

가열산화가 냉압착 들기름의 품질특성에 미치는 영향

조영심 · 김범근 · 박기재 · 정진웅 · 정승원 · 임정호[†]
한국식품연구원

Influence of Thermal Treatment on Chemical Changes in Cold-Pressed Perilla Seed Oil

Young-Sim Cho, Bum-Keun Kim, Jai-Kee Park, Jin-Woong Jeong,
Seung-Weon Jeong and Jeong-Ho Lim[†]
Korea Food Research Institute, Seongnam 463-746, Korea

Abstract

We determined the chemical changes occurring in oil after exposure to high temperatures for various periods of time. Alterations in the chemical parameters of oil after heating for 30, 60, 90, and 120 min at 120°C were investigated. The study involved cold-pressed perilla oil (CPPO), virgin perilla oil (VPO), and commercial heat press-extracted perilla oil (CHPEPO), and we assessed quality properties such as Hunter's color values, browning color intensity, acid value, conjugated dienoic acid level, peroxide value, total phenolic content, electron-donating ability, and fatty acid concentration. Hunter L values were higher for CPPO than for VPO or CHPEPO, whereas browning color intensity was greatest for CHPEPO. Peroxide value data showed higher levels of oxidation products in CPPO than in VPO or CHPEPO, whereas conjugated dienoic acid level was most increased in CHPEPO. The content of total phenolics and electron-donating ability were higher in CHPEPO than in CPPO or VPO. After thermal treatment, fatty acid content was most altered in CPPO; in particular, the level of polyunsaturated fatty acids dropped significantly. Hunter L value, acid value, conjugated dienoic acid level, and peroxide concentration also increased whereas Hunter a and b values, browning color intensity, and total phenolic content were decreased in perilla seed oils after thermal oxidation treatment.

Key words : cold-pressed, perilla oil, thermal oxidation, phenolics, fatty acid

서 론

들깨(*Perilla frutescens* Britton var. *japonica* Hara)는 꿀풀과(Labiatae)에 속하는 일년생 식물로서 동남아시아가 원산지이며 한국, 중국, 인도, 일본 등지에 분포되어 있는데 우리나라에서는 갈색종이 대부분 재배된다(1). 우리나라에서는 통일신라시대에 참깨와 함께 재배한 기록이 있으며, 각지의 산기슭이나 길가의 습지에서 쉽게 자라 거의 전국적으로 분포하고 있다(2). 이러한 들깨는 참깨와 함께 기름을 생산하는 유지원으로서 오래전부터 사용되어 왔으며, 160~26

0°C에서 들깨를 볶은 후 가열 압착하고 여과하여 들기름을 제조하며, 탈취, 탈색 등의 정제 과정을 거치지 않으므로 볶음 들깨의 독특한 향미와 색을 그대로 가지는 특징이 있다. 또한, 들기름은 독특한 향미 이외에도 리놀렌산(α -linolenic acid, C_{18:3}, ω -3)이 약 55% 이상으로 다른 식용유에 비하여 매우 많은 양이 포함되어 있다(3). 리놀렌산은 필수 지방산의 하나로서 그 중요성은 종전부터 알려져 왔으나, 최근 리놀렌산이 혈청지질의 변화(4), 혈압저하 및 혈전증 개선(5,6), 암세포의 증식억제(7,8), 학습능력 향상(9), 망막 및 뇌의 발달(10,11), 알레르기 체질의 개선(12), 수명 연장(13) 등과 관련이 있다는 것이 알려져 들기름의 영양학적인 중요성이 주목을 받고 있다. 그러나 식용유로서 들기름은 고도불포화지방산인 α -linolenic acid가 주성분이기 때문에

[†]Corresponding author. E-mail : jhlim@kfri.re.kr,
Phone : 82-31-780-9331, Fax : 82-31-780-9333

산패되기 쉬운 문제점을 가지고 있어 그 이용성이 극히 제한되어 있는 편이다. 또한 착유의 효율화 및 맛과 향을 좋게 하기 위한 과정으로 들깨를 볶아 착유하는 과정에서 조단백질, 당질 및 중성지방 함량이 증가되고 아미노산 함량이 감소하는 등 들기름의 품질에 많은 영향을 주고 있다.

들깨로부터 들기름을 추출하는 방법에는 볶음 가열 압착법이 대부분을 차지하고 있으며, 일부 용매에 의한 추출이 이루어지고 있으나, 용매에 대한 위험성과 소비자들의 거부감으로 인해 그 이용이 미미한 실정이다. 또한, 초임계 유체를 이용한 추출법은 신속한 추출과 선택적 추출이 가능하여 용매 추출법에 비해 유해성 용매의 잔존 위험이 없고 천연물 또는 식품과 같이 열에 민감한 물질을 추출할 수 있으나, 생산 비용이 높아 일부에서만 생산이 이루어지고 있다. 이에 반하여, cold pressed 법은 들깨를 볶지 않고 압착하여 생산하는 방식으로서 자연 건조 과정과 압착, 자연 침지 및 여과과정을 통해 만들어지는 유지로서, 유지 추출 과정에서 인공적인 열처리 및 용매 처리가 이루어지지 않기 때문에 열에 의한 변성이나 용매의 잔존 위험이 없는 특징이 있다(14). 이러한 이유로 올리브유와 같이 cold pressing 방법을 적용한 유지의 수요가 증가하고 있는 추세로 2000년 이후 연간 30~40%의 성장세를 나타내고 있으나(15), 국내산 증자를 이용한 cold pressed oil의 생산은 전무한 상태이다. 국내의 들기름에 대한 연구로는 들기름 섭취에 의한 흰쥐 세포조직의 지방산 조성에 미치는 영향(16), 들기름의 성분에 관한 보고(17,18), 들기름 추출물의 생리활성 연구(19), 제조조건에 따른 벤조피렌 함량(20), 혼합채유의 품질적 특성(21) 등 활발한 연구가 진행되었으나, cold-pressed 방법을 이용하여 채유한 들기름에 대한 연구는 미미한 실정이다.

