KOREAN J. POST-HARVEST SCI. TECHNOL. AGRI. PRODUCTS
Vol. 4. No. 3, pp. 311~315

정제들깨기름의 산화안정성에 미치는 흑미 추출물의 영향

김귀영 · 박필숙 · 강우원 · 박모라 · 김종국
상주산업대학교 식품영양학과

Effect for Oxidation Stability of Refined Perilla Oil Use in Extract of Black Rice(*Oryza sativa* L.)

Gwi-Young Kim, Pil-Sook Park, Woo-Won Kang, Mo-Ra Park and Jong-Kuk Kim
Department of Food Science and Nutrition, Sangju National Polytechnic University

Abstract

Proximate compositions of black rice and antioxidative effects of its methanol extract on refined perilla oil were investigated. Black rice seeds were composed of water 12.4%, crude protein 7.9%, crude fat 2.2%, crude fiber 1.0%, ash 1.4% and N-free extract 75.1%. The hexane and 80% methanol fractions in yields were higher than 80% ethanol and chloroform. In AOM(active oxygen method) test, antioxidative effects of black rice added to the refined perilla oil was increased with dose-dependent fashion in concentration of the black rice extracts. Among several extracts tested, 80% aqueous methanol extract showed the highest antioxidative activity, followed by hexane, chloroform, in that order. The peroxide value and TBA value for their antioxidation stability were also lower than that of control. This result was similar to that of AOM test.

Key words : black rice, antioxidative effects

서 론

오늘날 우리나라에서는 유지 및 유지함유 식품의 소비가 증가하고 있는 추세이며 이러한 식품은 가공, 저장 및 조리중에 주로 자동산화에 의하여 이미, 이취 및 독성을 나타내어 품질의 저하를 가져오게 된다. 이러한 유지를 함유한 식품의 경우 산패에 의한 변질을 억제하는 것이 중요하다고 하겠다. 유지의 산패를 억제하기 위하여 각종 항산화제를 사용하고 있으나 항산화제는 대부분이 합성항산화제로써 BHA(butylated hydroxyanisol), BHT (butylated hydroxytoluene), TBHQ(tertiarybutyl hydroquinone) 및 PG(propyl gallate)등이 있으나 안전성이 문제가 되고 있어 그 사용량이 법적으로 규제되어 있으며 소비자들이 기피하고 있는 실정이다[1,2]. 최근 보다 안전한 천연 항산화제를 개발하기 위하여 각종 동식물 추출물에서 항산화 효과가 있는 물질을 찾고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 특히 천연 항산화제인 tocopherol 과 vitamin C는 생체내 산소라디칼에 의해 유도되는 지질과산화를 억제하여 고혈압, 심장질환 및 노화방지에도 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다[3-7].

흑미(*Oryza sativa L.*, Indica type)는 진한 자주색을 띠는 것으로 남아시아와 중국에서 주로 재배되

Corresponding author: Woo-Won Kang, Dept Food Science & Nutrition Sangju National Polytechnic University, 386, Gajang-Dong, Sangju Kyungpook, 742-711 Korea

는 주요한 작물이며 의학적 효과가 있는 강화미로써 널리 알려져 있다. 특히 자주색 색소인 안토시아닌이 고온이나 태양 광선에 높은 안정성이 있어서 빵, 아이스크림 및 음료의 제조에 천연색소로 널리 사용되고 있으며[8-10] 이러한 천연 색소의 이용을 위하여 안토시아닌 색소의 분리기술이 연구 보고되고 있다[11,12].

본 실험에서는 흑미의 일반성분과 여러 가지 용매로써 추출한 추출액의 추출수율 및 정제들깨유의 산화안정성에 미치는 효과를 검토하여 천연 항산화제로서의 가능성을 조사하였기에 이에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 및 유지

본 실험에 사용한 흑미(*Oryza sativa L.*, Indica type)는 영남농업시험장 상주출장소에서 재배 수확한 것을 구입하여 사용하였으며 정제들깨유는 일본유지(주)에서 구입하여 사용하였고 어느 항산화제도 첨가되지 않음을 확인하였으며 추출용 용매는 1급을 사용하였으며 나머지 시약은 특급을 사용하였다.

