

유지식품의 조리 중 기능성분의 변화

최 은 옥
인하대학교 식품영양학과

Changes of Functional Components Present in Lipid Foods during Cooking

Eunok Choe
Dept. of Food and Nutrition, Inha University

Abstract

Lipid-based functional components present in foods undergo chemical changes during cooking. Useful n-3 and n-6 fatty acids, phytosterols, tocopherols, and carotenoids are degraded by thermal cooking such as frying, resulting in loss of their physiological functions. However, conjugated linoleic acid and diacylglycerols can be formed during heating, which would be beneficial to the health. Degree of degradation and formation of the functional components depends on the cooking method, cooking temperature and time, lipid matrix containing the components, and the presence of other materials. Although it is clear that the content of each functional component varies during long-heating in a model system consisting of small numbers of components, the real foods cooked in a small scale for a limited cooking time do not show highly significant differences in the functional components contents from raw food materials.

Key words: functional components, lipids, cooking

I. 서 론

식품기술이 발전하고 국민 소득 수준이 향상됨에 따라 영양의 과잉 섭취와 서구화된 식생활로 인한 고혈압, 심장질환, 당뇨, 비만 등의 생활 습관병이 증가하고 있으며 이에 따라 건강에 대한 개인과 사회의 관심 및 비용이 크게 증가하고 있다. 건강한 생활을 지향하는 기능성 식품산업은 전세계적으로 가장 빠르게 성장하고 있으며, 유지 식품의 선택에 있어서도 소비자들은 비싸더라도 건강지향적인(healthier and more-expensive) 유지식품을 선호하고 있다(Sloan AE 2005). 식품과 신체에서의 지방의 기능성과 역할에 대한 연구들이 많이 발표되고 있으며, 유지식품과 관련된 기능성 성분에는

n-3 및 n-6 지방산 (Jacobsen C 2004, Gebauer S 등 2005, Sinclair A 등 2005), gamma linolenic acid(GLA; Kapoor R 2005), conjugated linoleic acid(CLA; O'Shea M 등 2005), diacylglycerols(DAG; Matsuo N 2005), 인지질, phytosterols(Moreau RA 2005), tocopherols, phenol 화합물, carotenoids 등이 있다(Table 1). 이들 성분은 식품의 조리 가공 중 환경 요인에 의하여 물리, 화학적 변화를 받아 그 기능성을 상실하거나 혹은 생성되어 함량이 증가하기도 한다. 본 고는 조리에 따른 지질 성분의 기능성 변화를 기능성분의 화학적 변화를 중심으로 다루고자 한다.

1. n-3 와 n-6 지방산

대표적인 기능성 지방산으로는 n-3 지방산인 linolenic acid(Ln), eicosapentaenoic acid(EPA), docosahexaenoic acid(DHA)와 n-6 지방산인 linoleic acid(Lo)와 arachidonic acid(An)가 있다. 이들은 구조 중에 이중결합을 2개 이상 가진 고도불포화 지방산(polyunsaturated fatty acids;

Corresponding author: Eunok Choe, Inha University, 253 Yonghyundong, Namku, Incheon 402-751, Korea
Tel : 032-860-8125
Fax : 032-862-8120
E-Mail : eechoe@inha.ac.kr

PUFA)으로 산소에 의해 쉽게 산화되어 기능성을 상실한다. 그러나 조리시간이 제한된 조리 환경과 복합적인 성분이 함께 존재하는 실제 식품 system에서는 지방산이 단독으로 존재하는 단일 반응 system에 비해 가공이나 조리 중 이들 지방산 변화가 크지 않고 산화행태 또한 지방산의 종류에 따라 다르다.

식용유지는 필수지방산인 Lo와 Ln을 공급하는 중요한 식품으로, 제조공정이나 단순한 가열에 의해서 혹은 식품을 튀길 때 구성지방산이 변화하는데 변화 정도는 가공 또는 조리 환경에 따라 차이가 있다. Acid clay로 탈색한 뷔은 참기름은 탈색하지 않은 참기름에 비해 Lo가 증가하는 경향을 보였으며(Kim I 와 Choe E 2005), 뷔은 참기름을 180°C에서 40시간동안 가열할 때 Lo가 42%에서 37%로 감소하였다(Kim I 와 Choe E 2004). 또한 150°C 대두유, 우지, 팜유에서 증숙면을 30분 간격으로 24시간동안 튀길때에도 Ln과 Lo가 유의적으로 감소하였는데, 대두유에서는 8.1%에서 5.0%로, 우지에서는 4.9%에서 3.5%로 Ln이 감소하였고, 팜유에서는 16.0%에서 8.3%로 Lo가 감소하였다(Choe E 와 Lee J 1998). 튀김 중 튀김유에서의 Lo와 Ln의 감소는 유지의 가열산화로 야기된 결과로 유지의 가열은 이를 기능성 지방산의 손실 뿐 아니라 유지 산화로 생성된 화합물이 분해되거나 중합되어 유지 품질을 저하시킨다. 그러나 참깨를 microwave oven(2,450 MHz)으로 roasting 한 후 추출한 참기름과 unroasted 참깨에서 추출한 참기름은 참깨의 처리 방법에 관계없이 지방산 조성에 유의한 차이를 보이지 않았으며($p>0.05$), 43.8-48.6% 정도의 Lo를 함유하였다(Yoshida H 등 1995). 올리브유를 2,450 MHz의 microwave로 10분간 가열한 경우 Lo와 Ln은 별다른 변화를 보이지 않았다(Cossignani L 등 1998). 이와 같이 microwave heating이 유지의 지방산 조성에 유의한 영향을 미치지 않은 것은 가열시간이 20분 이내로 매우 제한적이었던 때문인 것으로 생각된다.

한편, 주된 성분은 아니지만 인위적으로 첨가하거나 혹은 자연적으로 식품에 함유되어 있는 지질의 지방산 조성도 식품의 조리 과정 중 변화된다. 올리브유, 해바라기유, 땅콩유를 첨가한 밀가루 반죽을 2,450 MHz의 microwave로 15분간 조리하였을 때 230°C conventional oven에서 45분간 조리하였을 때에 비해 조리된 반죽의 PUFA 함량이 유의적으로

낮아($p<0.05$) 밀가루 반죽을 microwave oven을 이용하여 조리할 때 기능성 지방산 손실이 많은 것으로 나타났다(Caponio F 등 2003).

육류 지질을 구성하고 있는 지방산 역시 조리 중 약간의 변화를 받는 것으로 보고되었다. 180°C 올리

Table 1. Functional components found in lipid foods

Components	Suggested functions
n-3 fatty acids	<ul style="list-style-type: none"> reduce the risk of coronary heart disease (CHD) and CVD(cardiovascular disease) via antiarrhythmic effects, decreased platelet aggregation, and decreased triacylglycerol levels reduce hypertension reduce the symptoms of rheumatoid arthritis play an important role in the brain, retina, and nervous tissue decrease ulcerative colitis
n-6 fatty acid	<ul style="list-style-type: none"> lower total (LDL) cholesterol-lowering effect correct the symptoms of essential fatty acid deficiency
Gamma linolenic acid (GLA)	<ul style="list-style-type: none"> reduce the risk of heart attack and diabetes reduce the risk of rheumatoid arthritis/ acute respiratory distress syndrome (ARDS) prevent cancer help prevent/ treat atopic dermatitis
Conjugated linoleic acid (CLA)	<ul style="list-style-type: none"> decrease body fat, body weight, and body mass index give anticarcinogenic, antiatherogenic, antidiabetic and antithrombic activity
Diacylglycerols (DAG)	<ul style="list-style-type: none"> reduce body weight and body fat - antiobesity effect
Phospholipids	<ul style="list-style-type: none"> may reduce the risk of cognitive dysfunction in the elderly decrease the lipid oxidation decrease oxidation and polymerization inhibit absorption of cholesterol and reduce the risk of CHD
Phytosterols	<ul style="list-style-type: none"> decrease the risk of breast, colon, and prostate cancer
Tocopherols	<ul style="list-style-type: none"> decrease the lipid oxidation show vitamin E activity reduce the oxidation and cancer act as a phytoestrogen
Phenolic compounds	<ul style="list-style-type: none"> reduce the risk of cardiovascular disease and cancer prevent hypertension and dementia enhance cognition ability reduce wrinkle formation
Carotenoids	<ul style="list-style-type: none"> reduce the oxidation and cancer show vitamin A activity

브유에서 3분간 pan-frying한 닭고기 patty는 조리 전에 비해 n-3, n-6 지방산을 대체로 많이 함유하였으나, microwave oven으로 3분간 조리한 닭고기 patty는 조리 전과 유의한 차이를 보이지 않았다(Echarte M 등 2003). 소고기 patty를 microwave oven으로 3분간 조리하였을 때 조리 전에 비해 n-3, n-6 지방산 함량이 오히려 감소하였지만 n-6/n-3 비율을 변화시키지는 못하였다, pan-frying은 조리된 소고기 patty에서의 n-6/n-3 비율을 유의적으로 감소시켰다(Table 2). 따라서 microwave cooking보다는 pan-frying이 육류의 PUFA 변화를 많이 유발한다고 할 수 있다. 양고기는 2,450 MHz의 microwave로 21분간 또는 200°C의 전기 grill에서 14분간 조리되는 동안 소고기에서와 마찬가지로 An과 Ln, DHA 함량이 감소하였다(Maranesi M 등 2005).

생선 역시 비교적 많은 양의 지질을 함유하며 육류와는 달리 Lo, Ln 외에도 EPA, DHA 등의 기능성 지방산을 공급할 수 있는 좋은 식품이지만 이들 지방산의 높은 불포화도로 인하여 조리 중 산화되기 쉽다.

Table 2. Fatty acid changes in beef and chicken patties (from Escharte M and others 2003)

	beef			chicken		
	raw	micro-waved	fried in olive oil	raw	micro-waved	fried in olive oil
MUFA	4.52 ^b	4.41 ^a	5.06 ^c	4.86 ^a	5.17 ^b	5.84 ^c
PUFA	0.69 ^b	0.49 ^a	0.51 ^a	1.29 ^a	1.29 ^a	1.40 ^b
n-3	0.06 ^a	0.04 ^a	0.08 ^b	0.08 ^a	0.08 ^a	0.09 ^a
n-6	0.64 ^b	0.45 ^a	0.43 ^a	1.20 ^a	1.20 ^a	1.31 ^b
n-6/n-3	11.25 ^b	11.25 ^b	5.37 ^a	15 ^a	15 ^a	14.56 ^a

SFA, saturated fatty acids; MUFA, monounsaturated fatty acids; PUFA, polyunsaturated fatty acids.

Within each type of meat, different letters in the same row denote significant differences($p < 0.05$) among cooking methods.