이에 본 연구는 영양학적, 기능적으로 유용한 국내산 들깨를 환경 친화적 추출 기술로서 cold-pressed 공정을 이용하여 들기름을 제조하고 볶음 압착 들기름과의 영양학적, 기능적인 특성을 조사하고, 가열 산화 조건에서 산화 안정성을 비교, 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 냉압착 들기름(CPPO)은 2008년에 수확한 들깨를 2회 세척 및 태양 건조한 후 50°C 이하의 온도에서 착유하여 얻었으며, 볶음 압착 들기름(VPO)은 들깨를 세척, 태양 건조하여 160°C에서 볶은 후 냉각하여 50°C 이하의 온도에서 착유하여 시료로 사용하였다. 냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름은 2008년 9월에 제조하였으며, 들깨를 180°C에서 볶은 후 고온에서 압착한 상업적인 볶음 가열 압착 들기름(CHPEPO)은 농업협동조합에서 구입하여 사

용하였다.

들기름의 산화가열

들기름의 산화가열은 Metrohm model 678 Rancimat(Metrohm AG, Herisau, Switzerland)를 이용하였다. 각각의 용기에 일정량의 시료유를 칭량한 후 120°C로 온도를 유지한 가열장치에서 분당 20 mL의 여과된 공기를 주입하여 120분간 산화시켰으며, 산화 과정 중 각각 30, 60, 90, 120분 후에 일정량의 시료를 채취하여 시험에 사용하였다.

색도 및 갈색도

색도는 Chromameter (Ultrascan XE, HunterLab Co., Reston, VA, USA)을 이용하여 각 시료유의 L(명도), a(적색도) 및 b(황색도) 값을 측정하였으며, 갈색도는 시료유 5 g에 대하여 25 mL의 메탄올을 가한 뒤 1시간 동안 추출한 다음 여과하여 이 여액을 UV/Visible spectrophotometer (V-570, Jasco Co., Japan)로 420 nm에서 흡광도를 측정하여 갈색도를 나타내었다(21).

산가

산가는 식품공전(22)에 따라 측정하였는데, 시료유를 각 실험구 당 5 g을 정밀히 취하여 200 mL 삼각 플라스크에 채취하여 ether 와 ethanol (3:2) 혼합용액 100 mL를 함께 교반하여 용해시킨 다음, 1% 페놀프탈레인(phenolphthalein) 용액을 지시약으로 하여 0.1 N 에탄올성수산화칼륨(KOH-ethanol) 용액으로 적정한다. 이 때 용액이 핑크색으로 전환되는 시점을 종말점으로 하였으며, 그 값은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$Acidvalue = \frac{(V_1 - V_0) \times 5.611 \times F}{S}$$

V_1 : 시료에 대한 0.1 N KOH-ethanol 표준용액 사용량(mL)

V_0 : 공시험구에 대한 0.1 N KOH-ethanol 표준용액 사용량(mL)

F : 0.1 N KOH-ethanol 표준용액의 Factor

S : 시료 채취량(g)

공액이중산가

공액이중산가는 AOCS(23)에 따라 측정하였는데, 시료 100 mg을 25 mL의 이소옥탄에 정용하고 이를 실온에서 10분 동안 정치시킨 후에 UV/VIS-spectrophotometer (V-570, Jasco Co., Japan)로 233 nm에서 흡광도를 측정하였다. 흡광도 값은 다음 식에 의해 공액이중산가 값(%)으로 환산하였다.

$$CDAvalue(\%) = \frac{0.84 \times A_{233}}{bc - K_0} \times 100$$

- A_{233} : 233 nm 에서의 흡광도
 b : cell 의 길이 (cm)
 c : L 당 시료의 무게 (g)
 K_0 : acid 의 흡광도 계수(0.03)

과산화물가

과산화물가는 AOCS법(24)에 따라 측정하였다. 즉, 시료 유를 실험구 당 1 mL을 취하여 250 mL 마개가 달린 삼각플라스크에 채취한 것을 측정시료로 하였으며, 아세트산(HOAc)-클로로포름(CHCl_3)의 3:2 혼합용액 30 mL를 함께 교반하여 투명하게 용해시킨 다음, 30% 포화요오드칼륨(potassium iodine, KI) 용액 0.5 mL를 정확히 가하고 바로 마개를 닫아 교반한 후 암실에서 10분간 방치하였다. 10분 후에 30 mL의 증류수를 가하여 다시 마개를 닫고 교반한 다음, 1% 전분용액 1 mL를 첨가하고 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodium thiosulfate)용액으로 적정할 때 전분에 의한 착색이 소실되는 때를 종말점으로 하였으며, 그 값은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Peroxide value (meq/kg oil)} = \frac{(A - B) \times 0.01 \times F \times 1000}{S}$$

- A : 시료에 대한 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준용액 사용량(mL)
 B : 공시험구에 대한 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준용액 사용량(mL)
 F : 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준용액 역가
 S : 시료채취량(g)

총 페놀 함량

시료의 총 페놀 함량은 Teresa *et al*의 방법(25)에 따라 추출한 후 Folin-Ciocalteu법(26)에 따라 함량을 측정하였다. 즉, 먼저 시료를 각각 10 g씩 취하여 n-hexane 20 mL에 녹인 후 80% methanol 40 mL를 가하여 페놀성 물질을 3회 반복 추출하였다. 이 추출물에 n-hexane 10 mL를 가하여 잔존하는 유지 성분을 제거한 후 무수황산나트륨을 이용하여 수분도 제거하였다. 각각의 층 분리된 80% methanol 층을 감압농축기를 이용하여 용매를 완전히 제거하였다. 용매가 제거된 각각의 추출물들은 에탄올에 녹여 총 페놀 함량 측정 시료로 사용하였다. 총 페놀 함량은 캡튜브에 시료를 0.5 mL 채취하고 1 N Folin-Ciocalteu 시약을 0.5 mL를 첨가하여 정확히 3분 후에 2% sodium carbonate anhydrous 포화용액 10 mL를 첨가한 후 1시간 동안 반응시킨 것을 여과하여 750 nm에서 UV-spectrophotometer (V-570, Jasco Co., Japan)로 흡광도를 측정하여 총 페놀 함량을 구하였다. 표준물질로는 tannic acid(Sigma, USA)를 사용하였다.