일반성분의 측정

흑미의 일반성분은 AOAC방법[13]에 의하여 측정하여 백분율로 나타내었다. 즉, 수분은 상압 건조가열법으로 105℃의 건조기에서 항량을 구한 용기에서 건조하여 정량하였고, 조지방은 에테르 추출법으로 정량하였으며, 단백질은 켈달질소 정량법으로 정량하였다. 조회분의 함량은 직접회화법에 의하여 시료를 회화 용기에 넣고 600℃의 온도에서 회화처리하여 정량하였으며, 조섬유는 Hennerberg-Stohmann법을 개량한 방법에 따라 정량하였고 가용성무질소물은 100에서 수분, 조단백질, 조지방, 조회분 및 조섬유를 제한 값으로 구하였다.

추출방법 및 가용성 고형물의 함량 측정

시료의 추출은 수직으로 된 환류냉각관을 부착시킨 플라스크에 시료 중량에 대하여 5배 정도의 80% methanol 수용액을 넣어 85℃의 수욕상에서 3시간 동안 추출, 여과하여 감압농축기로 농축하였고 가용성 고형물의 함량은 농축된 추출물 1ml를 취하여 105℃에서 건조 후 증발잔사의 양으로 계산하였다.

추출수율의 측정

흑미 추출물의 추출수율 측정은 추출에 사용한 시료의 건물에 대한 추출물의 총 가용성 고형분함량의 백분비로 하여 계산하였다.

항산화력의 측정

흑미 시료의 추출물의 항산화력 측정은 가속된 자동산화 과정을 유지에 유발시켜서 유도기간을 측정비교하는 A.O.M(Active Oxygen method)법[14,15]을 사용하였다. 즉, 시료 추출물을 특별한 전처리 없이 시험 대상 유지에 첨가 혼합한 다음 항산화 효과를 Rancimat 679(Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland)를 사용하여 추출물의 항산화정도를 측정하였고 동시에 추출물을 첨가하지 않은 것을 대조구로 하여 항산화 정도를 비교 AI(antioxidant index; 항산화제 첨가구의 유도기간을 무첨가구의 유도기간으로 나눈 값)로 표시하였다. 이때 추출물의 첨가량은 각각 100, 300, 500, 1000 ppm으로 하였으며 측정조건은 실험온도 110℃, 공기공급량 20L/hr, 유지 사용량은 2.5g으로 하여 3회 반복 측정하여 얻은 값의 평균치로 표시하였다.

유지저장 시험

가. 과산화물가의 측정

과산화물가는 Lea법의 개량법[16]에 따라 측정하였다. 즉 시료 1g을 용량 250ml의 마개 달린 삼각플라스크에 취하고 여기에 초산과 클로로포름(3:2, v/v) 25ml와 표준 요오드화 칼륨의 포화수용액 0.5ml를 각각 가하여 마개를 닫고 2분간 진탕한 후 50ml의 증류수를 가하여 전분 용액을 지시약으로 하여 0.01N 티오황산나트륨 표준용액으로 적정하여 과산화물가를 계산하였다.

나. TBA가의 측정

TBA가의 측정은 Sidwell등의 방법[17]에 따라 측정하였다. 즉, 시료 3g을 삼각플라스크에 취하고 여기에 10ml의 벤젠을 가하고 100ml의 TBA시약(TBA 0.67g을 100ml의 증류수에 녹여 동량의 빙초산을 가한것)을 가하여 진탕한 후 분액깔대기에서 물층을 30분간 끓는 물에 가열하고 냉각한 후 530nm에서 흡광도를 측정하여 TBA가를 계산하였다.