그러나 실제 여러 연구에 의하면 조리 중 이들 지방산의 변화는 기대만큼 크지 않다. 연어를 찌거나(steaming), 기름을 두르지 않고 pan-frying하거나, 올리브유, 옥수수유, 부분 경화유(partially hydrogenated vegetable oil)를 두르고 pan-frying하였을 때 연어 지질에서의 조리에 따른 EPA, DHA, Lo와 Ln 변화는 미미하였다(Table 3; Al-Saghir S 등 2004). 특히 찌거나 기름을 두르지 않고 pan-frying한 연어는 조리하지 않은 연어의 지방산 조성과 거의 차이를 거의 보이지 않았다. 기름을 두르고 pan-frying한 연어는 사용한 기름의 종류에 따라 이들 지방산이 변화된 정도가 달라서, olive유를 사용한 경우 oleic acid가, 옥수수유를 사용한 경우 Lo 함량이 다소 증가하였다. 그러나 이러한 지방산 조성의 변화는 조리과정에 따른 생선지질의 산화에 의한 결과이기보다는(Table 4), 사용한 기름이 연어에 전이된 결과로 해석되었다.

연어를 180°C 올리브유 또는 대두유에서 4분간 pan-frying했을 때 조리된 연어의 EPA 함량은 감소한

Table 3. Relative contents (%) of polyunsaturated fatty acids in salmon fillets after various cooking (from Al-Saghir S and others 2004)

Fatty acid	Raw	Without oil	Cooked			
			Pan-fried with olive oil	Pan-fried with corn oil	Pan-fried with phPO ^a	Steamed
18:2	8.5	8.5	7.4	11.3	8.8	8.7
20:4	0.8	0.9	0.7	0.8	0.7	0.8
18:3	2.9	2.8	2.6	2.8	2.6	2.9
18:4	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	1.1
20:5	4.3	4.4	3.4	3.9	3.7	4.2
22:3	2.1	2.2	1.9	2.1	1.8	2.0
22:6	6.7	6.8	5.8	6.3	5.7	6.7
n-3/n-6	1.8	1.9	1.8	1.2	1.4	1.6

^aphPO, partially hydrogenated plant oil.

Table 4. Lipid oxidation parameters of the extracted salmon lipid (from Al-Saghir S and others 2004)

treatment ^c	AV (mg KOH/g)	PV (meq/kg)	(mean ± standard deviation)		CD(%)
			p-AV	CD(%)	
raw	1.79±0.02 ^c	2.00±0.25 ^a	0.30±0.03 ^a	0.39±0.01 ^a	
pan-frying without oil	1.24±0.01 ^a	2.35±0.07 ^a	1.13±0.22 ^b	0.42±0.01 ^a	
pan-frying with olive oil	1.43±0.08 ^{a,b}	5.70±0.70 ^b	1.69±0.57 ^b	0.39±0.01 ^a	
pan-frying with corn oil	1.36±0.01 ^a	3.75±0.35 ^b	0.97±0.27 ^{a,b}	0.40±0.01 ^a	
pan-frying with phPO	1.54±0.03 ^b	2.60±0.09 ^a	1.60±0.42 ^b	0.42±0.01 ^a	
steaming	1.53±0.05 ^b	1.95±0.11 ^a	0.50±0.04 ^a	0.40±0.01 ^a	

^{a-c} Different letters in a column indicate significant differences ($p < 0.05$).

AV, acid value; PV, peroxide value; p-AV, p-anisidine value; CD, conjugated dienes. phPO, partially hydrogenated plant oil.

반면 An과 Lo는 증가하였다(Table 5). 그러나 DHA의 함량은 연어의 pan-frying 전후에 유의한 차이를 보이지 않았다. 연어를 올리브유를 두르고 200°C oven에서 30분간 roasting한 경우에도 pan-frying과 비슷한 경향이 관찰되었으나 변화폭이 더 크게 나타났으며 DHA는 pan-frying한 연어와는 다르게 유의하게 증가하였다 (Escharte M 등 2001).

정어리를 올리브유에서 4분간 pan-frying하거나, pan-frying 후 -20°C에서 4개월간 냉동한 후 다시 70°C conventional oven에서 19분간 재가열하거나, 또는 pan-frying 후 -20°C에서 4개월간 냉동한 후 다시 2,450 MHz의 microwave oven에서 6분간 재가열하여 지방산 조성을 비교한 연구는 조리후 냉동시킨 정어리의 재가열 방법에 따라 지방산이 선택적으로 소비되고 있음을 보여주었다(Castrillon AM 등 1997). 정어리는 올리브유로 pan-frying함으로써 Ln, An, EPA, DHA 등의 기능성 지방산 함량이 감소하였다. 또한 frying 후 냉동하여 재가열한 정어리는 pan-frying한 정어리에 비해 이들 지방산 함량이 적었으며 conventional oven보다 microwave oven을 사용하여 재가열한 경우 감소폭이 커다 (Table 6).

정어리에서 껍질, 내장, 비늘 등을 제거한 후 뜯 fillet의 경우에도 앞과 비슷한 경향이 관찰되었는데, 정어리 fillet을 180°C 올리브유에서 4분간 pan-frying하거나, oven에서 굽거나, 혹은 grilling을 하였을 때 정어리 fillet의 Ln, EPA, DHA 함량은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 그 함량은 조리방법에 따라 다소 차이가

Table 5. Fatty acid contents (g/100 g fat) of salmons after cooking (from Escharte M and others 2001)

Fatty acid g/100g fat	Cooking method			
	Raw	Pan-frying with olive oil	Pan-frying with soybean oil	Roasting with olive oil
16:0	10.92 ^{ad}	12.32 ^c	11.77 ^{dc}	10.25 ^a
16:1	5.37 ^c	4.75 ^b	4.43 ^b	3.90 ^a
18:0	2.01 ^a	2.62 ^b	2.58 ^b	2.09 ^a
18:1	11.41 ^a	13.49 ^{bc}	12.27 ^{ab}	14.56 ^c
18:2	2.89 ^a	3.80 ^b	5.20 ^c	4.96 ^c
18:3	0.88 ^b	0.55 ^a	1.33 ^c	1.35 ^c
20:4	0.11 ^a	0.15 ^b	0.14 ^b	0.18 ^c
20:5	8.75 ^c	7.83 ^b	7.35 ^b	5.34 ^a
22:6	8.76 ^a	8.9 ^a	8.59 ^a	10.51 ^b

Different letters denote significant differences among sample($p < 0.05$) for every parameter.

있었다(Table 7; Garcia-Arias MT 등 2003). 특히 olive 유에서 pan-frying한 정어리 fillet에서 oleic acid 함량이 크게 증가하였는데 이것은 가열 방법에 의한 정어리 지질 변화가 아니라 지방 함량이 높은 생선에서 흔히 나타나는 frying유와 생선사이에서 지질이 교환(fat exchange)된 때문인 것으로 제시되었다. 조리된 정어리 fillet을 냉동한 후 conventional oven과 microwave oven으로 재가열했을 때도 조리 방법에 따라 이를 기능성 지방산 함량이 유의하게 달라서 microwave oven으로 재가열한 fillet에 대해서는 fillet을 oven-baking했던 경우가 grilling했던 경우에 비해 기능성 지방산의 총함량이 높았다. 그러나 conventional oven으로 재가열한 경우에는 반대 현상이 관찰되었다. 이것은 조리방법과 냉동 후 재가열방법이 정어리 fillet에 함유된 기능성 지방산의 안정성에 영향을 주고 있음을 암시하는 것이며 또한 Table 7에서 보는 바와 같이 조리방법과 재가열방법은 상호적으로 작용하고 있다. 조리하지 않고 얼린 정어리를 microwave oven으로 해동시키는 경우 conventional oven을 사용하는 것에 비해 지방산 조성 변화가 커다(Garcia-Arias MT 등 2003).

채소는 지질을 많이 함유하고 있지는 않지만 Lo, Ln과 같은 필수지방산 함량이 비교적 높아 영양적으로는 우수한 식품이다. 시금치는 건물 중량으로 5% 정도의

Table 6. Fatty acid composition (%) of sardine after cooking and storage(from Castrillon AM and others 1997)
(Mean ± standard deviation)

Fatty acid	Treatment		
	Raw	Pan-fried	Pan-fried, frozen, and reheated by conventional oven
C14:0	6.09±0.04 ^a	2.44±0.04 ^c	2.37±0.03 ^b
C16:0	19.61±0.17 ^a	14.18±0.27 ^d	15.60±0.04 ^b
C16:1	6.80±0.06 ^a	2.81±0.31 ^b	2.62±0.81 ^b
C18:0	3.98±0.06 ^a	3.57±0.09 ^b	3.50±0.03 ^b
C18:1	10.77±0.03 ^d	51.07±0.60 ^c	54.04±0.22 ^b
C18:2	1.33±0.03 ^d	4.21±0.09 ^b	3.97±0.04 ^c
C18:3	4.97±0.03 ^a	2.26±0.04 ^b	2.21±0.00 ^c
C20:4	7.55±0.05 ^a	3.39±0.06 ^b	2.95±0.01 ^c
C20:5	12.44±0.05 ^a	4.75±0.05 ^b	3.95±0.35 ^c
C22:5	1.63±0.03 ^a	0.81±0.09 ^b	0.43±0.00 ^c
C22:6	16.92±0.08 ^a	8.02±0.05 ^b	5.67±0.01 ^c
ΣPUFA	45.28±0.16 ^a	23.67±0.15 ^b	19.37±0.34 ^c
			17.42±0.04 ^d

^a Values in the same row bearing a different following letter are significantly different($p<0.05$) by Duncan's test.

지질을 함유하고 있으며 이 중 65% 정도가 Lo와 Ln이다. 시금치를 2분 또는 20분동안 blanching하거나 5분간 steaming하는 경우에도 지방산 조성은 별다른 변화를 보이지 않아(Choe E 등 2001) 일상적인 가열 조리는 시금치의 지방산 조성에 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

이상과 같이 Lo, Ln, EPA, DHA 등 식품에 존재하는 n-3, n-6 등의 기능성 지방산은 조리 과정 중 산화에 의해 함량이 줄어들지만 연속적으로 장시간 사용하는 튀김유 등을 제외한 조리시간이 짧은 일상적인 조리 과정에 의해서는 큰 손실은 없는 것으로 보인다.

2. Conjugated linoleic acid(CLA)

CLA는 Lo의 위치이성체들로 식품에는 대부분 cis-9, trans-11(9c, 11t) 이성체가 많고 10t, 12c 이성체도 생물학적 활성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다(Martin J-C 와 Valeille K 2002). Lo로부터 CLA가 생성되는 기전은 free radical 연쇄반응 기전과 intramolecular [1,3]-sigmatropic rearrangement로 설명된다(Fig. 1-2; Destaillat F 와 Angers P 2005). 1차 생성물은 9t, 11t 또는 10t, 12t 등의 trans, trans 형태의 CLA이며 이들이 200°C의 고온에서 분자내 재배열을 통해 (9c, 11t), (9t, 11c),

(10t,12c)의 이성체들을 생성하고 이들은 다시 [1,5]-sigmatropic rearrangement에 의해 (8t, 10c), (10c, 12t), (11c, 13t) 등의 다양한 CLA를 생성한다(Fig. 3).

