

## 볶음조건에 따른 포도씨유의 산화안정성

- 연구노트 -

장성호 · 이선미 · 정현상 · 이준수<sup>†</sup>

충북대학교 식품공학과

## Oxidative Stability of Grape Seed Oils Under Different Roasting Conditions

Sungho Jang, Seon-Mi Lee, Heon-Sang Jeong, and Junsoo Lee<sup>†</sup>

Dept. of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

### Abstract

The oxidative stability of grape seed oils (GSOs) prepared from grape seeds roasted at different temperatures (100, 150 and 200°C for 1 hr) was evaluated and compared with that of GSO from unroasted grape seed. Stability of the GSOs stored in air at 50°C up to 40 days was assessed by acid value (AV) and peroxide value (PV). Simultaneously, the contents of tocopherols and tocotrienols and color changes were monitored up to 40 days. During the storage period, the PV of the unroasted GSO increased from 1.95 to 90.72 meq/kg. On the other hand, the PV for GSOs roasted at 100, 150 and 200°C increased from 1.96, 2.03, 1.98 to 76.09, 71.72, 49.38 meq/kg, respectively. AV is in conformity with PV. Color development of GSOs increased as roasting temperature increased. The contents of tocopherols and tocotrienols in GSOs increased as roasting temperature increased from 100 to 200°C. The contents of tocopherols and tocotrienols gradually decreased along with the storage period. These results suggest that roasting treatment prolongs the oxidative stability of GSOs.

**Key words:** grape seed oil, roasting conditions, oxidative stability, peroxide value, vitamin E contents

### 서 론

포도는 전 세계적으로 가장 많이 재배되는 과일 중 하나로 총 생산량의 80% 정도가 와인제조에 이용되고 있다. 이로 인하여 과피나 씨와 같은 가공 부산물이 매년 수천만 톤 이상 발생하고 있으며 대부분 폐기되어져 왔다. 그러나 최근 포도 가공부산물의 이용방안에 대한 많은 연구가 수행되어 기능성 성분 및 그 효과가 보고되고 있으며, 특히 포도씨유는 천연 항산화 성분을 다량 함유하고 있어 소비자들로부터 각광 받고 있다(1,2).

포도씨는 10~20%의 비교적 많은 지방을 함유하고 있어 전 세계적으로 식용유지로 널리 사용되고 있다. 이러한 포도씨유에는 다량의 비타민 E와 식물성스테롤이 함유되어 있다. 주요 비타민 E 성분은  $\gamma$ -tocotrienol로써 약 50 mg/100 g이 함유되어 있다(3,4). 다른 식물성 유지와 마찬가지로 포도씨유도 불포화지방산의 함량이 매우 높으며, 포도씨유의 주요 불포화지방산은 linoleic acid(70~75%)로 알려져 있다(5,6). 체내에서 불포화지방산은 prostaglandin 등의 생리활성 물질로 전환되는 성분으로 혈장 very low-density lipoprotein과 low-density cholesterol의 농도를 저하시켜 동맥경화나 당뇨와 같은 질병의 발생을 낮춰주는 효과가 보고되었다(7,8). 높은 함량의 불포화지방산으로 인하여 포도씨

유는 쉽게 산패될 것으로 생각되어지나 토코페롤 및 카테킨류의 항산화 성분에 의하여 산패가 억제된다고 알려져 있다(9,10).

식품의 가공방법에서 볶음처리는 짧은 시간에 높은 온도로 처리하여 갈변반응을 촉진한다. 이는 데치기, 찌기와는 달리 독특한 향미가 형성되어 기호성이 높은 상품성을 가지게 하기도 한다(11). 볶음처리를 하게 되면 식품성분 내 환원당과 질소화합물은 갈색화 반응을 일으키며, 생성된 갈색화 반응 산물은 산화방지효과를 가진다고 보고되어 있다(12, 13). 고온에서 볶음 처리하여 착유한 홍화씨유나 참기름은 갈색화 반응 산물이 형성되어 산화안정성이 증가하는 것으로 보고되어져 있다(14). 그러나 포도씨의 볶음 온도에 따른 산화안정성에 대한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 착유 전 포도씨를 볶음 처리하여, 볶음온도에 따른 포도씨유의 산화안정성을 알아보고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료 및 시약