결과 및 고찰

흑미의 일반성분

흑미의 일반성분은 탄수화물이 가장 많이 존재하였고 조단백질, 조지방 및 회분등은 탄수화물에 비하여 소량 함유되어 있는 것으로 나타났다(Table 1).

Table 1. Proximate compositions of black rice

(unit : %, wet basis)

	Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude fiber	Crude ash	N-free extract
Black rice	12.4	7.9	2.2	1.0	1.4	75.1

흑미의 추출수율 및 항산화성

식물에서 유효성분을 추출하기 위하여 여러 가지 용매가 사용되고 있으며 추출 시료에 따라 적절한 용매의 사용이 중요하다고 하겠다. 흑미의 추출을 위하여 여러 가지 용매를 사용하여 추출수율과 항산화성을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 흑미의 추출수율은 메탄올의 경우 17.20%으로서 가장 높았고 핵산이 7.50%으로 가장 낮았으며 추출 용매에 따른 항산화성은 메탄올과 핵산이 다소 높게 나타났다.

흑미의 80% 메탄올 추출물의 항산화 효과를 Rancimat test 한 결과는 Fig. 1과 같다. 정제들깨유에 α-tocopherol 300ppm과 흑미 추출물을 각각 100ppm, 300ppm, 500ppm 및 1000ppm씩을 첨가하여 항산화 효과를 비교하였으며 정제들깨유를 기질로 하였을 때 AI는 각각 α-tocopherol 300ppm 1.54, 흑미 추출물을 100ppm 첨가시 1.08, 300ppm에서는 1.10, 500ppm에서는 1.11, 1000ppm에서는 1.14ppm등으로 천연 항산화제인 α-tocopherol보다 비록 항산화력은 낮지만 비교적 높은 항산화력을 나타내었으며 흑미 추출물의 농도가 증가할수록 항산화력은 증가함을 알 수 있었다. 한편, Hayase 등[18]은 고구마의 항산화 물질 추출에서 70% 메탄올이 가장 효과적이었음을 보고하였고 최 등[19]은 각종 추출물의 항산화 효과의 측정에 있어서 그 효과의 차이는 유지에 대한 용해도가 중요한 요인이 될 수 있음을 보고하였는데 본 실험에서도 추출 용매에 따라서도 추출수율 및 항산화력에 영향을 미침을 알 수 있었다.

Table 2. The yield and antioxidative activity of several solvent extract of black rice on refined perilla oil (Unit: %)

Solvent	Yield[a]	IP[b]	AI[c]
Methanol(80%)	17.20	2.16	1.17
Ethanol(80%)	15.40	1.98	1.07
Chloroform	8.01	2.01	1.09
Hexane	7.50	2.14	1.15
Control		1.85	1.00

[a](%, w/w, dry basis)

[b]Induction time(IP, hr) of refined perilla oil was determined by Rancimat test at 110℃

[c]AI(antioxidant index) was expressed as IP of refined perilla oil containing various solvent extracts / IP of refined perilla oil

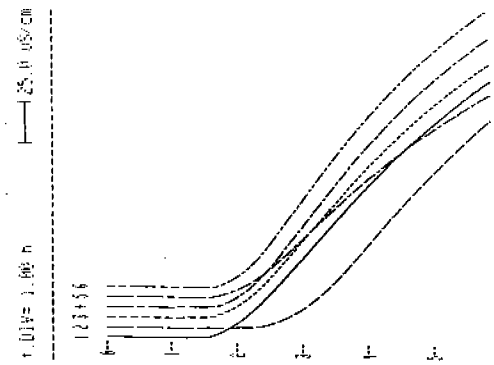

Fig. 1. Antioxidant effect of black rice 80% aqueous methanol extracts on refined perilla oil at 110℃.
1, Control(only refined perilla oil); 2, tocopherol(300ppm); 3, black rice extract (100ppm); 4, black rice extract(300ppm); 5, black rice extract(500ppm); 6, black rice extract(1000ppm)

