

죽초액의 팜유와 돈지의 저장 중 산패 억제 효과

이범수¹ · 박근형 · 은종방*

¹연변대학 농학원 식품과학계, 전남대학교 응용생물공학부 식품공학전공 및 농업과학기술연구소

Antioxidative Effect of Bamboo Smoke Distillates in Palm Oil and Lard during Storage

Fan-Zhu Lee¹, Keun-Hyung Park, and Jong-Bang Eun*

Department of Food Science and Technology and Institute of Agricultural Science and Technology,
Chonnam National University

¹Department of Food Science and Engineering, Yanbian University, Peoples Repub. China

Effects of bamboo smoke distillates (BSD) in oxidative stability of oil during storage were investigated. BSD at 0.1, 0.5, and 1.0% was added to palm oil and lard, and peroxide, acid, and TBA values were measured during storage at 60°C for 25 days. Induction periods and relative antioxidant effectiveness (RAE) for the oils were also investigated. Antioxidative effect increased with increasing concentration of BSD. Oil with 0.1% BSD had higher antioxidative effect than that with 0.02% BHT and much higher than that with 0.02% α -tocopherol. Induction periods of lipid oxidation were 34.27 and 25.61 days for palm oil and lard, respectively. In oxidation reaction, palm oil was more stable during storage than lard. When 1.0% BSD was added RAEs of palm oil and lard were 233.92 and 2371.62%, respectively. Palm oil with 1.0% BSD showed higher antioxidative effect than that with 0.02% BHT, and lard showed much higher antioxidative effect than palm oil.

Key words: bamboo smoke distillates, oxidative stability, palm oil, lard

서 론

유지는 식품의 조리 및 가공에서 없어서는 안 될 소재일 뿐만 아니라 인체의 열량공급, 필수지방산, 지용성 비타민 등 영양요소로서의 불가결의 성분이다. 경제가 발달하고 생활이 윤택해짐에 따라 식생활의 패턴도 많은 변화를 가져와서 가공식품, 저장식품, 조리식품, 튀김식품 등의 소비가 급속히 증가되고 있다. 그런데 이러한 식품의 가공과 조리에 이용되는 식용유지는 조리, 가공 및 저장과정에서 산소와 반응하여 자동산화되며 유지는 최종적으로 산패를 일으키게 되며 이로 인하여 필수지방산이 감소하고 각종 지용성 비타민이 파괴되며 이취가 발생하고 맛과 색깔의 변화를 초래하게 되며(1,2) 심지어 독성물질까지 형성하게 된다(3).

식용유지 및 지방질식품의 산패를 방지하기 위하여 일반적으로 항산화제를 이용하게 되며, 항산화제에는 free radical 억제제, 반응생성물인 과산화물을 분해시키는 물질 및 synergist를 사용하여 radical 생성을 억제하는 물질 등이 있다. 그 중 연구

가 가장 많이 사용되고 있는 것이 radical 저해제이며, 이러한 항산화제는 인공합성항산화제와 천연물에서 얻은 천연항산화제로 나눌 수 있고, 인공합성항산화제인 BHA, BHT, TBHQ, PG 등은 탁월한 항산화효과와 경제성 때문에 폭넓게 이용이 되고 있으나 그 자체가 독성을 나타낼 뿐만 아니라(4) 고농도로 경구투여 할 때에는 간비대증이 유발되고 암을 유발하며 특히, BHT는 간의 microsomal enzyme activity를 증가시킨다는 보고들이 있어(5-7) 소비자들의 거부반응이 날로 커지고 있으며 따라서 이들의 법규가 더욱 강화되고 있다. 그리하여 식용유지나 지방질식품의 안정성과 관능적 특성에 우수한 효과가 있는 천연항산화제 개발을 위한 연구가 많이 이루어져 왔다(8-10).

천연항산화제에 대한 연구로는 향신료와 식물성 유지를 많이 함유하고 있는 종실유의 항산화 물질에 대한 연구가 많이 이루어져 있다. 천연향신료로는 주로 caraway, sage, cumin, rosemary, thyme, clove, ginger 등에 대한 항산화 물질의 추출 및 추출물의 구조 확인에 대한 연구가 많이 되어 있으며(11-16) 대표적인 항산화 물질은 clove의 gallic acid와 eugenol 성분, rosemary에서 분리한 carnosol, rosmanol, rosmannidiphenol, rosmariquinone, 생강추출물의 gingerol 등 페놀성 물질이 검색 분리되었으며, 이들이 대두유, 팜유, 돈지 및 어유에 대한 항산화 효과가 linoleic acid-carotene-water system에서 BHT나 BHA와 동등한 항산화효과를 나타내었다는 보고가 있다(17-19). 그리고 식물성 유지를 많이 함유하고 있는 참깨와 들깨의 박에서

*Corresponding author: Jong-Bang Eun, Department of Food Science and Technology, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
Tel: 82-62-530-2145
Fax: 82-62-530-2149
E-mail: jbeun@chonnam.ac.kr

sesamol, sesamolinal, sesaminol 등 페놀성 화합물들을 분리하였으며 이것들이 유지의 산화에 억제작용을 한다는 연구 결과가 보고 되어 있다(11-19).

상기의 천연산화방지제들은 대부분이 페놀성 화합물이다. 이러한 페놀성 산화방지제들은 지질의 산화 연쇄반응에서 alkylperoxy radical이나 alkyl radical에게 수소를 공여함으로써 그 radical을 제거하여 산화를 억제한다(20). 즉, 페놀성 산화방지제가 free radical 반응을 억제할 수 있는 것은 산화방지제(AH)가 지질 radical(R·)과 peroxy radical(ROO·)과 각각 반응하여 연쇄반응을 일으키지 않는 ROOA와 RH를 형성하기 때문에 비교적 안정하여 산소와 반응이 어려워져서 free radical을 안정화시키는 결과를 얻게 된다(21).

