는 종을 선별하기 위한 목적으로 행하여 졌다.

## 재료 및 방법

### 재료

사용된 유지류중 채종유, 팜유, 면실유, 미강유와 옥배유는 시중에서 구입하거나 혹은 유지정제회사에서 기증 받아 시료로 사용하고, 참기름은 국산 참깨를 시중에서 구입하여 적당히 볶은 후 expander로 착유하였고, 또 호박씨 기름 및 구기자씨 기름의 경우는 각

각 호박씨와 구기자씨를 분쇄한후 hexane으로 추출하고 rotary vacuum evaporator를 이용하여 용매를 제거하여 얻었다. 생약및 기타 농산물중 자동산화 억제력이 탁월하다고 보고되어 있는 53종을 경동시장의 한 약전재상에서 구입하여 시료로 사용 하였다.

### 유지로 부터 불검화물의 추출

유지 시료를 60% KOH를 이용하여 검화시킨 후 ethyl ether로 4회 이상 불검화물을 추출하고 비누분은 증류수로 8회 이상 수세 제거하였다. 수세가 끝난시료는 rotary vacuum evaporator로 용매를 제거하여 불검화물을 얻었다.

### 생약및 농산물로 부터 시료추출액 조제

건조하고 분쇄한 시료 30 g에 300 mL methanol을 가하고 충분히 진탕시킨후, 5°C에서 24시간 방치하여 과하여 시료추출물을 얻었다.

### 유지 불검화물의 단기가열시험

고온 가열 조건에서 시료들의 항산화력의 검색을 위하여 유지 불검화물을 0.25 및 0.50% (w/w)의 농도로 처리한 대두유 10 g씩을 30-mL serum bottle에 옮겨 넣고, 이들 시료를 180°C의 oven에서 16시간 가열 처리후 가스 크로마토 그래피를 이용한 유지의 지방산을 분석한후  $C_{18:2}/C_{16:0}$ 값을 구하여 유지의 산화정도를 측정하였다.

### 미강유 불검화물의 TLC분획및 단기 가열 시험

미강유 불검화물 0.2 g을 1 mL hexane에 용해하여 시료를 제조한후, 0.3 mL시료를 silica gel 60 TLC를 이용하여 분리하였다. 전개 용매는 hexane: diethyl ether (6:4)이었고 전개시간은 1시간이었다. 발색시약은 0.2% 2,7'-dichlorofluorescein in ethanol을 이용하였고, 검출은 longwave UV detector를 이용하였다. 이렇게 하여 6개의 fraction을 얻었으며, 이들 각 fraction들은 diethyl ether로 추출하여 30-mL serum bottle에 옮겨 넣고, 용매는 질소 가스를 이용하여 제거하고 대두유 10 g을 첨가한 후 180°C에서 14시간 가열 처리하였다. 가열 처리된 유지는 가스 크로마토 그래피를 이용하여 지방산조성의 분석한후  $C_{18:2}/C_{16:0}$ 값을 구하여 그 가열산화 정도를 측정하였다.

### 생약및 농산물 추출물의 단기 가열시험

생약및 농산물의 methanol 추출물 4 mL 및 8 mL를 serum bottle에 옮겨 넣고, 80°C의 진공 오븐에서

methanol을 모두 제거한 후, 면실유 10 g을 첨가하고 180°C에서 14시간동안 가열한후 면실유의 지방산 조성을 분석하여 얻어진  $C_{18:2}/C_{16:0}$ 값을 이용하여 유지의 산화정도를 측정하였다.

대황(*Rheum undulatum* L.), 백굴채(*Chelidonium majus* L. var. *asiaticum*) 및 정향(*Eugennia caryophyllata* T.)의 methanol 추출물의 장기 가열 시험 위의 단기 가열 시험의 결과 대황, 백굴채 및 정향의 메탄올 추출물의 고온 가열 항산화 효과가 상당히 강력함이 인정되어, 이들 3종의 메탄올 추출물들이 장기 가열 조건에서도 동일한 효과를 나타내는지 연구하기 위하여, 이들 추출물 16 mL를 각각 50 mL-beaker에 첨가한 후 진공 오븐을 이용하여 80°C에서 methanol은 모두 증발 제거시킨 후, 면실유 40 g을 첨가하여 시료를 조제하고, 이들 시료를 180°C에서 1일 7시간씩 8일간 연속 가열하였다. 유지 시료는 가스 크로마토그래피를 이용한  $C_{18:2}/C_{16:0}$ 의 측정값 및 high performance size exclusion liquid chromatography를 이용한 polymer생성량을 분석하여 그 산화정도를 측정하였다.

#### Gas Chromatography를 이용한 지방산 조성 분석

지방산 조성 분석은 유지 20 mg을 0.25 M sodium methoxide 1 mL를 이용하여 70°C에서 40분간 반응시켜 methylation시킨후 petroleum ether로 지방산의 메틸 에스터를 추출하였다. 추출된 시료 2  $\mu$ L를 GC (Shimazu GC14-B gas chromatograph)에 주입하여 지방산 조성을 분석하였다. 사용된 column은 AT-SILAR capillary column (30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu$ m film thickness, Alltech Associate, IL, USA)이었다. 유지의 가열산화 척도로는  $C_{18:2}/C_{16:0}$  값을 계산하여 측정하였으며, 이 분석 방법의 standard deviation (%SD)는 1.18%이었다.