전자공여능

시료의 전자공여능은 Lee 등의 방법(27)을 참고하여, 항

산화물질에 의한 2,2-diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH) 라디칼 소거효과를 측정하여 조사하였다. 시험관에 0.15 mM DPPH 용액 2.7 mL와 농도별로 조제한 시료 0.8 mL을 넣고 실온에서 15분 동안 방치한 후 흡광도(525 nm)를 UV/Visible spectrophotometer(V-570, Jasco Co., Japan)로 측정하였다. 또한, 시료 대신 메탄올을 사용하여 대조구의 흡광도를 측정하였으며 아래의 계산식을 이용하여 전자공여능(%)을 계산하였다.

$$\text{DPPH free radical scavenging activity(\%)} = (1 - \frac{A}{B}) \times 100$$

- A : 실험구 측정치
 B : 대조구 측정치

지방산 함량

시료의 지방산 조성은 GC에 의한 정량법(28,29)에 따라 실시하였다. 100 mL 환저 플라스크에 시료를 정밀히 취하여 0.5 N NaOH/methanol을 4 mL 가한 후 100°C 수욕 상에서 5분간 환류냉각기를 통하여 비누화시켰다. 이 후 14% BF_3 용액 2 mL를 환류냉각기를 통하여 가하고 다시 30 분간 100°C에서 반응시켜 methylation한 후 iso-octane 용액 2 mL를 가하여 1분간 혼합하고, NaCl 포화용액 5 mL를 가한 후 iso-octane 층을 분리하여 gas chromatograph(Leco 6890N, Agilent Co., USA)로 분석하였다. 이때 분석 조건으로는 injector 온도 260°C, detector 온도 270°C, detector는 FID이었으며, column은 SP 2560(100 mm \times 250 mm, 0.25 μm , Supelco, USA)을 사용하였다. 오븐의 초기온도는 140°C로 하고 1분간 유지한 후 230°C까지 분당 4°C의 속도로 온도를 상승시키고 230°C에서 15분간 유지하였다. 지방산 조성은 각 peak의 면적의 상대적인 백분율에 response factor와 fatty acid conversion factor를 곱하여 함량(g/100 g oil)으로 나타내었다.

통계 처리

지방산 함량 분석 결과(Table 2)를 제외한 모든 자료의 통계처리는 SAS package(version 8.0)를 이용하여 평균(Mean)과 표준편차(S.D.)로 표시하였다. 각 실험군 간의 유의성 검증을 위하여 분산분석(analysis of variance; ANOVA)을 실시하였으며, 사후검정으로 $\alpha=0.05$ 수준에 다중범위검정(Duncan's multiple range test)을 실시하여 분석하였다(30).

결과 및 고찰

색도 및 갈색도

냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름의 가열산화에 따른

색도와 갈색도의 변화를 측정된 결과는 각각 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 냉압착 들기름의 L, a, b 값이 각각 76.62±0.01, 4.43±0.41, 48.83±0.02로 나타나 볶음 압착 들기름 및 대조구인 볶음 가열 압착 들기름의 L 값의 범위인 39.79~25.99 수준보다 유의적으로 높았고(p<0.05), 적색도(a)의 28.72~28.32 수준보다 낮게 나타났으며, 황색도(b)의 31.52~17.31 수준보다는 다소 높게 나타났었다(p<0.05). 들기름의 가열 산화에 따른 색도의 변화는 L 값의 경우 모든 시료구에서 가열산화 시간에 따라 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, a 값과 b 값은 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었다(p<0.05). 그 중 냉압착 들기름이 가장 큰 변화를 나타내어 L, a, b 값이 각각 86.05±0.01, -9.44±0.01 및 24.70±0.00으로 나타났으며, 볶음 압착 들기름과 볶음 가열 압착 들기름은 비슷한 수준으로 변화하였다.

갈색도는 냉압착 들기름, 볶음 압착 들기름, 볶음 가열압착 들기름 순으로 낮게 나타났으며, 냉압착 들기름의 갈색도는 0.027±0.010로 0.244±0.005와 0.634±0.003을 나타낸 비교구에 비하여 유의적으로 매우 낮은 값을 나타내었다(p<0.05). 가열 산화에 의해서도 냉압착 들기름의 갈색도는 0.004±0.003로 낮게 유지되었고, 볶음 압착 들기름과 볶음 가열압착 들기름은 각각 0.153±0.010과 0.423±0.012로 감소하였으나 냉압착 들기름보다 유의적으로 높은 값을 나타내었다(p<0.05). 색도와 갈색도는 볶음 공정과 가열 압착 공정의 첨가에 의해 높아지는 경향을 나타내었는데, 이는 가열 공정에 따른 색소 성분의 생성에 의한 것으로, 냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름을 판별할 수 있는 중요한 특징 중 하나인 것으로 판단된다.

산가 및 공액이중산가

냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름 시료의 가열산화에 의한 산가의 변화를 측정된 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 산가는 냉압착 들기름이 가장 낮은 1.12±0.03으로 나타내었으며 120분 가열산화에 의해서 1.68±0.03 으로 증가한 반면, 볶음 압착 들기름과 볶음 가열 압착 들기름의 경우 2.02±0.05, 1.83±0.00에서 120분 가열산화에 의해서 각각 2.57±0.08와 2.31±0.08로 증가하였다. 산가는 모든 시료구에서 동일한 수준으로 증가하였으며, 가열 산화 기간별로

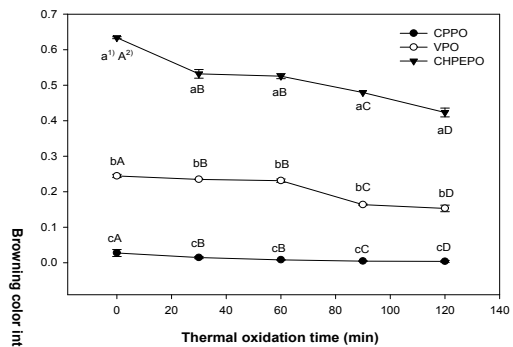


Fig. 1. Changes of the browning color intensity of perilla seed oils by thermal oxidation.

Values given are the mean of three replicates±standard deviation. CPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil. ^{1)k²}Means with the same letter in each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various perilla seed oils. ^{2)A¹-E}Means with the same letter in the each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various thermal oxidation time.