Ha YL 등(1989)은 원유(raw milk)에 34.0 ppm 정도 함유된 CLA가 pasteurization에 의해 분해되어 28.3 ppm으로 감소함을 보고하여 CLA는 가열에 의해 분해됨을 보여 주었다. 우유뿐 아니라 우유 가공품인 치즈에서도 CLA가 발견되었지만(Lin H 등 1999), 경질 치즈의 CLA 함량은 치즈 종류와 무관하였다(Jiang J 등 1997). 또한 원료유의 열처리, curd의 cooking 온도와 molding 온도도 치즈의 CLA 함량에 영향을 주지 않아, 원유와 가열유로 제조한 숙성 치즈의 CLA 함량이 각각 8.6 ± 1.6 , 8.4 ± 1.5 mg/g fat이었다 ($p > 0.05$). 그러나 치즈 제조에 사용한 starter의 종류는 치즈의 CLA 조성에 유의한 영향을 준다는 가능성도 제기된 바 있다(Gnädig S 등 2004).

Shantha NC 등(1994)은 소고기를 다양한 방법으로 조리한 후 CLA 함량 변화를 살펴보았는데, broil한 beef steak는 raw meat(5.8~6.8 mg/g fat)에 비해 약간 많은 양의 CLA(5.9~7.6 mg/g fat)를 함유하였다. 또한 ground beef patty를 pan-frying, broiling, baking, microwaving의 방법으로 조리한 경우 raw meat에 비해

Table 7. Fatty acid contents (g/ 100g wet weight) of raw, fried, oven-baked and grilled sardine fillets (from Garcia-Arias MT and others 2003)

Fatty acid	Raw	Cooked			Cooked, frozen, and reheated by conventional oven			Cooked, frozen, and reheated by microwave oven		
		F	O	G	F	O	G	F	O	G
C14:0	0.94a	0.49Aa	0.85Ba	0.89Ba	0.48Aa	0.89Ba	1.20Cb	0.49Aa	1.23Bb	1.03Cc
C16:0	3.03a	3.01Aa	2.89Aa	3.18Ba	3.19Ab	3.13Ab	4.04Bb	3.74Ac	4.12Bc	3.55Cc
C16:1	1.05a	0.60Aa	1.04Ba	1.04Ba	0.60Aa	1.14Bb	1.34Cb	0.68Aa	1.40Bc	1.16Ca
C17:0	0.19a	0.10Aa	0.17Ba	0.16Ba	0.05Ab	0.14Ba	0.18Ca	0.05Ab	0.19Ba	0.14Ba
C18:0	0.61a	0.76Aa	0.65Ba	0.61Ba	0.71Ab	0.66Ba	0.79Cb	0.88Ac	0.78Bb	0.64Ca
C18:1	0.22a	10.8Aa	1.62Ba	1.72Ba	11.0Aa	1.54Bb	2.08Cb	15.0Ab	2.18Bc	1.81Ca
C18:1	1.66a	0.08Aa	0.23Ba	0.21Ba	0.00Ab	0.20Ba	0.23Ba	0.00Ab	0.20Ba	0.14Cb
C18:2	0.21a	0.89Aa	0.20Ba	0.22Ba	0.81Ab	0.22Ba	0.27Ca	1.13Ac	0.30Bb	0.25Ca
C20:0	0.24a	0.17Aa	0.24Ba	0.20Aa	0.13Ab	0.16Ab	0.24Ba	0.16Ab	0.27Bc	0.23Ca
C18:3	0.77a	0.48Aa	0.62Ba	0.91Ba	0.45Ab	0.66Bb	1.10Cb	0.48Aa	0.96Bc	0.79Cc
C20:1	0.50a	0.24Aa	0.49Ba	0.48Bab	0.21Ab	0.41Bb	0.52Ca	0.20Ab	0.52Ba	0.42Cb
C18:4	0.07a	0.05Aa	0.00Ba	0.09Aa	0.05Aa	0.05Ab	0.08Ba	0.05Aa	0.08Bc	0.06Ca
C22:1	1.12a	0.69Aa	0.91Ba	1.39Ca	0.58Ab	0.99Bb	1.61Cb	0.60Ab	1.37Bc	1.27Cc
C20:5	1.92a	1.01Aa	1.98Ba	1.99Ba	0.81Ab	1.55Bb	2.07Ca	0.75Ab	1.88Bc	1.55Cc
C22:5	0.25a	0.17Aa	0.25Ba	0.27Ba	0.09Ab	0.17Bb	0.22Cb	0.10Ab	0.22Bc	0.19Cb
C22:6	2.61a	1.70Aa	2.42Ba	2.84Ca	1.16Ab	1.96Bb	2.40Cb	1.33Ac	2.68Bc	2.50Cc

F: pan-fried with olive oil, O: oven-baked,
A (with respect to cooking method)

G: grilled
a (with respect to reheating method)

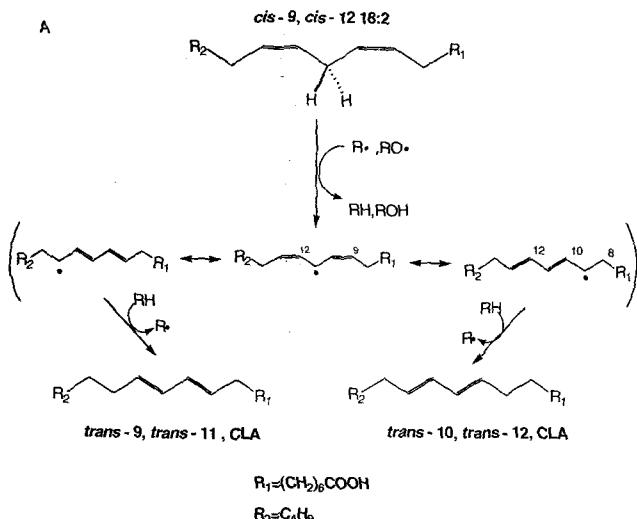


Fig. 1. Formation of 9, 11 CLA by free radical chain reaction mechanism (reprinted from Destaillat F and Angers P 2005)

CLA 양은 증가하였으나 조리법과 ground beef의 익한 정도(doneness)에 따른 CLA 함량의 유의한 차이는 발견되지 않았다(Table 8). 그러나 CLA양을 지방 무게에 대한 함량(/g fat) 대신 조리된 고기 양에 대한 함량(/g meat) 단위로 표시하고 실제 섭취하는 고기양으로 환산할 때는 조리방법과 doneness에 따라 가식부위와 지방함량에 차이가 나타나 소고기의 조리방법 및 doneness와 CLA 섭취량은 유의한($p<0.05$) 관계를 나타내었다. 고기 내부 온도가 60°C인 rare보다는 80°C인 well-done patty가 ground beef 1 g당 CLA 함유량이 높았으며 여러 조리법 중 baking이 소고기에서 가장 많은 CLA를 생성하였다.

Table 8. Conjugated linoleic acid concentration in ground beef patties cooked by various methods (from Shantha NC and others 1994)

Cooking method	Internal temp (°C)	Fat content (%)	Yield (%)	Total CLA (mg/g of fat)	Total CLA (mg/g of meat)
Frying	60	15.7	73.8	6.7	105.0
	80	17.1	57.7	7.4	126.8
Baking	60	17.6	79.0	8.1	142.3
	80	20.3	61.6	7.5	152.0
Broiling	60	18.2	83.7	6.6	119.9
	80	18.0	56.3	7.3	131.6
Microwave	60	16.3	74.7	7.2	117.4
ng	80	15.8	70.9	8.2	129.6

Internal temperature of 60 and 80°C represents rare and well-done state of cooked ground beef, respectively.

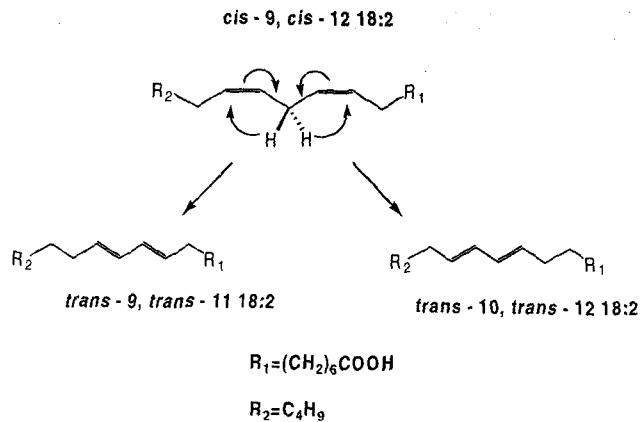


Fig. 2. Formation of 10, 12 CLA by intramolecular [1,3]-sigmatropic rearrangement (reprinted from Destaillat F and Angers P 2005)

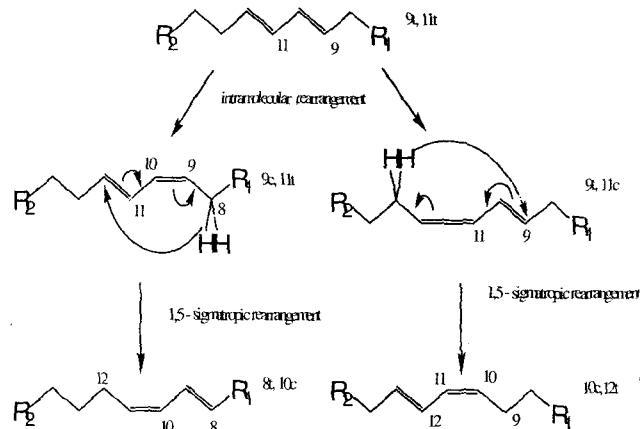


Fig. 3. Formation of CLA from primary conjugated products (reprinted from Destaillat F and Angers P 2005)

한편 양고기를 2,450 MHz의 microwave로 21분간, 또는 200°C의 전기 grill에서 14분간 조리하였을 때 CLA 양은 raw meat에 비해 각각 109, 123%로 증가하였으며 특히 9t, 11t와 9c, 11t CLA가 유의하게 증가하였다 (Table 9). 그러나 양고기의 조리법에 따른 CLA 함량의 유의한 차이는 발견되지 않았다(Maranesi M 등 2005).

Ahn MS 와 Woo N (1998)은 조리법을 달리 한 생선

Table 9. Conjugated linoleic acid (CLA) contents (mg/g fat) of raw and cooked lamb rib-loins (from Maranesi M and others 2005)

CLA isomers	Raw	Microwave-cooked	Broiled
trans-9, trans-11	0.061	0.070	0.078
cis/trans-9, 11	3.20	3.35	3.28
cis-9, cis-11	0.037	0.033	0.032

에 함유된 CLA함량을 보고하였는데, 청어와 고등어구 이는 날 생선에 비해 CLA 함량이 높았지만 조림의 경우에는 감소하였고 삼치와 꼽치는 조림한 것이 날 것에 비해 CLA 양이 각각 2, 1.2배 증가하였다(Table 10).

CLA는 식품의 조리 및 가공과정에서 생성되기도 하며 조리방법에 따라 최종 제품에 함유되어 있는 CLA 양은 다른 것으로 보고되었다. 따라서 식품에서의 CLA에 의한 기능성 변화는 조리법에 따라 고려되어야 할 것이다.

3. Diacylglycerols

DAG는 면실유와 올리브유에 각각 9.5, 5.5% 등 식용유지에 최대 10%까지 함유된 천연성분으로(D'Alonzo RP 등 1982), 1,2-diacyl-sn-glycerol(1,2-DAG)과 1,3-diacyl-sn-glycerol(1,3-DAG)의 2형태가 있으며 식용유지에서는 1,3-DAG가 주를 이루고 있다(Matsu N 2005). DAG는 lipase 등의 효소 또는 가열에 의해 TAG가 분해되어 생성될 수 있는 기능성 성분으로 조리 중의 변화에 대한 연구는 드문 편이다.