한편, 죽초액은 대나무를 탄화시켜 숯을 제조하는 과정에서 발생하는 연기를 냉각시켜 얻어진 갈색의 액체로서 여러 가지 mono 및 polyphenol성 물질들을 함유하고 있으며(22), 아질산염 소거와 전자공여 작용이 있다(23). 뿐만 아니라 일본에서는 죽초액과 같은 공법으로 제조된 목초액을 액상유지를 분말화하는 과정에 첨가하여 산화를 방지하였다는 보고가 있고(24), 또 목초액을 튀김유의 산패방지와 훈연향 첨가제로 이용하고 있다는 보고도 있다(25).

이로부터 미루어 볼때, 죽초액에도 식용 유지나 지방질식품의 산화를 억제하는 효과가 있을 것으로 기대되어 서로 다른 농도의 정제 죽초액을 팜유와 돈지에 첨가하고 60°C에서 상압 저장하면서 POV, AV, TBA를 측정하여 농도에 따르는 항산화효과를 조사하여 죽초액의 활용에 기초적인 자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서는 Lee와 Eun의 방법(22,23)에 따라 별채 직후의, 직경이 10-15 cm인 3년 생 푸른 왕대(*Phyllostachys bambuoides sieb. et zucc.*)를 탄화시켜 탄화액을 얻은뒤 이를 폴리에틸렌플라스틱통에 각각 담아 밀봉하여 냉암소에서 12개월 정치하여 상부의 경유질과 하부의 타르를 분리제거하고 중간부분의 맑은 액을 여지(Whatman No. 6)로 여과하여 죽초액을 얻었으며, 이것을 증류장치(주)썬택(SUNTAC, 한국)를 이용하여 104°C에서 상압증류를 실시하여 정제죽초액을 얻었다. 정제죽초액은 유리병에 담아 밀봉하여 냉암소에 저장하면서 실험하기 전에 0.22 μm membrane filter로 여과하여 유지의 항산화 실험에 사용하였다.

유지의 저장성에 대한 죽초액의 효과를 비교하기 위하여 팜유와 돈지를 (주)오뚜기에서 항산화제가 첨가되지 않은 순수품을 분양받아 사용하였고 대조로 기존에 잘 알려진 항산화제인 α-tocopherol(Sigma Chem. Co., St. Louis., MO., USA), BHT(Sigma Chem. Co., St. Louis. MO., USA)를 사용하였다.

유지의 항온저장

식용유지의 산화안정성에 대한 죽초액의 효과를 알아보기 위하여 Woo 등(26)의 방법을 변형하여 사용하였다. 즉, 팜유와 돈지를 각각 150 g씩 250 mL의 비커에 취하고 죽초액을 0.1, 0.5, 1.0%되게 첨가한 다음 Bio-homogenizer(M133/1281-0, Biospec products Inc., Switzerland)를 이용하여 유지 중에 골고루 분산시킨 후 뚜껑이 열린 상태로 60±1°C의 oven에서 25일간 저장하면서 5일 간격으로 시료를 채취하여 산패정도를 측정하

였다. 대조구로 α-tocopherol과 BHT를 각각 0.02%씩 첨가하여 상기와 같은 방법으로 실험하였다.

항산화효과의 측정

유지의 저장 중 과산화물가와 산가의 측정은 AOCS법(27)에 준하였다. 그리고 TBA(Thiobarbituric acid)는 Metter의 방법(28)에 의하여 측정하였다. 즉, 시료에 EDTA, propyl gallate(Sigma Chem. Co., USA)와 함께 일정량의 증류수를 취한 후 4 N HCl을 5 mL가하여 산성으로 한 뒤 증류하여 그 증류액을 50 mL 취하였다. 증류액 5 mL에 TBA시액(2-Thiobarbituric acid, Sigma Chem. Co., USA)을 5 mL가하여 수욕상에서 45분간 진탕하여 발색시킨 후 바로 냉각시켰다. 이 용액을 spectrophotometer(UV-1201, Shimadzu Co. Ltd., Japan)를 이용하여 538 nm에서 흡광도를 측정하고 TEP(1,1,3,3-tetraethoxypropane, Sigma Chem. Co., USA) 용액의 표준곡선에 의하여 TBA가로 환산하였다.

유도기간 및 상대적 항산화 효과의 측정

각각의 식용유지가 저장과정에서 과산화물가가 20 meq/kg oil에 도달할 때까지의 시간을 그 유지의 유도기간으로 설정(29)하였으며, 이들 유도기간으로부터 각 시료유에 따른 상대적 항산화 효과(Relative Antioxidant Effectiveness, RAE)(30)를 다음과 같이 산출하였다.

$$RAE(\%) = IG/IC \times 100$$

IC: Induction period of control

IG: Induction period of sample incubated with antioxidant

결과 및 고찰

유지 저장 중 죽초액의 농도에 따른 과산화물가의 변화

과산화물가는 유지의 산화초기단계의 산패도를 관찰하는 지표로서 지방질성분의 초기 산화과정 중에 형성되는 1차 산화생성물인 과산화물의 함량으로 나타난다. 서로 다른 농도의 죽초액을 첨가하여 항온저장 할 때 팜유와 돈지의 과산화물가 변화를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

