

가열에 의한 들깨의 지방질 산화와 산화방지제의 변화

왕선영 · 최은옥*

인하대학교 생활과학대학 식품영양학과

Lipid Oxidation and Antioxidant Changes in Perilla Seeds during Heating

Seonyeong Wang and Eunok Choe*

Department of Food and Nutrition, Inha University

Abstract Effects of heating conditions and seed roasting on the lipid oxidation and antioxidants of perilla seeds were studied. Perilla seeds, that were unroasted or roasted at 180°C for 20 min, were ground and heated over steam at 100°C/1 atm or at 135°C/2 atm. Lipid oxidation was evaluated by peroxide value, conjugated dienoic acids contents, and fatty acid composition. Tocopherols and polyphenols were also determined. Lipid oxidation of perilla seeds was higher during heating at 135°C/2 atm than at 100°C/1 atm, and the oxidation rate was lower in unroasted seeds than in roasted seeds. Degradation of tocopherols and polyphenols in perilla seeds during heating was faster under high pressure and temperature, and was decreased by seed roasting. Contribution of polyphenols to the oxidative stability of perilla seeds during heating was higher than that of tocopherols, suggesting polyphenols and seed roasting as important factors in lipid oxidation of perilla seeds.

Keywords: perilla seeds, heating, lipid oxidation, antioxidant, seed roasting

서 론

국민소득이 증가되고 식생활 양식이 서구화되면서 우리나라에서도 고혈압, 동맥경화증 및 심장병 등의 심혈관계 질환이 증가되고 이에 따라 예방관리를 위한 식품자원 개발이 절실히 요구되고 있다. 들깨에는 일부 동물들에서 암세포의 증식 억제, 혈압 저하 및 혈전증 개선, 알레르기 체질 개선, 망막 및 두뇌 발달에 효과가 있다고 알려진(1,2) n-3계 다중불포화지방산(polyunsaturated fatty acids; PUFA)의 일종인 리놀렌산이 많이 함유되어 있다. 또한 들깨에는 스테롤, 모노테르펜류는 물론 토코페롤, 폴리페놀 화합물 등의 산화방지성분들이 함유되어 있는데 특히 토코페롤과 폴리페놀 화합물은 유지 자동산화의 연쇄과정 중 자유라디칼에 수소원자를 공여함으로써 유지 산화를 방지하며 생체내에서는 노화방지 및 발암 억제 효과가 있다고 보고되었다(3-6).

이와 같이 건강에 유익한 생리활성 성분을 다량 함유한 들깨를 이용하여 다양한 식품을 개발할 필요가 있으나 가공 과정 중 전체 지방질의 50% 이상을 차지하는 리놀렌산의 빠른 산화에 의한 이취 문제로 인하여 그 적용 범위가 제한되고 있다(7). 이와 같은 관능 품질의 저하 이외에도 들깨 유지의 산화는 필수 지방산과 토코페롤 등 지용성 비타민의 손실로 인한 영양적 가치도 저하시킨다. 또한 유지의 산화생성물 중 일부는 생체 내에서 DNA를 손상시키거나 세포의 노화와 암을 유발하므로(8) 안전성 측면에 있어

서도 들깨유지의 산화는 매우 중요한 요인이다. 따라서 들깨 적용 식품 개발에 있어서 들깨의 지방질 산화 억제가 식품, 영양, 건강 가치를 유지하는 필수적인 전제 조건이라 할 수 있다.

들깨죽은 들깨를 적용시킨 대표식품으로, 제조 공정에 열과 압력이 관여하는 스티밍 또는 가압가열공정이 포함되며, 이때 들깨 지방질의 산화는 물론 토코페롤과 폴리페놀과 같은 산화방지제의 변화를 초래할 수 있다. 본 연구는 들깨죽 제조 공정 중 가압가열공정의 시뮬레이션 연구로 가압가열공정에 의한 들깨 지방질의 산화정도와 산화방지제의 변화를 분석함으로써 들깨의 유용성분 손실을 최소화하여 고품질의 들깨죽을 제조할 수 있는 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

들깨는 강원도 화천군 간동면에서 수확된 국산 들깨(품종: 남천 2호)를 사용하였다. 들깨의 성분 및 지방질산화 등의 분석에 사용한 n-헥산(HPLC-grade), 이소프로판올은 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA)의 제품이었으며 14% BF₃-메탄올, 표준지방산(C16-C18), 카페산, 토코페롤 표준품(α -, γ -, δ -tocopherol), Folin-Ciocalteu's phenol 시약은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)의 제품이었다. 그 외 시약은 일급이었다.

시료의 준비 및 처리

본 실험에 사용한 들깨는 생 들깨(unroasted perilla seeds)와 볶은 들깨(roasted perilla seeds) 2종류였다. 생 들깨는 구입한 들깨를 다른 처리 없이 사용하였으며, 볶은 들깨는 생 들깨를 180°C에서 20분 동안 Gene Café coffee bean roaster(Genesis Co. Ltd., Suwon, Korea)에서 볶아서 얻었다.

*Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon 402-751, Korea
Tel: 82-32-860-8125
Fax: 82-32-873-8125
E-mail: eochoe@inha.ac.kr
Received July 1, 2011; revised August 9, 2011;
accepted August 10, 2011

생 들깨와 볶은 들깨는 믹서(Dynamics Co. Ltd., New Hartford, CT, USA)로 30초 동안 분쇄한 후 15 g 씩 50 mL 용량의 유리 시료병에 넣고 고무마개와 알루미늄 캡으로 입구를 막고 100°C 상압(1 atm)의 끓는 물에서 10, 20, 30, 40, 50, 60분 동안, 또는 135°C 가압(2 atm)인 autoclave에서 5, 10, 15, 20, 30분 동안 가열하였다.

들깨지방질의 추출

가압가열 중 들깨지방질의 산화 정도와 산화방지제 함량을 평가하기 위해 가압가열 처리가 끝난 생들깨와 볶은 들깨로부터 지방질을 추출하였다. 즉, 생 들깨와 볶은 들깨 15 g에 n-헥산 100 mL를 넣고 40°C 수조에서 2시간 동안 진탕한 뒤 Büchner funnel과 여과지(Whatman No. 42, Kent, UK)를 사용하여 감압여과 하였다. 여과물로부터 n-헥산을 회전진공증발기(N-N series, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용하여 40°C에서 완전히 제거한 후 들깨지방질을 얻었고, 질소 충전 후 분석시까지 -80°C 냉동고에 보관하였다.