Table 10. Conjugated linoleic acid contents (ppm) in raw and cooked fishes (from Ahn MS and Woo N 1998)

Fish	Raw	'Broiled'	Boiled with seasoning
Herring	132	371	34
Mackerel	77	277	75
Spanish mackerel	1,040	1,068	2,039
Mackerel pike	357	50	414

올리브유를 2,450 MHz의 microwave로 가열하거나 또는 단순히 230°C로 가열하였을 때 DAG 함량은 유의적으로 약간 증가하였으나($p<0.01$), 가열 방법에 따른 차이는 나타나지 않았다(Cossignani L 등 1998, Caponio F 등 2002).

대부는 DAG를 약 200 mg/ 100 g 함유하고 있는데, microwave oven으로 가열하거나 혹은 수침한 후 물기를 제거하고 microwave oven으로 가열하였을 때 DAG 함량이 증가하였으며 DAG 함량은 가열시간이 증가함에 따라 증가하였다(Fig. 4; Yoshida H 와 Kajimoto G 1988).

4. Phospholipids

인지질은 탄소-탄소 결합, 에스테르 결합, 인산에스테르 결합 등으로 구성된 비대칭 인산 diester 화합물로 식용유지의 경제공정에서 대부분 제거되므로 정제공정을 거치지 않은 참기름과 올리브유를 제외하고는 별로 발견되지 않는다. 그러나 육류나 생선에서는 인지질을 쉽게 발견할 수 있다. 인지질을 구성하고 있는 지방산은 비교적 불포화도가 높으며 또한 인지질 구조내에 amino기, hydroxy기, 인산기 등을 갖고 있으므로 식품의 가공 또는 조리 중 산화 등의 화학 변화를 받기 쉽다(Pryde EH 1985).

참기름의 인지질 함유량은 제조방법에 따라 달랐는데, 2,450 MHz의 microwave oven에서 roasting한 참깨로부터 추출한 참기름은 가열처리하지 않은 참깨로부터 추출한 참기름에 비해 인지질 함량이 적었다.

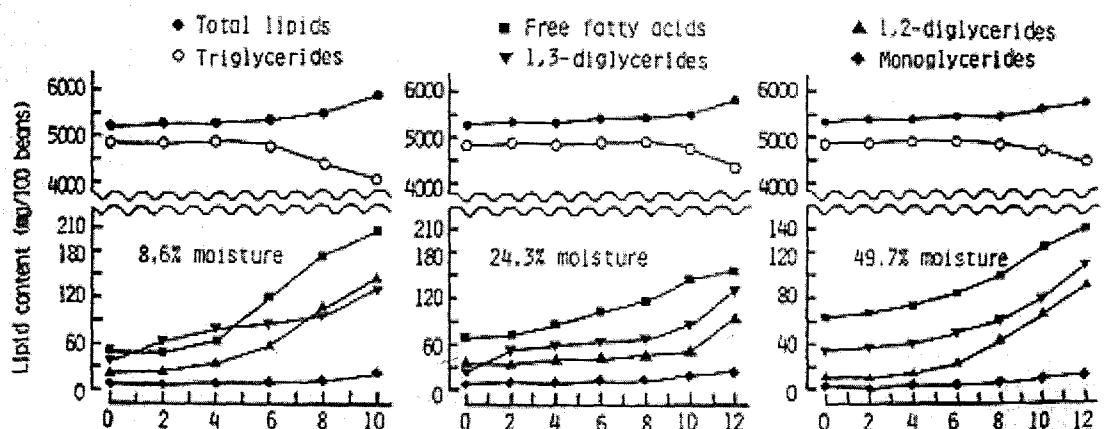


Fig. 4. Changes in soybean lipid components at different moistures during microwave heating
(reprinted from Yoshida H and Kajimoto G 1988)

microwave heating에 의한 참깨 인지질의 분해는 가열 시간이 길수록 증가하였고, 인지질의 종류에 따라 차이를 보여 phosphatidylethanolamine > phosphatidylcholine > phosphatidylinositol 순으로 분해속도가 감소하였다. 그러나 참기름 원료인 참깨 종자의 색은 인지질 분해 속도에 별다른 영향을 미치지 않았다(Fig. 5; Yoshida H 등 1995). 인지질의 구조 중 amino group이 참기름에 함께 존재하는 tocopherol이나 sesamol에 수소나 전자를 공여하는 것이 인지질의 분해와 관련있음이 제안되었다(Yoshida H 등 1995).

육류의 인지질은 육류의 가열조리에 의해 그 함량이 증가하였는데, 가열 조리에 의한 육류에서의 수분 감소가 부분적으로 기여하였다. 양고기를 160°C oven에서 broiling하거나 1 kg/cm² 압력으로 pressure cooking 한 경우 인지질 함량은 고기 1 g당 5.67 mg에서 각각 9.85, 8.85 mg으로 증가하였으며, 조리된 양고기의 수분 함량은 조리전 73.5%에 비해 broiled mutton과 pressure cooked mutton에서 각각 55.9%, 63.4%로 감소하였다(Kowale BN 등 1996). 수분을 뺀 조리된 양고기 건물 1 g당의 인지질 함량은 조리전, broiled, pressure cooked meat에서 각각 0.214, 0.223, 0.242 mg이었다.

한편, 이와는 반대로 Tomioka F와 Morioka M(1992)은 풍차에 존재하는 인지질이 가열에 의해 분해되며, microwave heating이 conventional heating에 비해 인지질 분해 효과가 크다는 것을 보고한 바 있다.

5. Phytosterols

식물성유지는 최대 1% 정도의 sterol을 함유하며 식물체에 존재하는 sterol을 phytosterol이라 부른다. Phytosterol은 triterpene 계열로 식물체에서 free form, fatty-acyl ester, hydroxycinnamate steryl ester, steryl

glycoside, acylated steryl glycoside의 형태로 존재한다 (Fig. 6; Moreau RA 2005). 흔히 발견되는 phytosterol에는 campesterol, sitosterol, brassicasterol, stigmasterol, avenasterol 등이 있다.

Phytosterol은 구조 중에 이중결합을 갖고 있으므로 다른 불포화지질과 마찬가지로 가열, ionizing radiation, 광선, 화학적 촉매 등에 의해 산화되기 쉽다. 스테롤의 산화는 과산화물에 의해 개시되는 free radical chain reaction으로, hydroxy, keto, epoxy 화합물 등을 생성한

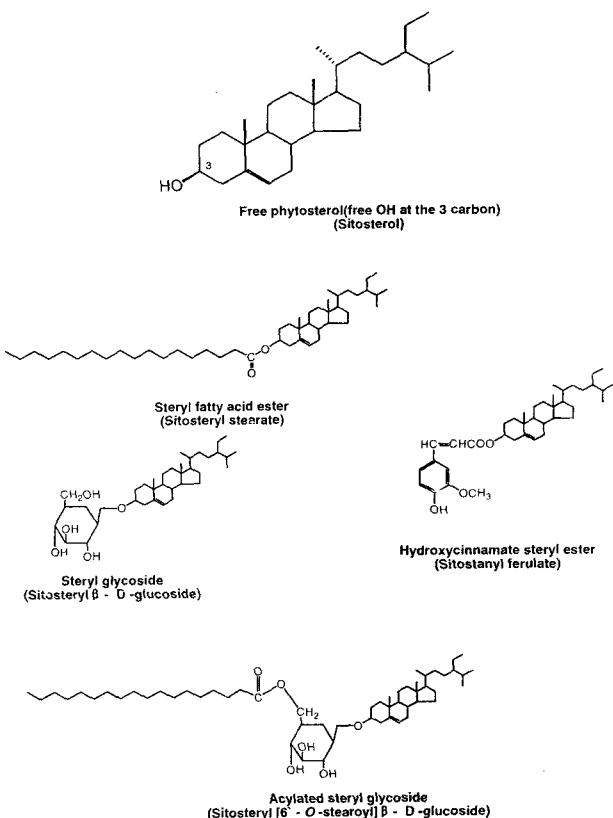


Fig. 6. Various forms of sitosterols

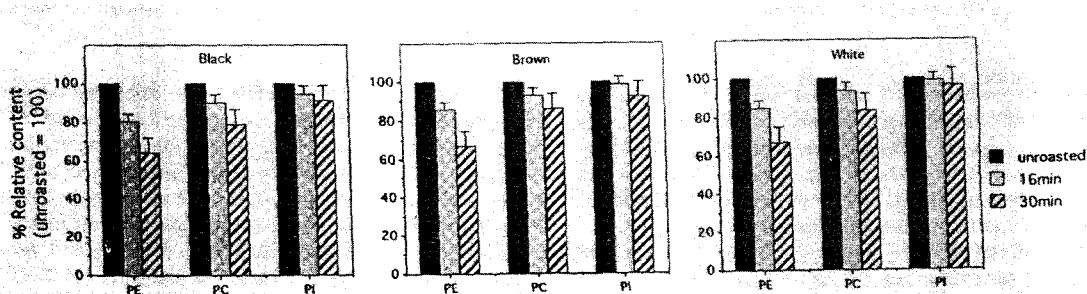


Fig. 5. Changes in phospholipids of the oils prepared from sesame seeds roasted in a microwave oven
(reprinted from Yoshida H and others 1995)

다. 180°C에서 가열된 stigmasterol은 산화와 열분해에 의하여 hydroxy, keto, epoxy화합물을 생성하였는데 (Table 11; Lampi A-M 등 2002), sterol의 주된 산화 분해생성물의 종류는 가열시간과 sterol이 존재하는 시스템, sterol의 종류에 따라 달랐다. Stigmasterol의 단일시스템에서는 가열시간이 길어짐에 따라 keto 화합물이 주된 산화생성물인 반면, rapeseed oil에 존재하는 sitosterol과 campesterol은 가열 중 주로 epoxy 화합물을 생성하였다(Lampi A-M 등 2002).

가열에 의한 phytosterol의 산화 속도는 이들이 존재하는 lipid matrix에 따라 차이를 보여, bulk sterol의 상태에서보다 유지내에 존재할 때 산화속도가 낮았으며 이것은 유지의 자동산화에서와 마찬가지로 부피에 대한 접촉면의 비율(area to volume ratio)이 커서 산소와의 접촉이 빈번한데서 일부 기인하는 것으로 제안되었다(Lampi A-M 등 2002). 그러나 함께 존재하는 lipid matrix의 불포화도가 sterol의 산화속도에 미치는 영향에 대해서는 아직 확실히 밝혀지지 않았다.

Phytosterol의 이중결합에 수소가 첨가된 포화화합물인 stanol의 hydroxy group에 지방산이 에스테르 결합으로 연결된 stanol ester는 식품의 가공 중 큰 변화를 받지 않으며, 보통 식품의 pH 범위에서 sterol에 비해 가수분해 또는 산화에 대한 저항성이 큰 편이다(Salo P 등 2005).