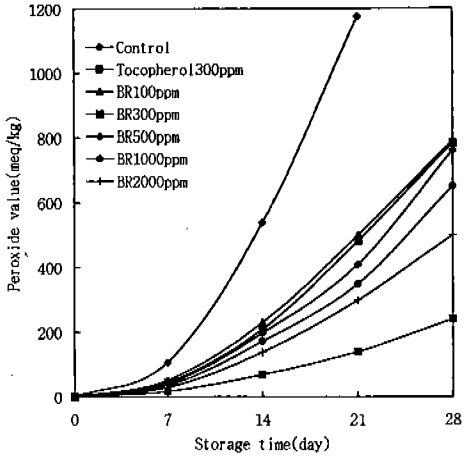

Fig. 2. Variations of the peroxide value of black rice 80% aqueous methanol extracts on refined perilla oil.
Control, only refined perilla oil ; BR, black rice extract.

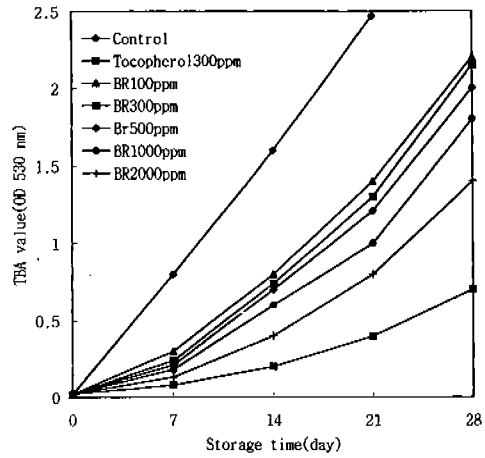

Fig. 3. Variations of the TBA value of black rice 80% aqueous methanol extracts on refined perilla oil.
Control, only refined perilla oil ; BR, black rice extract.

흑미 추출물을 첨가한 들깨유의 저장시험

흑미 추출물을 정제들깨유에 농도별로 첨가하여 60℃에서 저장하면서 과산화물가와 TBA가를 측정하여 정제들깨유에 대한 산화 안정성을 시험한 결과는 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다. 메탄올로써 추출한 흑미 추출물을 첨가한 모든 시험구의 과산화물가는 비록 α-tocopherol보다 낮지만 저장일수가 길어짐에 따라 증가하였으며 전기간 동안 무첨가구 보다 상당히 낮은 값을 나타내었다. 무첨가구의 경우 저장 7일째부터 급격히 과산화물가가 증가하여 저장 14일째에는 과산화물가가 539.1 meq/kg인데 비하여 흑미 추출물을 100ppm 첨가시 230 meq/kg, 300ppm에서는 210 meq/kg, 500ppm에서는 197.2 meq/kg 및 1000ppm에서는 172 meq/kg으로 과산화물의 생성을 상당히 억제하였다. 저장일수의 경과에 따른 TBA가는 무첨가구의 경우 저장 일수가 길어짐에 따라 크게 증가하였으며 모든 시험구는 α-tocopherol 보다는 항산화 효과는 낮았지만 비교적 항산화 효과가 있었으며 정제들깨유에 대한 흑미 추출물의 항산화력은 그 농도가 높을수록 항산화력이 증가하였다.

요 약

본 연구에서는 흑미의 일반성분과 여러 가지 용매로써 추출한 추출액의 정제들깨유에 대한 산화안정성에 미치는 효과를 검토하여 천연 항산화제로서의 가능성을 조사하였다.

