

## 들깨 및 들기름의 자외선 조사 중 지방질 산화와 산화방지제의 변화

왕선영 · 최은옥\*

인하대학교 생활과학대학 식품영양학과

### Oxidative Stability and Antioxidant Changes in Perilla Seeds and Perilla Oil Affected by UV Irradiation

Seonyeong Wang and Eunok Choe\*

Department of Food & Nutrition, Inha University

**Abstract** Effects of UV irradiation on lipid oxidation in perilla seeds and perilla oil were evaluated by determining the contents of peroxides, conjugated dienoic acids, and thiobarbituric acid reactive substances, and analyzing fatty acid composition. Tocopherols and polyphenol contents were also determined. Perilla seeds were unroasted or roasted at 180°C for 20 min, and perilla oil was obtained by pressing the roasted perilla seeds. Lipid oxidation during UV irradiation was higher and faster in perilla oil than that in perilla seeds, with a slight loss of linolenic acid. Unroasted perilla seeds were more oxidation-stable than roasted seeds. Tocopherols and polyphenols were degraded during UV irradiation, with a higher degradation rate observed in unroasted perilla seeds than in roasted ones. Antioxidant concentration dependency of the lipid oxidation during UV irradiation was higher in perilla oil than that in perilla seeds, and the contribution of polyphenols to oxidative stability was higher than that of tocopherols in all samples.

**Keywords:** perilla seed and oil, UV irradiation, antioxidant, lipid oxidation, seed roasting

## 서 론

우리나라에서는 옛부터 들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)를 폭넓게 재배하고 식용, 약용 및 공업용으로 다양하게 이용해 왔는데, 들깨는 날 것을 그대로 또는 볶아서 양념으로 사용하거나, 들깨죽 등 여러 가지 식품 제조에 이용한다. 이외에도 생 들깨 또는 볶은 들깨를 압착하여 들기름을 얻기도 한다. 들깨는 지방질(44%), 단백질(17%), 탄수화물(28%) 등 3대 영양소를 고루 갖고 있으며, n-3계 고도불포화지방산의 일종인  $\alpha$ -리놀렌산이 전체 지방산의 60% 이상을 차지하고 있다(1). 리놀렌산은 암세포의 증식 억제 효과(2), 혈압 저하 및 혈전증 개선, 알레르기 체질 개선, 망막 및 두뇌 발달과 관련이 있다(3). 또한 들깨는 생리활성을 나타내는 스테롤, 모노테르펜류, 토코페롤, 폴리페놀 화합물 등을 함유하고 있어(4) 건강에 유용한 종자로 알려져 있다. 들깨와 같은 유지 종자들은 가공과 저장 중 산화되어 산패취를 내고 필수 지방산과 지용성 비타민이 손실되면서 품질을 저하시킬 뿐만 아니라, 산화생성물들은 체내에서 DNA를 손상시키고 세포의 노화 및 암을 유발하기도 한다(5).

종자를 저장할 때 자외선을 처리하여 미생물을 사멸시키거나 생육을 저해함으로써 저장성을 개선시키기도 한다(6). 올리브기름에서 보여진 바와 같이(7) 자외선은 형광이나 햇빛과 마찬가지로

로 지방질에서 라디칼을 생성시켜 산화를 초래할 수 있다. 그러나 식용유지 및 유지종자의 지방질에 대한 자외선 조사 효과는 현재까지 보고된 바가 많지 않다. 유지 종자내에 존재하는 지방질은 공기 중의 산소 또는 산화방지제와의 접촉 정도가 압착 또는 용매로 추출된 기름과는 다를 수 있으며, 따라서 자외선 조사 중 유지 종자내의 지방질과 추출된 기름의 산화 양상은 동일하지 않을 것으로 생각된다. 또한 향 또는 유지 추출을 개선을 위한 유지 종자의 볶음 여부에 따라 유지 종자의 지방질 산화는 영향을 받을 수 있다. 이에 본 연구는 자외선 조사 처리 중 생 들깨와 볶은 들깨의 지방질 및 들기름의 산화를 모니터링하고, 토코페롤 및 폴리페놀 화합물 등의 산화방지제 변화를 함께 분석함으로써 들깨 및 들기름의 품질 개선에 도움이 되고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료 및 시약

들깨는 강원도 화천군 간동면에서 수확된 국산 들깨(품종: 남천 2호)를 사용하였다. HPLC용 n-헥산(n-hexane)과 아이소프로판올(isopropanol)은 J. T. Baker사(Phillipsburg, NJ, USA)의 제품이었으며, 14% BF<sub>3</sub>-메탄올(BF<sub>3</sub>-methanol), 팔미트산(palmitic acid), 헵타데칸산(heptadecanoic acid), 스테아르산(stearic acid), 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid), 리놀렌산(linolenic acid) 등의 표준지방산, 카페산(caffeic acid), 토코페롤 표준품( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -tocopherol), 페놀 시약(Folin-Ciocalteu's phenol), 1,1,3,3-tetraethoxypropane 은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)의 제품이였다. 트리클로로아세트산(trichloroacetic acid)은 Kanto Chemical사(Tokyo, Japan), tributyrac acid(TBA) 시약은 Alfa Aesar사(Wardhill, MA, USA)의 제품이였다.