Table 1. Hunter's color scale of perilla seed oils by thermal oxidation

Color ¹⁾	Samples ²⁾	Thermal oxidation time (min)					p-value
		0	30	60	90	120	
L	CPPO	76.62±0.01 ^{3)a4)E5)}	78.94±0.03 ^{aD}	83.21±0.02 ^{aC}	85.80±0.01 ^{aB}	86.05±0.01 ^{aA}	<0.0001
	VPO	39.77±0.02 ^{bE}	40.43±0.08 ^{bD}	44.04±0.02 ^{bC}	48.35±0.07 ^{bB}	49.77±0.05 ^{bA}	
	CHPEPO	25.99±0.15 ^{cE}	26.47±0.12 ^{cD}	27.35±0.05 ^{cC}	27.70±0.21 ^{cB}	28.43±0.11 ^{cA}	
p-value		<0.0001					
a	CPPO	4.43±0.41 ^{cA}	-1.19±0.01 ^{cB}	-5.42±0.01 ^{cC}	-8.09±0.01 ^{cD}	-9.44±0.01 ^{cE}	<0.0001
	VPO	28.72±0.01 ^{bA}	24.23±0.08 ^{bB}	23.68±0.01 ^{bC}	23.42±0.04 ^{bD}	22.06±0.01 ^{bE}	
	CHPEPO	28.32±0.15 ^{aA}	27.66±0.05 ^{aB}	27.36±0.05 ^{aC}	26.30±0.49 ^{aD}	21.84±2.92 ^{aE}	
p-value		<0.0001					
b	CPPO	48.83±0.02 ^{aA}	45.34±0.01 ^{aB}	32.53±0.01 ^{aC}	26.29±0.01 ^{aD}	24.70±0.00 ^{aE}	<0.0001
	VPO	31.52±0.01 ^{bA}	26.77±0.12 ^{bB}	25.93±0.02 ^{bC}	25.81±0.04 ^{bD}	25.57±0.03 ^{bE}	
	CHPEPO	17.31±0.10 ^{cA}	15.67±0.04 ^{cB}	14.89±0.04 ^{cC}	13.58±0.28 ^{cD}	13.27±0.07 ^{cE}	
p-value		<0.0001					

¹⁾L: lightness, a: redness, b: yellowness.

²⁾CPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil.

³⁾Mean±standard deviation.

^{4)a-e}Means with the same letter in the same column are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various perilla seed oils.

^{5)A-E}Means with the same letter in the same row are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various thermal oxidation time.

유의적인 차이를 나타내며 증가하였다($p < 0.05$). 또한, 본 실험에서 가열산화에 의한 산가의 변화 경향에 볶음 및 압착 공정이 미치는 영향은 매우 미미한 것으로 나타내었다. 유지는 일반적으로 고온으로 가열할 경우 중성지방이 지방산으로 가수분해되어 유리지방산의 생성이 증가되며, 이때 유리지방산은 2차적인 산화를 촉진시킴으로써 유지의 산가가 증가하여 식품의 품질이 저하된다(31). 또한, 산가는 볶는 온도와 시간이 증가할수록 높아지며 고온에서 산가는 1.91, 저온에서 1.65의 값을 나타내는 것으로 보고되고 있다(32).

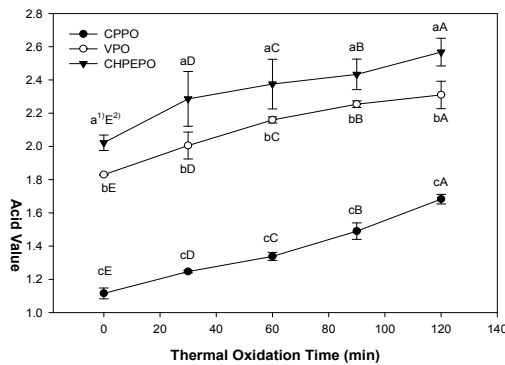


Fig. 2. Changes of the acid value of perilla seed oils by thermal oxidation.

Values given are the mean of three replicates±standard deviation. CPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil.
^{1) a-c} Means with the same letter in each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$) among various perilla seed oils.
^{2) A-E} Means with the same letter in the each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$) among various thermal oxidation time.

냉압착 들기름의 가열산화에 따른 공액이중산가의 변화를 측정된 결과(Fig. 3), 냉압착 들기름, 볶음 압착 들기름, 볶음 가열 압착 들기름의 순으로 낮은 값을 나타내었으며 ($p < 0.05$), 가열산화 시간에 따라 유의적으로 증가하는 것으로 나타났으나($p < 0.05$) 냉압착 들기름은 급격한 증가를 보인 반면, 볶음 압착 및 볶음 가열 압착 들기름은 초기 30분간 급격히 증가하였고 이후 완만한 증가 경향을 나타내었다. 가열산화 60분 후 냉압착 들기름, 볶음 압착 들기름 및 볶음 가열 압착 들기름의 공액이중산가는 각각 0.17 ± 0.02 , 0.28 ± 0.01 및 0.32 ± 0.04 를 나타내었으나, 가열산화 120분 후에는 각각 0.47 ± 0.05 , 0.33 ± 0.02 및 0.39 ± 0.02 로 냉압착 들기름의 공액이중산가가 급격히 증가하여 볶음 가열 압착 들기름의 1.20배 정도 더 높게 나타났다. 한편 폐놀성 화합물이 가장 많이 함유되어 있는 볶음 가열 압착 들기름이 냉압착 들기름에 비하여 산화안정성이 높을 것으로 유추되었으나, 냉압착 들기름이 가열산화 90분 동안 산가와 이중 공액산가가 가장 낮게 유지되는 것으로 나타났다.

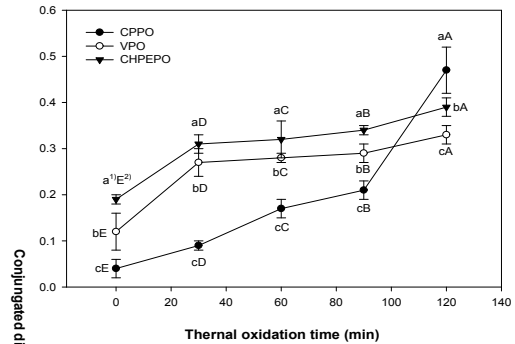


Fig. 3. Changes of the conjugated dienoic acid of perilla seed oils by thermal oxidation.