들깨 지방질의 산화 평가

가압가열에 따른 들깨지방질의 산화 정도는 과산화물값(Peroxide value, POV), 공액이중산(Conjugated dienoic acid, CDA) 값, 지방산 조성으로 평가하였다. 과산화물값은 AOCS법을 변형한 Crowe와 White의 방법(9)으로 구하였고, 공액이중산값은 AOCS법(10)에 의해 구하였다. 지방산 조성은 들깨지방질을 메틸 에스터화한 후 가스크로마토그래피법(Gas chromatography; GC)으로 분석하였다(11). 즉, 들깨 지방질 0.1 g을 n-헥산 2 mL에 녹인 후 메탄올에 녹인 0.5 N 수산화소듐용액 2 mL를 첨가하여 100°C 모래상에서 30분간 가열하였다. 14% BF₃-메탄올 2 mL를 가한 후 100°C에서 10분간 가열하였고, 냉각 후 염화소듐 포화용액 0.8 mL를 가하였다. 메틸 에스터화된 시료를 n-헥산 2 mL로 추출한 후 1 µL를 자동시료주입기(YL6100 Autosampler, Youglin, Anyang, Korea)가 장착된 GC에 주입하였다. 실험에 사용한 기기는 YL 6100 GC(Youglin)로 HP-Innowax capillary column (30 m×0.53 mm, 1.0 µm thick; Agilent, Böblingen, Germany)과 불꽃이온화검출기를 장착하였으며, 오븐, 주입기, 검출기의 온도는 각각 200, 270, 280°C이었다. 이동상으로 질소를 분당 10 mL의 속도로 흘려주었고, split ratio는 10:1이었다.

들깨의 폴리페놀 화합물과 토코페롤의 함량

생 들깨와 볶은 들깨의 가압가열 중 폴리페놀 함량 변화는 Folin-Denis법(12)을 일부 변형하여 측정하였다. 들깨로부터 추출한 지방질 3 g을 10 mL n-헥산에 녹이고 메탄올과 물의 혼합용매(60:40, v/v)를 2 mL씩 넣어 3번 반복 추출하였다. 회전진공증발기(N-N; Rikakikai Co., Ltd., Tokyo, Japan)로 40°C에서 추출물 중 용매를 완전히 증발시키고, 메탄올 1 mL로 잔존물을 녹였다. 이 중 0.2 mL를 취하여 Folin-Ciocalteu's phenol 시약 0.3 mL를 넣고 3분간 정치한 후, 0.5 mL Na₂CO₃ 포화 용액을 넣고 증류수로 5 mL로 정용한 후에 실온에서 1시간 정치하고 UV-Visible spectrophotometer(HP 8453, Hewlett Packard, Wilmington, DE, USA)로 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 폴리페놀 함량은 카페인을 표준물질로 사용하여 작성한 검량곡선을 이용하여 정량하였다.

들깨의 토코페롤 함량은 고속액체크로마토그래피법(High performance liquid chromatography, HPLC)을 사용하여 구하였다(13). 들깨 지방질 0.1 g을 n-헥산 1 mL에 녹이고 0.2 µm PTFE membrane filter(Millipore, Molsheim, France)로 여과한 후, 20 µL를 HPLC(YL9100, Youglin)에 자동시료주입기(YL9150 Autosampler,

Youglin)를 이용하여 주입하였다. 컬럼은 µ-Porasil™ 컬럼(3.9×300 mm, 10 µm ID, Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였고 이동상으로는 n-헥산과 이소프로판올의 혼합용액(99.8: 0.2, v/v)을 사용하여 분당 2 mL의 속도로 용출시켰다. 이때 형광검출기(G1321A, Agilent 110 series)의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었으며, 들깨의 토코페롤 함량은 각각의 표준 토코페롤 검량곡선을 이용하여 구하였다.

자료의 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC(SAS 9.1)를 사용하여 다중범위검정(Duncan's multiple range test), 회귀 분석(regression analysis)에 의해 분석하였고 이 때 유의수준은 5%이었다.

결과 및 고찰

들깨의 특성

생 들깨 및 볶은 들깨의 특성은 Table 1과 같다. 생 들깨와 볶은 들깨의 과산화물값은 각각 0, 0.64 meq/kg, 공액이중산값은 각각 0.05, 0.08%로 생 들깨에 비해 볶은 들깨의 과산화물값과 공액이중산값이 유의하게 더 높았다. 이것은 들깨를 고온(180°C)에서 볶는 과정 중 들깨 지방질 일부가 산화되었음을 나타낸다. 볶음 과정 중 중자의 지방질 산화는 겨자씨에서도 보고된 바 있다(14). 생 들깨와 볶은 들깨 모두에서 구성 지방산 중 리놀렌산의 함량이 약 60%로 가장 많았으며, 그 외 올레산과 리놀레산을 각각 약 16, 14%, 팔미트산과 스테아르산을 각각 약 6.7-6.8, 2.3-2.5% 함유하였다. 이러한 들깨의 지방산 조성은 Shin 등(15), Kashima 등(16)의 보고와 유사하였다. 불포화지방산과 포화지방산의 함량 비율인 unsaturated fatty acid/saturated fatty acid(U/S) 값은 생 들깨와 볶은 들깨에서 각각 10.11, 9.68이었고, PUFA와 포화지방산의 함량 비율인 PUFA/S는 생 들깨, 볶은 들깨에서 각각 8.28, 7.89로 생 들깨보다 볶은 들깨에서 유의적으로 낮았다. 이 결과 또한 볶은 과정에서 들깨 지방질이 산화되었음을 나타낸다. 즉, 불포화도가 높은 지방산일수록 산화에 취약하여 리놀레산, 리놀렌산 등의 불포화지방산은 포화지방산에 비해 산화에 따른 함량 감소율이 높아 U/S 값과 PUFA/S 값은 감소한다. U/S 및 PUFA/S 값은 유지의 산화를 평가하는 척도로 흔하게 이용되고 있다(17,18).