#### High performance size exclusion liquid chromatography

유지 0.025 g을 5 mL serum bottle에 정확히 달아서 넣은후, 2.0 mL의 methylene chloride로 유지를 용해하여 시료를 제조한다. 이렇게 제조된 분석 시료를 0.45  $\mu$ m 필터를 통과 시킨후 20  $\mu$ L를 HPLC (Shimazu LC 10 AD)에 주입하였다. 이동상으로는 methylene chloride를 이용하였고, 이동상의 용출 속도는 0.8 mL/min으로 하였다. 사용된 column은 Shodex GPC K 803 (Alltech Associates, IL, UAS) 및 Shodex GPC K-8025 (Altech Associates, IL, USA)을 각각 1개씩 직렬로 연결하여 사용하였다<sup>(9)</sup>. 중합체 생성량은 HPLC chroma-

rogram상의 피크 면적으로 나타내었으며, 이 분석 방법의 standard deviation (%SD)는 5.85%이었다.

## 결과 및 고찰

### 유지의 불검화물의 고온 가열산화억제 효과

Table 1은 대두유를 180°C로 16시간 연속 가열 처리하는 동안 8종의 불검화물처리(0.25 및 0.50%)가 대두유의 지방산조성의 변화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 가열 저장전의 대두유의 지방산 조성은 palmitic acid (10.68%), stearic acid (4.15%), oleic acid (23.21%), linoleic acid (55.21%), linolenic acid (6.74%)이었으나, 16시간 가열 처리후 지방산조성은 palmitic acid (13.52%), stearic acid (5.51%), oleic acid (26.40%), linoleic acid (50.29%), linolenic acid (4.28%)이었다. 특히 주목해야 할 부분은 linoleic acid의 함량의 감소인데 이는 유지의 지방산 조성중 linoleic acid가 가열 산화에 가장 민감하여 감소가 가장 뚜렷하기 때문으로 해석되며, 산화에 안정한 포화지방산인 myristic acid, palmitic acid, stearic acid등의 상대적 지방산함량은 가열 처리후 증가하게된다. 따라서 고온 처리유지의 경우 linoleic acid와 palmitic acid ( $C_{18:2}/C_{16:0}$ ) 비율이 가열산화의 중요한 척도로 이용된다.

Table 1에서 보는 바와 같이, 이 실험에 이용된 모든 불검화물들은 180°C의 고온 가열 조건에서는 유지의 안정성을 증가시키는 것들은 없었고 오히려 일부 종들은 산화를 촉진하여 유지의 열화가 촉진되었다. 예를 들면 0.5% 호박씨기름으로 부터 추출한 불검화물을 처리한 대두유의 경우 16시간 가열후 지방산조성은 palmitic acid (14.96%), stearic acid (5.11%), oleic acid (26.56%), linoleic acid (49.27%), linolenic acid (4.10%)이었다. 호박씨 불검화물 처리구의 경우 그 가열산화 지표 값인  $C_{18:2}/C_{16:0}$  값이 3.29인데 반하여, 대조구(무처리구)의 경우는 3.72이었다. 여러문헌에 의하면 ethylidene 구조를 갖는 sterol인 avenasterol 및 fucosterol이 고온열산화를 억제한다고 밝혀져있으나<sup>(6,8,9)</sup> 이번 실험에서는 불검화물의 첨가가 고온열산화를 억제하지 못하였는데 그 이유로는 불검화물의 순도와 관련된 것으로 생각되어, 미강유 불검화물을 TLC로 분리 시도하여 좀 더 정제된 6개의 분획(rf value는 각각 0, 0.22, 0.30, 0.41, 0.83, 0.97)을 얻었고, 이들 fraction별 추출물의 무게 비율은 각각 1.55, 13.40, 14.43, 39.69, 9.79 및 21.13%이었다. 이렇게 얻어진 분획 물질을 대두유에 첨가하여 다시 180°C에 14시간 저장한 결과 항산화력을 나타내는 분획은 찾아낼 수 없었다

**Table 1. Effects of 0.25 and 0.50% unsaponifiables of various oils on the fatty acid compositions of soybean oil during 14 hour storage at 180°C<sup>1)</sup>**