6. Tocopherols

tocopherol은 폐놀 구조에 hydroxy group과 methyl group이 치환된 chroman 유도체로 긴 terpene side chain을 갖고 있다. 일반적으로 tocopherol은 대두유, 카놀라유, 옥수수유 등 주로 식물성유지에 함유되어 있으며 동물성 유지에는 적게 함유되어 있다(Choe E 등 2005). 유지에 함유된 tocopherol은 조리 특히 가열조리 중

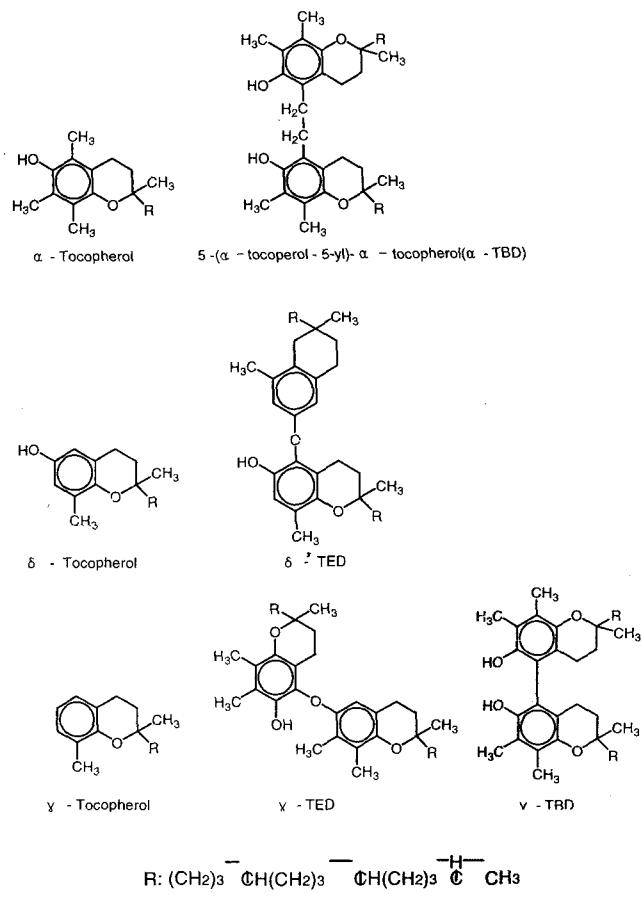
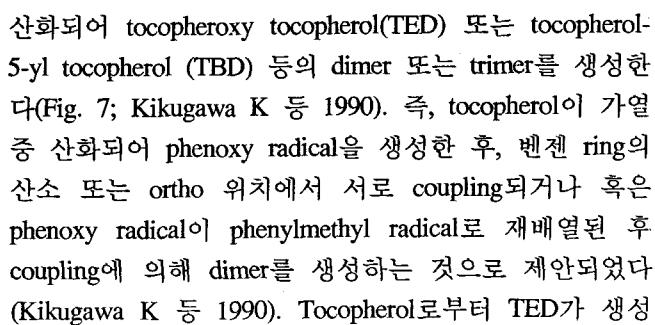


Fig. 7. Dimers formed by the oxidation of tocopherols
(reprinted from Kikugawa K and others 1990)

Table 11. Formation of stigmasterols oxides (mg/g) upon heating at 180°C (from Lampi A-M and others 2002).

Heating time	Oxidation products of stigmasterol							Total
	7α-OH	7β-OH	5α, 6α-epoxy	5β, 6β-epoxy	7-keto	25-OH		
0	n.d. ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.
15 min	5	7	6	9	14	2		43
30 min	18	24	17	30	28	6		123
1 h	27	37	28	50	44	12		198
2 h	20	32	29	47	50	11		189
6 h	7	21	25	33	51	8		145

^an.d., not detected.

되는 정도는 tocopherol이 존재하는 반응 시스템인 TAG의 종류에 따라 유의하게 달라서, trilaurin에서 TED가 가장 많이 생성되었고 triolein, trilinolein의 순서로 나타났다(Kikugawa K 등 1990). 그러나 tocopherol로부터의 TBD의 생성은 TAG의 종류와 무관하였다. 가열 중 토코페롤의 산화에 의해 생성된 tocopherol dimer는 tocopherol에 비해 가열에 대해 안정한 편이므로 가열중인 유지에서 토코페롤을 대신하여 어느 정도 산화방지 역할을 수행할 수 있으나, 비타민 E 활성은 소실된다. 한편, 유지의 산화 생성물인 과산화물이 분해되어 생성된 alkoxy radical은 tocopherol의 분해물인 phenoxy radical과 반응하여 addition products를 생성하기도 하는데 이 생성물은 비타민 E 활성은 물론 산화방지 기능도 갖고 있지 않다(Gardener HW 등 1972).

참깨에는 유지 1 g당 500 mg 정도의 tocopherol이 함유되어 있으나 2,450 MHz의 microwave로 roasting할 때 분해되어 그 함량이 감소하며, α -tocopherol이 γ , δ -tocopherol에 비해 빨리 분해되었으나 참깨 종자의 색은 토코페롤의 분해 속도에 별다른 영향을 미치지 않았다(Table 12; Yoshida H 등 1995). Microwave heating에 의한 tocopherol의 분해는 tocopherol이 존재하는 유지 system에 의해 영향을 받아서 대두유, 옥수수 유보다 PUFA 함량이 낮은 올리브유에서 분해가 더 잘 되었다(Table 13; Yoshida H 등 1990, Yoshida H 등 1991). 그러나 정제된 유지에 첨가된 토코페롤의 경우 다소 상이한 결과를 나타내기도 하였는데, lard(59.5% 불포화방산)에 첨가된 토코페롤이 유지(55.0% 불포

Table 12. Tocopherol contents (mg/Kg oil) in the oils prepared from sesame seeds roasted in a microwave oven (from Yoshida H and others 1995)

Seed color	Roasting time(min)	Tocopherol				Vitamin E activity
		α	γ	δ	Total	
Black	Unroasted	5.2 ^a	468.5 ^b	12.2 ^c	485.9	
	16	3.8 ^b	459.9 ^b	12.0 ^c	475.7	
	30	< 1.0 ^d	418.2 ^c	8.9 ^d	427.1	
Brown	Unroasted	6.2 ^a	517.9 ^a	13.6 ^c	537.7	
	16	5.8 ^a	493.2 ^a	11.8 ^c	510.8	
	30	1.2 ^c	452.8 ^b	8.2 ^d	462.2	
White	Unroasted	3.8 ^b	497.8 ^a	20.5 ^a	522.1	
	16	3.2 ^b	485.3 ^a	17.2 ^{bc}	505.7	
	30	< 1.0 ^d	431.0 ^{dc}	12.0 ^c	443.0	

^a Values in the same column with different following letters are significantly different from those for unroasted seeds ($p<0.05$).

화지방산)에 첨가된 토코페롤에 비해 microwave heating (2,450 MHz)에 의하여 쉽게 분해되었다. Microwave heating에 의한 토코페롤의 분해속도는 δ -< β -< γ -< α -tocopherol 순이었다(Yoshida H 등 1991).

Microwave heating뿐 아니라 conventional heating 역시 토코페롤을 분해시키며, 분해속도는 토코페롤의 초기 농도와 무관하고 불포화방산 함량이 낮은 유지에서 높은 경향을 보였다(Fig. 8; Barrera-Arellano D 등 2002).

단순가열뿐 아니라 식품을 튀기는 과정에서도 유지에 함유되어 있는 토코페롤은 분해되며 그 분해속도는 유지의 종류와 조리법에 따라 차이를 보였다. 포화방산 함량이 높은 대두유와 옥수수유보다는 불포화유가 낮은 coconut유 또는 올리브유에서 분해된 토코페롤의 양이 많았다(Kajimoto G 등 1989). 감자를 175°C의 virgin olive유, 해바라기유, vegetable shortening에서 튀김하는 경우, pan-frying이 deep-frying에 비해 토코페롤의 분해를 촉진시켰다(Andrikopoulos NK 등 2002).

Table 13. Tocopherol contents(mg/100g) changes in vegetable oils by microwave heating (from Yoshida H and others 1991)

Oil	Exposure time (min)	Tocopherol				Vitamin E activity
		α	β	γ	δ	
Linseed	0	nd	nd	58.75	0.62	59.37
	8	nd	nd	26.64	0.47	27.11
	12	nd	nd	16.52	0.46	16.98
	20	nd	nd	12.11	0.45	12.55
Soybean	0	5.23	0.64	55.19	15.40	76.46
	8	4.90	0.62	52.80	15.20	76.52
	12	4.45	0.60	51.13	14.32	70.50
	20	3.20	0.60	45.20	14.20	63.23
Corn	0	17.22	nd	57.23	2.02	76.47
	8	15.85	nd	53.20	1.83	70.88
	12	13.72	nd	52.95	1.47	68.14
	20	10.01	nd	45.36	1.41	57.68
Olive	0	13.80	nd	2.00	nd	15.80
	8	5.26	nd	1.32	nd	5.58
	12	2.36	nd	1.06	nd	1.42
	20	nd	nd	0.85	nd	0.09
Palm	0	6.62	nd	nd	nd	6.62
	8	3.93	nd	nd	nd	3.93
	12	2.68	nd	nd	nd	2.68
	20	1.45	nd	nd	nd	1.45

Vitamin E activity is calculated according to McLaughlin and Weihrauch, and expressed as mg α -tocopherol equivalents/100 g oil.

nd: not detected.

또한 감자를 deep-frying 할 때는 튀김유가 해바라기유인 경우가 virgin olive유 또는 vegetable shortening인 경우보다, pan-frying할 때는 virgin olive유에서가 해바라기유에서보다 tocopherol의 분해가 적었다(Fig. 9-10).

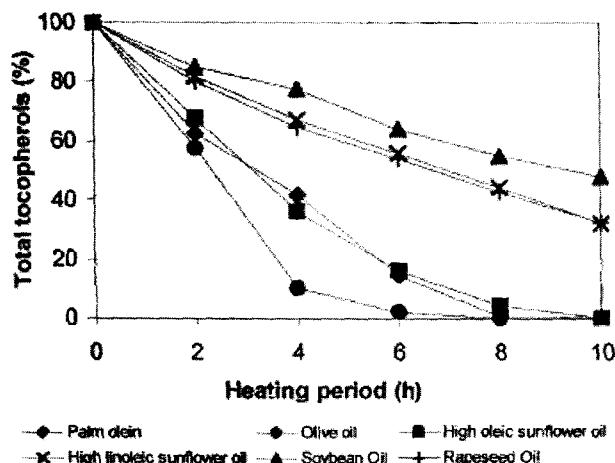


Fig. 8. Tocopherol losses in natural oils heated at 180°C (reprinted from Barrera-Arellano D and others 2002)

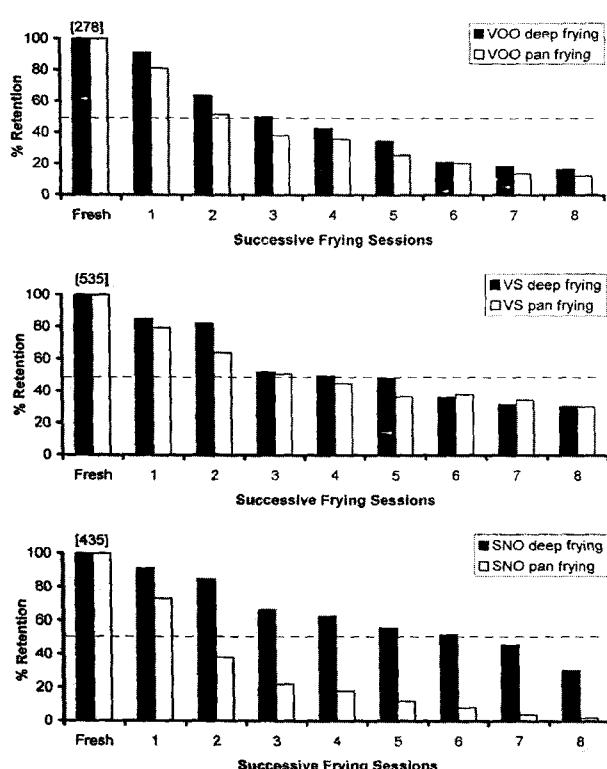


Fig. 9. Retention of α -tocopherol during frying of potatoes (VOO, virgin olive oil; VS, vegetable shortening; SNO, sunflower oil; reprinted from Andrikopoulos NK and others 2002)

Potato chip의 튀김 중 튀김유에 존재하는 tocopherol의 분해속도는 α -tocopherol이 β -, γ -tocopherol에 비해 높았으나(Gordon MH 와 Kourimska L 1995), 튀김유에 rosemary extract(0.1%) 또는 ascorbyl palmitate(0.02%)을 첨가함으로써 토코페롤의 분해를 억제할 수 있다. 이 때 rosemary extract가 ascorbyl palmitate에 비해 토코페롤 분해 억제 효과가 약간 높았다(Table 14; Gordon MH 와 Kourimska L 1995).