Values given are the mean of three replicates±standard deviation. CPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil.
^{1) a-c} Means with the same letter in each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$) among various perilla seed oils.
^{2) A-E} Means with the same letter in the each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$) among various thermal oxidation time.

과산화물가

냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름 시료의 가열산화 중 과산화물가 변화를 측정된 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 초기 냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름 및 볶음 가열압착 들기름의 과산화물가를 비교하면, 각각 3.89 ± 0.78 , 10.32 ± 0.06 및 18.79 ± 1.03 meq/kg oil로 상대적으로 냉압착 들기름이 과산화물가를 가장 적게 생성된 것으로 나타났다($p < 0.05$). 가열산화시간에 따른 과산화물가의 변화는 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었으며($p < 0.05$), 특히 냉압착 들기름에서 가장 높게 나타나, 가열산화 30분에 68.86 ± 2.24 meq/kg oil, 가열산화 90분에 230.39 ± 4.46 meq/kg oil로 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 볶음 압착 들기름과 볶음

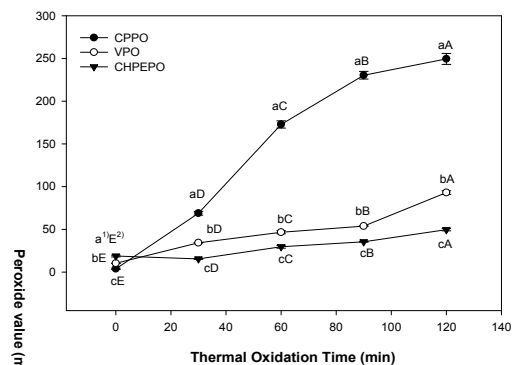


Fig. 4. Changes of the peroxids value of perilla seed oils by thermal oxidation.

Values given are the mean of three replicates±standard deviation. CPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil.
^{1) a-c} Means with the same letter in each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$) among various perilla seed oils.
^{2) A-E} Means with the same letter in the each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$) among various thermal oxidation time.

가열압착 들기름의 과산화물가값은 가열산화 30분에 15.49~34.32 meq/kg oil 수준으로 가열산화 30분 동안 5.17~15.54 meq/kg oil의 증가 범위를 나타내어 냉압착 들기름이 상대적으로 산화안정성이 낮은 것으로 나타났다. 이는 산가 및 공액이중산가의 결과와 유사하여 총 페놀 함량이 가장 낮은 냉압착 들기름의 과산화물가가 급격하게 증가하였고 총 페놀 함량이 높은 볶음 압착 및 볶음 가열 압착 들기름이 유사한 경향을 나타내는 것으로 판단된다. 볶음 온도의 상승에 따라 유도기간이 증가하여 산패에 안전성을 증가시키는 것으로 보고되고 있으며(33), 유지의 항산화 성분의 상호작용에 의해 산화안정성을 증가시키는 것으로 보고하여(34) 본 실험의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

총 페놀 함량

냉압착 들기름, 볶음 압착 들기름 및 상업용 들기름의 총 페놀 함량을 측정된 결과(Fig. 5), 각각 4.52±0.65, 7.08±0.36 및 10.92±0.27 mg/100 g oil로 볶음 가열 압착 들기름이 가장 높은 총 페놀 함량을 나타내었다(p<0.05). 볶음 가열 압착 들기름은 냉압착 들기름보다 약 2.42배, 볶음 압착 들기름보다 약 1.50배 정도 높은 총 페놀 함량을 나타내었다. 냉압착 들기름의 경우 가열산화 기간 중 총 페놀 함량이 약 97% 감소하여 120분 후 0.14±0.03 mg/100 g oil을 나타낸 반면, 볶음 압착 들기름과 볶음 가열 압착 들기름의 경우 각각 11%와 8%가 감소하여 6.45±0.10 mg/100 g oil과 9.97±0.22 mg/100 g oil을 나타내었다 (p<0.05). 페놀성 화합물은 정제 및 탈색 등의 공정에 따라 현저한 변화를 일으키며, 가열온도의 증가에 따라 더욱 높아진다고 보고하였다(33). 본 연구에서도 냉압착 들기름에 비하여 볶음 압착 들기름 및 볶음 가열 압착 들기름의 총 페놀 함량이 높게 나타나 유사한 결과를 나타내었으며,

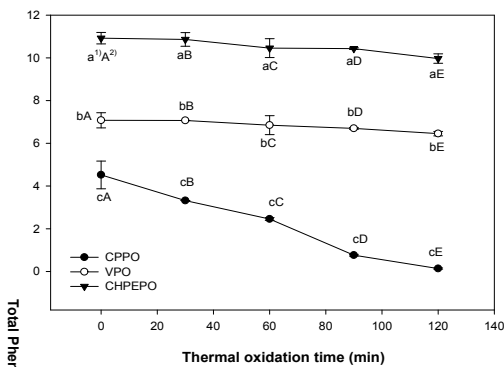


Fig. 5. Changes of the total phenolic contents of perilla seed oils by thermal oxidation.

Values given are the mean of three replicates±standard deviation. CPPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil.

^{1)a-c} Means with the same letter in each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various perilla seed oils.

^{2)A-E} Means with the same letter in the each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various thermal oxidation time.

Erika 등(35)은 올리브유의 가열산화 과정을 통해 페놀성 물질의 함량이 감소된다고 보고한 바 있다. 또한, 유지의 페놀성 화합물은 참기름의 리그난류가 항산화활성에 관여하는 대표적인 물질로서 알려지고 있으나(36), 들기름의 페놀성 화합물의 항산화활성 등에 대한 연구는 미미한 것으로 보인다. 본 실험에서 볶음 압착 들기름의 총 페놀 함량이 가장 높게 나타나 결과로 볼 때, 볶음 압착 들기름의 산화안정성이 가장 클 것으로 판단되며, 과산화물가 및 전자공여능의 실험결과에서도 유사한 경향을 나타내었다.

