

들깨죽 제조를 위한 가열 중 클로로필과 카로텐이 지방질 산화와 토코페롤에 미치는 영향

정라나 · 이지연¹ · 오수정² · 최은옥^{2*}

경희대학교 호텔관광대학, ¹(주)농심, ²인하대학교 식품영양학과

Effects of Chlorophyll and Carotene on Lipid Oxidation and Tocopherols during Heating for Manufacturing of Perilla and Rice Porridge

Lana Chung, Jiyeun Lee¹, Sujeong Oh², and Eunok Choe^{2*}

College of Hotel and Tourism Management, Kyunghee University

¹R&BD, Nongshim Co., Ltd.

²Department of Food and Nutrition, Inha University

Abstract The effects of chlorophyll (0.33 mg/kg) and β -carotene (3.3, 9.9, 19.8 mg/kg) addition to a mixture of roasted perilla seeds, rice, and water (30:45:225, w/w/w) on the lipid oxidation and tocopherol contents were studied during heating at 100°C for 120 min to simulate cooking of perilla and rice porridge. Lipid oxidation was evaluated with peroxide values (POV) and conjugated dienoic acid (CDA) values, and chlorophyll, β -carotene, and tocopherols were determined by HPLC. POV, and CDA values were increased during heating, indicating the occurrence of lipid oxidation in the perilla and rice porridge. β -Carotene decreased the POV and CDA values of the samples in a concentration-dependent manner, while the addition of chlorophyll did not affect them. Chlorophyll and β -carotene which were added, and tocopherols naturally present in samples were degraded, following the first order kinetics during heating, and β -carotene protected tocopherols from degradation.

Keywords: perilla and rice porridge, lipid oxidation, chlorophyll, carotene, tocopherols

서 론

들깨는 참깨와 함께 우리나라의 대표적인 유지 종자로 약 35%의 지방질을 포함하고 있으며 이 중 대부분은 중성지방으로 구성되어 있다(1). 또한 구성 지방산 중 65% 이상이 필수지방산인 ω -3계의 리놀렌산으로, 볶은 들깨를 압착하여 얻은 들기름은 동맥경화 예방 및 콜레스테롤 감소 효과는 물론, 지방질 항상성 및 염증 반응과 관련된 조절 유전자를 통해 간의 염증과 지방간 생성을 억제할 수 있음이 보고되었다(2,3). 또한 들깨 및 들기름에는 토코페롤 등 산화방지성분들이 함유되어 라디칼 소거 효과와 생체내에서 노화방지 및 발암 억제 효과가 있다고 보고되었다(4,5).

이와 같이 건강에 유익한 생리활성 성분을 다량 함유한 들깨를 이용하여 다양한 식품으로 가공하고 있으며 들깨죽도 그 중 하나이다. 죽은 쉽게 소화되고 흡수 또한 용이하여 소화기 환자의 식사는 물론 가벼운 아침 식사로 그 소비가 늘어나고 있으며 들깨죽은 들깨를 이용한 식품 중 소비자 선호도가 매우 높은 식품이다(6). 그러나 들깨를 이용한 식품의 가공 과정 중 리놀렌산이 쉽게 산화되어 발생하는 이취로 인하여 제품의 관능품질이 저

하되고 필수 지방산과 토코페롤 등 영양성분의 손실을 초래한다. 따라서 들깨 적용 식품 개발에 있어서는 들깨의 지방질 산화 억제제가 식품, 영양, 건강 가치를 높이는 필수적인 전제 조건이라 할 수 있다. 들깨죽을 만드는 과정 중 가열 공정은 들깨의 리놀렌산을 포함한 지방질 및 토코페롤 등의 산화를 초래할 수 있으며, 특히 죽에 들깨와 함께 채소를 첨가하는 경우 이들 채소에 함유된 색소는 들깨죽 제조 공정 중 들깨 지방질의 자동산화 및 광산화에 영향을 끼칠 수 있다. 특히 녹황색 채소에 널리 함유되어 있는 클로로필과 카로테노이드는 산화조건에 따라 지방질의 자동산화 및 광산화에서 산화방지제 또는 산화촉진제로 작용함이 보고된 바 있다(7,8).

본 연구에서는 야채가 혼합된 들깨죽 제조를 위한 가열 공정 중 들깨죽의 품질 변화를 모니터링하는 시뮬레이션 연구로 들깨, 쌀, 물의 혼합물에 클로로필과 베타-카로텐을 첨가하여 가열하면서 들깨 지방질의 산화와 토코페롤의 변화를 모니터링함으로써 들깨의 유용성분 손실을 최소화한 고품질의 채소 함유 들깨죽을 제조할 수 있는 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

들깨는 강원도 화천군 간동면에서 수확된 국산 들깨(품종: 남천 2호)이었으며, 쌀가루는 철원친환경영농조합 제품을 구입하여 사용하였다. HPLC용 에틸아세테이트, 메탄올, 물, n-헥산과 이소프로판올은 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA)의 제품이었으며

*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 20, 2012; revised September 25, 2012;
accepted October 4, 2012

14% BF₃-메탄올, 클로로필 *a*, 베타-카로텐, 표준지방산(C₁₆~C₁₈) 메틸에스터, 카페산, 토코페롤 표준품(α -, γ -, δ -토코페롤)은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)의 제품이었다. 그 외 시약은 일급이었다.

들깨죽의 제조

들깨죽은 들깨를 180°C에서 20분 동안 Gene Café coffee bean roaster(Genesis Co. Ltd., Suwon, Korea)를 사용하여 볶은 후 가정용 블렌더를 사용하여 30초 동안 갈아서 만든 들깨가루 30 g에 쌀가루 45 g, 물 225 g을 기본 레시피로 하여 제조하였다. 호박, 당근 등이 첨가된 야채죽의 일반 레시피와 이들 식품에 함유된 클로로필과 카로텐의 함량을 고려하여 들깨가루, 쌀가루, 물의 혼합물(300 g)에 클로로필 *a* 0.1 mg 또는 베타-카로텐을 1, 3, 또는 6 mg 비율로 혼합하고, 50 mL 시료병에 15 g씩 넣은 후 한지와 고무줄로 막아 100°C 진탕 항온수조에서 10분, 30분, 1시간, 또는 2시간 동안 가열하여 죽을 제조하였다. 이때 대조군으로는 클로로필이나 베타-카로텐을 첨가하지 않은 시료로 삼았다.