튀길 식품의 전처리는 튀김 중 튀김유에 함유되어

Table 14. Number of frying operations in rapeseed oil before the tocopherol level falls by 50% (from Gordon MH and Kourimska L 1995)

Additive	Tocopherol		
	α	β	γ
No	4-5	7	7-8
Rosemary extract(0.1%)	9-10	11	12
Ascorbyl palmitate(0.02%)	8	10	10-11

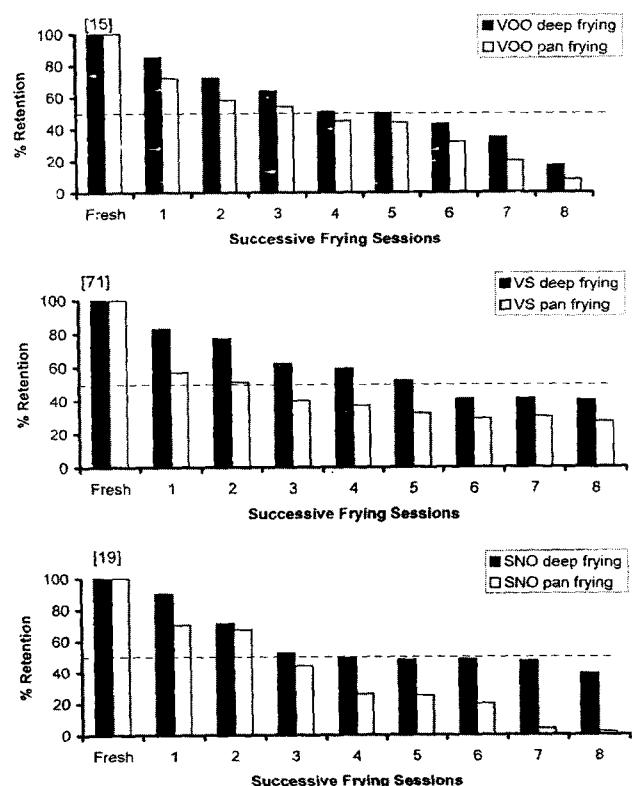


Fig. 10. Retention of $(\beta+\gamma)$ -tocopherol during frying of potatoes (VOO, virgin olive oil; VS, vegetable shortening; SNO, sunflower oil; reprinted from Andrikopoulos NK and others 2002)

있는 tocopherol의 분해에 영향을 준다. Chicken strip에 methylcellulose(MC) A15 또는 hydroxypropyl methylcellulose(HPMC) E15를 보릿가루와 섞어서 coating하거나, MC A4M 또는 HPMC E4M의 1% 용액에 chicken strip을 담근 후 보릿가루로 breading하거나, 또는 단순히 보릿가루로만 breading 한 후 160°C의 땅콩유에서 튀겨냈을 때, coating한 chicken strip을 튀긴 땅콩유에서 coating하지 않고 breading한 chicken strip을 튀겨낸 기름에서 보다 tocopherol의 분해가 적은 경향을 보였다(Table 15; Holownia KI 등 2001). 이때 coating 물질의 종류와 coating 시점도 tocopherol 분해에 영향을 주어 MC로 chicken strip을 coating 한 후 보릿가루로 breading한 시료를 튀긴 기름에서 tocopherol 분해가 가장 적었다.

연어에 함유되어 있는 tocopherol은 연어를 찌거나 (12 min), 기름을 두르지 않고 180°C에서 pan-frying, 올리브유, 옥수수유, 또는 partially hydrogenated plant oil을 두른 후 pan-frying하였을 때 조리 전에 비해 다소 감소하였으나, 조리방법에 따른 연어의 토코페롤 함량의 유의한 차이는 나타나지 않았다(Table 16; Al-Saghir S 등 2004).

이와 같이 토코페롤이 조리 중 산화되어 분해됨으로써 비타민 E 활성을 약하거나 산화방지 활성을 약기는 하지만 실제 조리 특히 소규모의 조리과정에서는 조리 시간이 그리 길지 않기 때문에 큰 변화는 없을 것으로 보인다.

7. Phenolic compounds

페놀화합물은 benzene ring에 hydroxy group을 한 개 이상 가진 화합물로 유지 radical에 수소를 공여함으로써 유지의 산화를 억제하며, 식물성 유지의 산화안정성은 tocopherol 이외에도 이들 페놀화합물에 기인한다. 천연에 존재하는 phenol 화합물에는 vanillic acid,

syringic acid, gallic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, sinapic acid, caffeic acid 등의 phenolic acid, flavonoids 및 이들의 glycosides, lignans 등이 있다. 이들 대부분의 화합물은 극성을 띠고 있어 단일 물질로 비극성 화합물인 지질을 산화로부터 보호할 수 있는 경우는 극히 드물다. 또한 대부분 페놀화합물은 oil phase보다는 defatted flake에 함유되어 있어 추출 및 정제 공정을 거친 유지에서는 찾아보기 어렵다. 그러나 압착에 의해서 유지를 추출하고 별다른 정제공정을 거치지 않는 올리브유나 참기름에는 페놀화합물이 함유되어 유지의 산화안정성에 크게 기여한다.

Lignans은 2,3-dibenzylbutane을 기본 골격으로 하는 diphenol 화합물로(Fig. 11), 참기름과 flaxseed oil에 다량 함유되어 있다(Pokorný J 와 Parkanyiova J 2005). 식품 가공 중 lignan 화합물의 안정성에 대해서는 참기름에 함유되어 있는 sesamol, sesamin, sesamolin의 경우를 제외하고는 많이 알려져 있지 않다. 볶은 참기름을 180°C에서 가열할 때 리그난 화합물의 함량은 가열시간이 증가함에 따라 Table 17에서 보는 바와 같이 감소하는 경향을 보였으며 특히 sesamolin의 감소가 뚜렷하였다(Kim IH 2003). 밀가루를 반죽한 후 볶은 참기

Table 16. Tocopherol contents (mg/100g fat) of salmon fillets after various cooking (from Al-Saghir S and others 2004)

Cooking method	Tocopherol		
	α	γ	δ
Raw	18.1±1.1 ^a	12.7±0.1 ^{ab}	0.50±0.01 ^a
Pan-frying without oil	16.6±1.2 ^a	12.3±1.4 ^{ab}	0.51±0.07 ^a
Pan-frying with olive oil	16.6±1.2 ^a	10.8±0.6 ^a	0.41±0.04 ^a
Pan-frying with corn oil	15.9±1.8 ^a	15.8±1.8 ^b	0.61±0.01 ^a
Pan-frying with phPO	16.8±1.1 ^a	10.8±0.2 ^a	0.40±0.06 ^a
Steaming	16.2±1.4 ^a	13.3±2.1 ^{ab}	0.47±0.06 ^a

^{ab} Different letters in a column indicate significant differences($p < 0.05$).

phPO, partially hydrogenated plant oil.

Table 15. Tocopherol losses (mg/ 100 g oil) in peanut oil used for frying 6 batches of chicken strips coated with edible film (from Holownia KI and others 2001)

Film ingredient	Coating method	Tocopherol			
		α	β	γ	δ
None		0.88±0.66	0.02±0.03	1.26±0.05	0.02±0.02
HPMC E15	In breading	0.62±0.18	0.02±0.03	0.53±0.51	0.08±0.09
HPMC E4M	Before breading	1.01±0.67	0	0.43±0.44	0.01±0.01
MC A15	In breading	0.87±1.07	0	0.96±0.21	0.02±0.03
MC A4M	Before breading	0.32±0.28	0.01±0.01	0.92±0.55	0

HPMC: hydroxypropyl methyl cellulose, MC: methyl cellulose

름과 대두유의 혼합유에서 튀겨낼 때 튀김유의 리그난화합물 함량은 감소하였으며 분해속도는 튀김유에 함께 존재하는 토코페롤 함량과 밀접한 관계를 보여 주었다(Table 18; Chung J 등 2004). 튀김 중 튀김유에서의 리그난의 분해는 토코페롤 분해속도가 빠를수록 감소하여, 식품의 튀김 중 토코페롤이 리그난의 분해를 억제할 가능성이 제시되었다.

참기름과 같이 세사물, 세사몰린, 세사민 등 여러 리그난화합물이 식품에 공존하는 경우와는 달리, 각각의 리그난화합물을 해바라기유에 첨가하여 180°C에서 가열하였을 때는 세사물이 세사민과 세사몰린에 비해 빨리 분해되었다(Fig. 12; Lee J 2005).