전자공여능

각 들기름의 전자공여능을 2,2-diphenyl-β-picrylhydrazyl (DPPH) 라디칼의 소거 정도에 따라 비교하여 측정하였다 (Fig. 6). 10 mg/g의 농도에서 전자공여능의 변화를 살펴본 결과, 초기 냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름은 각각 6.64±0.44와 11.04±0.46%를 나타내었으며, 볶음 가열 압착 들기름은 17.62±0.55%를 나타내어 유의적인 차이를 나타내었다(p<0.05). 가열산화 기간 중 볶음 가열 압착 들기름은 가열산화 30분에 28.92±4.22%를 나타낸 후 감소하여 가열산화 120분에 23.59±0.36%을 나타내었다. 반면, 냉압착 들기름은 가열산화 30분 후 11.50±0.06%로 초기와 유사한 값을 나타내었으며, 가열산화 120분 후에도 10.58±0.59%로 큰 차이를 나타내지 않았다(p<0.05). 가열산화에 의한 전자공여능의 변화는 볶음 가열 압착 들기름이 다른 시료유에 비하여 큰 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 과산화물가에 의한 산화안정성 실험 결과와도 유사한 경향을 나타내었다.

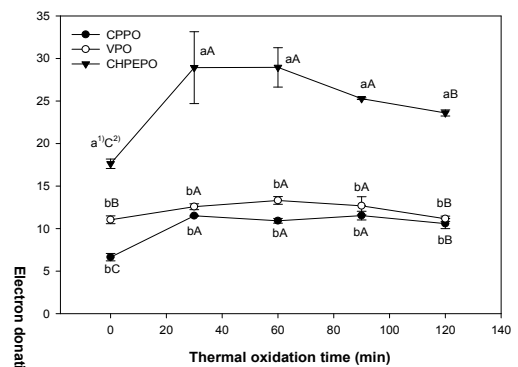


Fig. 6. Changes of the electron donating ability(10 mg/g) of perilla seed oils by thermal oxidation.

Values given are the mean of three replicates±standard deviation. CPPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil.

^{1)a-c} Means with the same letter in each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various perilla seed oils.

^{2)A-E} Means with the same letter in the each sample are not significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05) among various thermal oxidation time.

지방산

냉압착 및 볶음 압착 들기름의 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 2에 나타내었다. 각 들기름에서 지방산은

Table 2. Changes of the fatty acid contents (g/100 g oil) of perilla seed oils by thermal oxidation

Fatty Acid	Samples ¹⁾	Thermal oxidation time (min)				
		0	30	60	90	120
palmitic acid	CPPO	5.94±0.02 ²⁾	5.98±0.02	6.16±0.04	6.34±0.03	6.44±0.06
	VPO	6.24±0.11	6.27±0.06	6.29±0.06	6.36±0.03	6.44±0.00
	CHPEPO	6.01±0.01	6.04±0.00	6.07±0.00	6.08±0.04	6.24±0.11
stearic acid	CPPO	1.69±0.01	1.72±0.02	1.75±0.01	1.81±0.00	1.85±0.01
	VPO	1.51±0.01	1.52±0.00	1.53±0.01	1.54±0.00	1.56±0.00
	CHPEPO	1.57±0.01	1.58±0.00	1.58±0.00	1.58±0.01	1.51±0.01
oleic acid	CPPO	11.50±0.02	11.64±0.07	11.86±0.05	12.17±0.04	12.34±0.02
	VPO	9.94±0.05	9.97±0.01	10.02±0.02	10.10±0.01	10.16±0.01
	CHPEPO	10.77±0.01	10.78±0.01	10.76±0.03	10.78±0.02	9.94±0.05
linoleic acid	CPPO	13.30±0.02	13.38±0.06	13.4±0.04	13.52±0.05	13.57±0.02
	VPO	12.49±0.02	12.51±0.05	12.56±0.05	12.59±0.02	12.59±0.02
	CHPEPO	12.32±0.00	12.35±0.05	12.30±0.02	12.33±0.01	12.49±0.02
linolenic acid	CPPO	0.09±0.00	0.10±0.00	0.10±0.00	0.10±0.00	0.10±0.00
	VPO	0.97±0.00	0.96±0.00	0.96±0.00	0.97±0.00	0.99±0.01
	CHPEPO	0.94±0.02	0.93±0.00	0.94±0.00	0.93±0.02	0.97±0.00
arachidic acid	CPPO	0.08±0.00	0.08±0.00	0.08±0.00	0.10±0.03	0.09±0.00
	VPO	0.09±0.00	0.09±0.00	0.08±0.00	ND ⁵⁾	ND
	CHPEPO	0.10±0.00	0.10±0.00	0.09±0.00	0.09±0.00	0.09±0.00
r-linolenic acid	CPPO	0.06±0.00	0.06±0.00	0.05±0.00	0.05±0.00	0.12±0.10
	VPO	0.27±0.00	0.28±0.00	0.27±0.00	0.27±0.00	0.27±0.00
	CHPEPO	0.32±0.00	0.32±0.00	0.33±0.00	0.33±0.00	0.27±0.00
cis-11-eicosenoic acid	CPPO	0.20±0.00	0.20±0.00	0.20±0.00	0.20±0.00	0.19±0.02
	VPO	0.15±0.01	0.15±0.00	0.16±0.00	0.16±0.01	0.16±0.00
	CHPEPO	0.23±0.00	0.23±0.00	0.24±0.00	0.24±0.00	0.15±0.01
linolenic acid	CPPO	68.79±0.03	68.41±0.10	67.85±0.14	66.92±0.09	66.36±0.13
	VPO	70.82±0.23	70.70±0.08	70.51±0.13	70.36±0.03	70.16±0.02
	CHPEPO	69.91±0.02	69.89±0.02	69.93±0.05	69.78±0.08	70.82±0.23
USFA ³⁾ /SFA ⁴⁾	CPPO	12.10	11.89	11.54	11.12	10.91
	VPO	10.63	10.59	10.55	10.53	10.38
	CHPEPO	10.85	10.81	10.78	10.77	10.63

¹⁾CPPO, Cold-Pressed Perilla Oil; VPO, Virgin Perilla Oil; CHPEPO, Commercial Heat-Press Extracted Perilla Oil.