\*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 22, 2011; revised August 26, 2011;  
accepted August 29, 2011

**시료의 준비 및 처리**

본 실험에서는 구입한 들깨를 다른 처리 없이 그대로 사용한 생 들깨(unroasted perilla seeds)와 생 들깨를 180°C에서 20분 동안 Gene Café coffee bean roaster(Genesis Co. Ltd., Suwon, Korea)에서 볶아서 얻은 볶은 들깨(roasted perilla seeds)를 시료로 사용하였다. 또한 볶은 들깨를 착유기(National ENG Co., Ltd. Goyang, Korea)로 압착 추출하여 얻은 들기름을 시료로 사용하였다.

생 들깨와 볶은 들깨는 믹서(Dynamics Co. Ltd., New Hartford, CT, USA)를 이용하여 low speed로 30초 동안 분쇄한 후 15 g씩 50 mL 시료병에, 압착 추출한 들기름은 5 g씩 20 mL 시료병에 넣고 고무마개와 알루미늄 캡으로 입구를 막았다. 시료병들은 살균 효과가 큰 것으로 알려진 253 nm 파장을 내는 자외선램프가 부착된 25°C incubator에서 12시간 동안 두어 자외선을 조사하였다. 이때 조도는 530 lux이었다.

**들깨로부터 들깨지방질의 추출**

자외선 조사가 끝난 생 들깨와 볶은 들깨는 헥산을 이용하여 지방질을 추출하였다. 즉, 들깨 15 g에 n-헥산 100 mL를 넣고 40°C 수조에서 2시간 동안 진탕하고 감압여과 한 후 회전진공증발기(N-N series, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용하여 40°C에서 용매를 완전히 제거하였다. 추출한 지방질은 질소 충전 후 분석할 때까지 -80°C에 보관하였다.

**들깨 지방질 및 들기름의 산화 평가**

들깨지방질 및 들기름의 산화 정도는 Crowe와 White의 방법(8)에 의한 과산화물값(peroxide value, POV), AOCS법(9)에 의한 공액이중산(conjugated dienoic acid, CDA) 값, McDonald와 Hultin(10)의 방법을 이용한 thiobarbituric acid reactive substances (TBARS)값, 가스크로마토그래피법(gas chromatography, GC)에 의한 지방산 조성으로 평가하였다(1). TBARS의 함량은 표준물질 1,1,3,3-tetraethoxypropane을 사용하여 작성한 검량곡선으로 구하였다. 지방산 조성은 들깨 지방질을 14% BF<sub>3</sub>-메탄올로 에스테르화 한 후, 자동시료주입기(YL6100 Autosampler, Younglin Instrument Co., Ltd, Anyang, Korea), HP-Innowax capillary column(30 m×0.53 mm, 1.0 μm thick; Agilent, Böblingen, Germany)과 불꽃이온화검출기를 장착한 YL 6100 GC(Younglin Instrument Co., Ltd., Anyang, Korea)를 사용하여 분석하였다. 오븐, 주입기, 검출기의 온도는 각각 200, 270, 280°C, 이동상으로 질소를 분당 10 mL의 속도로 흘려주었고, split ratio는 10:1이었다. 각 지방산은 표준지방산의 머무름 시간과 비교하여 동정하였고 헵타데칸산을 외부 표준물질로 이용하여 정량하였다.

**들깨 및 들기름의 폴리페놀 화합물과 토코페롤 분석**

들깨 및 들기름의 폴리페놀 화합물 함량은 Folin-Denis법을 일부 변형하여(1) 측정하였다. 즉, 들깨 지방질 또는 들기름 3 g을 10 mL n-헥산에 녹이고 메탄올과 물의 혼합용매(60:40, v/v)를 2 mL씩 넣어 3번 반복 추출하였다. 회전진공증발기로 40°C에서 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 화합물 함량은 카페산을 표준물질로 사용하여 작성한 검량곡선을 이용하여 정량하였다. 들깨 또는 들기름의 토코페롤 함량은 고속액체크로마토그래피

법(high performance liquid chromatography, HPLC)을 사용하여 구하였다(1). 들깨 지방질 또는 들기름 0.1 g을 n-헥산 1 mL에 녹이고 0.2 μm PTFE membrane filter(Millipore, Molsheim, France)로 여과한 후, 자동시료주입기(YL9150 Autosampler, Younglin Instrument Co., Ltd, Anyang, Korea)와 μ-Porasil™ 컬럼(3.9×300 mm, 10 μm ID, Waters, Milford, MA, USA)을 장착한 HPLC (YL9100, Younglin Instrument Co., Ltd, Anyang, Korea)에 주입하였다. n-헥산과 아이소프로판올의 혼합용액(99.8:0.2, v/v)을 사용하여 분당 2 mL의 속도로 용출시켰고, 형광검출기(G1321A, Agilent 110 series, Böblingen, Germany)의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었으며 표준 토코페롤 검량곡선을 이용하여 정량하였다.