팜유의 저장과정 중에 초기 과산화물가는 6.76 meq/kg oil이었으며 죽초액 0.1%, 0.5% 및 1.0% 첨가시 저장기간동안 과산화물가의 증가가 농도의 증가에 따라 뚜렷이 억제되어 저장 25일 후에는 각각 33.50, 28.13 및 23.20 meq/kg oil이었으며 이는 무첨가구의 44.57 meq/kg oil에 비해 24.84, 36.89, 47.94% 억제되었다. 이때 α-tocopherol을 0.02%와 BHT를 0.02% 첨가한 대조구의 과산화물가는 각각 45.07과 28.57 meq/kg oil이었다. 죽초액 1.0% 첨가구는 전체 구간 내에서 α-tocopherol을 0.02% 첨가했을 때보다 뚜렷한 과산화물 생성 억제효과를 나타내었고 저장기간이 증가할수록 이러한 효과는 더 뚜렷하게 나타났다. 그리고 죽초액을 0.1%와 0.5% 첨가한 것은 BHT를 0.02% 첨가한 것과 비슷한 결과는 나타내었다. 돈지의 경우 무첨가구의 과산화물가는 급격히 상승하여 초기의 6.72 meq/kg oil에서 저장 25일에는 615.24 meq/kg oil에 도달하였으나 죽초액첨가구와 대조구는 저장 10일까지 모두 뚜렷한 변화가 없었으며 그 후로는 변화가 가속화되어 저장 25일에 죽초액 0.1%, 0.5% 및 1.0% 첨가구는 각각 209.77, 190.18, 23.82 meq/kg oil로서 죽초액의 첨가가 저장기간의 증가에 따라 과산화물 생성이 뚜렷이 억제됨을 알 수 있었다. 그리고 죽초액 0.1%와 0.5% 첨가구와 α-tocopherol 0.02% 첨가구는 저장 10일까지 거의 변화를 나타

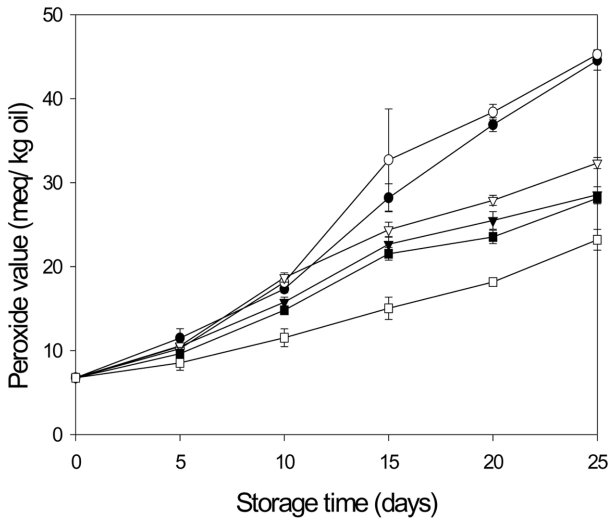


Fig. 1. Change of peroxide value of the palm oil containing bamboo smoke distillate (BSD), BHT and -tocopherol incubated at $60 \pm 1^\circ\text{C}$ for 25 days. -●-, Control; -○-, α -Tocopherol 0.02%; -▼-, BHT 0.02%; -▽-, BSD 0.1%; -■-, BSD 0.5%; -□-, BSD 1.0%.

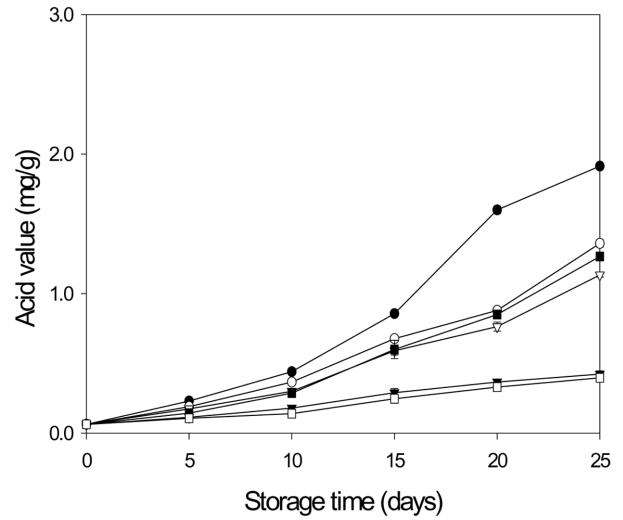


Fig. 3. Change of acid value of the palm oil containing bamboo smoke distillate (BSD), BHT and -tocopherol incubated at $60 \pm 1^\circ\text{C}$ for 25 days. -●-, Control; -○-, α -Tocopherol 0.02%; -▼-, BHT 0.02%; -▽-, BSD 0.1%; -■-, BSD 0.5%; -□-, BSD 1.0%.

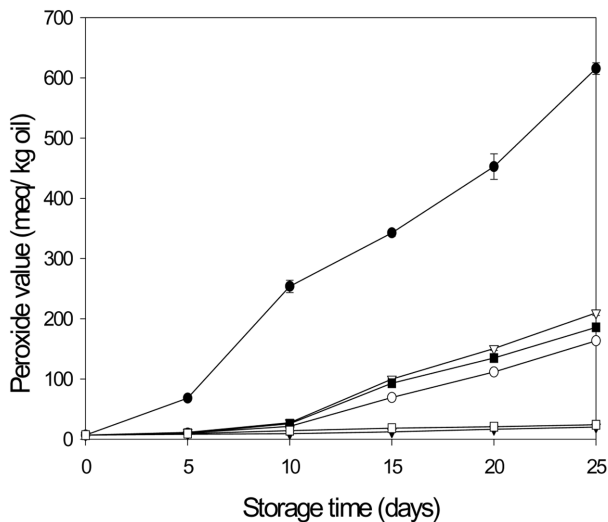


Fig. 2. Change of peroxide value of the lard containing bamboo smoke distillate (BSD), BHT and -tocopherol incubated at $60 \pm 1^\circ\text{C}$ for 25 days. -●-, Control; -○-, α -Tocopherol 0.02%; -▼-, BHT 0.02%; -▽-, BSD 0.1%; -■-, BSD 0.5%; -□-, BSD 1.0%.