본 실험에서 사용된 포도씨유는 포도씨를 수세하여, 건조한 후 100, 150, 200°C로 한 시간 볶음처리 후 100 mesh로 마쇄하였다. 각 온도에서 볶은 포도씨는 마쇄한 후 hexane

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: junsoo@chungbuk.ac.kr  
Phone: 82-43-261-2566, Fax: 82-43-271-4412

으로 24 hr 추출 후 감압농축기를 이용하여 용매를 제거하여 각각의 포도씨유를 얻었다. 얻어진 포도씨유는 50 mL씩 분주하여 빛을 차단한 50°C 오븐에 40일간 저장하였다.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -tocopherol과 tocotrienol kit는 Merck(Darmstadt, Germany) 제품을 사용하였고 fatty acid methyl ester mix는 Supelco(Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였다. 그 밖의 ethanol, *n*-hexane, ethyl acetate, isopropanol 등 HPLC 용매는 J.T.Baker(Phillipsburg, NJ, USA) 제품을 사용하였다.

#### 갈색도 측정

포도씨유의 갈색도는 5.0%(oil/chloroform, w/v) 용액으로 420 nm에서 분광광도계(UV-900, Shimadzu, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다(15).

#### 산가 및 과산화물가 측정

산가는 AOCS Official Method Cd 3d-63의 방법으로 측정하였다(16). 유지의 중간 산화 생성물인 hydroperoxide의 함량을 측정하는 과산화물가는 AOCS Official Method Cd 8-53의 방법으로 측정하였다(17).

#### 비타민 E 분석

비타민 E의 측정은 Lee와 Lee의 방법으로 측정하였다(18). 시료(약 1 g)를 50 mL volumetric flask에 취하여 butylated hydroxy toluene(BHT)가 0.01% 함유된 hexane으로 채운 후 HPLC에 직접 주입하였다. HPLC 장치로는 Solvent Delivery Pump M930(Young-Lin Inc., Anyang, Korea)와 model LC305 형광검출기(Thermo Separation Products Inc., San Jose, CA, USA)를 이용하였으며, 분석칼럼은 Merck로부터 LiChrosphere<sup>®</sup>Diol 100 column(250×4 mm i.d., 5  $\mu$ m)을 구입하여 사용하였고, 기록계는 JASCO 807-IT(Jasco International Co., Tokyo, Japan)를 이용하였다. 형광검출기의 파장은 excitation wavelength는 290 nm, emission wavelength는 320 nm를 이용하였으며 이동상은 1.2%의 isopropanol을 함유한 *n*-hexane으로 유속은 1.0 mL/min이었으며 시료는 20  $\mu$ L를 주입하였다.

## 결과 및 고찰

#### 저장 중의 갈색도

본 연구에서는 저장기간과 볶음 온도에 따른 포도씨유의 산화안정성을 확인하고자 하였다. 포도씨의 볶음온도를 달리하여 제조한 포도씨유의 갈색도 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 저장기간과 볶음온도가 높아질수록 밝은 노랑(light-yellow, absorbance: 0.2)에서 짙은 갈색(dark-brown, absorbance: 0.35)을 띄는 것을 알 수 있었다. Koehler와 Odell(19)은 식품에 열처리를 하면, 당류의 카르보닐기와 단백질의 암모니기가 가열에 의해 갈색물질(melanoidins)을 생성한다고 보고하였다. 또한 Kim 등(20)과 Yoshida(21)는 참깨와 미강을 볶은 후 유지를 얻었을 때 각 유지의 색이 진해진