**자료의 통계처리**

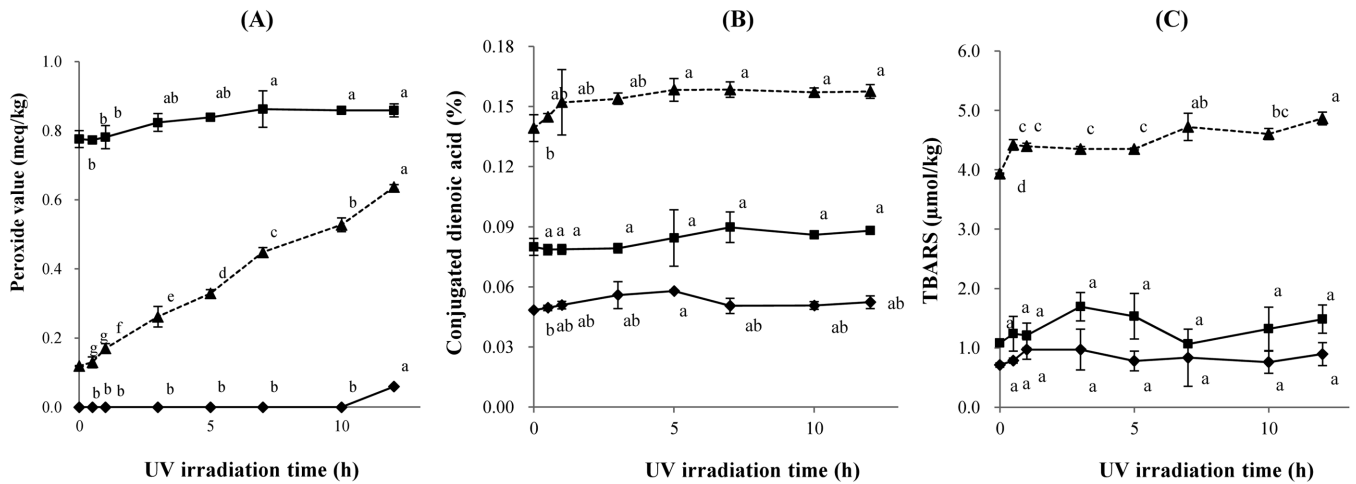
자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC(SAS 9.1)를 사용하여 다중범위검정(Duncan's multiple range test), 회귀 분석 등에 의해 분석하였고 유의수준은 5%이었다.

**결과 및 고찰**

**들깨 및 들기름의 자외선 조사 중 지방질 산화**

들깨와 들기름에 253 nm의 자외선을 조사하였을 때 POV 변화는 Fig. 1A와 같다. 생 들깨와 볶은 들깨의 초기 POV는 각각 0, 0.78 meq/kg, 들기름의 초기 POV는 0.12 meq/kg으로, 자외선 조사 전 볶은 들깨의 POV가 현저하게 높았다. 이것은 들깨를 고온(180°C)에서 볶는 과정 중 들깨 지방질 일부가 산화되었음을 나타낸다. 볶음 과정 중 유지 종자의 지방질 산화는 겨자씨에서도 보고된 바 있다(11). 자외선 조사에 의해 생 들깨의 POV는 10시간까지 변화가 없었으며 12시간 조사 후 0.06 meq/kg으로 조금 증가하였다. 볶은 들깨의 POV는 자외선 조사시간이 증가함에 따라 0.008 meq/kg/h의 속도로 서서히 증가하여( $r^2=0.8307$ ) 12시간 후 0.86 meq/kg이었다. 들기름의 POV는 자외선 조사 시간과 비례하여 들깨에서보다는 빠르게 증가하였다(0.043 meq/kg/h,  $r^2=0.9939$ ). 이것은 자외선 조사가 들기름과는 달리 들깨 지방질의 과산화물 생성에 큰 영향을 미치지 못했음을 나타낸다. Gro-madza 등(12)은 자외선을 조사하였을 때 유채씨기름과 해바라기씨기름의 과산화물값이 증가하였음을 보고한 바 있다.