지방질의 분석

들깨죽은 가열시간이 길지 않고 밀폐 시스템이 아닌 가스와 물질 교환이 자유로운 개방시스템에서 제조되었으며 지방질 2차 산화생성물 대부분이 휘발성 물질임을 감안하여 들깨죽 제조를 위한 가열 중 지방질 산화는 과산화물과 공액이중산(conjugated dienoic acid, CDA)값으로 평가하였다. 즉, 클로로포름을 사용하여 들깨죽의 지방질을 추출한 후 회전진공증발기(N-N series, Eyela Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 40°C에서 용매를 완전히 제거함으로써 지방질을 얻고, 과산화물값(peroxide value, POV)과 공액이중산(conjugated dienoic acids, CDA) 값을 싸이오황산나트륨 용액을 이용하여 소량 기름의 POV를 측정하는 Crowe와 White의 방법(9)과 AOCS법 Ti la-64(10)으로 각각 평가하였다. 들깨죽 지방산 조성은 추출된 들깨죽의 지방질을 14% BF₃-메탄올로 에스테르화 한 후 가스크로마토그래피법(gas chromatography, GC)에 의해 분석하였다(11). 이때 분석기기는 Supelcowax 10 capillary 컬럼(30 m×0.53 mm, 1.0 μ m thick; Bellefonte, PA, USA)과 불꽃이온검출기가 장착된 Younglin GC(M600L, Seoul, Korea)이었고, 오븐, 주입구, 검출기의 온도는 각각 230, 280, 280°C이었다. 운반기체인 질소의 속도는 분당 5 mL, split ratio는 33:1이었다. 들깨 지방질의 지방산 동정 및 정량은 표준 지방산의 GC 크로마토그램의 머무름 시간과 피크면적을 이용하여 구하였다.

미량성분의 분석

들깨죽 제조를 위한 가열 중 첨가된 클로로필, 베타-카로텐과 토코페롤 등은 모두 HPLC법(12)에 의해 분석하였다. 즉, 클로로필 분석을 위하여 들깨죽 0.1 g을 다이클로로메탄 1 mL로 녹이고 hydrophobic PTFE membrane filter(0.2 μ m×13 mm; Tokyo, Japan)로 여과한 후, 20 μ L를 HPLC(Younglin SP 930D, Seoul, Korea)에 주입하였다. Symmetry C18 컬럼(5.0 μ m, 4.6×150 mm, Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였고 이동상으로는 에틸아세테이트, 메탄올, 물의 혼합용액(50:37.5:12.5, v/v/v)을 사용하여 분당 1.5 mL의 속도로 용출시켰다. 이때 UV 검출기 파장은 438 nm이었다. 클로로필 함량은 표준 클로로필 *a*의 검량선을 이용하여 구하였다. 들깨죽의 카로티노이드 함량은 시료를 비누화 시킨 후 2 g을 n-헥산, 아세톤, 에탄올, 톨루엔(10:7:6:7, v/v/v/v)의 혼합용매를 넣어 PTFE membrane filter로 여과한 후 Younglin HPLC(YL9100, Seoul, Korea)에 20 μ L를 자동시료주입기(YL6100

Autosampler, Younglin, Seoul, Korea)를 이용하여 주입하였다. μ -Porasil™ 컬럼(3.9×300 mm, 10 μ m ID, Waters)을 사용하였고, 이동상으로는 n-헥산과 이소프로판올의 혼합용매(97:3, v/v)를 사용하여 분당 1 mL의 속도로 용출시켰으며, UV 검출기 파장은 436 nm로 하였다. 베타-카로텐의 동정 및 정량은 표준 베타-카로텐을 이용하였다. 들깨죽의 토코페롤 함량은 앞서 추출한 지방질 0.1 g을 n-헥산 1 mL에 녹이고 PTFE membrane filter로 여과한 후, 20 μ L를 HPLC에 주입하였다. μ -Porasil™ 컬럼(3.9×300 mm, 10 μ m ID, Waters)을 사용하였고, 이동상으로는 헥산과 이소프로판올의 혼합용액(99.8:0.2, v/v)을 사용하여 분당 2.0 mL의 속도로 용출시켰다. 이때 형광검출기의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었다. 토코페롤 동정 및 정량은 표준 토코페롤의 검량곡선을 이용하였다.

자료의 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC(SAS 9.1, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 사용하였으며 다중범위검정(Duncan's multiple range test)의 유의수준은 5%로 하였다.

결과 및 고찰

들깨죽 제조를 위한 가열 중 지방질 산화

들깨죽 제조를 위한 들깨, 쌀 및 물의 혼합물(30:45:225, w/w/w)로부터 클로로포름으로 추출된 지방질 함량은 가열 전 3.02±0.07%이었으나, 10, 30, 60, 120분 동안 가열하는 중 각각 2.85±0.04%, 2.59±0.35, 2.57±0.16, 1.68±0.01%로 감소하였다. 이와 같이 가열에 의해 들깨, 쌀 및 물의 혼합물에서 추출된 지방질 함량이 감소한 것은 쌀 전분을 구성하고 있는 아밀로오스와 관련 있을 것으로 생각된다. 아밀로오스는 지방질 등의 게스트 분자와 포접화합물을 형성하며(14,15) V-아밀로오스 나선(single helix) 구조를 취한다(16). 가열은 아밀로오스의 포접화합물 형성에 큰 영향을 미치며 가열 온도 및 시간, 증기압이 주요한 요인으로 보고되었다(17). Steam jet cooking과 같은 가열 과정 중 지방질은 나선 구조 내부에서 소수성 회합에 의하여 side-by-side 이합체를 생성하므로(18) 용매인 클로로포름으로 추출된 지방질의 양이 감소하였을 것으로 생각된다.