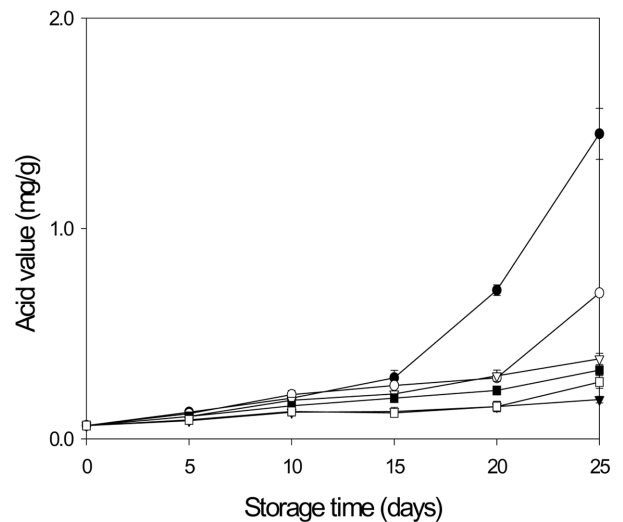


Fig. 4. Change of acid value of the lard containing bamboo smoke distillate (BSD), BHT and -tocopherol incubated at $60 \pm 1^\circ\text{C}$ for 25 days. -●-, Control; -○-, α -Tocopherol 0.02%; -▼-, BHT 0.02%; -▽-, BSD 0.1%; -■-, BSD 0.5%; -□-, BSD 1.0%.

내지 않았으나 그 후로는 급격히 변화하였으며 1.0% 죽초액 첨가구는 합성항산화제 BHT 0.02% 첨가한 처리구와 함께 저장기간 동안 뚜렷한 산패 억제효과를 나타내어 일정 범위 내에서 죽초액의 농도가 증가할수록 과산화물 생성 억제효과가 증가함을 알 수 있었다. Urasima(25)는 활성목초액을 대두유 중량에 대해 0.01% 첨가하고 잘 교반하면서 180°C 까지 가열하여 수분을 증발시킨 후 냉각하여 55°C 에서 저장하였을 때 과산화물가의 변화는 저장 13일만에 무첨가구의 31.2 meq/kg oil보다 적은 22.0 meq/kg oil을 나타내어 기름의 과산화물 생성 억제작용이 있었다고 하였으며 이러한 억제 작용은 목초액중의 페놀성물질에 의한 것이라고 하였다. 비록 사용한 재료가 틀리기는 하지만 목초액이나 죽초액은 모두 나무를 탄화시킬 때 얻어지

는 액체(31,32)로서 제조과정이 비슷하고 성분 또한 유사하여 (22,31,32) 얻어진 결과는 모두 유지에 대하여 일정한 과산화물 생성 억제작용이 있는 것으로 나타났으며, 이 작용에 대한 기작에 대해서는 앞으로 더욱 연구가 필요하리라 생각된다.

유지 저장 중 죽초액의 농도에 따른 산가의 변화

산가는 유지분자들의 가수분해에 의하여 형성된 유리지방산 함량의 척도이며, 유리지방산은 자동산화를 촉진하여 품질저하를 일으키는 원인이 된다. 서로 다른 농도의 죽초액을 팜유와 돈지에 첨가하여 항온저장 하면서 산가의 변화를 조사하여 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.

팜유에 있어서 산가는 죽초액 첨가구 및 무첨가구와 대조구

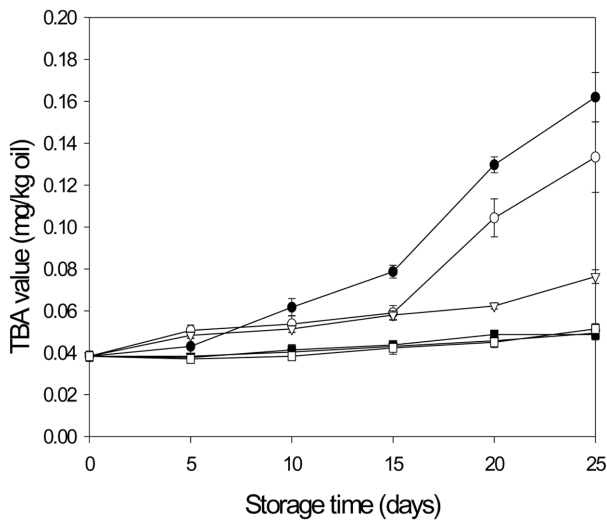


Fig. 5. Change of thiobarbituric acid(TBA) value of the palm oil containing bamboo smoke distillate (BSD), BHT and -tocopherol incubated at $60 \pm 1^\circ\text{C}$ for 25 days.

-●-, Control; -○-, α -Tocopherol 0.02%; -▼-, BHT 0.02%; -▽-, BSD 0.1%; -■-, BSD 0.5%; -□-, BSD 1.0%.