12시간의 자외선 조사 중 생 들깨와 볶은 들깨 지방질의 CDA 값은 Fig. 1B와 같이 자외선 조사 전 각각 0.05, 0.08%에서 조금씩 증가하는 경향을 보였으나 조사 시간에 따른 유의한 차이는 보이지 않았다. 또한 Fig. 1C에서 보는 바와 같이 생 들깨 및 볶은 들깨의 TBARS값도 초기 0.71, 1.08 μmol/kg 에서 12시간 자외선 조사 후 0.90, 1.48 μmol/kg 로 증가하는 경향을 보였으나 자외선 조사 시간에 따른 차이가 유의하지는 않았다. 그러나 들기름의 CDA 값은 초기 0.14%에서 자외선 조사 12시간 후 0.16%로 유의하게 증가하였고, TBARS값도 초기 3.94 μmol/kg에서 12시간 자외선 조사 후 4.87 μmol/kg으로 유의하게 증가하였다. 유지 종자에 존재하는 지방산은 대부분 비공액이중산의 형태로 지방질 산화 중 열역학적으로 더 안정한 공액이중산으로 전환되며, 1차 산화생성물은 분해되어 알데하이드 화합물 등을 생성하므로 CDA와 TBARS값 증가는 지방질 산화에서 많이 관찰되는 현상이다(13). Luna 등(14)은 올리브기름에 자외선을 12일간 조사하였을 때 2-부텐알(2-butenal), 펜텐알(pentanal), 헥산알(hexanal), 2-헥센알(2-hexenal), 2-헵텐알(2-heptenal), 노난알(nonanal), 2-옥텐알(2-octenal), 2-데센알(2-decenal) 등의 알데하이드 화합물 생성이 유의하게 증가함을 보고하였다.



**Fig. 1.** Changes in peroxide value (A), conjugated dienoic acid content (B), and TBARS values (C) of perilla seeds and perilla oil during UV irradiation at 25°C for 12 h (—◆—; unroasted perilla seeds, —■—; roasted perilla seeds, ---▲---; perilla oil). A different letter in each point means a significant difference within each sample with respect to irradiation time.

POV, CDA값, TBARS값에 대한 위의 결과는 본 연구조건에서는 자외선 조사에 의해 들기름에서 유의하게 산화가 발생한 반면, 들깨는 볶음 여부와 관계없이 자외선 조사가 지방질의 산화 안정성에 큰 영향을 주지 않았음을 보여주었다. 이것은 자동산화 관련 기존 연구(15,16)와 비슷하게 자외선 조사 중 들기름에 비해 들깨에서 산패가 억제되었으며, 종실로부터 추출된 기름과 종실 내부에 존재하는 지방질에 자외선이 작용하는 정도가 다를 수 의미한다. 자외선은 지방질에 에너지를 제공하여 수소를 해리시킴으로써 라디칼을 생성시켜 지방질 산화를 촉진하므로, 자외선이 지방질 분자에 도달하는 정도에 따라 지방질 산화 정도가 달라진다. 따라서 들기름보다 들깨에서 과산화물 생성속도가 낮은 것은 들깨의 경우 자외선이 들깨 껍질을 지나 지방질이 존재하는 배유 부분에 도달하는 양이 들기름에 비해 상대적으로 적은 것에서 부분적으로 기인한다고 생각된다. 또한 생 들깨보다 볶은 들깨에서 지방질 산화 속도가 높았던 것은 들깨를 볶는 과정에서 산화방지제로 알려진 Maillard reaction products가 생성됨에도 (11) 불구하고 들깨 조직이 파괴되어 자외선에 노출된 지방질이

생 들깨보다 볶은 들깨에서 많았기 때문으로 생각된다.

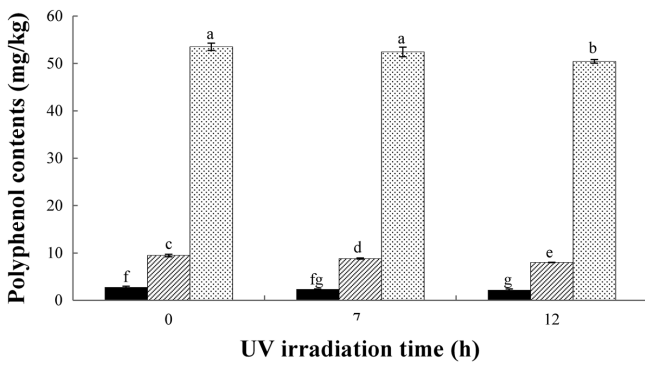
들깨 및 들기름에 자외선을 12시간 동안 조사하였을 때 지방산 조성 변화는 Table 1과 같다. 자외선 조사에 의해 들깨 및 들기름의 리놀렌산 상대함량은 감소하고, 스테아르산과 팔미트산의 상대함량은 증가한 경향을 보였다. 또한 이들 시료의 포화지방산과 불포화지방산의 함량비인 U/S값은 자외선 조사시간에 따라 감소하여 자외선 조사 중 시료에서 지방질 산화가 발생하였음을 보여주었다. 불포화도가 높은 지방산일수록 산화에 취약하여 리놀렌산, 리놀렌산 등의 불포화지방산은 포화지방산에 비해 산화에 따른 함량 감소율이 높아 U/S 값은 감소하므로, U/S 값은 유지의 산화를 평가하는 척도로 흔하게 이용되고 있다(13). 그러나, 본 연구에서는 12시간의 자외선 조사 중 U/S값 감소 정도는 물론 리놀렌산 함량비도 크게 감소하지 않아 자외선 조사는 들깨의 유용한 n-3 지방산 함량을 크게 감소시키지는 않는 것으로 나타났다. 올리브기름에서도 5일 동안 자외선을 조사하였을 때 지방산 조성에 큰 변화가 없었으나 5일 이후 지방산 조성의 유의한 변화가 관찰되었다(14).