Fig. 1은 클로로필과 베타-카로텐의 첨가가 들깨죽 제조를 위한 들깨와 쌀, 물의 혼합물 가열과정 중 지방질 산화에 미치는 영향을 보여준다. 시료의 과산화물값과 공액이중산값은 가열 전 각각 0.35 meq/kg, 0.12%이었으나 가열 중 증가하여 가열과정 중 들깨죽 지방질의 산화가 발생하였음을 뚜렷이 나타내었다. 클로로필이 첨가된 들깨죽의 과산화물값과 공액이중산값도 가열시간에 따라 증가하여 가열 120분 후 과산화물값과 공액이중산값이 각각 0.65 meq/kg, 0.16%이었으나 클로로필이 첨가되지 않은 대조군과 유의한 차이를 보이지는 않았다. 클로로필은 빛 존재 하에서는 감광제로 작용하여 활성이 매우 높은 일중항산소를 생성함으로써 지방질 산화를 가속화시키지만 어두운 곳에서는 오히려 산화 방지 작용이 있음이 보고된 바 있으며(8), 또한 가열에 의한 분해(19)로 인해 본 연구에서는 지방질 산화에 영향을 나타내지 못한 것으로 사료된다. 한편, 베타-카로텐이 첨가된 들깨죽 지방질의 과산화물값과 공액이중산값 역시 가열 시간에 따라 증가하였으나, 클로로필이 첨가된 시료와는 달리 대조군에 비해 과산화물값이 유의하게 낮아 베타-카로텐을 3.3, 9.9, 19.8 mg/kg 농도로 첨가한 시료의 과산화물값은 가열 120분 후 각각 0.63, 0.51, 0.45 meq/kg이었다. 공액이중산값은 첨가된 베타-카로텐 함량이

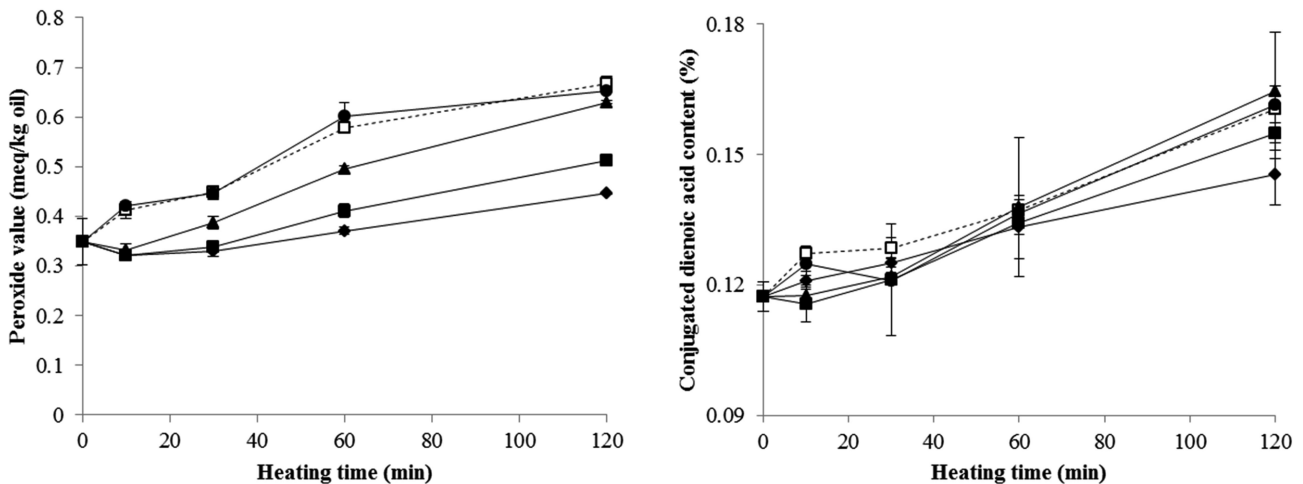


Fig. 1. Effects of chlorophyll and β -carotene addition on peroxide value and conjugated dienoic acid content of a mixture of perilla seeds, rice, and water (30:45:225, w/w/w) during heating at 100°C for perilla and rice porridge-cooking (\square , none (control); \bullet , chlorophyll *a* added at 0.33 mg/kg; \blacktriangle , β -carotene added at 3.3 mg/kg; \blacksquare , 9.9 mg/kg; \blacklozenge , 19.8 mg/kg)

3.3 mg/kg인 경우 대조군과 유의하지는 않았으나 적은 경향을 보였으며 9.9, 19.8 mg/kg인 경우에는 유의하게 낮은 값을 보였다. 따라서 베타-카로텐은 들깨죽 제조를 위한 가열 과정에서 시료 지방질의 과산화물값과 공액이중산값을 감소시켰으며 베타-카로텐의 첨가량이 증가함에 따라 그 값이 낮았다. 클로로필 또는 베타-카로텐을 첨가하지 않은 대조군의 가열 시간에 따른 과산화물값 증가는 $0.0026 \text{ meq/kg/min}$ ($r^2=0.946$)이었으나, 베타-카로텐을 3.3, 9.9, 19.8 mg/kg 농도로 첨가한 시료의 과산화물값 증가 속도는 각각 0.0025 ($r^2=0.978$), 0.0016 ($r^2=0.923$), 0.0010 ($r^2=0.859$) meq/kg/min이었다. 이것은 베타-카로텐이 들깨죽 제조를 위한 가열 과정에서 시료 특히 들깨의 지방질 산화를 억제하고 있음을 의미한다. 베타-카로텐은 유지의 과산화라디칼에 수소를 공여함으로써 자신도 라디칼이 되지만, 베타-카로텐 구조 내에 존재하는 여러 개의 공액이중결합으로 인하여 유지라디칼에 비해 안정하며 다른 유지 라디칼과 반응할 수 있을 정도의 lifetime을 가진다(8). 따라서 베타-카로텐은 시료에서 지방질 산화를 촉진시키는 유지라디칼의 농도를 줄임으로써 시료의 지방질 산화를 억제하는 산화방지제로 작용하였을 것으로 생각된다.