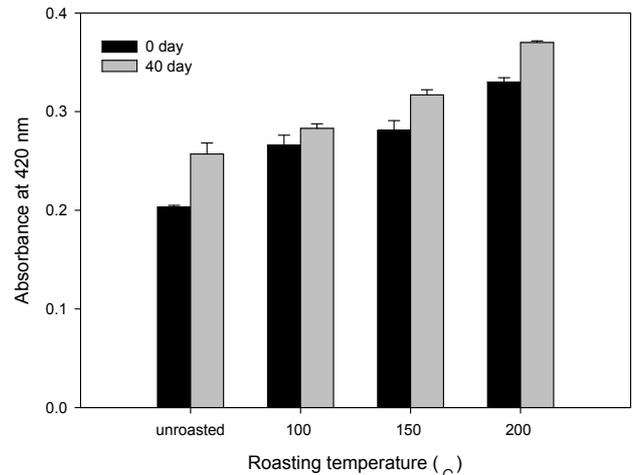


Fig. 1. Changes in absorbance (color) of grape seed oils under different roasting conditions. Each value is expressed as mean  $\pm$  standard deviation (n=3).

다고 보고하였다.

#### 저장 중 산화안정성 평가

포도씨의 볶음온도를 달리하여 추출한 포도씨유를 50°C에서 40일간 저장하여 산가를 측정할 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 저장 0일에는 포도씨유의 산가가 0.68로서 볶음온도간의 유의적 차이를 보이지 않았으나 저장 20일에서는 볶음처리 하지 않은 포도씨유는 산가가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 저장 40일에서는 볶음처리 하지 않은 포도씨유는 산가가 68.71로서 200°C에서 볶은 후 추출한 포도씨유의 산가 41.67보다 많은 증가를 보였다. Yen(22)의 연구결과에서도, 높은 온도에서 볶은 참기름이 볶음 처리를 하지 않은 참기름보다 산화안정성이 뛰어나다고 보고하였다. 이는 고온에서 볶을 때 생성되는 Maillard reaction에 의한 furan, pyrol 등의 유도체들, reducton류, 알돌형 축합반응의 생성

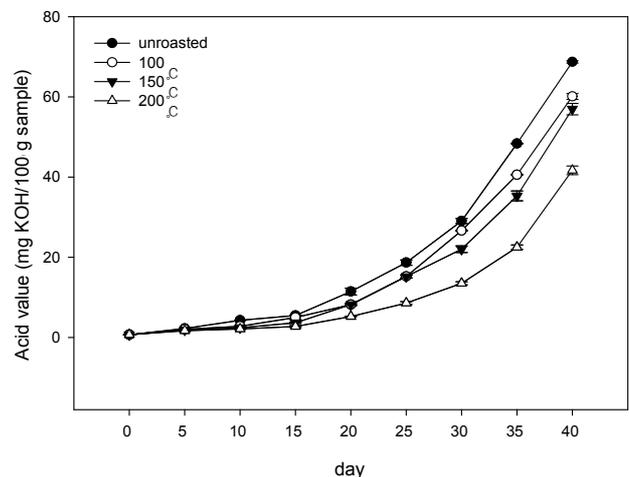


Fig. 2. Changes of the acid value during storage at 50°C for 40 days. Each value is expressed as mean  $\pm$  standard deviation (n=3).

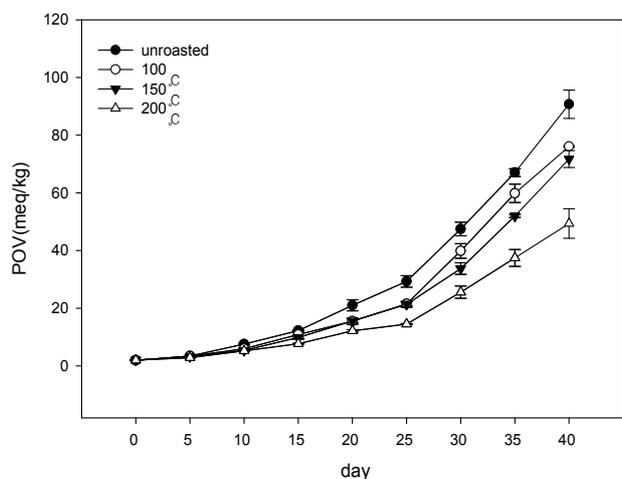


Fig. 3. Changes of peroxide value during storage at 50°C for 40 days. Each value is expressed as mean ± standard deviation (n=3).