**Table 1.** Changes in fatty acid composition (%) of perilla seeds and perilla oil during UV irradiation at 25°C for 12 h

Sample	UV irradiation time (h)	Fatty acid composition (%)					U/S <sup>1)</sup>
		Palmitic acid	Stearic acid	Oleic acid	Linoleic acid	Linolenic acid	
Unroasted perilla seeds	0	6.71±0.06 <sup>a2)</sup>	2.29±0.03 <sup>a</sup>	16.51±0.08 <sup>a</sup>	14.36±0.00 <sup>a</sup>	60.13±0.06 <sup>a</sup>	10.12 <sup>a</sup>
	3	6.74±0.08 <sup>a</sup>	2.30±0.01 <sup>a</sup>	16.57±0.06 <sup>a</sup>	14.33±0.06 <sup>a</sup>	60.06±0.03 <sup>a</sup>	10.07 <sup>a</sup>
	7	6.78±0.00 <sup>a</sup>	2.31±0.02 <sup>a</sup>	16.54±0.02 <sup>a</sup>	14.32±0.03 <sup>a</sup>	60.05±0.04 <sup>a</sup>	10.00 <sup>a</sup>
	12	6.76±0.03 <sup>a</sup>	2.32±0.04 <sup>a</sup>	16.52±0.01 <sup>a</sup>	14.31±0.07 <sup>a</sup>	60.08±0.13 <sup>a</sup>	10.01 <sup>a</sup>
Roasted perilla seeds	0	6.87±0.05 <sup>a</sup>	2.49±0.05 <sup>a</sup>	16.77±0.05 <sup>a</sup>	14.37±0.00 <sup>a</sup>	59.50±0.04 <sup>a</sup>	9.68 <sup>a</sup>
	3	6.93±0.04 <sup>a</sup>	2.57±0.08 <sup>a</sup>	16.71±0.12 <sup>a</sup>	14.43±0.06 <sup>a</sup>	59.36±0.02 <sup>b</sup>	9.52 <sup>ab</sup>
	7	6.95±0.01 <sup>a</sup>	2.67±0.02 <sup>a</sup>	16.74±0.03 <sup>a</sup>	14.36±0.01 <sup>a</sup>	59.29±0.05 <sup>b</sup>	9.40 <sup>b</sup>
	12	6.95±0.04 <sup>a</sup>	2.66±0.07 <sup>a</sup>	16.67±0.00 <sup>a</sup>	14.42±0.07 <sup>a</sup>	59.29±0.05 <sup>b</sup>	9.40 <sup>b</sup>
Perilla oil	0	6.72±0.08 <sup>a</sup>	2.84±0.01 <sup>c</sup>	18.27±0.02 <sup>a</sup>	14.40±0.01 <sup>a</sup>	57.77±0.08 <sup>a</sup>	9.46 <sup>a</sup>
	3	6.76±0.09 <sup>a</sup>	2.92±0.00 <sup>b</sup>	18.25±0.08 <sup>a</sup>	14.38±0.17 <sup>a</sup>	57.69±0.00 <sup>a</sup>	9.33 <sup>ab</sup>
	7	6.81±0.09 <sup>a</sup>	2.99±0.05 <sup>a</sup>	18.25±0.02 <sup>a</sup>	14.33±0.03 <sup>a</sup>	57.62±0.01 <sup>a</sup>	9.20 <sup>b</sup>
	12	6.85±0.06 <sup>a</sup>	2.95±0.01 <sup>ab</sup>	18.19±0.03 <sup>a</sup>	14.39±0.13 <sup>b</sup>	57.63±0.17 <sup>a</sup>	9.21 <sup>b</sup>

<sup>1)</sup>U/S: Content ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids

<sup>2)</sup>Different superscript means significant differences among samples with different UV irradiation time in each fatty acid by Duncan's multiple range test at 5%



**Fig. 2.** Changes in polyphenol compounds content of perilla seeds and perilla oil during UV irradiation at 25°C for 12 h (■; unroasted perilla seeds, ▨; roasted perilla seeds, ■; perilla oil). A different letter in each bar means a significant difference among values.

**자외선 조사 중 들깨와 들기름에서의 산화방지제 변화**

생 들깨, 볶은 들깨, 들기름에 12시간 동안 자외선을 조사하였을 때 폴리페놀 화합물 함량은 Fig. 2와 같이 자외선 조사시간이 증가함에 따라 감소하여 자외선 조사 중 시료 중의 폴리페놀 화합물이 분해됨을 알 수 있었다. 생 들깨, 볶은 들깨, 들기름의 폴리페놀 화합물 함량은 자외선 조사 전 각각 2.77, 9.47, 53.5 mg/kg으로 생 들깨에 비해 볶은 들깨의 폴리페놀 함량이 낮았는데 이것은 들깨의 볶음과 같은 가열에 의한 분해(17)와 볶음 과정 중 발생하는 지방질의 산화를 억제하기 위한 폴리페놀 화합물의 산화 방지 작용에서 일부 비롯되었을 것으로 생각된다. 12시간 동안 자외선을 조사한 후 생 들깨, 볶은 들깨, 들기름의 폴리페놀 화합물 함량은 각각 2.20(79.4%), 8.54(90.2%), 50.43 mg/kg (94.3%)으로 유의하게 감소하였다. Bakowska등(18)은 플라본과 타닌산과 같은 폴리페놀 화합물이 자외선 조사에 의해 분해되었다고 보고한 바 있다.