Table 1은 클로로필과 베타-카로텐의 첨가에 의한 들깨, 쌀, 물의 혼합물 가열과정 중 지방산 조성의 변화를 보여준다. 들깨, 쌀, 물의 혼합물의 지방질에는 리놀렌산이 가장 많이 함유되어 있었으며(59.6%), 그 외 올레산(17.6%), 리놀레산(14.1%), 팔미트산(6.44%), 스테아르산(2.28%)의 순으로 함유 비율이 낮았다. 리놀렌산의 매우 높은 함량과 팔미트산의 낮은 함량은 들깨죽 제조를 위한 들깨와 쌀의 혼합물의 지방질에 들깨가 크게 기여하고 있음에서 비롯된다. 쌀 특히 백미의 지방질 함량은 0.4% 이하로, 올레산(43.3%), 팔미트산(33.8%), 리놀레산(18.0%), 스테아르산(2.7%)이 주요 구성 지방산으로 보고되었다(20). 이에 반해 들깨의 지방질 함량은 35% 이상으로 그 중 리놀렌산의 함량이 63% 이상으로 매우 높았고 올레산(12.8%), 리놀레산(11.8%), 팔미트산(7.2%), 스테아르산(1.5%)이 주요 지방산이었다(1). 들깨죽 제조를 위한 들깨와 쌀, 물의 혼합물 가열 중 대조군에서는 가열 시간에 따라 리놀렌산의 비율이 감소하고 스테아르산과 리놀레산의 비율이 증가하였으며, 클로로필 또는 베타-카로텐을 첨가한 시료에서는 동일한 경향을 보이긴 했으나 유의하지는 않았다. 이것은 클로로필과 베타-카로텐은 들깨죽 제조를 위한 들깨와 쌀,

물의 혼합물의 가열 공정에서 지방산 조성 변화에 유의한 영향을 주지 않았음을 나타내며 이들에 의한 시료의 지방질 산화 억제에 따른 결과에서 일부 기인한 것으로 생각된다. 자동산화 속도는 구성 지방산의 종류에 따라 차이가 있을 수 있지만 120분 동안의 들깨죽 제조를 위한 가열 과정에서 지방질의 산화 정도는 낮았으며 이에 따라 지방산 종류에 따른 산화 속도의 차이가 유의하게 나타나지 않은 것으로 생각된다. 따라서 들깨죽 제조시 가열 과정에서 클로로필과 베타-카로텐을 함유한 채소를 함께 넣었을 때 색소에 의한 지방산 조성 변화는 크지 않을 것으로 예측되며, 조리된 들깨죽에서도 들깨와 비슷한 조성의 지방산을 섭취할 수 있을 것으로 생각된다.

들깨죽 제조를 위한 가열 중 미량 성분의 변화

들깨와 쌀, 물의 혼합물에 첨가한 클로로필 *a*의 농도는 $0.52 \pm 0.01 \text{ mg/kg oil}$ 에서 들깨죽 제조를 위한 10, 30, 60분 동안의 가열 과정 중 각각 0.37 ± 0.01 , 0.13 ± 0.00 , $0.02 \pm 0.01 \text{ mg/kg oil}$ 로 감소하였고 120분 후에는 검출되지 않았다. 이것은 가열 과정 중 클로로필이 분해되었음을 의미한다. 들깨와 쌀, 물의 혼합물의 120분간의 가열 과정 중 클로로필의 분해는 가열 시간에 대해 1차반응(1st order reaction)으로, chlorophyll *a* concentration(mg/kg oil) = $0.559e^{-0.053t}$ (t : time, min) ($r^2=0.996$), 분해 속도는 $-0.053 \text{ mg/kg oil/min}$ 이었다. 브로콜리, 시금치 등을 블렌칭하는 동안 클로로필의 분해는 가열 시간에 대하여 1차반응으로 발생하며, 클로로필이 페오파이틴으로 전환된 후, 다시 페오파이틴이 분해되어 피로페오파이틴을 생성하는 2단계로 이루어지는 것으로 보고되었다(19,21,22).

베타-카로텐을 첨가하여 가열한 들깨와 쌀, 물의 혼합물에서의 베타-카로텐 함량은 Fig. 2와 같이 가열 중 감소하여 가열에 의해 베타-카로텐도 분해되었음을 의미한다. 들깨와 쌀, 물의 혼합물의 120분간의 가열 과정 중 베타-카로텐은 지수 함수(1차반응)로 분해되었으며, 분해 속도는 첨가 농도에 상관없이 모두 0.003 mg/kg/min ($r^2 > 0.88$)이었다(Table 2). 수용액 형태의 반응 시스템에서 가열은 카로테노이드의 이성질화와 산화를 초래하여 트랜스 베타-카로텐 대신 9와 13-시스 베타-카로텐을, 또한 산화 반응의 결과 12-apo- β -carotenal을 생성한다(23-25).

들깨죽 제조를 위한 들깨와 쌀, 물의 혼합물의 토크페롤 총 함

Table 1. Fatty acid compositions of a mixture of perilla seeds, rice, and water (30:45:225, w/w/w) during heating at 100°C for perilla and rice porridge-cooking affected by chlorophyll and β-carotene addition