Unsaponifiables	Addition (%)	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	C <sub>18:2/C<sub>16:0</sub></sub>
Control		13.52	5.51	26.40	50.29	4.28	3.72
Pumkin seed oil unsaponifiables	0.25	14.00	5.25	26.84	49.58	4.33	3.54
	0.50	14.96	5.11	26.56	49.27	4.10	3.29
Corn oil unsaponifiables	0.25	14.44	5.22	26.79	49.42	4.14	3.42
	0.50	13.84	5.42	26.78	49.77	4.20	3.60
Sesame oil unsaponifiables	0.25	14.08	5.31	27.09	49.16	4.36	3.49
	0.50	14.11	5.26	27.08	49.46	4.09	3.51
Boxthorn seed oil unsaponifiables	0.25	13.93	5.08	26.57	50.13	4.30	3.60
	0.50	13.73	5.25	26.67	49.84	4.50	3.63
Palm oil unsaponifiables	0.25	13.04	5.26	27.22	50.18	4.30	3.85
	0.50	12.88	5.24	26.81	50.60	4.45	3.93
Canola oil unsaponifiables	0.25	13.50	5.48	26.53	50.39	4.10	3.73
	0.50	13.48	5.19	26.74	50.29	4.30	3.73
Ricebran oil unsaponifiables	0.25	12.86	5.29	26.97	50.45	4.42	3.92
	0.50	12.90	5.17	27.06	50.21	4.66	3.89
Cottonseed oil unsaponifiables	0.25	13.45	5.08	26.69	50.52	4.26	3.76
	0.50	13.51	5.23	26.53	50.10	4.63	3.71

<sup>1)</sup>The relative composition of palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic acid of the original soybean oil before heating was 10.68, 4.15, 23.21, 55.21 and 6.74%, respectively. The value of C<sub>18:2/C<sub>16:0</sub></sub> for the original soybean oil was 5.17.

(Table 2).

생약 및 농산물 추출물의 극한고온 항산화력 선별

Table 3은 53종의 생약 및 농산물의 methanol 추출물들이 180°C에서 14시간 가열 처리한 면실유의 지방산 조성의 변화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 53종의 생약 및 기타 농산물의 methanol 추출물의 경우, 180°C에서 면실유를 14시간 가열하는 동안에 면실유의 지방산 조성 변화를 억제하는 능력을 측정하였던

**Table 2. Effects of TLC fractions of ricebran oil unsaponifiable on the fatty acid composition of soybean oil during heating at 180°C for 14 hours<sup>1)</sup>**

rf	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	C <sub>18:2/C<sub>16:0</sub></sub>	
Control	12.57	4.58	24.42	52.73	5.70	4.19	
Fraction 1	0	12.21	4.64	24.72	52.79	5.61	4.32
Fraction 2	0.22	13.03	4.65	24.49	52.27	5.56	4.01
Fraction 3	0.30	12.43	4.66	25.22	52.50	5.19	4.22
Fraction 4	0.41	12.97	4.62	24.53	52.23	5.65	4.03
Fraction 5	0.83	12.52	4.69	24.64	52.53	5.63	4.20
Fraction 6	0.97	12.48	4.67	24.58	52.59	5.68	4.21

<sup>1)</sup>The relative composition of palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic acid of the original soybean oil before heating was 10.68, 4.15, 23.21, 55.21 and 6.74%, respectively. The value of C<sub>18:2/C<sub>16:0</sub></sub> for the original soybean oil was 5.17.

바, 몇가지 종들은 linoleic acid과피를 강력하게 억제하는 능력 나타내었다. 이러한 고온가열 조건에서의 linoleic acid과피를 강력하게 억제하는 종들로는 대황, 면화자, 백출, 백굴채, 정향 등이었으며, 나머지 종들은 그 억제력이 적거나 미미하였다. 이번 실험에 사용된 시료들의 대부분이 강력한 자동산화억제력을 가진 것들이라는 사실을 고려하면<sup>(4)</sup>, 고온 가열처리시 추출물의 대부분이 항산화력이 없거나 약하다는 것은, 자동산화와 고온가열산화의 기작이 상이하기 때문인 것으로 사료된다. 가열 저장전의 면실유의 지방산조성은 myristic acid (0.74%), palmitic acid (23.51%), stearic acid (2.48%), oleic acid (19.39%), linoleic acid (53.88%)이었고, 180°C에서 14시간 연속 가열후에 면실유 (Control)의 지방산 조성은 myristic acid (0.81%), palmitic acid (27.02%), stearic acid (2.61%), oleic acid (21.25%), linoleic acid (48.31%)로 바뀌었다. 이들 추출물을 처리하지 않은 면실유의 경우 가열전 C<sub>18:2/C<sub>16:0</sub></sub> 값이 2.29에서, 180°C에서 14시간 가열후 1.79로 감소하였다. 그러나 백굴채 methanol 추출물 8 mL를 처리한 면실유의 경우, 14시간 가열 처리후 myristic acid (0.78%), palmitic acid (24.65%), stearic acid (2.40%), oleic acid (20.24%), linoleic acid (51.93%) 이었다 (Table 3). 정향 methanol 추출물 8 mL를 처리한 면실

**Table 3. Effects of 4 mL and 8 mL methanol extracts of plants on the fatty acid composition of cottonseed oil during 14 hour storage at 180°C<sup>b)</sup>**