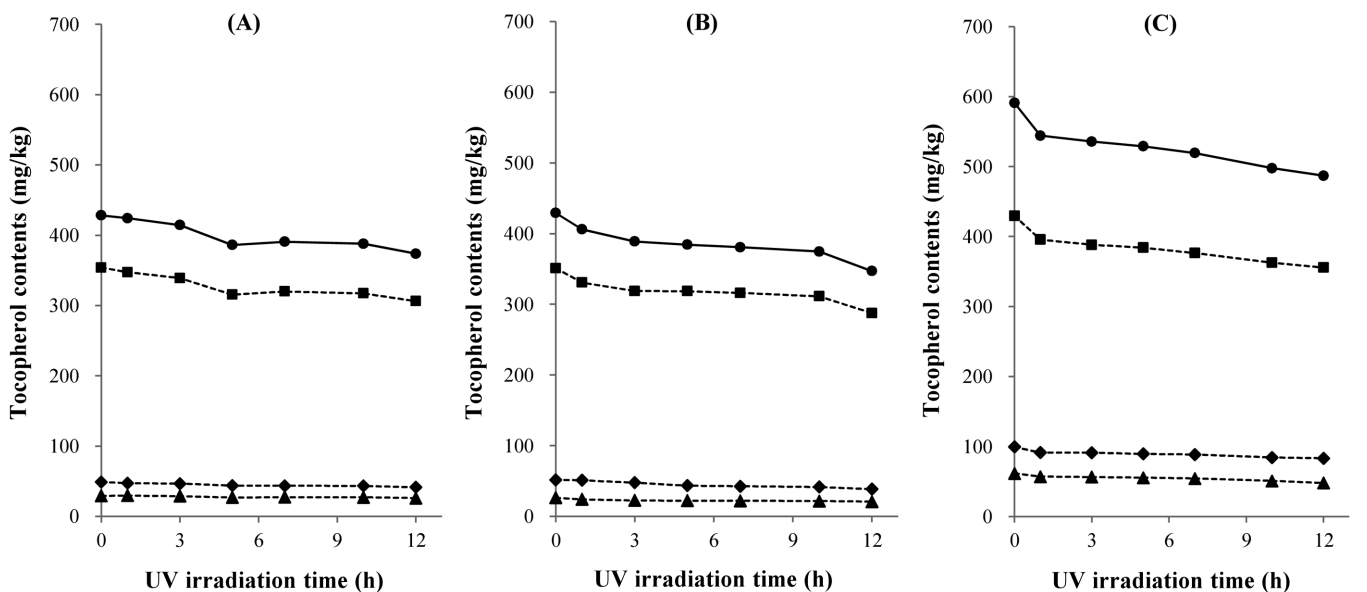
생 들깨, 볶은 들깨, 들기름의 총 토크페롤 함량은 자외선 조사 전 각각 429.0, 429.2, 576.6 mg/kg 이던 것이 자외선 조사 12

시간 후에 각각 373.8, 347.1, 484.6 mg/kg으로 감소하였다(Fig. 3). 이것은 들깨와 들기름의 토크페롤이 자외선 조사 중 분해되었음을 의미한다. 들깨와 들기름에는 토크페롤 이성질체 중  $\gamma$ -토크페롤이 가장 많이 함유되어 있었으며 자외선 조사 시간에 따른 토크페롤 함량 감소 패턴은 이성질체 간에 유의한 차이가 없었다. 토크페롤은 자외선 에너지를 흡수해 들뜬 상태가 된 후 수소가 이탈하여 라디칼 형태의 토크페롤로 광분해 되거나(19), 자외선에 의해 들깨 지방질 또는 들기름에 생성된 과산화라디칼 등에 수소를 제공함으로써 자신이 산화될 수 있다(20).