폴리페놀 화합물의 함량은 생 들깨와 볶은 들깨에서 각각 2.77, 9.47 mg/kg로 큰 차이가 있었다. 이것은 볶음 과정에서 들깨 막 구조가 붕괴되어 내부에 있던 폴리페놀 화합물들이 기름으로 더 많이 유리되었을 가능성(14)과 일부 관련 있는 것으로 생각된다. 총 토코페롤의 함량은 생 들깨와 볶은 들깨에서 각각 429.0, 429.1 mg/kg으로 Cha 등(19)이 보고한 들깨 기름의 토코페롤 함량과 유사하였다. 생 들깨와 볶은 들깨에는 α-, γ-, δ-토코페롤이 함유되어 있었으며, 두 종류의 들깨에서 모두 γ-토코페롤이 가장 많았고(82%), α-토코페롤(11-12%)과 δ-토코페롤(6-7%) 순으로 함유되어 있었다.

가압가열에 의한 들깨의 지방질산화

생 들깨와 볶은 들깨를 100°C 상압(1 atm)과 135°C 가압(2 atm)에서 가열하였을 때 과산화물값의 변화는 Fig. 1과 같다. 생 들깨는 100°C 상압에서 가열 40분까지는 과산화물이 검출되지 않았으나, 60분 후 과산화물이 소량(0.32 meq/kg) 검출되었다. 135°C 가압에서 생 들깨를 가열하였을 때는 가열 시간에 따른 과산화물값 증가 패턴은 비슷하였으나 100°C 상압에서 가열하였을 때

Table 1. Characteristics of perilla seeds

		Unroasted perilla seeds	Roasted perilla seeds
Peroxide value (meq/kg)		0.00±0.00 ^{a3)}	0.64±0.03 ^b
Conjugated dienoic acid value (%)		0.05±0.00 ^a	0.08±0.00 ^b
Fatty acid composition (relative %)	16:0	6.71±0.06 ^a	6.87±0.05 ^a
	18:0	2.29±0.03 ^b	2.49±0.05 ^a
	18:1	16.51±0.08 ^a	16.77±0.05 ^a
	18:2	14.36±0.00 ^a	14.37±0.00 ^a
	18:3	60.13±0.06 ^a	59.50±0.04 ^a
U/S ¹⁾		10.11 ^a	9.68 ^b
PUFA/S ²⁾		8.28 ^a	7.89 ^b
Polyphenols (mg/kg)		2.77±0.22 ^a	9.47±0.27 ^b
Tocopherols (mg/kg)	α	48.51±3.24 ^a	51.73±1.41 ^a
	γ	351.19±4.24 ^a	351.05±11.32 ^a
	δ	29.32±0.47 ^a	26.36±1.46 ^a
	Total	429.02±7.95 ^a	429.14±14.20 ^a

¹⁾Content ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids

²⁾Content ratio of polyunsaturated fatty acids to saturated fatty acids

³⁾Different superscript means significant differences between unroasted seeds and roasted seeds by t-test at α=5%.

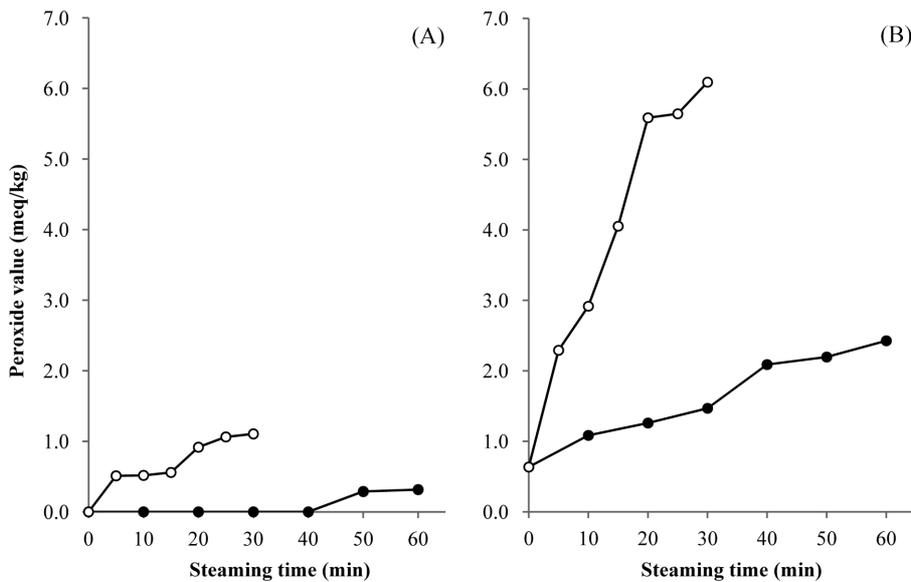


Fig. 1. Peroxide value (meq/kg) changes of perilla seeds during steaming at 100 and 135°C. A: unroasted perilla seed, B: roasted perilla seed, ●-: 100°C, 1 atm; ○-: 135°C, 2 atm

에 비해 더 많은 과산화물이 생성되었다. 이것은 온도와 압력이 증가함에 따라 유지 산화가 증가한다는 기존 보고들(20,21)과 일치하였다.

그러나 볶은 들깨를 가열하였을 때는 과산화물값이 초기부터 계속적으로 증가하여 100°C 상압에서 60분 가열 후 2.43 meq/kg으로, 135°C 가압에서 30분 가열 후 6.10 meq/kg으로 유의하게 증가하였다. 이것은 들깨의 볶음 과정에서 이미 라디칼들이 생성되어 생 들깨와 달리 볶은 들깨의 유지 산화 유도기간이 매우 짧았던 때문으로 생각된다. 또한 생 들깨에서와 마찬가지로 135°C 가압에서 가열한 볶은 들깨가, 100°C 상압에서 가열한 들깨에 비해 더 많은 과산화물을 생성하였다. 유지의 산화속도는 유지 분자로부터 수소가 이탈되면서 유지라디칼을 생성하는 단계와 밀접하게 연관되며 높은 온도에서는 유지분자의 탄소-수소 결합을

끊을 충분한 에너지가 제공되기 때문에 낮은 온도에서보다 쉽게 수소가 이탈하여 산화속도가 빨라진다(22). 즉, 가열 온도가 증가함에 따라 들깨지방질 분자내의 탄소와 수소 사이의 결합을 끊을 에너지가 충분히 제공되어 100°C보다는 135°C에서 가압가열하였을 때 산화가 증가된 것으로 사료된다. Severini 등(20)은 실온에서 중실유에 높은 압력을 가했을 때 과산화물값이 증가하였다고 보고하였는데, 이것은 압력 차이에 따른 산소 분압의 차이에서 비롯된 것으로 보인다. 즉 1기압에서 2기압으로 압력이 증가하면 산소 분압은 159.1 mmHg에서 318.3 mmHg로 증가하므로(23) 가압 조건에서 반응물인 산소의 분압이 증가하여 들깨지방질의 산화가 가속화되었을 것으로 생각된다. 따라서 100°C 상압에서 보다 135°C 가압 하에서 가열한 들깨의 과산화물값이 높은 것은 가열 시 높은 온도와 압력의 혼합적인 영향이었던 것으로