Samples added with chlorophyll and β-carotene	Heating time (min)	Fatty acid composition (relative %)				
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
None (Control)	0	6.44±0.11 ^{ab1)}	2.28±0.05 ^d	17.60±0.10 ^{cdef}	14.06±0.05 ^{efg}	59.62±0.12 ^{abc}
	10	6.41±0.04 ^{ab}	2.39±0.00 ^{bcd}	17.68±0.03 ^{abcdef}	14.22±0.09 ^{abcd}	59.30±0.08 ^{bcde}
	30	6.36±0.08 ^{ab}	2.53±0.21 ^a	17.63±0.07 ^{bcdef}	14.23±0.01 ^{abc}	59.25±0.05 ^{bcde}
	60	6.41±0.03 ^{ab}	2.47±0.10 ^{ab}	17.68±0.11 ^{abcdef}	14.33±0.05 ^a	59.11±0.09 ^{cde}
	120	6.48±0.01 ^{ab}	2.44±0.05 ^{abc}	17.69±0.11 ^{abcdef}	14.32±0.05 ^a	59.07±0.09 ^{de}
Chlorophyll (0.33 mg/kg)	0	6.44±0.11 ^{ab}	2.28±0.05 ^d	17.60±0.10 ^{cdef}	14.06±0.05 ^{efg}	59.62±0.12 ^{abc}
	10	6.36±0.04 ^{ab}	2.33±0.02 ^{cd}	17.63±0.06 ^{bcdef}	14.10±0.05 ^{cdefg}	59.58±0.16 ^{abcd}
	30	6.31±0.05 ^{ab}	2.32±0.00 ^{cd}	17.51±0.02 ^f	14.02±0.08 ^{fg}	59.84±0.10 ^a
	60	6.33±0.05 ^{ab}	2.38±0.01 ^{bcd}	17.53±0.08 ^f	14.19±0.05 ^{abcde}	59.56±0.16 ^{abcd}
	120	6.27±0.00 ^b	2.40±0.01 ^{bcd}	17.58±0.04 ^{def}	14.07±0.08 ^{defg}	59.68±0.03 ^{ab}
β-Carotene (3.3 mg/kg)	0	6.44±0.11 ^{ab}	2.28±0.05 ^d	17.60±0.10 ^{cdef}	14.06±0.05 ^{efg}	59.62±0.12 ^{abc}
	10	6.47±0.13 ^{ab}	2.33±0.05 ^{cd}	17.87±0.22 ^{abc}	14.01±0.06 ^{fg}	59.32±0.46 ^{abcde}
	30	6.59±0.38 ^a	2.30±0.02 ^d	17.87±0.01 ^{abc}	14.08±0.04 ^{cdefg}	59.16±0.43 ^{bcde}
	60	6.55±0.32 ^{ab}	2.29±0.01 ^d	17.86±0.03 ^{abcd}	14.31±0.22 ^{ab}	59.00±0.57 ^e
	120	6.46±0.07 ^{ab}	2.32±0.02 ^{cd}	17.87±0.26 ^{abc}	14.12±0.05 ^{cdefg}	59.23±0.21 ^{bcde}
β-Carotene (9.9 mg/kg)	0	6.44±0.11 ^{ab}	2.28±0.05 ^d	17.60±0.10 ^{cdef}	14.06±0.05 ^{efg}	59.62±0.12 ^{abc}
	10	6.58±0.22 ^a	2.29±0.02 ^d	17.71±0.09 ^{abcdef}	14.10±0.07 ^{cdefg}	59.32±0.18 ^{abcde}
	30	6.41±0.12 ^{ab}	2.28±0.04 ^d	17.82±0.17 ^{abcd}	14.04±0.03 ^{efg}	59.45±0.12 ^{bcde}
	60	6.47±0.01 ^{ab}	2.33±0.02 ^{cd}	17.90±0.17 ^{ab}	14.16±0.02 ^{bcddef}	59.15±0.16 ^{bcde}
	120	6.41±0.06 ^{ab}	2.35±0.00 ^{cd}	17.81±0.10 ^{abcde}	14.11±0.10 ^{cdefg}	59.32±0.06 ^{abcde}
β-Carotene (19.8 mg/kg)	0	6.44±0.11 ^{ab}	2.28±0.05 ^d	17.60±0.10 ^{cdef}	14.06±0.05 ^{efg}	59.62±0.12 ^{abc}
	10	6.52±0.14 ^{ab}	2.31±0.03 ^{cd}	17.82±0.08 ^{abcde}	14.02±0.05 ^{fg}	59.34±0.30 ^{abcde}
	30	6.48±0.06 ^{ab}	2.33±0.07 ^{cd}	17.86±0.22 ^{abcd}	13.97±0.05 ^g	59.37±0.27 ^{abcde}
	60	6.49±0.12 ^{ab}	2.31±0.01 ^{cd}	17.85±0.23 ^{abcd}	14.17±0.01 ^{abcdef}	59.18±0.36 ^{bcde}
	120	6.40±0.08 ^{ab}	2.38±0.04 ^{bcd}	17.95±0.01 ^a	14.05±0.07 ^{efg}	59.21±0.06 ^{bcde}

¹⁾Different superscripts mean significant differences in each fatty acid among samples by Duncan's multiple range test at 5%.

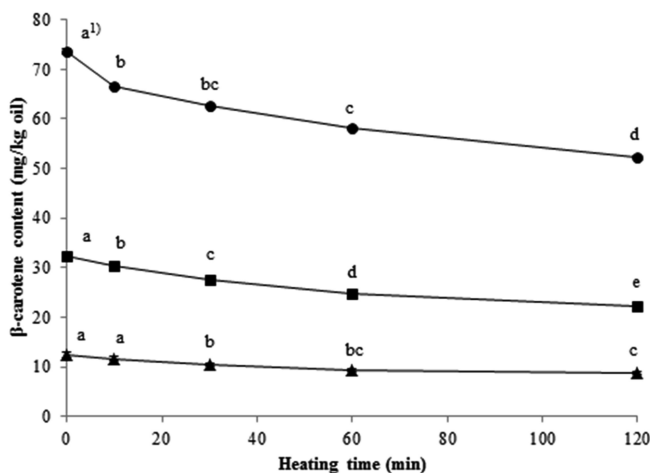


Fig. 2. β-Carotene content changes in a mixture of perilla seeds, rice, and water (30:45:225, w/w/w) during heating at 100°C for perilla and rice porridge-cooking affected by β-carotene addition (β-carotene added at ▲, 3.3 mg/kg; ■, 9.9 mg/kg; ●, 19.8 mg/kg). Different letters on the line mean significant differences with respect to heating time in each treatment.