자외선 조사 중 시료들의 총 토크페롤 잔존비율(%)과 자외선 조사 시간 사이의 상관관계는 Table 2에서 보는 바와 같이 매우 높았으며( $r^2>0.84$ ), 12시간의 자외선 조사 중 생 들깨, 볶은 들깨, 들기름에서의 총 토크페롤 분해속도는 각각 1.031, 1.235, 1.074 mg/kg/h로 생 들깨보다 볶은 들깨에서 분해속도가 높았다. 또한 들깨에서는  $\alpha$ -토크페롤이  $\gamma$ 와  $\delta$ -토크페롤에 비해 분해속도가 높았으나 들기름에서는  $\delta$ -토크페롤의 분해속도가 현저히 높았다. Wang 등(21)은 들기름의 자동산화 중  $\delta$ -토크페롤의 안정성이 가장 낮았음을, Hwang과 Choe(1)는 말이들깨 지방질이 자동산화될 때  $\alpha$ -토크페롤이 가장 빨리 분해됨을 보고하였다. Player 등(22)은 콩기름의 자동 산화 중  $\alpha$ -토크페롤이 다른 토크페롤 이성질체에 비해 불안정하다고 보고한 바 있다. 이와 같이 토크페롤 이성질체의 분해 속도는 기름 또는 종자의 종류에 따라 다르게 나타나는 것으로 생각된다. 토크페롤의 분해는 유지가 산화되는 동안 토크페롤의 산화방지작용과 관련있으며, 토크페롤 이성질체의 구조에 따라 지방질 분자에 비해 극성이 강한 라디칼 등에 대한 반응 정도가 다르므로(23) 이에 따라 미량 성분의 조성이 서로 다른 유지 종자의 지방질 또는 기름의 산화 중 토크페롤의 분해 정도도 차이가 있을 것으로 생각된다.

**자외선 조사 중 들깨와 들기름의 산화와 산화방지제 함량의 상관관계**

12시간 동안 자외선을 조사하였을 때 시료의 POV와 산화방지제 함량간의 상관관계는 Table 3에서 보는 바와 같이 들기름에서 가장 높았고( $r^2_{\text{토크페롤}}=0.8478$ ,  $r^2_{\text{폴리페놀}}=0.8938$ ), 생 들깨에서는 상대



**Fig. 3.** Changes in tocopherol content of unroasted perilla seeds (A), roasted perilla seeds (B), and perilla oil (C) during UV irradiation at 25°C for 12 h (---◆---;  $\alpha$ -tocopherol, ---■---;  $\gamma$ -tocopherol, ---▲---;  $\delta$ -tocopherol, ●---; total tocopherol).

**Table 2. Regression analysis between tocopherol retention (%) and time during UV irradiation of perilla seeds and perilla oil at 25°C for 12 h**

Sample	Tocopherols	Regression parameter <sup>1)</sup>		
		a	b	r <sup>2</sup>
Unroasted perilla seeds	α-	-1.098	98.60	0.9034
	γ-	-1.027	99.24	0.9192
	δ-	-0.967	100.71	0.9202
	total	-1.031	99.27	0.9201
Roasted perilla seeds	α-	-2.078	98.82	0.9410
	γ-	-1.101	96.89	0.8207
	δ-	-1.360	93.99	0.7636
	total	-1.235	96.94	0.8695
Perilla oil	α-	-1.031	95.36	0.7406
	γ-	-0.946	96.83	0.8315
	δ-	-2.009	95.69	0.9049
	total	-1.074	96.46	0.8447

<sup>1)</sup>Tocopherol retention (%) = a × UV irradiation time (h) + b, r<sup>2</sup> = determination coefficient

**Table 3. Regression analysis between antioxidant contents (mg/kg) and peroxide value (meq/kg) of perilla seeds and perilla oil during UV irradiation at 25°C for 12 h**

Antioxidants	Sample	Regression analysis <sup>1)</sup>		
		a	b	r <sup>2</sup>
Tocopherol	Unroasted perilla seeds	-0.0006	0.23	0.3038
	Roasted perilla seeds	-0.0015	1.41	0.7187
	Perilla oil	-0.0058	3.37	0.8478
Polyphenol	Unroasted perilla seeds	-0.0868	0.23	0.5453
	Roasted perilla seeds	-0.0979	1.71	0.8880
	Perilla oil	-0.1580	8.64	0.8938

<sup>1)</sup>Peroxide value (meq/kg) = a × tocopherol/polyphenol contents (mg/kg) + b, r<sup>2</sup> = determination coefficient

적으로 낮아 산화방지제의 작용 정도가 시료에 따라 달랐음을 보여주었다. 이러한 차이는 폴리페놀 화합물과 토코페롤의 산화방지제로서의 작용이 들깨보다는 들기름에서 수월하였기 때문이었을 것으로 생각된다. 즉, 들깨보다는 들기름에서 유지와 산화방지제가 가까운 공간에 존재할 가능성이 높고, 들깨 지방질은 들깨의 내부에 존재하여 밖으로 노출되지 않아 산화방지제의 영향을 받기 어려웠을 것으로 생각된다. 또한 생 들깨보다 볶은 들깨에서 POV와 산화방지제 함량의 상관관계가 더 높았는데, 이것은 들깨를 볶는 과정에서 세포막이 파괴되어 노출된 산화방지제들이 볶은 들깨의 지방질에 대하여 산화방지 작용을 더욱 수월하게 했을 가능성이 높았던 것과 관련 있을 것으로 생각된다. 따라서 산화방지제와 지방질의 접촉이 용이한 들기름에서 이들 산화방지제 영향이 컸을 것으로 생각된다. 이것은 들깨 지방질 및 들기름의 POV와 산화방지제 함량과의 회귀선 기울기에서도 확인되었다. 즉, POV와 토코페롤 또는 POV와 폴리페놀 화합물 함량과의 회귀선 기울기는 생 들깨에서 가장 작았고(각각 0.0006, 0.0868 meq/mg) 들기름에서 가장 컸는데(각각 0.0058, 0.1580 meq/mg), 이것은 자외선 조사 중 들기름의 POV가 생 들깨의 POV에 비해 산화방지제 농도에 의한 영향을 더 많이 받는다는 것을 의미한다.