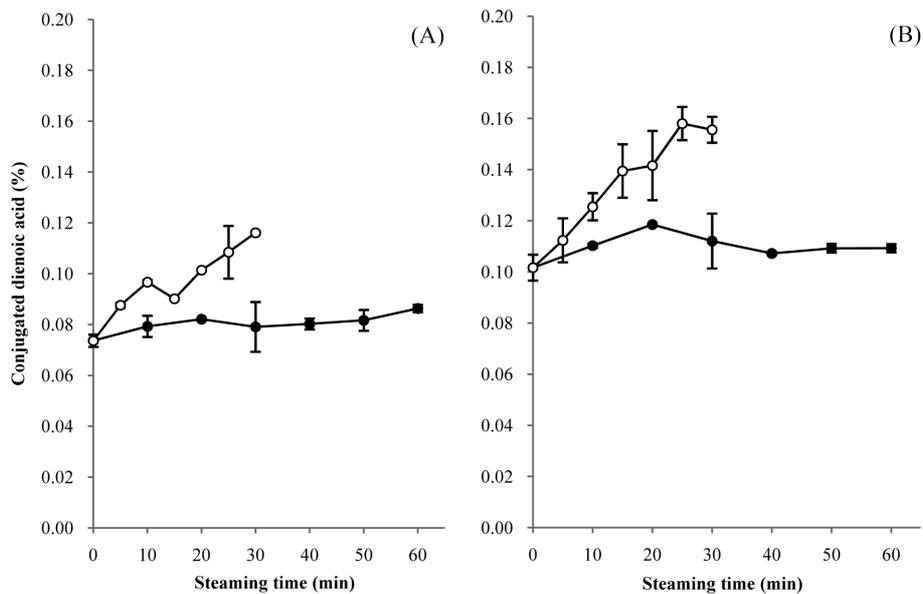


Fig. 2. Conjugated dienoic acid content (%) changes of perilla seeds during steaming at 100 and 135°C. A: unroasted perilla seed, B: roasted perilla seed, -●-: 100°C, 1 atm; -○-: 135°C, 2 atm

사료된다. 그러나 본 실험의 경우 시료병 입구를 고무마개로 막았으므로 압력에 의한 영향은 제한적이었으며, 압력보다는 상대적인 고온에 의한 산화 속도의 증가가 100°C 상압에서 가열된 들깨에 비해 135°C 가압 하에서 가열한 들깨의 높은 과산화물값에 더욱 중요한 요인이었을 것으로 사료된다.

생 들깨와 볶은 들깨를 100°C 상압에서 60분 또는 135°C 가압에서 30분 동안 가열 하였을 때 들깨 지방질의 과산화물값과 가열 시간과의 상관계수는 비교적 높아($r > 0.80$), 가열 중 들깨 지방질의 산화는 시간에 비례적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 100°C 상압에서 60분 동안 가열하였을 때 과산화물값 증가 속도는 생 들깨에서 0.005 meq/kg/min으로, 볶은 들깨(0.030 meq/kg/min)에 비해 낮았다. 또한 가열 조건이 135°C 가압이었을 때 생 들깨에서의 과산화물값 증가속도는 0.034 meq/kg/min, 볶은 들깨에서는 0.184 meq/kg/min이었다. 이러한 결과는 볶은 들깨가 생 들깨에 비해 가압가열 중 산화가 빨리 일어났으며, 볶은 들깨의 경우 볶음 과정에서 조직이 파괴되어 들깨 내부의 지방질이 산소와 더욱 용이하게 접촉할 수 있는 것에서 일부 기인하는 것으로 생각된다.

생 들깨와 볶은 들깨를 100°C 또는 135°C에서 가열 하였을 때 공액이중산값은 Fig. 2와 같이 시간에 따라 증가하는 경향을 보였다. 가열 중 들깨유지의 공액이중산값의 증가는 유지가 산화되면서 비공액이중결합이 열역학적으로 안정한 형태인 공액이중결합으로 재배치되는 것에 기인한다(22). 공액이중산값 증가는 100°C에서 보다는 135°C에서 뚜렷하여, 30분간의 가압가열 중 생 들깨와 볶은 들깨에서 각각 0.0012, 0.0019%/min의 속도를 보여 과산화물값에서와 마찬가지로 볶은 들깨에서 공액이중산값 증가 속도가 높아 생 들깨에 비해 볶은 들깨에서 가압가열 중 지방질 산화가 빠르게 진행되고 있음을 확인하였다.

생 들깨와 볶은 들깨를 100°C 상압과 135°C 가압 하에서 가열 하였을 때의 지방산 조성 변화는 Table 2와 같다. 가압가열 중 생 들깨와 볶은 들깨 모두에서 포화지방산 구성비율은 증가하고 불포화지방산 구성비율은 감소하는 경향을 보였으며 특히 볶은 들깨의 지방산 조성은 가열 시간에 따라 유의하게 변화하였다.

즉, 볶은 들깨를 가압가열하는 동안 팔미트산과 스테아르산 등의 포화지방산 구성비율은 유의하게 증가하였으나 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 등의 불포화지방산 구성비율은 감소하는 경향을 보였다. 이것은 잘 알려진 바와 같이 불포화지방산이 포화지방산에 비해 유지라디칼 생성을 위한 활성화 에너지가 낮아 (24,25) 산화에 취약한 것과 관련이 깊으며 따라서 생 들깨에 비해 볶은 들깨에서 가압가열 중 지방질 산화가 많이 일어났음을 의미한다. 가열 중 볶은 들깨의 U/S값의 감소속도는 100°C 상압에서 $-0.0064/\text{min}$ ($r = 0.9033$)이었고 135°C 가압 하에서는 $-0.0287/\text{min}$ ($r = 0.9943$)로, 100°C 상압에 비해 135°C 가압 하에서 가열 하였을 때 볶은 들깨의 U/S값이 더 빠르게 감소하였다. 이 결과는 가열 온도와 압력이 증가하였을 때, 또한 생 들깨에 비해 볶은 들깨의 지방질 산화가 가속화된 앞의 결과를 다시 한 번 확인시켜 주었다.