물들에 의해 항산화 효과를 가진다고 알려져 있다.

과산화물가는 저장된 유지의 산패를 측정하는 주요 지표로 사용할 수 있는 방법 중의 하나로 알려져 있다. 포도씨의 볶음온도를 달리하여 추출한 포도씨유를 50°C에서 40일간 저장하며 과산화물가 변화를 측정된 결과는 Fig. 3에 나타나

었다. 저장 0일에서 볶음처리 하지 않은 포도씨유와 200°C에서 볶은 후 추출한 포도씨유의 과산화물가를 비교하면 각각 0.65, 1.98 meq/kg oil로 차이를 보이지 않았다. 저장기간에 따른 과산화물가는 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 볶음처리 하지 않은 포도씨유에서 높게 나타났다. 저장 20일에 과산화물가는 21.02 meq/kg oil, 저장 40일에는 90.72 meq/kg oil로 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 200°C에서 볶은 후 추출한 포도씨유의 과산화물가는 저장 20일에 12.15 meq/kg oil, 저장 40일에는 49.38 meq/kg oil로 상대적으로 증가량을 나타내었다. Kim(23)은 참깨의 볶음 온도 상승에 따라 저장기간이 지날수록 과산화물의 생성이 억제되어 산패 안정성을 증가시키는 것을 보고하였으며 이는 본 실험의 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 본 결과는 산가의 결과와도 유사하게 나타나 고온에서 볶음처리를 하면 산화안정성에 기여한다는 것을 알 수 있었다.

저장 중의 비타민 E 함량 변화

볶음온도를 달리하여 추출한 포도씨유의 비타민 E 함량의 변화는 그 이성체별로 Fig. 4에 나타내었다. 본 저장 실험의 결과, 각각의 볶음온도에서 볶은 후 추출한 포도씨유에서 4가지 이성체가 모두 감소하는 경향을 보였으나 볶음온도에 따라 그 감소의 차이가 있었다. 200°C에서 포도씨를 볶은 후