한국명	Botanical Name	첨가량	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:2</sub> /C <sub>16:0</sub>
대조구	(Control)		0.81	27.02	2.61	21.25	48.31	1.79
감국	<i>Crystanthemum indicum</i> L. (flower and calulis)	4 mL	1.01	26.79	2.64	20.65	48.91	1.83
		8 mL	0.80	26.98	2.59	20.07	48.55	1.80
감초	<i>Glycyrrhiza glabra</i> L. (root)	4 mL	0.80	26.20	3.01	20.99	48.99	1.87
		8 mL	0.78	25.83	2.65	21.12	49.63	1.92
갈근	<i>Pueraria hirsuta</i> Matsum (root)	4 mL	0.79	26.25	2.70	21.06	49.26	1.88
		8 mL	0.82	26.43	2.69	21.09	48.98	1.85
고구마	<i>Ipomeoa batatas</i> Poiret (root)	4 mL	0.81	26.65	2.77	20.87	48.85	1.83
		8 mL	0.77	25.92	2.70	20.55	50.05	1.93
고삼	<i>Sophora angustifloia</i> S. & Z. (root)	4 mL	0.78	26.67	2.57	20.81	49.17	1.84
		8 mL	0.79	26.17	2.56	20.62	49.86	1.91
괘화	<i>Sophora japonica</i> L. (flower)	4 mL	0.83	26.05	2.59	20.77	49.77	1.91
		8 mL	0.74	25.80	2.81	20.48	50.17	1.94
귀리	<i>Avena sativa</i> L. (grain)	4 mL	0.81	26.72	2.68	20.93	48.86	1.83
		8 mL	0.80	26.63	2.76	20.90	48.91	1.84
나복자	<i>Raphanus Sativus</i> L. (seed and root)	4 mL	0.77	26.43	2.84	20.68	49.28	1.86
		8 mL	0.85	26.55	2.60	20.85	49.15	1.85
녹차씨	<i>Thea sinensis</i> L. (seed)	4 mL	0.77	26.18	2.62	20.75	49.67	1.90
		8 mL	0.77	25.85	2.60	20.64	50.14	1.94
대황	<i>Rheum undulatum</i> L. (root & caulis)	4 mL	0.69	24.90	2.48	20.37	51.55	2.07
		8 mL	0.72	25.03	2.53	20.44	51.27	2.05
마자인	<i>Cannabis sativus</i> L. (stem)	4 mL	0.76	26.01	2.59	20.87	49.77	1.91
		8 mL	0.75	25.33	2.81	20.57	50.33	1.99
만형자	<i>Vitex rotundifolia</i> L. (fruit)	4 mL	0.87	26.45	2.64	20.42	49.62	1.88
		8 mL	0.74	25.66	2.58	20.32	50.70	1.98
메밀	<i>Fogopyrum esculentum</i> Moench (grain)	4 mL	0.81	26.78	2.92	20.99	48.50	1.81
		8 mL	0.79	26.66	2.90	21.48	48.16	1.81
면화자	<i>Gessypium indicum</i> Lam. (seed)	4 mL	0.84	25.28	2.52	20.33	51.03	2.02
		8 mL	0.78	24.88	2.59	20.08	51.66	2.08
목마	<i>Pseudocydonia sinensis</i> Schneider (fruit)	4 mL	0.80	26.56	2.69	20.80	49.14	1.85
		8 mL	0.82	26.44	2.66	20.84	49.25	1.86
목통	<i>Akebia quinata</i> Decne (root)	4 mL	0.77	26.90	2.69	20.94	48.70	1.81
		8 mL	0.80	26.59	2.66	20.87	49.07	1.85
백겨자	<i>Brassica Cernaua</i> Forbes et Hensl (seed)	4 mL	0.78	26.62	2.73	20.78	49.09	1.84
		8 mL	0.75	26.16	2.55	20.92	49.62	1.90
백굴채	<i>Chelidonium majus</i> L.v. <i>asiaticum</i> (whole plant)	4 mL	0.72	24.83	2.62	20.51	51.32	2.07
		8 mL	0.78	24.65	2.40	20.24	51.93	2.11
백출	<i>Atractylodes lyrata</i> S. & Z. (root & caulis)	4 mL	0.79	25.72	2.73	21.05	49.71	1.93
		8 mL	0.74	25.02	2.58	20.60	51.05	2.04
산사	<i>Crataegus carneata</i> S. & Z. (fruit)	4 mL	0.81	26.41	2.68	20.74	49.37	1.87
		8 mL	0.80	26.05	2.80	20.71	49.63	1.91
삼백초	<i>Palupara cordata</i> Busk (whole plant)	4 mL	0.81	26.43	2.79	20.82	49.15	1.86
		8 mL	0.79	26.11	2.61	20.73	49.76	1.91
상지	<i>Morus alba</i> L. (leaf)	4 mL	0.78	26.07	2.55	20.83	49.76	1.91
		8 mL	0.79	26.34	2.50	20.97	49.31	1.87
상백피	<i>Morus bombycis</i> Koitzumi (cortex)	4 mL	0.78	26.30	2.60	20.95	49.38	1.88
		8 mL	0.82	25.96	2.57	20.91	49.75	1.92
생강	<i>Zingiber officinale</i> Rosc. (root)	4 mL	0.78	26.11	2.61	20.83	49.67	1.90
		8 mL	0.78	25.68	2.56	20.69	50.30	1.96