들깨의 가압가열 중 산화방지제의 변화

생 들깨와 볶은 들깨를 100°C 상압과 135°C 가압에서 가열 하였을 때 폴리페놀 화합물의 함량 변화는 Fig. 3과 같다. 생 들깨와 볶은 들깨의 폴리페놀 화합물 함량은 가열 전 각각 2.8, 9.5 mg/kg이었으나, 100°C 상압에서 60분동안 가열한 후 각각 60.7, 62.1% 수준인 1.6, 8.0 mg/kg 로 유의하게 감소하였다. 또한 135°C 가압 하에서 30분 가열 한 후 생 들깨와 볶은 들깨의 폴리페놀 화합물 함량은 각각 1.7, 5.9 mg/kg으로 유의하게 감소하여 가열 중 들깨에 함유된 폴리페놀이 분해되었음을 의미하였다. 폴리페놀 화합물은 유지산화에 의해 생성된 과산화라디칼에게 수소를 제공함으로써 폴리페놀 화합물 라디칼을 생성하고 과산화라디칼과 라디칼-라디칼 결합을 함으로써 유지산화를 억제시키는 것으로 알려져 있다(26). Wang 등(21)은 들깨유의 자동산화 중 폴리페놀 화합물이 분해됨을 보고한 바 있다. 생 들깨에서의 폴리페놀 화합물은 100°C 상압에서 60분 동안 가열 했을 때 $-0.666\%/ \text{min}$ 의 속도로 분해되었으며($r = 0.9842$), 볶은 들깨에서는 $-0.245\%/ \text{min}$ ($r = 0.9662$) 속도로 분해되었다. 또한 135°C 가압 조건에서 30분 동안 가열했을 때는 생 들깨에서 $-1.327\%/ \text{min}$ ($r = 0.9908$), 볶은 들깨에서 $-1.159\%/ \text{min}$ ($r = 0.9402$)의 속도로 분해되었다. 이 결

Table 2. Fatty acid composition (%) changes of perilla seeds during steaming at 100 or 135°C

Sample	Steaming condition		Fatty acid composition (%)					U/S ¹⁾
	Temperature and pressure	Time (min)	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
Unroasted perilla seeds	100°C 1 atm	0	6.71±0.06 ^{a2)}	2.29±0.03 ^a	16.51±0.08 ^a	14.36±0.00 ^a	60.13±0.06 ^a	10.12 ^a
		20	6.72±0.12 ^a	2.31±0.00 ^a	16.54±0.03 ^a	14.32±0.05 ^a	60.11±0.20 ^a	10.07 ^a
		40	6.81±0.09 ^a	2.35±0.03 ^a	16.55±0.01 ^a	14.29±0.01 ^a	59.99±0.14 ^a	9.91 ^a
		60	6.84±0.12 ^a	2.33±0.01 ^a	16.50±0.04 ^a	14.28±0.04 ^a	60.05±0.13 ^a	9.91 ^a
	135°C 2 atm	0	6.71±0.06 ^a	2.29±0.03 ^a	16.51±0.08 ^a	14.36±0.00 ^a	60.13±0.06 ^a	10.12 ^a
		10	6.81±0.18 ^a	2.32±0.04 ^a	16.59±0.00 ^a	14.27±0.03 ^c	60.01±0.17 ^a	9.95 ^a
Roasted perilla seeds	100°C 1 atm	0	6.86±0.04 ^{bc}	2.49±0.05 ^b	16.76±0.07 ^a	14.36±0.00 ^a	59.53±0.00 ^a	9.69 ^a
		20	6.84±0.01 ^c	2.48±0.04 ^b	16.88±0.00 ^b	14.28±0.04 ^a	59.53±0.02 ^a	9.73 ^a
		40	6.99±0.00 ^{ab}	2.59±0.05 ^{ab}	16.67±0.04 ^b	14.29±0.06 ^a	59.46±0.04 ^{ab}	9.44 ^b
		60	7.05±0.07 ^a	2.61±0.01 ^a	16.64±0.01 ^b	14.30±0.06 ^a	59.41±0.03 ^b	9.36 ^b
	135°C 2 atm	0	6.86±0.04 ^b	2.49±0.05 ^b	16.76±0.07 ^a	14.37±0.00 ^a	59.50±0.00 ^a	9.69 ^a
		10	7.01±0.08 ^b	2.54±0.10 ^{ab}	16.68±0.08 ^{ab}	14.35±0.03 ^a	59.41±0.03 ^a	9.47 ^a
		20	7.29±0.08 ^a	2.62±0.10 ^{ab}	16.49±0.08 ^{bc}	14.17±0.08 ^a	59.50±0.01 ^a	9.09 ^b
		30	7.41±0.10 ^a	2.74±0.03 ^a	16.38±0.09 ^c	14.25±0.17 ^a	59.23±0.11 ^b	8.86 ^b

¹⁾U/S: Content ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid

²⁾Different superscript means significant differences among values in each treatment of each fatty acid by Duncan's multiple range test at α=5%.

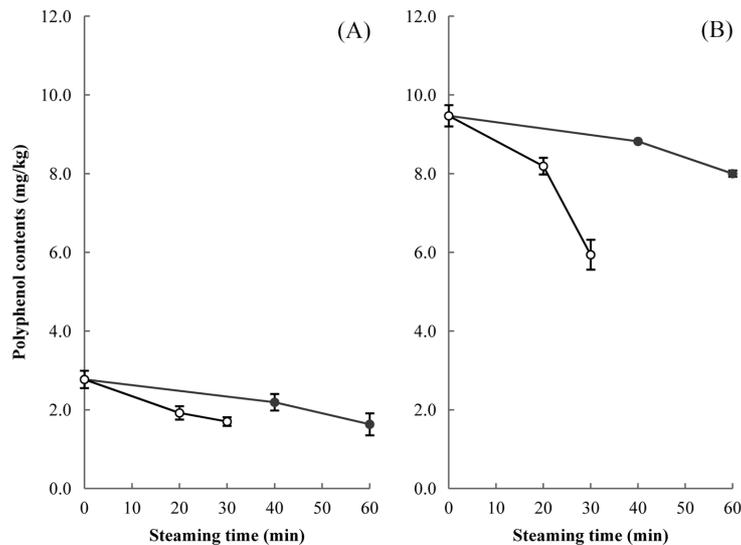


Fig. 3. Polyphenol contents (mg/kg) changes of perilla seeds during steaming at 100 and 135°C. A: unroasted perilla seed, B: roasted perilla seed, -●-: 100°C, 1 atm; -○-: 135°C, 2 atm