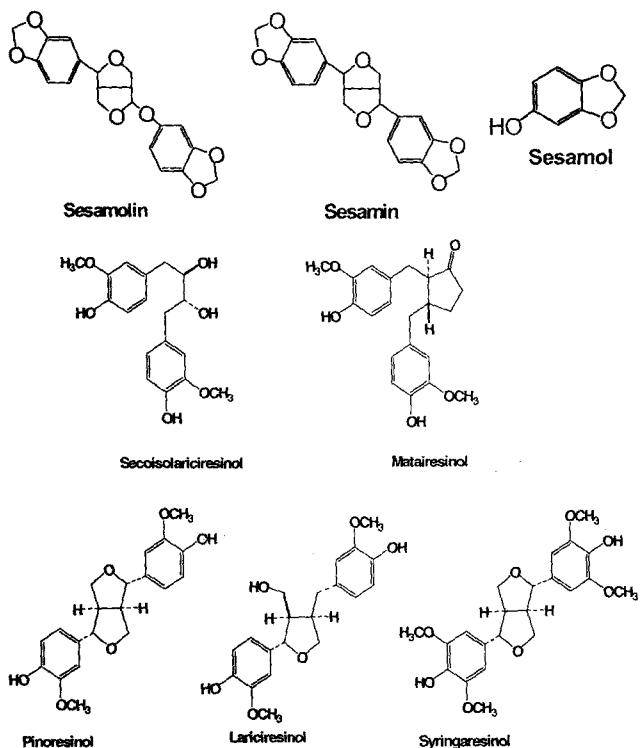


Fig. 11. Structure of plant lignans

Table 17. Lignan compounds contents (mg/ 100g oil) of roasted sesame oil during heating at 180°C (from Kim IH 2003)

Heating time (hr)	sesamol	sesamin	sesamolin	total lignans
0	36.7±0.12	455.8±1.86	200.1±0.34	692.6±0.42
10	58.6±0.34	484.5±0.14	80.2±0.97	623.3±1.18
20	20.1±0.65	447.7±1.89	48.9±1.23	516.6±2.47
30	42.0±0.64	402.3±1.59	62.1±0.73	506.3±0.32
40	33.9±1.03	395.5±2.68	45.2±1.21	474.6±2.86

올리브유에는 pinoresinol, 1-acetoxypinoresinol, hydroxytyrosol(3,4-DHPEA), tyrosol(HPEA) 및 그들의 secoiridoid 유도체 등의 폐놀화합물이 존재한다. 180°C 올리브유에서 감자를 튀김하는 동안 올리브유에 존재하는 폐놀화합물들은 분해되는데 특히 튀김 초기의 분해속도가 높았고, hydroxytyrosol과 그 유도체들이 tyrosol과

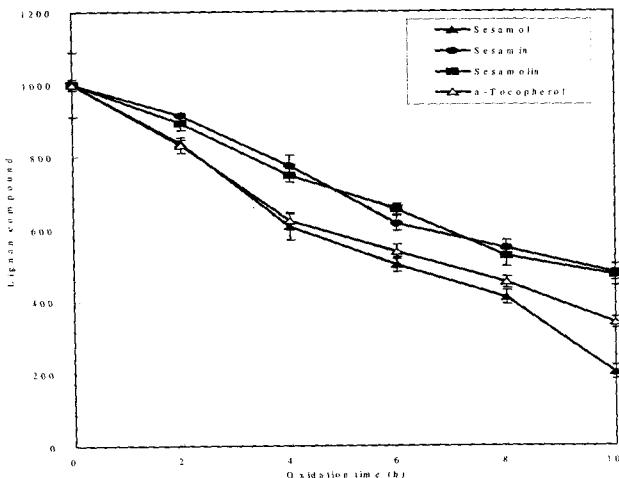


Fig. 12. Degradation of lignan compounds added to tocopherol-stripped sunflower oil during heating at 180°C (from Lee J 2005)

Table 18. Tocopherol and lignan compounds degradation in soybean-sesame oil mixture during frying of flour dough at 160°C (from Chung J and others 2004)

Frying oil composition (sesame oil:soybean oil, v/v)	Nth frying	Tocopherol		Lignans	
		content remained (ppm)	%	content remained (ppm)	%
10 : 90	1	304	100	132.9	100
	13	302	99	77.0	58
	25	296	98	71.7	54
	37	293	97	69.3	52
	49	274	90	70.7	53
	61	266	87	78.2	59
20 : 80	1	290	100	204.4	100
	13	253	87	189.9	93
	25	278	96	207.4	101
	37	248	85	194.5	95
	49	254	88	187.8	92
	61	238	82	131.5	64
30 : 70	1	138	100	346.9	100
	13	140	101	289.5	84
	25	102	74	301.2	87
	37	102	74	302.2	87
	49	100	73	331.2	95
	61	101	73	327.3	94

그 유도체들에 비해 분해속도가 빨랐다(Table 19; Gomez-Alonso S 등 2003). 특히 hydroxytyrosol은 튀김 초기에 급격히 분해되어 12회의 튀김과정 이후에 대부분이 소실된 반면, tyrosol은 튀김의 전과정에 걸쳐 분해되었으나 12회 튀김과정 이후에도 50% 이상 잔존하였다. 이들의 분해는 유지의 가열산화와 관련이 있어 튀김 중 튀김유의 산화 속도가 높을수록 폐놀화합물의 분해속도도 높았으며, 산화속도가 높은 Lo 함량이 높은 유지가 oleic acid 함량이 높은 유지에서보다 분해속도가 높았다.

튀김 중 폐놀화합물의 분해속도는 frying 방법에 따라 약간의 차이를 보여, 감자를 175°C의 virgin olive oil에서 pan-frying한 경우가 deep-frying한 경우에 비해 폐놀화합물이 많이 분해되었으며, hydroxytyrosol의 분해가 큰데 비해 tannic acid는 비교적 적게 분해되었다 (Fig. 13; Andrikopoulos NK 등 2002).

이와 같이 유지식품에 함유된 폐놀화합물은 대개의 조리 과정에 의해 분해되지만 그 종류에 따라 가열 조리후에도 잔존량이 높고, 또한 조리 조건을 조절함으로써 폐놀화합물이 가진 기능성을 이용할 수 있을 것으로 보인다.

8. Carotenoids

Carotenoid는 튀김 등 식품의 가열 조리에 의해 분해되는데 그 분해 정도는 가열 조리 시간 및 온도, 산화지방의 존재 등에 의해 영향을 받으며 식품의 carotenoid 농도와 튀김유의 종류는 유의한 영향을 주지 않는다(Goulson MJ 와 Warthesen JJ 1999, Lopez-Hernandez E 등 2001, Sulaeman A 등 2001, Lee J 등 2003). 당근은 100 g당 12 mg 정도의 carotenoid를 함

Table 19. Changes in phenolic composition (mg/ Kg oil) of virgin olive oil during frying of potato slices at 180°C (from Gomez-Alonso S and others 2003)

compound	Number of frying operation		
	0	6	12
hydroxytyrosol(3,4-DHPEA)	4.88	0.45	nd
3,4-DHPEA-EDA	52.49	3.80	0.79
3,4-DHPEA-EA	95.51	8.81	5.68
tyrosol(ρ -HPEA)	6.59	5.68	5.26
ρ -HPEA-EDA	96.70	103.0	77.46
ρ -HPEA-EA	53.09	29.92	12.94
pinoresinol	2.40	0.08	0.57
1-acetoxypinoresinol	8.50	0.99	0.73

유하고 있는데 4분동안 blanching할 때 일부가 분해되어 11 mg 정도로 감소한다. blanching한 당근을 튀긴 carrot chip 100 g에는 51~72 mg의 carotenoid가 함유되어 있어 튀김에 의한 당근에서의 수분 감소 (84%)를 고려할 때 튀김에 의해 carotenoid는 감소한 것으로 나타난다. 튀김 중 carotenoid의 분해는 튀김온도와 산화된 지방 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였지만 튀김유의 종류는 carotenoid의 분해에 유의한 영향을 주지 않았다(Table 20; Sulaeman A 등 2001).

가열 조리 중 발생하는 carotenoid의 분해는 식품의 색, provitamin A 활성, 산화방지 등의 기능성 상실을 의미할 뿐 아니라 산화된 carotenoid에 의한 지질의 산화 촉진 등 유지식품의 품질 저하를 야기시킨다(Min DB 와 Lee H-O 1996).

식용유지에 함유되어 있는 carotenoid들은 대개 정제 공정을 통하여 대부분 제거되기 때문에 정제유에 carotene은 거의 함유되어 있지 않고 red palm oil 등 몇몇 특수 기름에만 함유되어 있다. β -carotene을 다량 (> 500 ppm) 함유한 red palm oil을 170°C에서 20분 정도 가열하면 carotene은 완전히 분해되었다. 그러나 curry 또는 chaya leaves (10%)를 첨가한 경우 30분 이

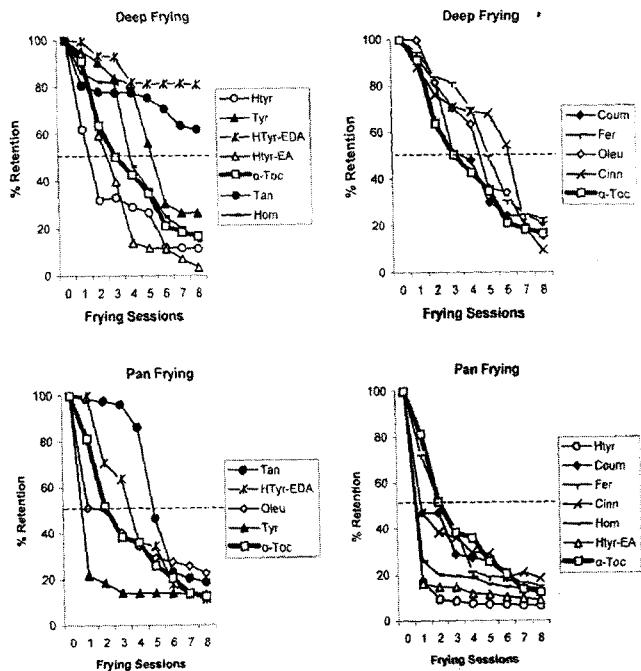


Fig. 13. Retention of polyphenols in virgin olive oil during frying of potatoes (reprinted from Andrikopoulos NK and others 2002)

Table 20. Retention (%) of carotenoids in carrot chips fried in canola, palm, and partially hydrogenated soybean oil (from Sulaeman A and others 2001)

Oil	Frying temp (°C)	Carotenoid			Vitamin A activity
		α-carotene	β-carotene	total	
Canola	165	65.6 ^{bcd}	67.2 ^{abc}	85.9 ^{abcd}	67.0 ^{abc}
	175	75.2 ^{ab}	68.5 ^{ab}	90.5 ^{abc}	69.5 ^{ab}
	185	65.5 ^{ab}	58.9 ^{bc}	78.4 ^{bcd}	59.9 ^{bc}
Palm	165	78.4 ^{ab}	69.1 ^{ab}	95.9 ^a	70.0 ^{ab}
	175	78.1 ^{ab}	69.1 ^{ab}	93.3 ^{ab}	54.9 ^c
	185	56.6 ^c	54.7 ^c	68.6 ^d	70.5 ^{ab}
Partially hydrogenated soybean oil	165	81.2 ^a	70.9 ^{ab}	98.3 ^a	72.5 ^a
	175	67.1 ^{bcd}	61.0 ^{bc}	81.0 ^{bcd}	62.0 ^{abc}
	185	61.2 ^c	58.3 ^{bc}	73.7 ^{cd}	58.6 ^{bc}

^{a-d}Values within a column with the same letters are not significantly different ($p \leq 0.05$).

상의 가열 후에도 이들의 보호 작용에 의해 carotene의 소량이긴 하지만 잔존하는 것이 보고된 바 있다(Fig. 14; Fillion L 과 Henry CJK 1998).