Table 3. continued

한국명	Botanical Name	첨가량	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:2</sub> /C <sub>16:0</sub>
세신	<i>Asarum heterotropoids</i> Maekawa (whole plant)	4 mL	0.82	26.58	2.69	20.87	49.04	1.84
		8 mL	0.84	26.42	2.69	21.19	48.85	1.85
소회향	<i>Prunus mume</i> S. & Z. (flower)	4 mL	0.84	26.29	2.68	20.77	49.42	1.88
		8 mL	0.81	25.91	2.62	20.88	49.78	1.92
승마	<i>Cimicifuga heracleifolia</i> Komarov (root & leaf)	4 mL	0.77	25.96	2.69	20.81	49.77	1.92
		8 mL	0.79	26.03	2.63	20.68	49.87	1.92
신이화	<i>Magnolia kobus</i> A.P. DE Candolle (flower)	4 mL	0.80	26.38	2.59	20.73	49.50	1.88
		8 mL	0.77	25.67	2.84	20.63	50.09	1.95
양파	<i>Allium cepa</i> L. (root)	4 mL	0.76	25.76	2.58	20.73	50.17	1.95
		8 mL	0.83	27.22	2.81	20.95	48.19	1.77
연자육	<i>Nelumbo nucifera</i> G. (seed)	4 mL	0.81	26.89	2.67	20.74	48.90	1.82
		8 mL	0.95	26.72	2.67	20.68	48.98	1.83
연화예	<i>Nelumbo nucifera</i> G. (flower)	4 mL	0.80	26.35	2.73	20.99	49.13	1.86
		8 mL	0.80	26.60	2.85	20.88	48.87	1.87
오수유	<i>Evadnia rutaecarpa</i> Benth (seed)	4 mL	0.75	25.86	2.55	20.82	50.02	1.93
		8 mL	0.78	25.80	2.69	20.78	49.94	1.94
우박자	<i>Arctum lappa</i> . L. (root & seed)	4 mL	0.79	26.49	2.78	20.66	49.28	1.86
		8 mL	0.82	26.17	2.59	20.71	49.71	1.90
유피	<i>Ulmus japonica</i> Sarg (cortex)	4 mL	0.80	26.69	2.78	20.86	48.87	1.83
		8 mL	0.82	27.56	2.79	21.19	47.64	1.73
음양곽	<i>Epimedium Koreanum</i> Nakai (stem & leaf)	4 mL	0.78	26.25	2.61	20.68	49.68	1.89
		8 mL	0.78	25.90	2.61	20.83	49.89	1.93
인삼	<i>Panax Ginseng</i> (root)	4 mL	0.81	26.10	2.65	20.63	49.80	1.91
		8 mL	0.81	26.20	2.70	20.75	49.54	1.89
일황련	<i>Coptis japonica</i> Makino (root & caulis)	4 mL	0.85	26.39	2.60	20.87	49.28	1.87
		8 mL	0.78	26.01	2.62	20.79	49.80	1.91
자소자	<i>Perilla frutescens</i> B. v. <i>Crispa</i> D. (seed)	4 mL	0.79	26.27	2.63	20.81	49.51	1.88
		8 mL	0.80	26.19	2.67	20.65	49.68	1.90
자초	<i>Lithospermum officinale</i> L. (root)	4 mL	0.88	27.85	2.87	20.18	48.22	1.73
		8 mL	0.76	25.05	2.76	20.27	51.15	2.04
저실자	<i>Broussonetia kozinoki</i> Sieb. (seed)	4 mL	0.79	26.41	2.70	20.66	49.44	1.87
		8 mL	0.80	26.28	2.72	20.60	49.59	1.89
전호	<i>Anthriscus sylvestris</i> Hoffman (root)	4 mL	0.83	26.39	2.72	20.94	49.13	1.86
		8 mL	0.78	26.33	2.79	20.89	49.21	1.87
경향	<i>Eugennia caryophyllata</i> T. (bud)	4 mL	0.77	25.63	2.72	20.50	50.38	1.97
		8 mL	0.79	25.31	2.57	20.16	51.01	2.02
지유	<i>Sanguisorba officinalis</i> v. <i>coreana</i> (stem)	4 mL	0.77	26.17	2.66	20.78	49.62	1.90
		8 mL	0.89	25.97	2.59	20.53	50.01	1.93
진법	<i>Aconitum rocyanum</i> Raymund (root)	4 mL	0.79	26.27	2.73	20.81	49.41	1.88
		8 mL	0.75	25.61	2.79	20.69	50.15	1.96
창출	<i>Atractyloides ovata</i> Thunb. (root & caulis)	4 mL	0.76	26.18	2.69	21.00	49.37	1.89
		8 mL	0.78	26.46	2.61	20.91	49.24	1.86
천궁	<i>Cnidium officinale</i> Makino (aerial tuber)	4 mL	0.75	26.21	2.63	20.86	49.56	1.89
		8 mL	0.80	27.20	2.85	21.28	47.87	1.76
커피	<i>Coffea</i> spp. (instant coffee)	4 mL	0.75	25.74	2.70	20.64	50.17	1.95
		8 mL	0.82	25.43	2.59	20.49	50.67	1.99
토사자	<i>Cuscuta japonica</i> Choicy (seed)	4 mL	0.78	26.39	2.70	20.83	49.31	1.87
		8 mL	0.81	26.61	2.74	20.89	48.95	1.84
하고초	<i>Thesium chinensis</i> Turc. (whole plant)	4 mL	0.77	26.27	2.71	20.81	49.44	1.88
		8 mL	0.77	25.83	2.60	20.66	50.13	1.94