과는 볶은 들깨에서보다 생 들깨에서, 또한 100°C 상압에서 보다는 135°C 가압의 가열 조건에서 폴리페놀 화합물의 분해가 가속화되었음을 나타낸다. 이것은 지방질 산화 정도와는 반대의 경향으로 가압가열 중 들깨 지방질 산화 억제에 폴리페놀 화합물이 중요하게 작용하고 있음을 간접적으로 암시하고 있다. Wang 등(21)은 온도가 증가함에 따라 들깨유 산화 억제 작용의 증가로 들깨유에서의 폴리페놀 화합물의 분해속도가 증가한다고 보고한 바 있다. 또한 Nyström 등(27)은 폴리페놀 화합물이 지방의 산화를 억제하는 산화방지제로서의 작용 외에도 자체 분해에 대한 활성화에너지를 공급할 수 있는 온도로 가열된 경우 분해될 수 있음을 보여주었다.

생 들깨를 100°C 상압 또는 135°C 가압에서 가열하였을 때 토코페롤 함량은 Table 3과 같이 감소하였다. 즉, 가열 전 생 들깨, 볶은 들깨의 총 토코페롤 함량은 429 mg/kg이었으나 100°C에서 가열 60분 후 생 들깨와 볶은 들깨의 총 토코페롤 함량은 각각 79, 85% 수준인 338.9, 366.3 mg/kg으로 감소하였고, 135°C에서 가압가열 30분 후에는 366.0, 376.6 mg/kg으로 유의하게 감소하여 가열 중 들깨에 함유된 토코페롤이 분해되었음을 보여주었다. 토코페롤은 유지의 과산화 라디칼에게 수소를 제공하고, 자신은 산화되어 토코페롤퀴논, 에폭시-토코페롤퀴논, 토코페롤 하이드로퀴논으로 전환되므로(28) 토코페롤 함량은 감소한다. Yoshida 등(29)과 Barrera-Arellano 등(30)도 유지의 산화 중에 토코페롤 함량이

Table 3. Tocopherol contents (mg/kg) changes of perilla seeds during steaming at 100 or 135°C

Sample	Steaming condition		Tocopherol contents (mg/kg oil)			
	Temperature/ pressure	time (min)	α	γ	δ	Total
Unroasted perilla seeds	100°C 1 atm	0	48.5±3.2 ^{a1)} (100 ²⁾)	351.2±4.2 ^a (100)	29.3±0.5 ^a (100)	429.0±8.0 ^a (100)
		10	47.4±1.6 ^{ab} (97.7)	342.7±11.2 ^{ab} (97.6)	29.5±0.1 ^a (100.7)	419.7±12.9 ^{ab} (97.8)
		20	44.7±0.3 ^{bc} (92.2)	330.1±6.1 ^{bc} (94.0)	29.0±0.4 ^{ab} (99.0)	403.9±6.9 ^{bc} (94.1)
		30	42.0±1.0 ^c (86.6)	316.6±8.8 ^{cd} (90.1)	28.2±0.5 ^{cd} (96.1)	386.8±10.3 ^{cd} (90.2)
		40	41.7±0.1 ^c (86.0)	317.7±3.5 ^{cd} (90.5)	28.5±0.1 ^{bc} (97.0)	387.9±3.5 ^{cd} (90.4)
		50	41.2±0.2 ^c (85.0)	307.7±2.3 ^d (87.6)	27.4±0.1 ^d (93.6)	376.3±2.0 ^d (87.7)
		60	37.5±0.4 ^d (77.2)	275.9±0.1 ^c (78.6)	25.6±0.2 ^c (87.2)	338.9±0.6 ^c (79.0)
	135°C 2 atm	0	48.5±3.2 ^a (100)	351.2±4.2 ^a (100)	29.3±0.5 ^a (100)	429.0±8.0 ^a (100)
		5	37.0±0.3 ^b (76.3)	343.0±5.5 ^{ab} (97.7)	25.8±1.8 ^b (88.0)	405.8±3.4 ^b (94.6)
		10	34.2±1.9 ^{bc} (70.5)	332.2±9.5 ^{bc} (94.6)	23.9±0.5 ^{bc} (81.5)	390.3±12.0 ^{bc} (91.0)
		15	32.7±1.0 ^c (67.3)	328.8±5.2 ^{bcd} (93.6)	23.2±1.1 ^c (79.3)	384.7±7.3 ^{cd} (89.7)
		20	31.9±0.6 ^c (65.7)	322.3±7.0 ^{cd} (91.8)	22.1±0.5 ^{cd} (75.4)	376.3±8.1 ^{cd} (87.7)
		25	31.5±0.1 ^c (64.9)	322.3±1.9 ^{cd} (91.8)	22.1±0.2 ^{cd} (75.4)	376.0±2.1 ^{cd} (87.6)
		30	30.7±0.4 ^c (63.4)	315.0±7.6 ^d (89.7)	20.3±1.6 ^d (69.2)	366.0±9.6 ^d (85.3)
Roasted perilla seeds	100°C 1 atm	0	51.7±1.4 ^a (100)	351.0±11.3 ^a (100)	26.4±1.5 ^a (100)	429.1±14.2 ^a (100)
		10	48.5±0.9 ^b (93.7)	330.3±0.6 ^{bc} (94.1)	25.6±0.1 ^{bc} (97.3)	404.4±1.4 ^{bc} (94.2)
		20	48.3±0.5 ^b (93.3)	334.4±2.4 ^{bc} (95.3)	25.7±0.2 ^b (97.5)	408.4±3.0 ^b (95.2)
		30	46.7±0.6 ^{bc} (90.3)	325.8±4.1 ^{bc} (92.8)	25.2±0.4 ^{bc} (95.5)	397.7±5.0 ^{bc} (92.7)
		40	45.1±1.3 ^{cd} (87.2)	319.8±7.5 ^c (91.1)	25.0±0.4 ^c (94.8)	389.9±9.2 ^c (90.9)
		50	43.6±0.0 ^d (84.2)	305.4±0.0 ^d (87.0)	24.3±0.1 ^d (92.3)	373.3±0.1 ^d (87.0)
		60	43.0±0.5 ^d (83.2)	299.3±2.8 ^d (85.3)	23.9±0.1 ^d (90.8)	366.3±3.4 ^d (85.3)
	135°C 2 atm	0	51.7±1.4 ^a (100)	351.1±11.3 ^a (100)	26.4±1.5 ^a (100)	429.1±14.2 ^a (100)
		5	47.2±2.2 ^b (91.2)	321.0±11.7 ^b (91.4)	25.5±1.2 ^{ab} (96.8)	393.7±15.1 ^b (91.7)
		10	47.3±1.2 ^b (91.4)	319.0±7.9 ^b (90.9)	25.0±0.7 ^{ab} (95.0)	391.4±9.8 ^b (91.2)
		15	46.6±0.2 ^b (90.0)	317.1±0.7 ^b (90.3)	24.8±0.2 ^{ab} (94.1)	388.4±0.3 ^b (90.5)
		20	47.7±0.0 ^b (92.2)	317.1±3.7 ^b (90.3)	25.0±0.2 ^{ab} (94.8)	389.7±3.5 ^b (90.8)
		25	46.4±0.3 ^b (89.8)	311.9±0.7 ^b (88.8)	24.4±0.1 ^{ab} (92.4)	382.7±1.0 ^b (89.2)
		30	45.7±1.3 ^b (88.3)	306.9±14.0 ^b (87.4)	24.1±1.0 ^b (91.4)	376.6±16.3 ^b (87.8)