감사의 글

본 연구는 인하대학교 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Ahn MS, Woo N. 1998. A study on the formation, contents of foods, and antioxidative effect of conjugated linoleic acid. Korean J Soc Food Sci 14: 84-90
- Al-Saghier S, Thurmer K, Wagner K-H, Frisch G, Lu W, Razzazi-Fazeli E, Elmadfa I. 2004. Effects of different cooking procedures on lipid quality and cholesterol oxidation of farmed salmon fish (*Salmo salar*). J Agric Food Chem 52: 5290-5296
- Andrikopoulos NK, Dedoussis GVZ, Falirea A, Kalogeropoulos N, Hatzinikola HS. 2002. Deterioration of natural antioxidant species of vegetable edible oils during the domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. International J Food Sci Nutr 53: 351-363
- Barrera-Arellano D, Ruiz-Mendez VR, Velasco J, Marquez-Ruiz G, Dobarganes C. 2002. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidant content. J Sci Food Agric 82: 1696-1702
- Caponio F, Pasqualone A, Gomes T. 2002. Effects of conventional and microwave heating on the degradation of olive oil. Eur Food Res Technol 215: 114-117
- Caponio F, Pasqualone A, Gomes T. 2003. Changes in the fatty acid composition of vegetable oils in model doughs submitted to conventional or microwave heating. International J Food Sci Technol 38: 481-486
- Castrillon AM, Navarro P, Alvarez-Pontes E. 1997. Changes in chemical composition and nutritional quality of fried sardine (*Clupea pilchardus*) produced by frozen storage and microwave reheating. J Sci Food Agric 75: 125-132
- Choe E, Lee J, Min DB. 2005. Chemistry for oxidative stability of edible oils. pp. 558-90. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL, U.S.A.
- Choe E, Lee J, Park K, Lee S. 2001. Effects of heat pretreatment on lipid and pigments of freeze-dried spinach. J Food Sci 66(8): 1074-1079
- Choe E, Lee J. 1998. Thermooxidative stability of soybean oil, beef tallow and palm oil during frying of steamed noodles. Korean J Food Sci Technol 30(2): 288-292
- Chung J, Lee J, Choe E. 2004. Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. J Food Sci 69: C574-C578
- Cossignani L, Simonetti MS, Neri A, Damiani P. 1998. Changes in olive oil composition due to microwave heating. J Amer Oil Chem Soc 75: 931-937
- D'Alonzo RP, Kozarek WJ, Wade RL. 1982. Glyceride composition of processed fats and oils as determined by glass capillary gas chromatography. J Amer Oil Chem Soc 59: 292-295
- Destaillettes F, Angers P. 2005. Thermally induced formation of conjugated isomers of linoleic acid. Eur J Lipid Sci Technol 107: 167-172
- Echarte M, Ansorena D, Astiasaran I. 2003. Consequences of microwave heating and frying on the lipid fraction of chicken and beef patties. J Agric Food Chem 51: 5941-5945
- Echarte M, Zulet MA, Astiasaran I. 2001. Oxidation process affecting fatty acids and cholesterol in fried and roasted

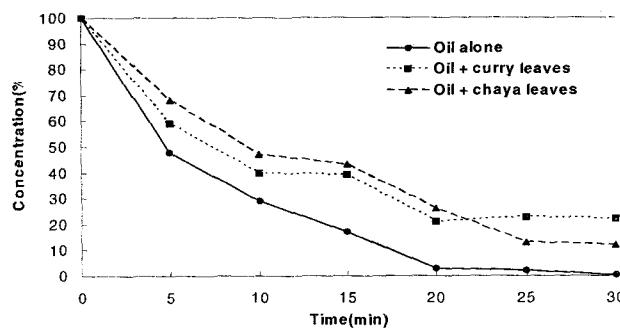


Fig. 14. Degradation of carotene in crude palm oil during heating at 170°C (from Fillion L and Henry CJK 1998)

- salmon. J Agric Food Chem 49: 5662-5667
- Fillion L, Henry CJK. 1998. Nutrient losses and gains during frying: a review. International J Food Sci Nutr 49: 157-168
- Garcia-Arias MT, Pontes EA, Garcia-Linares MC, Garcia-Fernandez MC, Sanchez-Muniz FJ. 2003. Cooking-freezing-reheating(CFR) of sardine(*Sardina pilchardus*) fillets. effect of different cooking and reheating procedures on the proximate and fatty acid compositions. Food Chem 83: 349-356
- Gardener HW, Eskins K, Grams GW, Inglett GE. 1972. Radical addition of linoleic hydroperoxide to α -tocopherol or the analogous hydroxychroman. Lipids 7: 324-334
- Gebauer S, Harris WS, Kris-Etherton PM, Etherton TD. 2005. Dietary n-6:n-3 fatty acid ratio and health. pp. 221-48. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Gnadig S, Chamba J-F, Perreard E, Chappaz S, Chardigny J-M, Rickert R, Steinhart H, Sebedio J-L. 2004. Influence of manufacturing conditions on the conjugated linoleic acid content and the isomer composition in ripened French Emmental cheese. J Dairy Res 71: 367-371
- Gomez-Alonso S, Fregapane G, Salvador MD, Gordon MH. 2003. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of virgin olive oil during frying. J Agric Food Chem 51: 667-672
- Gordon MH, Kourimska L. 1995. Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. Food Chem 52: 175-177
- Goulson MJ, Warthesen JJ. 1999. Stability and antioxidant activity of beta carotene in conventional and high oleic canola oil. J Food Sci 64: 996-999
- Ha YL, Grimm NK, Pariza MW. 1989. Newly recognized anticarcinogenic fatty acids: Identification and quantification in natural and processed cheeses. J Agric Food Chem 37: 75-81
- Holownia KI, Erickson MC, Chinnan MS, Eitenmiller RR. 2001. Tocopherol losses in peanut oil during pressure frying of marinated chicken strips coated with edible films. Food Res International 34: 77-80
- Jacobsen C. 2004. Developing polyunsaturated fatty acids as functional ingredients. pp. 307-32. In: *Functional foods, cardiovascular disease and diabetes*. Arnoldi A (Ed). CRC Press, New York, U.S.A.
- Jiang J, Bjorck L, Fonden R. 1997. Conjugated linoleic acid in swedish dairy products with special reference to the manufacture of hard cheeses. International Dairy J 7: 863-867
- Kajimoto G, Yoshida H, Shibahara A. 1989. Decomposition of tocopherol in oils by oxidative products (oxidized fatty acids) of vegetable oils and the accelerating effect of fatty acid on the decomposition of tocopherol. J Jpn Soc Nutr food Sci 42: 313
- Kapoor R. 2005. γ -Linolenic acid: The health effects. pp. 301-334. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Kikugawa K, Kunugi A, Kurechi T. 1990. Degradation of phenolic antioxidants. pp. 65-98. In: *Food Antioxidants*. Hudson BJF (Ed). Elsevier Applied Science. New York, NY. U.S.A.
- Kim I, Choe E. 2004. Oxidative stability and antioxidant content changes in roasted and bleached sesame oil during heating. Food Sci Biotechnol 13(6): 762-767
- Kim I, Choe E. 2005. Effects of bleaching on the properties of roasted sesame oil. J Food Sci 70: C48-C52
- Kim IH. 2003. Optimization of bleaching condition of roasted sesame oil and thermostability of bleached sesame oil. MS thesis. Inha University
- Kowale BN, Rao VK, Babu NP, Sharma N, Bisht GS. 1996. Lipid oxidation and cholesterol oxidation in mutton during cooking and storage. Meat Sci 43: 195-202
- Lampi A-M, Juntunen L, Toivo J, Piironen V. 2002. Determination of thermo-oxidation products of plant sterols. J Chromatography B 777: 83-92
- Lee J, Kim M, Park K, Choe E. 2003. Lipid oxidation and carotenoids content in frying oil and fried dough containing carrot powder. J Food Sci 68:1248-1253
- Lee JY. 2005. Antioxidant activity of lignan compounds in roasted sesame oil on the oil oxidation and contents changes during manufacturing and storage of roasted sesame oil. Ph.D. thesis. The Inha University. p 142
- Lin H, Boylston TD, Chang MI, Luedcke LO, Schultz TD. 1999. Conjugated linoleic acid content of cheddar-type cheeses as affected by processing. J Food Sci 64: 874-878
- Lopez-Hernandez E, Ponce-Alquicira E, Cruz-Sosa F, Guerrero-Legarreta. 2001. Characterization and stability of pigments extracted from *Terminalia catappa* Leaves. J Food Sci 66: 832-836
- Maranesi M, Bochicchio D, Montellato L, Zaghini A, Pagliuca G, Badiani A. 2005. Effect of microwave cooking or broiling on selected nutrient contents, fatty acid pattern and true retention values in separable lean from lamb rib-loins, with emphasis on conjugated linoleic acid. Food Chem 90: 207-218
- Martin J-C, Valeille K. 2002. Conjugated linoleic acids: All the same or to everyone of its own function? Reproduction Nutr Development 42: 525-536
- Matsuo N. 2005. Nutritional characteristics of diacylglycerol oil and its health benefits. pp. 685-698. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Min DB, Lee H-O. 1996. Chemistry of lipid oxidation. pp. 241-268. In: *Food Lipids and Health*. McDonald RE and Min DB (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York, NY. U.S.A.

- Moreau RA. 2005. Phytosterols and phytosterol esters. pp. 335-360. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- O'Shea M, Van Der Zee M, Mohede I. 2005. CLA sources and human studies. pp. 249-272. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Pokorný J, Parkanyiova J. 2005. Lipids with antioxidant properties. pp. 273-300. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Pryde EH. 1985. Chemical reactions of phosphatides. pp. 213-246. In: *Lecithins*. Szuhaj BF and List GR (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Salo P, Hopia A, Ekblom J, Lahtinen R, Laakso P. 2005. Plant stanol ester as a cholesterol-lowering ingredient of Benecol Foods. pp. 699-730. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Shantha NC, Crum AD, Decker EA. 1994. Evaluation of conjugated linoleic acid concentrations in cooked beef. *J Agric Food Chem* 42: 1757-1760
- Sinclair A, Wallace J, Martin M, Attar-Bashi N, Weisinger R, Li D. 2005. The effects of eicosapentaenoic acid in various clinical conditions. pp. 361-394. In: *Healthful Lipids*. Akoh CC and Lai O-M (Eds). AOCS Press, Champaign IL U.S.A.
- Sloan AE. 2005. Time to change the oil? *Food Technol* 59: 17
- Sulaeman A, Keeler L, Giraud DW, Tatlor SL, Wehling RL, Driskell JA. 2001. Carotenoid content and physicochemical and sensory characteristics of carrot chips deep-fried in different oils at several temperatures. *J Food Sci* 66:1257-1264
- Tomoika F, Morioka M. 1992. Oxidative deterioration of neutral lipids and phospholipids in pacific saury by microwave heating. *Nippon Kaseigaku Kaishi* 43: 1103-1110
- Yoshida H, Hirooka N, Kajimoto G. 1990. Microwave energy effects on quality of some seed oils. *J Food Sci* 55: 1412-1416
- Yoshida H, Kajimoto G. 1988. Effects of microwave heating on the trypsin inhibitor and molecular species of triglycerides in soybeans. *J Food Sci* 53: 1756-1760
- Yoshida H, Shigezaki J, Tagaki S, Kajimoto G. 1995. Variations in the composition of various acyl lipids, tocopherols and lignans in sesame seed oils roasted in a microwave oven. *J Sci Food Agric* 68: 407-415
- Yoshida H, Tatsumi M, Kajimoto G. 1991. Relationship between oxidative stability of vitamin E and production of fatty acids in oils during microwave heating. *J Amer Oil Chem Soc* 68: 566-570