Table 3. continued

한국명	Botanical Name	첨가량	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:2</sub> /C <sub>16:0</sub>
하수오	<i>Polygonum multiflorum</i> Thunber (root)	4 mL	0.77	25.93	2.64	20.74	49.92	1.93
		8 mL	0.76	25.84	2.60	20.71	50.09	1.94
호두	<i>Julans regia</i> L. (seed)	4 mL	0.81	26.48	2.75	21.17	48.85	1.84
		8 mL	0.81	26.10	2.96	20.74	49.39	1.89
황금	<i>Scutellaria baicalensis</i> George (root)	4 mL	0.83	25.88	2.94	21.03	49.32	1.91
		8 mL	0.80	26.16	2.72	20.76	49.54	1.89
후박	<i>Machilus rimosa</i> v. <i>thumbergii</i> (cortex)	4 mL	0.85	27.73	3.16	21.44	46.81	1.69
		8 mL	0.83	27.43	2.91	21.83	47.00	1.71

<sup>1)</sup>The relative composition of myristic, palmitic, stearic, oleic and linoleic acid of original cottonseed oil before heating was 0.74, 23.51, 2.48, 19.39, 53.88%, respectively. The value of C<sub>18:2</sub>/C<sub>16:0</sub> for the original cottonseed oil was 2.29.

유의 경우, 14시간 가열 처리후, 그 지방산 조성이 myristic acid (0.79%), palmitic acid (25.31%), stearic acid (2.57%), oleic acid (20.16%), linoleic acid (51.01%)이었다(Table 3). 대황, 백굴채 및 정향의 methanol 추출물 8 mL를 처리한 면실유의 경우, 그 C<sub>18:2</sub>/C<sub>16:0</sub> 값은 각각 2.05, 2.11 및 2.02이었다. 즉 대황, 백굴채 및 정향 추출물들이 가열산화의 중요한 품질지표인 C<sub>18:2</sub>/C<sub>16:0</sub> 값의 감소를 약 52, 64 및 46%억제하는 강력한 효과를 가지고 있다는 것을 의미한다. 또한 이 결과는 백굴채 추출물이 대황이나 정향 추출물보다 고온가열 산화를 억제하는 능력이 탁월하다는 사실을 나타내는 것이다. 특히 할만한 사항은 기존에 알려진 고온에서의 항산화력이 있는 귀리(oat)의 methanol 추출물<sup>(9)</sup>은 동일한 조건하에서 대황, 정향 및 백굴채의 methanol 추출물에 비하여 linoleic acid파괴를 억제하는 능력이 거의 미미할 정도이었다.

#### 대황, 백굴채 및 정향의 methanol추출물의 장기 가열시험

단기 고온 가열 산화 실험에서 linoleic acid파괴억제 능력이 탁월한 대황, 백굴채 및 정향의 methanol추출물들이 장기간의 고온 가열조건하에서도 linoleic acid

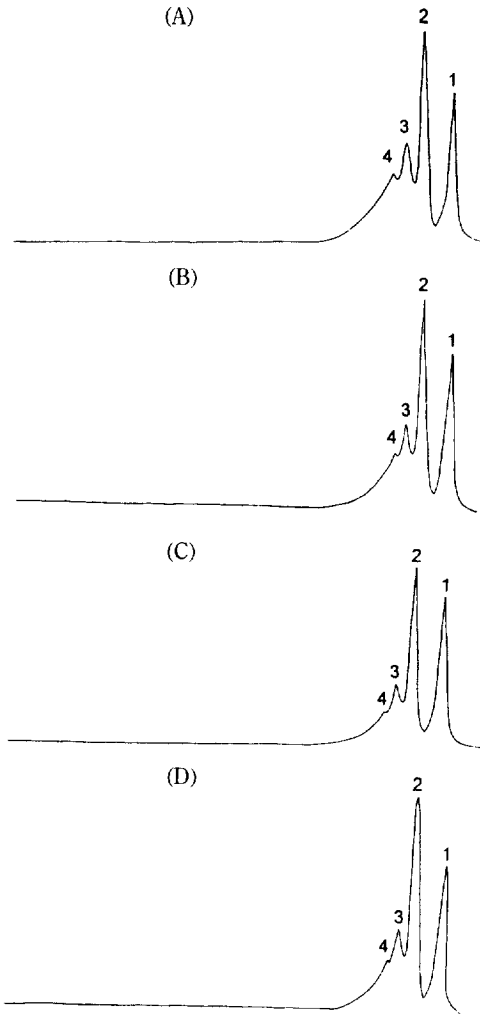
파괴억제력 및 중합체생성억제력을 계속 유지할 수 있는지 여부를 측정하기 위하여, 대황, 백굴채 및 정향의 추출물을 처리한 40 g의 면실유를 180°C에서 1일 7시간씩 8일간 가열 처리한 후, 면실유의 지방산조성의 변화 및 중합체생성량을 측정하였다. 8일간 가열처리후에도 정향과 백굴채의 추출물은 면실유의 C<sub>18:2</sub>/C<sub>16:0</sub>값의 감소를 억제하는 능력이 탁월하였으나, 대황의 경우는 그 억제력이 미미하였다(Table 4). 추출물을 첨가하지 않은 면실유(대조구)의 경우 8일 가열 처리한 결과 가열산화지표값인 C<sub>18:2</sub>/C<sub>16:0</sub>의 값이 1.59인 반면, 대황, 백굴채 및 정향의 methanol추출물을 16 mL씩 처리한 면실유의 경우는, 그 값이 각각 1.63, 1.82 및 1.73 이었다(Table 4). 이 결과는 백굴채 와 정향 추출물의 경우 180°C에서 8일간 가열처리한 면실유의 C<sub>18:2</sub>/C<sub>16:0</sub> 값의 감소치를 각각 32.8% 및 15.7%억제하는 효과를 가지고 있었음을 의미한다. 이는 장기간의 가열 처리중에도 정향과 백굴채의 추출물들은 linoleic acid의 파괴를 억제하는 능력을 계속 유지하고 있다는 것을 나타낸 것이다.