량은 가열 전 422.4 mg/kg이었으나 가열 중 그 함량이 감소하여 120분 가열 후 초기 함량의 75-83%이었다(Table 3). 이것은 시료

Table 2. Regression analysis between β-carotene contents (mg/kg) and time (min) during heating of a mixture of perilla seeds, rice, and water (30:45:225, w/w/w) at 100°C for 120 min for perilla and rice porridge-cooking

Addition level of β-carotene (mg/kg)	Regression parameters ¹⁾		
	a	b	r ²
3.3	-0.003	11.77	0.880
9.9	-0.003	31.06	0.941
19.8	-0.003	69.79	0.924

¹⁾β-carotene contents, mg/kg = $be^{-a \times \text{heating time (min)}}$, r² = determination coefficient

에 함유되어 있던 토코페롤이 들깨죽 제조를 위한 가열 중 분해 되었음을 의미한다. 토코페롤은 유지의 과산화 라디칼에게 수소를 제공하고, 자신은 산화되어 토코페롤퀴논, 에폭시-토코페롤퀴논, 토코페롤 하이드로퀴논으로 전환되므로(8) 그 함량이 감소한다. Sabliov 등(26)은 순수하게 분리된 형태 또는 용매에 용해된 알파-토코페롤이 온도의 증가에 따라 분해가 증가한다고 보고하였고, Wang과 Choe(27)는 들깨의 스티밍 온도가 높을수록 토코페롤의 분해가 많았고 분해속도 또한 높았음을 보고하였다. 들깨죽 제조를 위한 120분 동안의 들깨와 쌀, 물의 혼합물 가열 중 토코페롤 총 함량과 가열시간 사이의 회귀분석 결과(Table 3)는 토코페롤의 분해 속도를 나타낸다. 들깨와 쌀, 물의 혼합물 가열

Table 3. Effects of chlorophyll and β -carotene addition on tocopherol contents of a mixture of perilla seeds, rice, and water (30:45:225, w/w/w) during heating at 100°C for perilla and rice porridge-cooking

Samples added with chlorophyll and β -carotene	Heating time (min)	Tocopherol, mg/kg (retention %)				Regression parameters ²⁾		
		α	γ	δ	Total	a	b	r^2
None (Control)	0	51.01±1.44 ^{a1)} (100 ²⁾)	347.6±3.40 ^a (100)	23.70±0.24 ^a (100)	422.4±5.09 ^a (100)	-0.002	5.981	0.830
	10	35.80±0.04 ^{def} (70.2)	317.4±7.08 ^{bcd} (91.3)	22.80±0.14 ^{bcd} (96.2)	376.0±7.26 ^{de} (89.0)			
	30	30.83±0.13 ^{ghi} (60.4)	308.5±0.89 ^{def} (88.7)	22.42±0.29 ^{def} (94.6)	361.7±1.04 ^f (85.6)			
	60	29.72±0.28 ^{ghij} (58.3)	290.5±2.35 ^{hi} (83.6)	21.97±0.01 ^{fg} (92.7)	342.2±2.06 ^{gh} (81.0)			
	120	27.97±0.05 ⁱ (54.8)	270.6±1.46 ⁱ (77.8)	21.22±0.23 ^h (89.5)	319.8±1.64 ⁱ (75.7)			
Chlorophyll (0.33 mg/kg)	0	51.01±1.44 ^a (100)	347.6±3.40 ^a (100)	23.70±0.24 ^a (100)	422.4±5.09 ^a (100)	-0.002	6.000	0.871
	10	36.62±0.39 ^{de} (71.8)	326.3±3.36 ^b (93.8)	23.18±0.14 ^{abc} (97.8)	386.1±3.89 ^{cd} (91.4)			
	30	31.21±0.02 ^{gh} (61.2)	320.3±1.99 ^{bc} (92.1)	22.58±0.64 ^{cdef} (95.3)	374.1±2.61 ^{de} (88.6)			
	60	30.75±0.23 ^{ghi} (60.3)	306.5±2.92 ^{ef} (88.2)	22.06±0.13 ^{fg} (93.1)	359.3±3.28 ^f (85.1)			
	120	28.81±0.45 ^{ij} (56.5)	281.2±0.86 ⁱ (80.9)	21.25±0.22 ^h (89.7)	331.3±0.63 ^h (78.4)			
β -carotene (3.3 mg/kg)	0	51.01±1.44 ^a (100)	347.6±3.40 ^a (100)	23.70±0.24 ^a (100)	422.4±5.09 ^a (100)	-0.002	5.999	0.888
	10	36.62±0.39 ^{de} (71.8)	326.3±3.36 ^b (93.8)	23.38±0.42 ^{ab} (98.6)	386.3±4.16 ^{cd} (91.5)			
	30	31.90±0.05 ^h (62.5)	320.3±1.99 ^{bc} (92.1)	22.58±0.64 ^{cdef} (95.3)	374.8±2.68 ^{de} (88.7)			
	60	30.75±0.23 ^{ghi} (60.3)	306.5±2.92 ^{ef} (88.2)	22.08±0.16 ^{efg} (93.2)	359.4±3.31 ^f (85.1)			
	120	29.46±0.47 ^{hij} (57.8)	284.3±5.25 ⁱ (81.8)	21.25±0.28 ^h (89.7)	335.1±5.99 ^h (79.3)			
β -carotene (9.9 mg/kg)	0	51.01±1.44 ^a (100)	347.6±3.40 ^a (100)	23.70±0.24 ^a (100)	422.4±5.09 ^a (100)	-0.001	6.010	0.821
	10	44.75±1.15 ^b (87.7)	325.5±3.71 ^b (93.6)	23.18±0.27 ^{abc} (97.8)	393.5±5.13 ^{bc} (93.2)			
	30	41.16±1.20 ^c (80.7)	321.3±6.76 ^{bc} (92.4)	22.45±0.28 ^{def} (94.7)	384.9±5.84 ^{cde} (91.1)			
	60	37.97±1.93 ^d (74.4)	313.1±1.38 ^{cde} (90.1)	22.18±0.41 ^{efg} (93.6)	373.2±0.15 ^e (88.4)			
	120	34.26±0.21 ^f (67.2)	294.4±2.43 ^{gh} (84.7)	21.13±0.32 ^h (89.1)	349.8±2.96 ^{fg} (82.8)			
β -carotene (19.8 mg/kg)	0	51.01±1.44 ^a (100)	347.6±3.40 ^a (100)	23.70±0.24 ^a (100)	422.4±5.09 ^a (100)	-0.001	6.006	0.887
	10	46.22±0.41 ^b (90.6)	327.9±2.12 ^b (94.3)	23.80±0.06 ^a (100)	3978.0±1.76 ^b (94.2)			
	30	42.57±1.34 ^c (83.5)	314.1±8.29 ^{cde} (90.3)	22.92±0.38 ^{bcd} (96.7)	379.6±10.0 ^{de} (89.9)			
	60	37.91±2.13 ^d (74.3)	301.3±11.5 ^{ef} (86.7)	22.30±0.64 ^{defg} (94.1)	361.5±14.2 ^f (85.6)			
	120	35.25±0.53 ^f (69.1)	294.8±0.49 ^{gh} (84.8)	21.70±0.11 ^{gh} (91.6)	351.7±1.13 ^{fg} (83.3)			

¹⁾Different superscripts mean significant differences among samples by Duncan's multiple range test at 5%.