가 저장 10일까지 완만하게 증가하여 뚜렷한 산화안정 효과를 나타내었다. 그러나 그 후부터 무첨가구는 급격히 변하여 저장 25일의 산가는 초기 산가 0.06 mg/g 에서 1.91 mg/g 로 증가하였다. 그리고 죽초액 0.1%와 0.5% 첨가구는 α -tocopherol 0.02% 첨가한 것과 같이 10일까지 완만하게 산패가 일어났으며 이때 산가는 각각 0.30, 0.31, 0.37 mg/g 이었으나 저장 25일에는 1.13, 1.26 및 1.36 mg/g 로 증가하였다. 죽초액 1.0% 첨가한 것은 BHT 0.02% 첨가구와 비슷한 경향으로 높은 산화억제 효과를 나타내었고 저장 10일의 산가는 각각 0.14와 0.18 mg/g 이었으며 저장 25일에 0.39와 0.42 mg/g 로 무첨가구에 대비하여 79.58과 78.01% 억제되었다. 돈지의 경우 모든 처리구와 대조구의 산가 증가가 저장 15일까지 현저히 억제되었으며 초기 산가 0.06 mg/g 에서 저장 15일에 무첨가구, α -tocopherol, BHT 및 죽초액 0.1, 0.5, 1.0% 처리구의 산가가 각각 0.29, 0.24, 0.13, 0.21, 0.19 및 0.12 mg/g 이었다. 그 후부터 무첨가구는 산화가 급속히 일어나 25일째 산가는 1.45 mg/g 이었으나 죽초액 첨가구는 대조구와 같이 강한 산화억제 효과를 나타내었으며 이러한 효과는 죽초액 첨가농도의 증가에 따라 증가하였다.

식용유지의 산패는 산화적인 산패가 주로 일어나는데 빛, 온도, 수분, 산소 및 금속이온의 작용 하에서 대량의 free radical을 생성하는 동시에 hydroperoxide를 생성하고, hydroperoxide는 분해되어 aldehyde나 ketone등을 생성하는데, 후자는 산화제의 작용하에서 유기산을 생성하여 산가의 상승과 색깔의 변화 및 강렬한 산패취를 형성하는 원인이 된다. 이러한 free radical은 페놀성물질과 반응하여 안정한 상태를 유지하게 되므로 페놀성물질을 유지에 첨가하여 산화억제효과를 고찰한 연구결과들이 많이 보고되고 있다. Cho 등(33)은 탈지참깨박으로부터 유리형 페놀산, 에스터 페놀산, 불용성 페놀산을 추출하여 대두유에 각각 0.05%(w/w)씩 첨가하여 20일간 60°C 에서 저장하였을 때 산가는 각각 0.32, 0.35, 0.43 mg/g 으로 대조구의 1.13 mg/g 에 비하여 뚜렷한 유리지방 산가의 억제효과를 나타내었으며 BHA 0.02% 첨가구의 0.51 mg/g 에 비하여도 산화억제 효과가 높은 것으로 나타났다고 보고하였다. 뿐만 아니라 왕겨

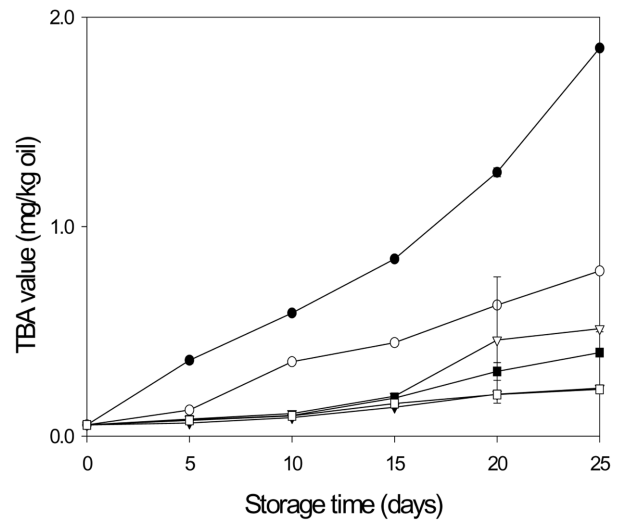


Fig. 6. Change of thiobarbituric acid(TBA) value of the lard containing bamboo smoke distillates (BSD), BHT and -tocopherol incubated at $60 \pm 1^\circ\text{C}$ for 25 days.

-●-, Control; -○-, α -Tocopherol 0.02%; -▼-, BHT 0.02%; -▽-, BSD 0.1%; -■-, BSD 0.5%; -□-, BSD 1.0%.

메탄올 추출물의 methanol-water 분획물에서도 강한 항산화 활성이 있는데 이는 페놀성 물질로 isovitexin이며 α -tocopherol과 같은 강도의 항산화 효과가 있다고 보고하였다(34,35). 이밖에도 참기름 중의 sesamol, 면실유의 gossypol, 대두유의 정제과정에서 얻은 lecithin(36)과 여러 향신료 중의 페놀성 물질(37)들은 유지의 천연 항산화제로 그 항산화 효과가 있다고 하였다. 그런데 죽초액에는 주요한 phenolic 화합물들이 $120.19 \mu\text{g/g}$ 함유되어 있으므로(22) 상기의 팜유와 돈지의 저장 중 유리지방 산가의 감소는 주로 죽초액의 페놀성분에 의한 것으로 생각되며 어떤 성분이 얼마나 작용하는가에 대해서는 죽초액에 존재하는 페놀성분에 대한 상세한 분석 및 이들 성분을 이용한 모델에서의 유지의 항산화 효과에 대한 연구가 더 필요하리라 생각된다.