또한, POV와 산화방지제 함량의 회귀선 기울기는 토코페롤(0.0006-0.0058 meq/mg)에서보다 폴리페놀 화합물(0.0868-0.1580 meq/mg)에서 더 큰 값을 보였는데, 이것은 자외선 조사 중 들깨와 들기름의 산화를 억제하는데 토코페롤보다는 폴리페놀 화합물 함량이 더 크게 기여했다는 것을 의미한다. Wang 등(21)은 들기름의 자동산화 초기 과정에서 폴리페놀 화합물이 토코페롤에 비해 산화 방지 작용의 비중이 큼을 보인 바 있다.

## 요 약

자외선 조사는 들깨와 들기름에서 지방질 산화를 유발하였으며 들기름에 비해 들깨의 산화안정성이, 볶은 들깨에 비해 생 들깨의 유지 산화안정성이 우수하였다. 자외선 조사 중 들깨와 들기름에 존재하는 토코페롤과 폴리페놀 화합물은 분해되었으며 분해 속도는 들기름보다 들깨에서, 볶은 들깨보다 생 들깨에서 높았다. 또한 자외선 조사 중 들깨에 비해 들기름이 산화방지제 농도에 더욱 민감하게 영향을 받았으며, 토코페롤에 비해 폴리페놀 화합물이 들깨 및 들기름의 산화방지에 높은 기여도를 보였다.

## 감사의 글

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

## 문 헌

- Hwang H, Choe E. Effects of seed germination on oil oxidation and tocopherol stability of perilla oil. Korean J. Food Sci. Technol. 43: 255-262 (2011)
- Song JH, Park HS. Effect of perilla oil on 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 soy bean 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)
- Kubow S. Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in foods. Free Radical Bio. Med. 12: 63-81 (1992)
- Brown JE, Lu TY, Stevens C, Khan VA, Lu JY, Wilson CL, Collins DJ, Wilson MA, Igwegbe ECK, Chalutz E, Droby S. The effect of low dose ultraviolet light-C seed treatment on induced resistance in cabbage to black rot (*Xanthomonas campestris* pv. *campestris*). Crop Prot. 20: 873-883 (2001)
- Poulli KI, Mousdis GA, Georgiou CA. Monitoring olive oil oxidation under thermal and UV stress through synchronous fluorescence spectroscopy and classical assays. Food Chem. 117: 499-503 (2009)
- 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 Ti 1a-64. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA (1998)
- McDonald R, Hultin H. Some characteristics of the enzymatic lipid peroxidation system in the microsomal fraction of flounder skeletal-muscle. J. Food Sci. 52: 15-27 (1987)
- 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)

12. Gromadzka J, Wardencki W, Pawlowicz R, Muszynski G. Photo-induced and thermal oxidation of rapeseed and sunflower oils. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 112: 1229-1235 (2010)
13. Choe E, Min DB. Mechanism and factors for edible oil oxidation. *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety* 5: 169-186 (2006)
14. Luna G, Moracles MT, Aparicio R. Changes induced by UV radiation during virgin olive oil storage. *J. Agr. Food Chem.* 54: 4790-4794 (2006)
15. Lee KY. Antioxidant effects of phenolic compounds isolated from defatted perilla seed flour. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 9-14 (1993)
16. Yoon SK, Kim JH, Kim ZU. Studies on antioxidant activity of ethanol extracts from defatted perilla flour. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 160-164 (1993)
17. Vogrincic M, Timoracka M, Melichacova S, Vollmannova A, Kreft I. Degradation of rutin and polyphenols during the preparation of tartary buckwheat bread. *J. Agr. Food Chem.* 58: 4883-4887 (2010)
18. Bakowska A, Alicja Z, Kucharska, Oszmianski J. The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex. *Food Chem.* 81: 349-355 (2003)
19. Kramer KA, Liebler DC. UVB induced photooxidation of vitamin E. *Chem Res Toxicol.* 10: 219-224 (1997)
20. Choe E, Min DB. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *J. Food Sci.* 70: R142-R149 (2005)
21. Wang S, Hwang H, Choe E. Temperature dependence of autoxidation of perilla oil and tocopherol degradation. *J. Food Sci.* 75: 498-505 (2010)
22. Player ME, Kim HJ, Lee HO, Min DB. Stability of  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, or  $\delta$ -tocopherol during soybean oil oxidation. *J. Food Sci.* 71: 456-460 (2006)
23. Kamal-Eldin A, Appelqvist L. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids* 31: 671-701 (1996)