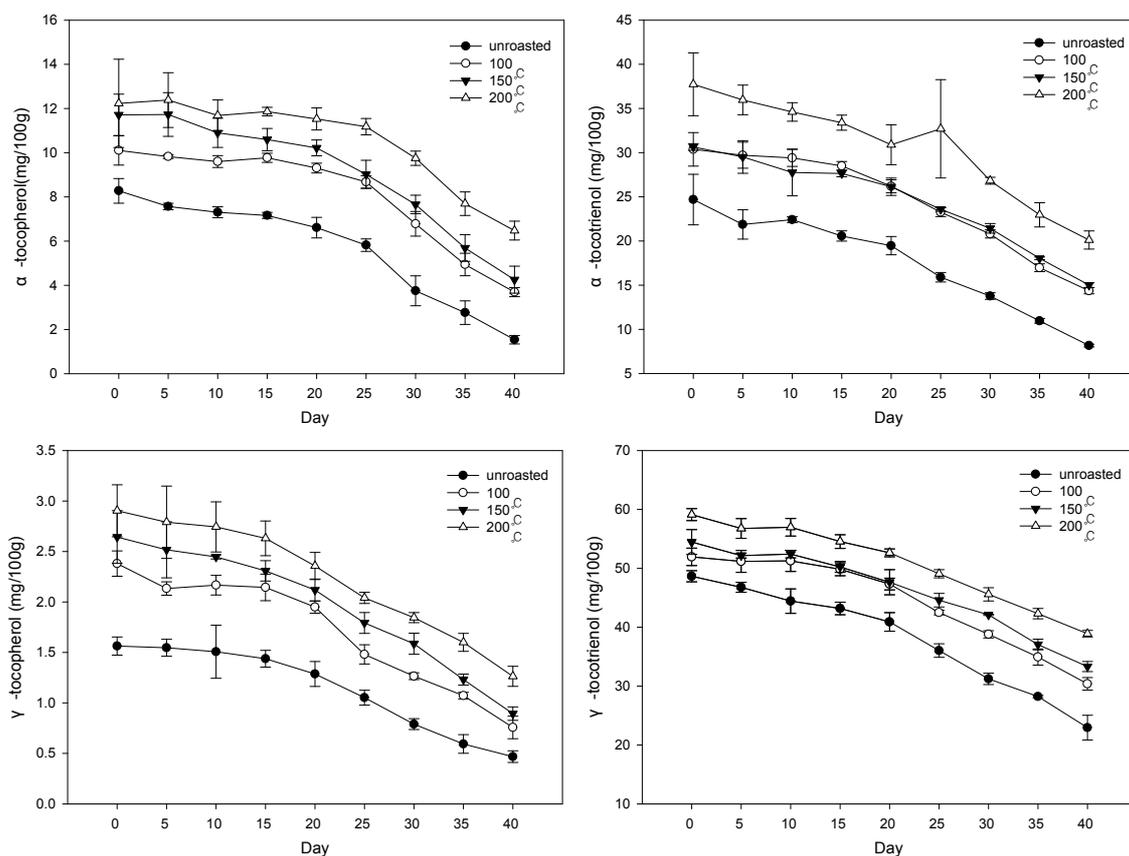


Fig. 4. Changes of vitamin E during storage at 50°C for 40 days. Each value is expressed as mean ± standard deviation (n=3). A: α-tocopherol, B: α-tocotrienol, C: γ-tocopherol, D: γ-tocotrienol.

추출한 포도씨유의 경우 대부분의 비타민 E 이성체의 감소량이 비교적 적게 나타나는 반면, 볶음처리 하지 않은 포도씨유의 경우 비타민 E 이성체의 감소량이 크게 나타났다. Ko 등(24)과 Lee 등(25)은 rice bran을 볶음온도를 달리한 후 비타민 E를 측정된 결과, 볶음온도가 높을수록 비타민 E의 함량이 높게 나타났다고 보고하였다. 또한 Yen(22)은 200°C에서 가열처리를 한 참기름에서 토코페롤의 함량이 높게 나타났다고 보고하였다. 본 실험 결과에서도 볶음온도가 높을수록 비타민 E의 함량이 높은 것을 알 수 있었다.

## 요 약

본 연구에서는 볶음조건에 따른 포도씨유의 산화안정성을 알아보고자 하였다. 포도씨를 100, 150, 200°C에서 1시간 볶은 후, hexane으로 추출 후 용매를 제거하여 얻은 포도씨유를 50°C에서 40일 동안 저장하였다. 과산화물가는 저장기간 동안에 볶음처리를 하지 않은 포도씨유에서 볶음처리한 포도씨유보다 높은 함량을 보였다. 산가 또한 비슷한 경향을 보였다. 포도씨유의 갈색도는 볶음온도가 높을수록 짙은 갈색을 띄는 것을 알 수 있었다. 비타민 E의 함량은 저장기간에 따라 감소하는 경향을 보였지만, 볶음온도가 높을수록 비타민 E의 함량이 높게 나타났으며, 비타민 E 이성체의 감소량도 적게 나타났다. 따라서 본 연구는 볶음온도에 따른 포도씨유의 산화안정성 평가의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

## 감사의 글

이 논문은 농림수산식품부 농림기술개발사업 지원으로 포도연구사업단의 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 문 헌