흑미의 일반성분은 수분 12.4%, 조단백질 7.9%, 조지방 2.2%, 조섬유 1.0%, 회분 1.4% 및 가용성 무질소물 75.1%이었다. 흑미의 추출 수율은 메탄올의 경우 17.20%으로서 가장 높았고 핵산이 7.5%로 가장 낮았으며 추출 용매에 따른 항산화성은 메탄올이 다소 높게 나타났다. 정제들깨유를 기질로 한 흑미 추출물의 항산화력은 천연 항산화제인 α-tocopherol보다는 낮지만 비교적 높은 항산화력을 나타내었으며 흑미 추출물의 농도가 높을수록 높게 나타났다. 흑미 추출물의 정제들깨유에 대한 과산화물가와 TBA가는 흑미 추출물을 첨가한 경우 무첨가구 보다 낮았으며 첨가량이 많을수록 산화안정성이 높았으며 이러한 결과는 AOM test 결과와 일치하였다.

참 고 문 헌

1. Branen, A.L.(1975) Toxicology and biochemistry of BHA and BHT. *JAOCS*, Vol. 52, 59
2. Waldrop, M.(1980) Firm takes new approach to food additives. Chem. Eng. News, Vol. 58, 22
3. 최 웅, 신동화, 장영상, 신재익(1992) 식물성

천연 항산화 물질의 검색과 그 항산화력 비교, 한국식품과학회지, Vol. 24, 142

4. Block, G. and Langseth, L.(1994) Antioxidant vitamins and disease prevention, *Food Technology*, Vol. 48, 80
5. Hirosue, T., Kawai, H. and Hosogai, Y.(1982) Antioxidative substances in *Glycyrrhizae Radix*. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, Vol. 29, 418
6. Kasuga, A., Aoyagi, Y. and Sugahara, T.(1988) Antioxidant activities of eddible plants, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, Vol. 35, 828
7. 김현구, 김영언, 도정룡, 이영철, 이부용(1995) 국내산 생약추출물의 항산화 효과 및 생리활성, 한국식품과학회지, Vol. 27, 80
8. Yoshinaga, K., Yakahashi, K. and Yoshizawa, K.(1986) Liquor with pigments of red rice, J. Brew. Soc. Japan, 81(5), 337
9. Takahashi, K. and Yoshizawa, K.(1987) Red rice pigments and brewing of alcoholic beverages containingthem, J. Brew. Soc. Japan, 82(10), 740
10. Lin, D., Liu, X. and Li, W.(1989) Syudies on pigments of red rice in China, Shipin Yu Fajiao Gongye, Vol. 4, 49
11. Chandra, A., Nair, M.G. and Iezzoni, A.F.(1993) Isolation and stabilization of anthocyanins from Tart Cherries(*Prunus cerasus L.*), J. Agric. Food Chem., Vol 41, 1062
12. Sang-Won Choi, Woo-Won Kang and T. Osawa (1994) Isolation and identification of anthocyanin pigments in black rice, Foods and Biotechnology, Vol. 3, 3
13. A.O.A.C. : Official methods of analysis, 14th., (1984)
14. Laubli, M.W. and Bruttel, P.A. (1986) Determination of the Oxidative stability of fats and oils; Comparison between the active oxigen method(AOCS Cd 12-57) and the rancimat method, *JAOCS*, Vol. 63, 792
15. Frank, J., Geil, J.V. and Freaso, R. (1982) Automatic determination of oxidation stability of oils and fatty products, *Food Technology*, Vol. 36, 71
16. Lea, C.H. (1949) Peroxide number-cold method, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 26, 152
17. Sidwell, C. G., Salwin, H., Benca, M. and Mitchell Jr, J. H. (1954) The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation, J. of the American Oil Chemists Society, Vol. 31, 603
18. Hayase, F. and Kato, H (1984) Antioxidative components of sweet potatoes, J. Nutri. Sci. Vitaminol., Vol. 30, 37
19. 최 웅, 신동화, 장영상, 신재익 (1992) 식물성 천연 항산화물질의 검색과 그 항산화력 비교, 한국식품과학회지, 24(2), 142

(1997년 10월 25일 접수)