유지 저장 중 죽초액의 농도에 따른 TBA의 변화

TBA는 유지중의 불포화지방산이 산패가 일어나면 peroxide와 carbonyl 화합물을 형성하게 되며, 이때 생성된 malonaldehyde는 2-thiobarbituric acid(TBA)와 반응하여 적색의 복합체를 생성하는 정성반응을 일으키므로 TBA가 측정으로 지방질의 산패도를 알아볼 수 있다. 죽초액 0.1, 0.5 및 1.0%를 각각 팜유와 돈지에 첨가하고 BHT, α -tocopherol을 각각 0.02% 첨가하여 60°C 에서 25일간 항온저장 하였을 때 그것들의 TBA가 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

저장과정 중 팜유의 산화안정성에 미치는 영향은 죽초액의 농도가 증가할수록 크게 나타났으며 죽초액 0.5%와 1.0% 첨가한 것이 BHT 0.02% 첨가한 것과 같은 수준으로 산화 안정효과를 나타내었고 죽초액 0.1% 첨가구는 저장 15일 이내에서 α -tocopherol 0.02% 첨가구와 비슷하였으나 0.5%와 1.0% 첨가구나 BHT 0.02% 첨가구의 수준에는 미치지 못하였다. 돈지의 경우 저장 15일까지 죽초액 0.1, 0.5, 1.0% 첨가구와 BHT 0.02% 첨가구의 산화억제 효과는 비슷하였으나 TBA는 저장초기의 0.05 mg/kg oil 에서 15일후에는 각각 0.19, 0.18, 0.16 및 0.14 mg/kg oil 로 증가하였다. 그러나 무첨가구는 저장기간 중

Table 1. Induction periods and relative antioxidant effectiveness (RAE) of palm oil containing deferent concentration of bamboo smoke distillate

Sample	Induction periods (days)	RAE
Palm oil	10.95 ± 1.13	100.00 ± 1.13
α-Tocopherol 0.02%	10.46 ± 1.01	95.53 ± 1.01
BHT 0.02%	12.83 ± 0.51	117.17 ± 0.51
BSD-I	10.72 ± 0.24	97.89 ± 0.24
BSD-II	13.65 ± 0.10	124.66 ± 0.10
BSD-III	21.24 ± 0.09	193.97 ± 0.09

BSD-I: 0.1% bamboo smoke distillate.
 BSD-II: 0.5% bamboo smoke distillate.
 BSD-III: 1.0% bamboo smoke distillate.

Table 2. Induction periods and relative antioxidant effectiveness (RAE) of lard adding deferent concentration of bamboo smoke distillate

Sample	Induction periods (days)	RAE
Lard	0.74 ± 0.06	100.00 ± 0.06
α-Tocopherol 0.02%	7.51 ± 0.01	1014.86 ± 0.01
BHT 0.02%	20.47 ± 0.02	2766.22 ± 0.02
BSD-I	6.39 ± 0.011	863.51 ± 0.01
BSD-II	6.86 ± 0.03	22.97.41 ± 0.03
BSD-III	12.37 ± 0.01	1671.62 ± 0.01

BSD-I: 0.1% bamboo smoke distillate.
 BSD-II: 0.5% bamboo smoke distillate.
 BSD-III: 1.0% bamboo smoke distillate.

안 TBA가 직선 상승하는 경향을 보여 돈지의 불포화지방산이 급격히 산화됨을 알 수 있었다. 팜유나 돈지를 비교적 높은 온도에서 저장할 때 유지 중의 과산화물이 급속히 분해되면서 free radical이 형성되어 유지의 산화가 촉진되는데 이때 항산화제가 갖고 있는 활성 수소는 각종 free radical과 반응하여 비교적 안정한 공명혼성체를 형성한다. Lee 등(23)은 재래식과 기계식 방법으로 제조한 죽초액을 1.0% 첨가하였을 때의 DPPH radical scavenging 효과가 BHT 1.0×10⁻⁴ M 수준보다 뚜렷이 높았다고 보고하였는데 본 실험결과에서는 죽초액 무첨가구의 TBA가는 급격히 상승하였으나 죽초액을 첨가한 유지의 TBA가는 농도의 증가에 따라 뚜렷한 억제 효과를 나타내었는데 이는 죽초액의 free radical 포집력에 의한 것으로 인정되므로 진일보의 실험이 요구된다.

죽초액의 유지 산패에 대한 유도기간 및 상대적 항산화 효과

팜유와 돈지의 산패에 대한 죽초액의 유도기간 및 상대적 항산화효과를 조사하였다(Table 1, 2). 팜유에서 항산화제를 첨가하지 않았을 때의 유도기간은 10.95일이었으며 α-tocopherol과 BHT를 각각 0.02% 첨가하였을 때 유도기간은 10.46일과 12.83일이었으며 죽초액 0.1%, 0.5%, 1.0% 첨가구는 각각 10.742, 13.65, 21.24일이었다. 죽초액 0.1% 첨가구의 유도기간은 BHT 0.02% 첨가구보다 낮았으나 죽초액 0.5%와 1.0% 첨가구는 모두 높은 산화지연효과가 확인되었다. 그리고 α-tocopherol 0.02% 첨가구의 유도기간이 무첨가구에 비하여 낮았는데, Hu등(38)의 연구에 의하면 α-tocopherol은 유지의 종류에 따라 최적 작용