²⁾Total tocopherol contents, mg/kg= $be^{a \times \text{oxidation time (min)}}$, r^2 =determination coefficient

Table 4. Effects β -carotene addition on the regression equations between β -carotene or tocopherol contents and peroxide value during heating of a mixture of perilla seeds, rice, and water (30:45:225, w/w/w) at 100°C for perilla and rice porridge-making

Attribute	Addition level of β -carotene (mg/kg)	Regression parameter ¹⁾		
		a	b	r^2
β -Carotene	0 (Control)	-2.805	1.414	0.973
	3.3	-0.075	1.232	0.812
	9.9	-0.017	0.850	0.746
	19.8	-0.005	0.654	0.570
Tocopherols	0 (Control)	-0.003	1.525	0.820
	3.3	-0.004	1.789	0.819
	9.9	-0.003	1.468	0.804
	19.8	-0.002	0.995	0.730

¹⁾Peroxide value (meq/kg)= $a \times \beta$ -carotene or tocopherol content (mg/kg)+b, r^2 =determination coefficient

중 토코페롤 총 함량은 가열 시간의 지수 함수로 감소하였으며, 분해는 1차 반응이었다. 토코페롤의 분해 속도는 대조군에 비해 베타-카로틴을 첨가한 시료에서 낮았으며 클로로필은 큰 영향을 주지 않았다. 이것은 베타-카로틴이 들깨와 쌀, 물의 혼합물 가

열 과정 중 토코페롤을 분해로부터 보호한 것을 의미하며, 베타-카로틴이 유지의 산화를 억제하는 작용과 일부 관련있을 것으로 보인다. 베타-카로틴과 토코페롤은 모두 유지라디칼에 전자를 공여함으로써 유지 산화를 억제하며, 베타-카로틴의 유지 산화 방지제로서의 작용은 토코페롤의 산화 방지 작용을 감소시키고 (sparing action) 결과적으로 토코페롤의 분해를 줄일 수 있었을 것으로 사료된다. Shibasaki-Kitakawa 등(28)도 베타-카로틴에 의한 토코페롤 분해 억제를 보고한 바 있다. 들깨와 쌀, 물의 혼합물 가열 중 토코페롤의 분해 정도는 이성질체의 종류에 따라 차이를 나타냈는데 클로로필 또는 베타-카로틴의 첨가와 관계없이 α -토코페롤이 가장 많이 분해되었고, δ -토코페롤이 가장 적게 분해되었다. 따라서 들깨죽 제조를 위한 가열 공정에서 α -토코페롤의 안정성이 가장 낮았고 δ -토코페롤의 안정성이 높음을 알 수 있었다. Adam 등(29)도 대두유에 존재하는 토코페롤 중 δ -토코페롤의 열안정성이 가장 높았고 α -토코페롤의 분해속도가 가장 높았음을 보고하였다.

들깨죽 제조를 위한 가열 중 지방질 산화와 카로틴 및 토코페롤 함량과의 상관관계

들깨죽 제조를 위한 120분 동안의 들깨와 쌀, 물의 혼합물 가열 중 시료 지방질의 과산화물값과 베타-카로틴 또는 토코페롤 함량 사이의 회귀분석 결과는 Table 4와 같다. 가열 중 들깨와

쌀, 물의 혼합물에 첨가한 베타-카로틴의 농도가 3.3, 9.9, 19.8 mg/kg으로 증가할수록 가열 후 베타-카로틴 잔존량과 과산화물 값과의 상관관계를 나타내는 결정계수(determination coefficient, r^2)는 각각 0.812, 0.746, 0.570으로 감소하였다. 또한 베타-카로틴 잔존량에 대한 과산화물값 증가의 비례상수 ('a' 값)는 각각 -0.075, -0.017, -0.005 mg/kg/min으로 잔존한 베타-카로틴 함량이 높을수록 과산화물값이 감소하여 베타-카로틴의 산화방지 역할을 확인시켜 주었으며, 들깨죽에 첨가한 베타-카로틴의 농도가 3.3, 9.9, 19.8 mg/kg으로 증가함에 따라 들깨죽 제조를 위한 가열 과정에서 베타-카로틴의 산화방지제 활성이 감소하였음을 암시한다. 베타-카로틴의 산화방지제 활성은 산화 조건에 따라 차이가 있어서 산소의 분압이 높거나 높은 농도에서는 오히려 지방질을 산화를 촉진시키는 것으로 보고된 바 있다(8). 들깨죽 제조를 위한 가열 중 토코페롤 잔존량과 과산화물값의 상관관계는 베타-카로틴 첨가 여부와 큰 상관없이 결정계수가 0.73-0.82로 비교적 높은 편이었다. 또한 토코페롤 잔존량에 따른 과산화물값 증가 ('a' 값) 또한 베타-카로틴 첨가 여부에 따라 큰 차이가 없이 -0.002- -0.004이었으며 토코페롤이 들깨죽 제조를 위한 가열 과정에서 지방질의 산화를 억제하는 산화방지제로서의 작용을 확인시켜 주었다.