Fig. 1 및 Table 5는 대황, 백굴채 및 정향의 메탄올 추출물이 면실유의 고온 가열시 중합체생성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 피크 1, 2, 3, 4는 각

Table 4. Effects of 16 mL of methanolic extracts of *Rheum undulatum* L., *Chelidonium majus* L. var. *asiaticum* and *Eugennia caryophyllata* T. on the fatty acid compositions of cottonseed oil during heating at 180°C for 8 days<sup>1)</sup>

한국명	Botanical Name	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:2</sub> /C <sub>16:0</sub>
대조구	(Control)	0.87	28.56	2.96	22.09	45.53	1.59
대황	<i>Rheum undulatum</i> L.	0.85	28.22	2.96	21.89	46.08	1.63
백굴채	<i>Chelidonium majus</i> L. var. <i>asiaticum</i>	0.81	26.71	2.90	20.89	48.69	1.82
정향	<i>Eugennia caryophyllata</i> T.	0.82	27.72	2.90	21.33	47.23	1.70

<sup>1)</sup>The relative composition of myristic, palmitic, stearic, oleic and linoleic acid of original cottonseed oil before heating was 0.74, 23.51, 2.48, 19.39, 53.88%, respectively. The value of C<sub>18:2</sub>/C<sub>16:0</sub> for the original cottonseed oil was 2.29.



**Fig. 1.** High performance size-exclusion chromatograms of (A) cottonseed oil without additives, (B) cottonseed oil with *Rheum undulatum* L., (C) cottonseed oil with *Chelidonium majus* L. var. *asiaticum* and (D) cottonseed oil with *Eugennia caryophyllata* T. after 8 day heating at 180°C (Peak 1: monomeric triglycerides, Peak 2: dimeric triglycerides, Peak 3: tetrametric triglycerides, Peak 4: polymer larger than tetramer).

각 단일체, 이중합체, 사중합체 및 오중합도 이상의 중합체를 나타내는 피크들이다. White와 Armstrong<sup>(8)</sup>은 식용유지 가열처리시 그 가열 처리 시간이 증가함에 따라서 오중합도 이상의 중합체의 함량은 지속적으로 증가하기 때문에 이들 중합체의 함량은 가열 처리유지의 중요한 품질 지표로 이용될 수 있다고 보고하였다. 따라서 이러한 가열 처리유지의 중요한 품질 지표인 오중합도 이상의 중합체를 나타내는 피크 4의 면적

**Table 5.** Effects of 16 mL of methanolic extracts of *Rheum undulatum* L., *Chelidonium majus* L. var. *asiaticum* and *Eugennia caryophyllata* T. on polymer formation of cottonseed oil during heating at 180°C for 8 days<sup>1)</sup>

한국명	Botanical Name	Peak Area (cm <sup>2</sup> )			
		Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
대조구		3.42	3.70	2.01	3.24
대황	<i>Rheum undulatum</i> L.	3.15	3.81	1.38	2.29
백굴채	<i>Chelidonium majus</i> L. var. <i>asiaticum</i>	3.18	3.03	1.06	1.52
정향	<i>Eugennia caryophyllata</i> T.	2.96	3.65	1.47	2.01

<sup>1)</sup>Peaks 1, 2, 3 and 4 represent monomeric triglycerides, dimeric triglycerides, tetrametric triglycerides and polymer larger than tetramer, respectively.