²⁾Mean±standard deviation.

³⁾USFA: Unsaturated fatty acid.

⁴⁾SFA: Saturated fatty acids.

⁵⁾Not detectable.

linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid 순으로 높은 함량을 나타내어 Kim 등(37)이 보고한 들기름의 주요 지방산 분포와 유사한 결과를 나타내었다. 들기름의 가장 중요한 지방산인 linolenic acid가 68.79~70.82 g/100 g oil의 범위를 나타내었으며, linoleic acid와 oleic acid는 각각 12.32~13.30, 9.94~11.50 g/100 g oil의 범위를 나타내었다. Linolenic acid는 볶음 압착 들기름이

가장 높게 나타난 반면, linoleic acid와 oleic acid는 냉압착 들기름이 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 볶음 온도 160~260℃에서는 지방산 함량이 뚜렷히 감소되며, 특히 볶음온도 220℃이상에서 oleic acid, linoleic acid가 감소한다는 보고와 유사한 경향을 나타내었다(38). 가열산화 중 지방산의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았으나, 냉압착 들기름의 linolenic acid의 함량이 가열산화 중 2.43 g/100 g oil 감소하는 것으로 나타났다. 지방산 조성 중 포화지방산 함량에

대한 불포화지방산 함량의 비율은 냉압착 들기름이 12.10으로 볶음 압착 들기름과 볶음 가열 압착 들기름의 10.63 및 10.85에 비하여 높아 영양성과 기능성면에서 상대적으로 냉압착 들기름이 우수한 것으로 나타났으며, 볶음시간이 길어질수록 불포화지방산의 감소와 포화지방산의 증가 현상이 부분적으로 나타난다는 보고와 유사한 결과를 나타내었다(39). 가열산화 중 포화지방산에 대한 불포화지방산의 비율의 변화는 냉압착 들기름의 경우 가열산화 시간이 증가할수록 감소하여 가열산화 120분 후 10.91로서 초기값에 비하여 1.19 감소하였으나, 볶음 압착 들기름과 볶음 가열 압착 들기름에서는 감소하는 경향이 상대적으로 적어 각각 0.25와 0.22 감소하였다. 이러한 변화는 과산화물가 및 공액이중산가에 의한 산화안정성 실험 결과와도 유사한 경향을 나타내었다.

상기의 실험을 통하여, 냉압착 들기름은 일반적인 볶음 가열 압착 들기름에 비하여 산화안정성은 낮으나 색상, 영양가 등은 높다는 결론을 얻게 되었다. 이러한 결론은 볶음 및 가열공정에 의한 갈변반응의 산물이 들기름의 색상을 짙게 할 뿐만 아니라 페놀성분의 유출을 가속화시켜 산화안정성을 높이나, 가열변성에 의한 포화지방산/불포화지방산 비율의 감소, 산가 및 이중공액산가의 증가 등 위생성과 영양성은 감소시키는 것으로 나타났다. 따라서 비열공정을 통하여 생산되는 냉압착 들기름은 기존 들기름 시장에 신개념의 추출방법으로 제시될 수 있을 것으로 보이며, 이와 아울러, 볶음 및 가열 공정을 거치지 않는 냉압착 들기름의 산화안정성을 높일 수 있는 방안에 대한 다양한 연구의 필요성이 요구된다.

요 약

냉압착 들기름과 볶음 압착 들기름 및 볶음 가열 압착 들기름의 가열산화에 의한 색도 및 갈변도, 총 페놀 함량, 과산화물가, 산가, 이중공액산가, 전자공여능 및 지방산 함량 변화를 측정하여 각 들기름의 특성 및 가열산화에 의한 품질을 비교하였다. 냉압착 들기름은 Hunter L 값은 76.62로서 볶음 압착 들기름의 39.77에 비하여 2배 이상 높게 나타났으며, 갈색도의 경우에도 각각 0.027과 0.244을 나타내어 냉압착유의 갈색화 정도가 낮은 것으로 나타났다. 산가와 이중공액산가는 냉압착 들기름이 가장 낮은 값을 나타내었고, 총 페놀 함량의 경우 볶음 압착 들기름이 7.27 mg/100 g oil로 냉압착 들기름에 비하여 1.60배 이상인 것으로 나타났으며, 전자공여능도 볶음 압착 들기름이 냉압착 들기름에 비하여 높게 나타내었다. 지방산 함량의 경우에도 냉압착 들기름의 oleic acid와 linoleic acid 함량이 가장 높았으며 포화지방산에 대한 불포화지방산의 비율이 12.10으로 가장 높게 나타났다. 또한 가열산화 처리에 의해 들기름의 Hunter L 값, 산가, 이중 공액산가 및 과산화물가는

증가하는 경향을 나타낸 반면, Hunter a 및 b 값, 갈변도, 총 페놀 함량은 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Rural Development Administration (1971) Medicinal Plant Book. Rural Development Administration, Seoul, Korea, p.121
2. Choi, C.U. (1998) History and science of perilla seed oil and sesame oil. Korean J. Soc. Food Cookery Sci., 1, 443-452
3. Cha, G.S. and Choi, C.U. (1990) Determination of oxidation stability of perilla oil by the rancimat method. Korean J. Food Sci. Technol., 22, 61-65
4. Park, H.S. and Han, S.H. (1988) Effect of n-3&cookery polyunsaturated fatty acids on serum lipoprotein and lipid compositions in human subjects. Korean J. Nutr., 21, 61-74
5. Bang, H.O., Dyerberg, J. and Sinclair, H.M. (1980) The composition of the Eskimos food in North Western Greenland. J. Am. Clin. Nutr., 33, 2657-2660
6. Dyerberg, J. (1986) Linolenate-derived polyunsaturated fatty acids and prevention of atherosclerosis. Nutr. Rev., 44, 125-134
7. Begin, M.E. and Ells, G. (1987) Effects of C₁₈ fatty acids on breast carcinoma cells in culture, Anticancer Res., 7, 215-217
8. Takamitsu, H., Atsuko, M., Harumi, O., Takeshi, S., Keiko, T.K. and Kiyohide, K. (1987) Effect of dietary essential fatty acids on pulmonary metastasis of ascites tumor cells in rats. Chem. Pharm. Bull., 35, 3925-3927
9. Nobuhiro, Y., Masaki, S., Atsuko, M., Masahiko, N. and Harumi, O. (1987) Effect of dietary α -linolenate/linoleate balance on brain lipid compositions and learning ability of rats. J. Lipid Res., 28, 144-151
10. Martha, N., William, E.C., Cyma, V.P. and Louise, B. (1984) Dietary omega-3 fatty acid deficiency and visual loss in infant rhesus monkeys. J. Clin. Invest., 73, 272-276
11. Martha, N., William, E.C., Don, S.L., Louise, B. and Steven, L. (1986) Biochemical and functional effects of prenatal and postnatal ω 3 fatty acid deficiency on retina and brain in rhesus monkeys. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 83, 4021-4025
12. Hashimoto, A., Katagiri, M., Toril, S., Dainaka, J., Ichigawa, A. and Okuyama, H. (1988) Effect of the dietary α -linolenate/linoleate balance on the leukotriene production and histamin release in rats. Prostaglandins, 36, 3-16