요 약

야채가 혼합된 들깨죽 제조의 시뮬레이션 연구로 볶은 들깨와 쌀, 물의 혼합물의 가열 중 클로로필(0.33 mg/kg)과 베타-카로틴(3.3, 9.9, 19.8 mg/kg)의 첨가에 의한 지방질의 산화와 토코페롤의 변화를 모니터링하였다. 시료의 가열과정 중 과산화물값과 공액이중산값이 증가하여 들깨죽 지방질의 산화가 발생하였음을 뚜렷이 보여주었으며 클로로필과는 달리 베타-카로틴은 농도의존적으로 지방질의 과산화물값과 공액이중산값을 감소시켰다. 들깨와 쌀, 물의 혼합물에 첨가한 클로로필과 베타-카로틴 및 시료에 함유되어 있던 토코페롤의 분해는 가열 시간에 대해 1차반응이었으며 베타-카로틴은 가열 과정 중 토코페롤의 분해를 억제하였다.

감사의 글

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

문 헌

1. Hwang HS, Choe EO. Effects of seed germination on oil oxidation and tocopherol stability of perilla oil. *Korean J. Food Cookery Sci.* 27: 51-57 (2011)
2. Sheo HJ, Kim SH, Jung DL. The effect of the unsaturated oil on the normal liver and lipid metabolism of rats fed several plant oils. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 20: 426-432 (1991)
3. Lee J, Song YO. Perilla oil rich in α -linolenic acid suppresses hepatic SREBPs and NF- κ B expression in hypercholesterolemia-induced apolipoprotein E knockout mice. *Food Sci. Biotechnol.* 21: 807-813 (2012)
4. Hong SH, Kim MJ, Oh CH, Yoon SH, Song YO. Antiradical capacities of perilla, sesame, and sunflower oil. *J. Food Sci. Nutr.* 15: 51-56 (2010)
5. 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)
6. Yang J, Kim H, Chung L. Sensory characteristics and consumer acceptability of perilla porridges. *Food Sci. Biotechnol.* 21: 785-798 (2012)
7. Choe E, Min DB. Chemistry and reactions of reactive oxygen

- species in foods. *J. Food Sci.* 70: R142-R159 (2005)
8. Choe E, Min DB. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 8: 345-358 (2009)
9. 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)
10. AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 4th ed. Method 19-64. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA (1998)
11. Lee J, Kim M, Choe E. Effects of carrot powder in dough on the lipid oxidation and carotene content of fried dough during storage in the dark. *J. Food Sci.* 69: 411-414 (2004)
12. Choi H, Choe E. Comparison of autoxidative stability and minor compounds changes in oils extracted from bran and germ of 'Keumkang' wheat and 'Dark Northern Spring' wheat. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41: 628-635 (2009)
13. Lee J, Lee Y, Choe E. Temperature dependence of the autoxidation and antioxidants of soybean, sunflower, and olive oil. *Eur. Food Res. Technol.* A 226: 239-246 (2007)
14. Conde-Petit B, Escher F. Complexation induced changes of rheological properties of starch systems at different moisture levels. *J. Rheol.* 39: 1497-1518 (1995)
15. Gordon J, Davis EA. Biochemical processes: carbohydrate instability. pp. 105-124. In: *Food Storage Stability.* Taub IA, Singh RP (eds). CRC Press, New York, NY, USA (1997)
16. Zhang Q, Lu Z, Hu H, Yang W, Marszalek PE. Direct detection of the formation of V-amylose helix by single molecule force spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 128: 9387-9393 (2006)
17. Uchino T, Tozuka Y, Oguchi T, Yamamoto K. Inclusion compound formation of amylose by sealed-heating with salicylic acid analogues. *J. Incl. Phenom. Macro.* 43: 31-36 (2002)
18. Shogren RL, Fanta GF, Felker FC. X-ray diffraction study of crystal transformations in spherulitic amylose/lipid complexes from jet-cooked starch. *Carbohydr. Polym.* 64: 444-451 (2006)
19. Van Loey A, Ooms V, Weemaes C, Van den Broeck I, Ludikhuyze L, Indrawati, Denys S, Hendrickx M. Thermal and pressure-temperature degradation of chlorophyll in broccoli (*Brassica oleracea* L. italica) juice: A kinetic study. *J. Agr. Food Chem.* 46: 5289-5294 (1998)
20. Lughay JC, Juliano BO. Fatty acid composition of rice lipids by gas-liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 41: 273-275 (1964)
21. Schwartz SJ, Von Elbe JH. Kinetics of chlorophyll degradation to pyropheophytin in vegetables. *J. Food Sci.* 48: 1303-1306 (1983)
22. Weemaes CA, Ooms V, Van Loey AM, Hendrickx ME. Kinetics of chlorophyll degradation and color loss in heated broccoli juice. *J. Agric. Food Chem.* 47: 2404-2409 (1999)
23. Henry LK, Catignani GL, Schwartz SJ. Oxidative degradation kinetics of lycopene, lutein, and 9-*cis* and all-*trans* β -carotene. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 823-829 (1998)
24. Aman R, Schieber A, Carle R. Effects of heating and illumination on trans-cis isomerization and degradation of β -carotene and lutein in isolated spinach chloroplasts. *J. Agric. Food Chem.* 53: 9512-9518 (2005)
25. Zepka LQ, Mercadante AZ. Degradation compounds of carotenoids formed during heating of a simulated cashew apple juice. *Food Chem.* 117: 28-34 (2009)
26. Sabliov CM, Fronczek C, Astete CE, Khachatryan M, Khachatryan L, Leonardi C. Effects of temperature and UV light on degradation of α -tocopherol in free and dissolved form. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 86: 895-902 (2009)
27. Wang S, Choe E. Lipid oxidation and antioxidant changes in perilla seeds during heating. *Korean J. Food Sci. Technol.* 43: 711-718 (2011)
28. Shibasaki-Kitakawa N, Kato H, Takahashi A, Yonemoto T. Oxidation kinetics of β -carotene in oleic acid solvent with addition of an antioxidant, α -tocopherol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81: 389-394 (2004)
29. Adam SK, Sulaiman NA, Top AGM, Jaarin K. Heating reduces vitamin E content in palm and soy oils. *Malays. J. Biochem. Molecular Biol.* 15: 76-79 (2007)