농도가 서로 다르며, 돈지에서는 0.05%, 대두유는 0.05%, 해바라기씨 기름은 0.04% 이었다고 보고하였고 이는 이들 유지자체가 어느 정도 α-tocopherol을 함유하고 있기 때문이라고 지적하였다. Cort(39)는 tocopherol이 동물성 유지에는 효과적이지만 식물성 유지에는 효과가 낮다고 하였고 Beak(40)은 α-tocopherol을 대두유에 첨가하였을 경우 항산화효과를 볼 수 없었다고 하였는데 상기의 결과는 팜유자체가 α-tocopherol성분을 많이 함유하여 이를 첨가할 경우 최적인 작용농도가 초과되어 나타나는 부작용이 아닌가 생각되며 이에 대한 확인실험이 필요하다고 생각된다. 돈지의 경우 죽초액 무첨가구의 유도기간은 0.74일이었고 α-tocopherol과 BHT를 각각 0.02% 첨가하였을 때 유도기간은 7.51일과 20.47일이었으며 산화 지연효과는 무첨가구에 비하여 각각 10.15배와 27.66배를 나타내었다. 돈지에 죽초액을 0.1, 0.5 및 1.0% 첨가하였을 때의 유도기간은 각각 6.39, 6.86 및 12.37일이었으며 이는 무첨가구에 비하여 각각 8.64, 9.27 및 16.72배 산화 지연효과가 있음을 나타낸다. 그리고 죽초액 무첨가구의 팜유와 돈지의 유도기간은 각각 13.97과 1.08일로서 산화속도는 돈지의 편이 팜유에 비해 빨랐으며 반대로, 팜유가 돈지에 비해서 저장기간 동안 산화에 더 안정하였다. 죽초액을 0.1, 0.5 및 1.0% 첨가한 각각의 식용유지를 무첨가구와 비교하였을 때 상대적 항산화 효과는 팜유에 있어서 97.89, 124.66 및 193.97%이었고 돈지에 있어서는 863.51, 922.97 및 1671.62%이었고 BHT를 0.02%첨가하였을 때 팜유와 돈지에 대하여 117.17과 2766.22%이었다.

위의 결과에서 팜유에 있어서 처리구 사이의 상대적인 항산화 효과는 1.0% 죽초액 > 0.5% 죽초액 > BHT 0.02% > 죽초액 0.1% > α-tocopherol 0.02%의 순이었으며 돈지에 있어서 상대적인 항산화 효과는 BHT 0.02% > 1.0% 죽초액 > α-tocopherol 0.02% > 0.5% 죽초액 > 죽초액 0.1%의 순이었다. 위의 결과로부터 죽초액의 첨가가 농도의 증가에 따라 식용유지의 산화안정성에 효과가 큼을 확인하였고 아울러 상대적인 산화안정성은 팜유보다 돈지에 대한 효과가 더 큼을 알 수 있었으며 죽초액을 돈지 무게에 대해 1.0% 첨가하였을 때의 산화억제 효과가 BHT 0.2% 첨가하였을 때와 비슷한 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서, 죽초액을 돈지를 주요한 소재로 하는 튀김유나 분말유지의 가공에 첨가하면 보다 좋은 산패억제 효과를 얻을 것으로 생각되며 이와 같은 결과는 팜유나 돈지의 조성과 관련이 있는 것으로 생각된다(33). 그리고 죽초액을 1.0% 이상 첨가하였을 때에는 산화억제효과는 좋으나 훈취가 지나치게 짙어서 관능적으로 좋은 결과를 얻지 못하였으므로 실험결과에서 제외하였다.

결 론

저장기간 동안 일정 농도의 죽초액 첨가가 팜유와 돈지의 과산화물, 산가, TBA의 증가를 느리게 하여 초기 유지의 변패를 지연시키고 유리지방산과 불포화지방산의 산패를 억제하여 유지의 품질 변화를 지연시켰다. 뿐만 아니라 일정한 조건 하에서 죽초액의 첨가농도가 증가할수록 산화억제효과는 더 뚜렷하였으며 1.0%의 죽초액 첨가가 팜유와 돈지의 저장과정에 천연항산화제 α-tocopherol과 합성항산화제인 BHT 첨가에 비하여 산화억제 효과가 더 높거나 비슷하게 나타났다. 따라서 죽초액을 이용한 산화방지제의 사용이 가능함을 시사하였다.

요 약

저장기간 동안 죽초액을 첨가한 팜유와 돈지는 뚜렷한 산패 억제 효과를 보였으며 과산화물가, 산가, TBA가 등 항산화효과는 농도가 증가함에 따라 비례적으로 증가하였고 그 중에서 죽초액 1.0%를 첨가하였을 때의 효과가 가장 좋았으며 그 정도는 BHT 0.02% 첨가하였을 때와 유사하였거나 더 좋았고 α -tocopherol 0.02% 첨가한 것보다는 월등히 높은 산화억제 효과를 보였다. 각 식용유지에 죽초액의 첨가량을 달리하였을 때 유효기간과 상대적 항산화효과는 농도가 증가할수록 크게 나타났으며 죽초액 1.0% 첨가가 팜유와 돈지에 대하여 유효기간은 각각 21.24일과 12.37일이었고 상대적 항산화효과는 각각 193.97%와 1671.62%로 나타나 죽초액은 돈지에 대한 산화안정성이 팜유에 비하여 컸다.

감사의 글

본 논문은 2001년도 한국과학재단의 연구비지원에 의하여 수행된 연구(2001-1-22000-006-1)의 일부로서 연구비 지원에 감사를 드립니다.