¹⁾Different superscript means significant differences among values of each treatment with respect to steaming time by Duncan's multiple range test at $\alpha=5\%$.

²⁾Retention (%) based on the content of zero min

감소하였다고 보고하였다. 100°C 상압 또는 135°C 가압에서 가열 하였을 때 생 들깨의 총 토크페롤 분해속도는 각각 -0.311, -0.437 %/min 이었고, 볶은 들깨의 총 토크페롤 분해속도는 -0.224, -0.302 %/min (Table 4)로, 볶은 들깨에서보다 생 들깨에서, 또한 높은 온도와 압력의 가열 조건에서 토크페롤의 분해가 빨랐다.

이와 같이 토크페롤과 폴리페놀 화합물 등의 산화방지제는 생 들깨에 비해 산화안정성이 낮았던 볶은 들깨에서 분해가 느리게

Table 4. Regression analysis between total tocopherol retention (%) and time during steaming of perilla seeds at 100 or 135°C for 60 and 30 min, respectively

Sample	Steaming condition	Regression parameter ¹⁾		
		a	b	r
Unroasted perilla seeds	100°C, 1 atm	-0.311	100.63	0.9606
	135°C, 2 atm	-0.437	97.40	0.9449
Roasted perilla seeds	100°C, 1 atm	-0.224	98.91	0.9686
	135°C, 2 atm	-0.302	96.13	0.8269

¹⁾Total tocopherol retention (%)=a×steaming time (min)+b, r= correlation coefficient

일어났는데 이것은 들깨의 볶음 과정 중 생성되는 Maillard reaction products(MRP)와 관련이 있을 것으로 보인다(31). 즉, 산화방지제의 분해는 대부분 유지 산화를 억제하는 과정 중에서 나타나는 반응으로, 산화방지 작용이 있는 MRP(32)는 들깨의 가압가열 중 지방질의 산화 방지를 도와줌으로써 토크페롤과 폴리페놀 화합물을 절약시켰던(sparing) 것으로 생각된다. 또한 낮은 온도와 압력 조건에 비해 높은 온도와 압력에서 산화방지제의 분해 속도가 높았던 것은 온도와 압력이 증가함에 따른 들깨 지방질 산화 증가로 인한 산화방지제의 작용 증가 때문으로 생각된다.

가압가열 중 들깨지방질의 산화와 산화방지제 함량의 상관관계

들깨의 가압가열 처리 중 과산화물값과 토크페롤 또는 폴리페놀 화합물 함량 사이의 상관관계는 Table 5와 같이 비교적 높은 편이었다($r>0.85$). 이는 들깨의 가압가열 처리 중 토크페롤 및 폴리페놀 화합물 함량이 들깨지방질의 과산화물값에 유의한 영향을 주었음을 의미한다. 또한 회귀선의 음의 기울기(a값)는 토크페롤 또는 폴리페놀 화합물의 함량이 높을수록 가열 중 들깨지방질의 과산화물값이 낮았으며, 이는 들깨의 가열 중 토크페롤과 폴리페놀 화합물의 산화방지 작용을 나타낸다. 토크페롤 또는 폴

Table 5. Regression analysis between antioxidant contents and peroxide value of perilla seeds during steaming at 100 and 135°C for 60 and 30 min, respectively

Samples	Antioxidants	Regression analysis ¹⁾		
		a	b	r
Unroasted perilla seeds	Tocopherol	-0.014	6.00	0.8737
	Polyphenols	-0.838	2.23	0.8570
Roasted perilla seeds	Tocopherol	-0.090	38.31	0.8917
	Polyphenols	-1.499	15.65	0.8619

¹⁾Peroxide values (meq/kg)=a×tocopherol/polyphenols contents (mg/kg)+b, r=correlation coefficient

리페놀 화합물 함량에 대한 가열 중 생 들깨 지방질의 과산화물 값의 회귀선은 각각 -0.014와 -0.838 meq/mg의 기울기(a값)를 보였으며, 볶은 들깨는 각각 -0.090, -1.499 meq/mg의 기울기를 나타냈다. 이 기울기의 절대값이 클수록 산화방지제의 농도에 대한 들깨지방질의 과산화물 값 의존성이 높음을 의미하며, 따라서 토코페롤보다 폴리페놀 화합물이 들깨의 가압가열 중 지방질의 산화 억제에 더욱 중요한 영향을 주고 있음을 시사한다. Wang 등 (21)은 폴리페놀 화합물이 들깨유의 초기 산화에 관여하여 산화를 지연시킬 뿐만 아니라 산화 중 토코페롤의 안정성을 향상시킨다고 보고하였다. 따라서 본 연구결과는 가압가열 공정이 포함되는 들깨 적용 가공 제품 제조에 있어서 토코페롤보다는 폴리페놀 화합물을 세심하게 모니터링 하는 것이 산화안정성을 개선시키는데 도움이 될 수 있음을 시사하였다.