13. Shimokawa, T., Moriuchi, A., Hori, T., Saito, M., Naito, Y., Kabasawa, H., Nagae, Y. and Matsubara, M. (1988) Effect of dietary α -linolenate/linoleate balance on mean survival time, incidence of stroke and blood pressure of spontaneously hypertensive rats. *Life Sci.*, 43, 2067-2075
14. FAO/WHO (2007) Codex Stan 210, Codex standard for named vegetable oils. Codex Alimentarius Commission. Rome, Italy. p.1-13
15. Anonymous (2006) The Food and Distribution Yearbook. The Food Journal. Seoul, Korea. p.394-401
16. Chung, S.Y., Seo, M.H., Park, P.S., Kang, J.S. and Kang, J.O. (1986) Influences of dietary fats and oils on concentration of lipids in serum and liver of rats on hypercholesterolemic diet. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 15, 75-81
17. Park, Y.H., Kim, D.S. and Chun, S.J. (1983) Triglyceride composition of perilla oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 15, 164-169
18. Ko, Y.S., Chang, Y.K., Lee, H.J., Woo, S.K. and Yang, C.B. (1977) Studies on the constituents of Korean plant edible oils and fats. *Korean J. Nutr.*, 10, 104-113
19. Kim, E.J., Hwang, S.Y. and Son, J.Y. (2009) Physiological activities of sesame, black sesame, perilla and olive oil extracts. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 38, 280-286
20. Kim, H.Y. and Song, D.S. (2008) Minimizing benzo(a) pyrene content in the manufacturing of sesame oil and perilla oil. *Korean J. Food Preserv.*, 15, 556-561
21. Kim, C.K., Oh, H.W. and Kwon, Y.J. (1999) Effect of the mixing extraction of perilla seed and peanut on physicochemical characteristics and oxidative stability of perilla oil. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 28, 1212-1219
22. KFDA (2007) Korean Food Code (a separate volume). Munyoungsa, Seoul, Korea, p.22-25
23. AOCS (1980) Official and Tentative Methods of the AOCS. 3rd ed. Method Cd 18-90. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA
24. AOCS (2007) Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5th ed. Method Cd 8-53. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, U.S.A.
25. Teresa, S.M., Huang, S.W. and Edwin, N.F. (1995) Effect of natural antioxidants in virgin olive oil on oxidative stability of refined, bleached, and deodorized olive oil. *JAOCS* 72, 1131-1137
26. AOAC (1984) Official Methods of Analysis 14th ed. Method 9.110. Association of official analytical communities, Arlington, VA, USA
27. Lee, J.M., Chung, H., Chang, P.S. and Lee, J.H. (2007) Development of a method predicting the oxidative stability of edible oils using 2,2-diphenyl- β -picrylhydrazyl (DPPH). *Food Chem.*, 103, 662-669
28. Ha, J.H. and Kim, D.H. (1996) Changes in the physico-chemical properties of the meals from the defatted sesame seeds at various roasting temperature and time. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 28, 246-252
29. Cheon, S.J., Lim, Y.H. and Song, I.S. (1988) Detection of adulteration of sesame oil. Chromatographic determination of rape seed oil in sesame oil. *Korean J. Food Hyg.*, 3, 105-109
30. SAS Institute, Inc. (2001) SAS/STAT User's Guide. Version 8 20th ed. Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA
31. Cho, H.S. and Park, B.H. (2000) Effect of onion and garlic juice on the lipid oxidation and quality characteristics during the storage of conger eel (*Astroconger myriaster*). *Korean J. Soc. Food Sci.*, 16, 135-142
32. Park, G.Y., Cho, S.J., Jung, B.K., Lee, C.S. and Chough, N.J. (2005) Hygienic consideration on the quality change of perilla oil. *J. Food Hyg. Safety*, 20, 185-190
33. Kim, H.W. (2000) Studies on the antioxidative compounds of sesame oils with roasting temperature. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, 246-251
34. Shahidi, F., Amarowicz, R., Abou-Gharbia, H. and Shehata, A. (1997) Endogenous antioxidants and stability of sesame oil as affected by processing and storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 143-148
35. Erika, B., Bojan, B., Milena, B.M. and Terezija, G. (2008) Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chem.*, 108, 446-454
36. Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T. and Namiki, M. (1986) Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64, 1027-1031
37. Kim, Y.E., Kim, I.H., Jung, S.Y. and Jo, J.S. (1996) Changes in components and sensory attribute of the oil extracted from perilla seed roasted at different roasting conditions. *Agric. Chem. Biotechnol.*, 39, 118-122
38. Yen, G.C. (1990) Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame (*Sesamum indicum*) oil. *J. Sci. Food Agric.*, 50, 563-569
39. Ser, J.H., Kim, J.L., Lee, G.D. and Kwan, J.H. (1996) Comparison of major components of sesame oil extracted from Korean and Chinese sesames. *Korean J. Food Hyg. Safety*, 11, 215-220

(접수 2009년 7월 21일, 채택 2009년 11월 20일)