문 헌

- Waslien CI, Rehwoldt RE. Micronutrients and antioxidants in processed foods analysis of data from 1987 food additives survey. *Nutr. Today* 20: 33-37 (1990)
- Ames BN, Hollstein MC, Cathcart R. Lipid peroxidation and oxidative damage to DNA. pp. 332-344. In: *Lipid Peroxide in Biology and Medicine*. Academic Press Inc., New York, NY, USA (1982)
- Shin HS. The present situation and development direction of edible lipids in our country. *Food Sci. Ind.* 23: 1-5 (1990)
- Joint. FAO/WHO Expert Committee in Food Additive. NY, USA pp. 45-52 (1968)
- Gilbert D, Golerg L. Liver response test. III. Liver enlargement and stimulation of microsome processing enzyme activity. *Food Cosmetic Toxicol.* 12: 121-125 (1965)
- Omaye ST, Reddy KA, Cross CE. Effect of butylated hydroxytoluene and other antioxidants on mouse lung metabolism. *Toxicol. Environ. Health* 56: 186-191 (1997)
- Kerr R, Lane B, Liever CS. Liver growth induced by butylated hydroxytoluene. *Clin. Res.* 36: 150-156 (1996)
- Pratt DE, Hudson B. Natural antioxidant not exploited commercially. pp. 163-187. In: *Food Antioxidants*. Hudson B. J. (ed), Elsevier, New York, NY, USA (1990)
- Larson RA. The antioxidants of higher plants. *Phytochem.* 27: 967-172 (1988)
- Choi U, Shin DH, Chang YS, Shin JI. Screening of natural antioxidant from plant and their antioxidative effect. *Korean J. Food Sci. Technol.* 24: 142-148 (1992)
- Farag RS, Badei AZ, Hewed FM, El-Baroty GSA. Antioxidant activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation on aqueous media. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66: 790-197 (1989)
- Farag RS. Influence of thyme and clove essential oils on cottonseed oil oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66: 798-804 (1989)
- Kim SY, Kim JH, Kim SK. Selection of herb medicine for anti-oxidation. *J. Agric. Sci. Chungnam Natl. Univ.* 19: 101-107 (1992)
- Ji CI, Byun HS, Kang JH, Lee TG, Kim SB, Park YH. The antioxidative activities of spices extracts on edible soybean oil. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 21: 551-556 (1992)
- Yoo JS, Kimura YK, Nasi HG. Spice Sciences. (2) Antioxidation of spice. *Food Ind.* 14: 57-59 (1971)
- Tokumaru SK. Antimicrobial and antioxidation of spice. *New Food Ind.* 30: 10-19 (1988)
- Baek SE. The oxidation stability of soybean, palm, fish oil and lard affected by crude gingerol. *Korean J. Soc. Food Sci.* 9: 298-302 (1993)
- Lee YK, Lee HS. Effects of onion and ginger on the lipid peroxidation and fatty acid composition of mackerel during frozen storage. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 19: 321-329 (1990)
- Beak SE, Woo SK. Antioxidant activity of crude gingerol. 1. Thermal stability of gingerol form ginger and effect of its concentration on the oxidation of soybean oil. *Korean J. Soc. Food Sci.* 9: 33-36 (1993)
- Labuza TP. Kinetics of lipid oxidation in foods. *Food Technol.* 47: 335-340 (1973)
- Allen KA. The Inhibition of Fat Oxidation Process. Pergamon Press Ltd., London, UK. pp. 1-27 (1967)
- Lee FZ, Eun JB. Physical and chemical characteristics of bamboo smoke distillates made by mechanical steel kiln and traditional earth kiln. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31: 251-256 (2002)
- Lee FZ, Choi SH, Eun JB. The nitrite scavenging and electron donating ability of bamboo smoke distillates made by steel kiln and earth kiln. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 719-724 (2002)
- Shiramune TS. Lipids powder and its manufacturing method. *Jpn Patent* 6,192,682 (1994)
- Urasima SI. Edible oil and its manufacturing method. *Jpn Patent* 10,140,177 (1998)
- Woo N, Ahn MS, Lee KY. Antioxidative effect of Aloe (*Aloe arborescences*) extracts on linoleic acid and soybean oil. *Korean J. Soc. Food Sci.* 11: 536-541 (1995)
- AOCS. Sampling and Analysis of Commercial Fats and Oils. 3rd ed. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, IL, USA. pp. 8-53 (1978)
- Maillard MN, Berset C. Evolution of antioxidation activity during kilning: role of insoluble bound phenolic acids of barely and malt. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1789-1793 (1995)
- Kirschenbauer R. Fats and Oil - An Outline of Their Chemistry and Technology, 2nd ed., Reinhold Publishing Corp., New York, NY, USA. pp. 1-5 (1960)
- Maeng YS, Park HY. Antioxidant activity of ethanol extract from Dodok (*Codonopsis lanceolata*). *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 311-316 (1991)
- Ikesima Y. Manufacturing Process and Application of Bamboo Charcoal and Bamboo Vinegar. Hanlim Journal Co., Seoul, Korea. pp. 121-158 (1987)
- Kim GE, Park SB, Ahn KM. Charcol and Wood Vinegar: Function and Manufacturing Process. Hanlim Journal Co., Seoul, Korea. pp. 36-50 (1999)
- Cho HS, Ahn MS. Antioxidative effect of phenolic acids in defatted perilla four on soybean oil. *Korean J. Soc. Food Sci.* 15: 55-60 (1999)
- Ramarathnam N, Osawa T, Namiki M, Kawakishi S. Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 1. Isolation, fractionation, and partial characterization. *J. Agric. Food Chem.* 36: 316-321 (1988)
- Ramarathnam N, Osawa T, Namiki M, Kawakishi S. Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 2. Identification of isovitexin A C-glycosyl flavonoid. *J. Agric. Food Chem.* 37: 732-738 (1988)
- Kim DH. Food Chemistry. Tam-gu Co., Seoul, Korea. pp. 593-612 (1992)
- Choi U, Shin DH, Chang YS, Shin JI. Screening of natural antioxidant from plant and their antioxidative effect. *Korean J. Soc. Food Sci.* 24: 142-147 (1992)
- Hu CR, Gu WY. The effects of D- α -tocopherol on the oxidative stability of edible oil. *Chinese J. Grain Lipids* 3: 3-6 (2003)
- Cort WM. Antioxidant activity of tocopherol, ascorbic acid and their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51: 321-327 (1974)
- Beak SE. The oxidation stability of soybean, palm, fish oil and lard affected by crude gingerol. *Korean J. Soc. Food Sci.* 9: 298-302 (1993)