요 약

들깨의 가압가열 처리 중 들깨지방질의 산화도와 토코페롤 및 폴리페놀 화합물의 분해는 들깨의 볶음 여부와 가열 조건에 따라 차이가 있었다. 가압가열 처리 중 볶은 들깨보다 생 들깨에서 지방질 산화 안정성은 높았으나, 산화방지제의 안정성은 낮았다. 또한 토코페롤보다는 폴리페놀 화합물이 들깨의 가압가열 중 지방질산화에 기여한 정도가 더 높았다. 그러므로 들깨를 들깨죽 제조에 적용할 때 폴리페놀 화합물의 농도와 안정성을 개선할 수 있는 방법을 모색함으로써 보다 높은 품질의 들깨 적용 식품을 생산하는데 도움이 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부의 농림기술개발사업에 의해 지원된 연구(#109130-3) 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

- Song JH, Park HS. Effect of perilla oil colon tumor incidence and its relation to eicosanoid levels and fatty acid profiles of tissues in chemical carcinogen-treated rats. *BMB Rep.* 27: 550-557 (1994)
- Gatchalian YM, Imamura M, Nonaka M, Gu JY, Sugano M. Effect of dietary fats on cholesterol metabolism and eicosanoid production in hamsters fed undigested fraction of soybean protein. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 40: 499-507 (1994)
- Nagatsu A, Tenmaru K, Matsuura H, Murakami N, Kobayashi T, Okuyama H, Sakakibara J. Novel antioxidants from roasted perilla seed. *Chem. Pharm. Bull.* 43: 887-891 (1995)
- Karp F, Mihaliak CA, Harris JL, Croteau R. Monoterpene biosyn-

thesis specificity of the hydroxylations of (-)-limonene by enzyme preparations from peppermint (*Mentha piperita*), spearmint (*Mentha spicata*), and perilla leaves. *Arch. Biochem. Biophys.* 276: 219-229 (1990)

- Moon JS, Lee OH, Son JY. The oxidation stability of virgin and pure olive oil on autoxidation and thermal oxidation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 34: 93-98 (2005)
- Zamora R, Alba V, Hidalgo FJ. Use of high-resolution ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy for the screening of virgin olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 89-94 (2001)
- Lee BH, Ryu SN, Kwak TS. Current status and prospects of quality evaluation in perilla. *Korean J. Crop Sci.* 47: 150-162 (2002)
- Barnen AL. Toxicological and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 52: 59-63 (1975)
- Crowe TD, White PJ. Adaptation of the AOCS official method for measuring hydroperoxides from small-scale oil samples. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 1267-1269 (2001)
- AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 4th ed. Method Tila-64. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA (1998)
- Yoon Y, Choe E. Lipid oxidation and stability of tocopherols and phospholipids in soy-added fried products during storage in the dark. *Food Sci. Biotechnol.* 18: 356-361 (2009)
- Maksimović Z, Malenčić D, Kovačević N. Polyphenol contents and antioxidant activity of *Maydis stigma* extracts. *Bioresource Technol.* 96: 873-877 (2005)
- Yoon Y, Choe E. Oxidation of corn oil during frying of soy flour-added flour dough. *J. Food Sci.* 72: 317-323 (2007)
- Vaidya B, Choe E. Effect of seed roasting on tocopherols, carotenoids, and oxidation in mustard seed oil during heating. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 83-90 (2011)
- Shin H, Kim S. Lipid composition of perilla seed. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 619-622 (1994)
- Kashima M, Cha G, Isoda Y, Hirano J, Miyazawa T. The antioxidant effects of phospholipids on perilla oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 119-122 (1991)
- Lee Y, Lee J, Choe E. Effect of flour storage conditions on the lipid oxidation of fried products during storage in the dark. *Food Sci. Biotechnol.* 15: 399-403 (2006)
- Choe E. Changes of functional components present in lipid foods during cooking. *Korean J. Food Cookery Sci.* 21: 742-758 (2005)
- Cha GS, Choi CU. Determination of oxidation stability of perilla oil by the rancimat method. *Korean J. Food Sci. Technol.* 22: 61-65 (1990)
- Severini C, Romani S, Dallaglio G, Rovere P, Conte L, Lericci R. High pressure effects on lipid oxidation of extra virgin oils and seeds oils. *Ind. Aliment. Italy* 13: 17-21 (1998)
- Wang S, Hwang H, Choe E. Temperature dependence of the autoxidation of perilla oil and tocopherol degradation. *J. Food Sci.* 75: 498-505 (2010)
- Choe E, Min DB. Mechanisms of antioxidants in the oxidation foods. *Comp. Rev. Food Sci. F.* 8: 345-358 (2009)
- Yang B, Shin H, Chung H, Ryou D, Youn J, Jeong B. Effects of pressure and dissolved oxygen concentration on the activated sludge. *J. Kor. Env. Sci. Soc.* 259-267 (1995)
- Lee J, Lee Y, Choe E. Temperature dependence of the autoxidation and antioxidants of soybean, sunflower, and olive oil. *Eur. Food Res. Technol.* 226: 239-246 (2007)
- Przybylski R, Malcolmson LJ, Eskin NAM, Durance-Tod S, Mickle J, Carr RA. Stability of low linolenic acid canola oil to accelerated storage at 60°C. *Lebensm. Wiss. Technol.* 26: 205-209 (1993)
- Chimi H, Cillard J, Cillard P, Rahmani M. Peroxyl and hydroxyl radical scavenging activity of some natural phenolic antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 307-312 (1991)
- Nyström L, Achrenius T, Lampi A-M, Moreau RA, Piironen V. A comparison of the antioxidant properties of steryl ferulates with tocopherol at high temperatures. *Food Chem.* 101: 947-954 (2007)
- Hopia A, Huang SW, Frankel EN. Effect of α-tocopherol and

- Trolox on the decomposition of methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids* 31: 357-365 (1996)
29. Yoshida H, Tatsumi M, Kajimoto G. Relationship between oxidative stability of vitamin E and production of fatty acids in oils during microwave heating. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 566-570 (1991)
30. Barrera-Arellano D, Ruiz-Méndez V, Velasco J, Márquez-Ruiz G, Dobarganes C. 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 Agr.* 82: 1696-1702 (2002)
31. Vaidya B, Choe E. Stability of tocopherols and lutein in oil extracted from roasted or unroasted mustard seeds during the oil oxidation in the dark. *Food Sci. Biotechnol.* 20: 193-199 (2011)
32. Elizalde BE, Rosa MD, Leric CR. Effect of Millard reaction volatile products on lipid oxidation, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 758-762 (1991)