을 비교하여 보면, 8일 저장후 대조구의 경우 3.24 cm<sup>2</sup>인 반면, 대황, 백굴채 및 정향 추출물의 경우는 2.29, 1.52 및 2.01 cm<sup>2</sup>이었다. 즉 대황 정향 및 백굴채가 모두 중합체(오중합도 이상의 중합체) 생성을 억제하는 효과를 가지고 있으며, 백굴채가 그 효과가 가장 크고 정향, 대황의 순이었다. 즉, 대황, 백굴채 및 정향 추출물(16 mL addition to 40 g cottonseed oil)들이 오중합도 이상의 중합체 생성을 각각 29.3, 53.1 및 38.0% 억제하는 강력한 중합체 억제력을 나타내고 있다. Table 4에서 나타내고 있는바와 같이, 이들 추출물들은 오중합 이상의 중합체(peak 4) 뿐만아니라, 사중합체(peak 3)의 생성도 현격하게 억제하였다. 이 결과는 대황, 백굴채 및 정향 추출물들이 8일동안의 장기간에 걸친 고온가열 조건에서도 이들 추출물들은 중합체 생성을 억제하는 효과를 유지하고 있음을 시사하는 결과로서 매우 흥미로운 결과이다. 중합체의 생성 및 불포화지방산 파괴는 튀김유지의 품질특성과 밀접한 관계를 갖고 있기 때문에, 추후 이에 대한 후속 연구가 더욱 진행이 되면, 정향 혹은 백굴채의 추출물을 이용하여 튀김유와 같은 고온 가열 처리유의 품질을 안정시킬 수 있는 새로운 첨가물의 개발도 기대된다.

**요 약**

여러 종류(8종)의 유지로 부터 추출한 불검화물과, 강력한 자동산화억제력이 있다고 알려진 53종의 식물체(농산물 및 생약) 메탄올 추출물을 유지에 첨가한후 180°C에서 14 혹은 16시간 연속 가열하는 동안 유지의 지방산조성을 측정하여 이들 추출물들이 유지의 고열 가열 산화에 미치는 영향을 연구하였다. 추출된



유지의 불검화물들은 모두 180°C의 고온 가열산화 조건에서 항산화력을 나타내지 못하였다. 그러나 53종의 농산물 및 생약중에서는 일부 종들은 강력한 가열산화 억제력을 나타내었다. 특히, 대황, 백굴채, 정향 등의 메탄올 추출물은 강력한 가열산화 억제력을 나타내었다. 또한 이들 대황, 백굴채 및 정향의 메탄올 추출물들이, 면실유를 180°C 에서 1일 7시간 씩 8일간 가열 처리하는 과정에서 면실유의 linoleic acid 파괴 및 중합체 생성에 미치는 영향을 연구하였다. 이 결과 정향 및 백굴채추출물은 180°C에서 장기간의 가열조건에서도 linoleic acid 파괴 억제 및 중합체 생성을 억제하는 효과가 크게 나타낸 반면, 대황의 경우에는 장기 가열산화 조건에서 지방산의 파괴에 대한 억제력은 미미하였으나, 중합체 생성억제력은 비교적 양호하였다.

### 감사의 글

본 연구는 첨단 농수산부과제 연구비에 의하여 수행된 연구 내용의 일부이며 이에 감사드립니다.

### 문헌

- Jung, M.Y. and Rhee, K.C.: Quality improvement and extension of useful life of frying cottonseed oil by adsorbent or chemical treatment. *Foods and Biotech.*, **3**, 65 (1994)
- Peled, M., Gutfinger, T. and Letan, A.: Effects of water and BHT on stability of cottonseed oil during frying. *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1655 (1975)
- Martin, J.B.: *US Patent* 2,634,213, (1953) [*J. Am. Oil Chem.*, **63**, 525 (1986)]
- Freeman, I.P., Padely, F.B., and Sheppard, W.L.: Use of silicones in frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 101 (1973)
- Sims, R.J., Fiorita, J.A. and Kanuk, M.J.: Sterol additives as polymerization inhibitors for frying oil. *J. Am. Oil Chem Soc.*, **49**, 298 (1972)
- Gordon, M.H. and Magos, P.: The effect of sterols on the oxidation of edible oils. *Food Chem.*, **10**, 141 (1983)
- Boskou, D. and Morton, I.D.: Effects of plant sterols on the rate of deterioration of heated oils. *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 928 (1976)
- White, P.J. and Aemstron, L.S.: Effects of selected oat sterols on the deterioration of heated soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 525 (1986)
- Yan, P.S. and White, P.J.: Linalyl acetate and other compounds with related structures as antioxidants in heated soybean oil. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1904 (1990)
- McNeil, J., Kakuda, Y. and Basil, K.: Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1564 (1986)
- Manicini-Filho, J., Smith, L.M., Creveling, R.K. and Al-Shaikh, H.F.: Effects of selected chemical treatments on quality of fats used for deep frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1452 (1986)
- Yates, R.A. and Caldwell, J.D.: Adsorptive capacity of active filter aids for used cooking oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 894 (1992)
- Yates, R.A. and Caldwell, J.D.: Regeneration of oils used for deep frying: A comparison of active filter aids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 507 (1993)
- Kim, S.Y., Kim, J.H., Kim, S.K., Oh, M.J. and Jung, M. Y.: Antioxidant activities of selected oriental herb extracts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 633 (1994)

(1997년 5월 19일 접수)