- Torres J, Varela B, Garcia MT, Carilla J, Matito C, Centelles JJ, Cascante M, Sort X, Bobet R. 2002. Valorization of grape (*Vitis vinifera*) byproduct. Antioxidant and biological properties of polyphenolic fractions differing in procyanidin composition and flavonol content. *J Agric Food Chem* 50: 7548-7555.
- Rice AC. 1976. Solid waste generation and byproduct recovery potential from winery residues. *Am Enol Vitic* 27: 21-26.
- Wie M, Sung J, Choi Y, Kim Y, Jeong HS, Lee J. 2009. Tocopherols and tocotrienols in grape seeds from 14 cultivars grown in Korea. *Eur J Lipid Sci Technol* 111: 1255-1258.
- Colin C, Patrick H, John G, Paul B, Michelle L, Sebastien G, Wilfried W. 2006. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin. *J Agric Food Chem* 54: 6261-6265.
- Bertrand M. 2008. Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight? *Eur J Lipid Sci Technol* 110: 645-650.
- Oomah BD, Liang J, Godfrey D, Mazza G. 1998. Microwave heating of grape seed: Effect on oil quality. *J Agric Food Chem* 46: 4017-4021.
- Chait A, Onitiri A, Nicoll A, Rabaya E, Davies J, Lewis B. 2004. Reduction of serum triglyceride levels by polyunsaturated fat. Studies on the mode of action and on very low density lipoprotein composition. *Atherosclerosis* 20: 347-364.
- Spritz N, Aherns EH, Grundy S. 1965. Sterol balance in man as plasma cholesterol concentration are altered by exchanged of dietary fats. *J Clin Invest* 44: 1482-1493.
- Jang JK, Kang HC, Kim TS, Park WJ. 1999. Lipid components and properties of grape seed oils. *Korean J Nutr* 12: 150-155.
- Jang JK, Han JY. 2002. The antioxidant ability of grape seed extracts. *Korean J Nutr* 34: 524-528.
- Park MH, Kim KC, Kim JS. 1993. Changes in the physicochemical properties of ginseng by roasting. *Korean J Ginseng Sci* 17: 228-231.
- Kim JH, Kwak DY, Choi MS, Moon KD. 1999. Comparison of the chemical compositions of Korean and Chinese safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Korean J Nutr* 31: 912-918.
- Suh CS, Chun JK. 1981. Relationships among the roasting conditions, colors and extractable solid content of roasted barley. *Korean J Food Sci Technol* 13: 334-339.
- Lee SW, Jeung MK, Park MH, Lee SY, Lee J. 2010. Effects of roasting conditions of sesame seeds on the oxidative stability of pressed oil during thermal oxidation. *Food Chem* 118: 681-685.
- Yoshida H, Takagi S, Mitsuhashi S. 1999. Tocopherol distribution and oxidative stability of oils prepared from the hypocotyl of soybeans roasted in microwave oven. *J Am Oil Chem Soc* 76: 915-920.
- AOCS. 1993. *Official method and recommended practices of the American Oil chemist Society*. 4th ed. Method Cd 3d-63. Champaign, IL, USA.
- AOCS. 1993. *Official method and recommended practices of the American Oil chemist Society*. 4th ed. Method Cd 8-53. Champaign, IL, USA.
- Lee SM, Lee JS. 2006. Tocopherol and tocotrienol contents of vegetable oils, margarines, butters, and peanut butters consumed in Korean diet. *Food Sci Biotechnol* 15: 183-188.
- Koehler PF, Odell GV. 1970. Factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reaction. *Food Chem* 18: 895-898.
- Kim IH, Kim CJ, You JM, Lee KW, Kim CT, Chung SH, Tae BS. 2002. Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *J Am Oil Chem Soc* 79: 413-418.
- Yoshida H. 1994. Composition and quality characteristic of sesame seed (*Sesame indicum*) oil roasted at different temperature in an electric oven. *J Sci Food Agric* 65: 331-336.
- Yen GC. 1990. Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame (*Sesame indicum*) oil. *J Sci Food Agric* 50: 563-570.
- Kim HW. 2000. Studies on the antioxidative compounds of sesame oils with roasting temperature. *Korean J Nutr* 32: 246-251.
- Ko SN, Kim CJ, Kim CT, Chung SH, Lee SM, Kim IH. 2003. Changes of vitamin E contents in rice bran with different heat treatment. *Eur J Lipid Sci Technol* 105: 225-228.
- Lee YC, Oh SW, Chang J, Kim IH. 2004. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperature. *Food Chem* 84: 1-6.

(2010년 7월 19일 접수; 2010년 8월 5일 채택)