Korean J Food Cook Sci
Vol. 33, No. 1, pp. 113~120 (2017)

pISSN 2287-1780
eISSN 2287-1772
https://doi.org/10.9724/kfcs.2017.33.1.113

고지방 물속 콩기름 에멀션의 지방질 자동 산화에서의 바질 추출물과 철 첨가 효과

김지희 · 이해인 · 최은옥†
인하대학교 식품영양학과

Effects of Basil Extract and Iron Addition on the Lipid Autoxidation of Soybean Oil-in-Water Emulsion with High Oil Content

Jihee Kim · Haein Lee · Eunok Choe†
Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon 22212, Korea

Abstract

Purpose: Lipid autoxidation of a soybean oil-in-water emulsion with high oil content was studied under after basil extract and/or iron addition. **Methods:** The emulsion consisted of tocopherol-stripped soybean oil (40 g), citrate buffer (60 g, pH 4.0), and/or $FeSO_4$ (0.5 mg) with 75% ethanol extract (200 mg/kg) of basil (*Ocimum basilicum*). Lipid oxidation was evaluated using headspace oxygen content, hydroperoxide contents, and *p*-anisidne values of the emulsion. Polyphenol compound retention in the emulsion during oxidation was determined spectrophotometrically. **Results:** Addition of basil extract significantly ($p<0.05$) decreased reduced hydroperoxide contents of the emulsion, and iron significantly ($p<0.05$) increased anisidine values and decreased oxygen contents. Co-addition of basil extract and iron showed significantly ($p<0.05$) lower reduced hydroperoxide contents in the emulsion than compared to those of the emulsion with added iron and the control emulsion without basil extract nor or iron. During the emulsion oxidation, polyphenol compounds in the emulsion with added basil extract were degraded, but more slowlywhich was slowed degraded in the presence of iron. **Conclusion:** The iIron increased the lipid oxidation through hydroperoxide decomposition, and basil extract showed antioxidant activity through radical-scavenging and iron-chelation. Polyphenol degradation was decelerated by iron addition, which suggested suggests iron chelation may be more preferred topreferentially activated over radical scavenging in the antioxidant action by of basil extract in the oil-in-water emulsion with high oil content.

Key words: basil extract, iron, lipid autoxidation, emulsion, polyphenol

Ⅰ. 서 론

식용 기름과 식초에 향신료, 허브 등을 섞어 만든 소스인 드레싱은 대표적인 에멀션 식품으로 서로 섞이지 않는 기름과 물 성분을 유화제의 도움으로 안정화시킨다. 드레싱의 품질은 물리적으로는 텍스쳐 변화, 화학적으로는 기름의 산화에 의해 좌우되며 특히 드레싱의 향미, 색 등을 개선하기 위해 첨가하는 식품의 일부 성분은 에멀션 기름의 산화에 영향을 줄 수 있다(An S 등 2011). 기름을 함유한 식품의 산화를 억제하기 위해 대개의 경우 산화방지제를 첨가하는데, 건강에 대한 사회 요구도가 높은 요즘에는 허브 등의 식물 재료가 소비자는 물론 식품 산업에서도 큰 관심을 끌고 있다.

허브는 잎, 꽃, 뿌리, 줄기, 열매 등에서 독특한 향과 맛이 있어 향신료와 산화방지제 등으로 많이 사용되어 왔다. 허브 추출물은 물속 기름 에멀션의 지방질 산화를 감소시키는 것으로 보고되었으며(Abdalla AE & Roozen JP 1999, Kim J & Choe E 2016b), 허브 추출물의 산화방지활성은 계면활성제, pH, 금속 및 다른 산화방지제의 존재 등에 의해 영향을 받는다(Mancuso JR 등 1999, Paiva-Martins F & Gordon MH 2002). 철은 라디칼 생성을 촉진하고 비활성 라디칼을 활성화시키며(Aboul-Enein AM

†Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, 100, Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8502-2983
Tel: +82-32-860-8125, Fax: +82-32-873-8125, E-mail: eochoe@inha.ac.kr

http://www.ekfcs.org
© 2017 Korean Society of Food and Cookery Science
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creative-commons.org/licenses/by-nc/3.0/) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

등 2003), 산성 pH는 지방질 산화를 촉진시킨다(Frankel EN 등 1996). 바질(*Ocimum basilicum*)은 아시아와 인도지역에서 주로 사용하는 향신료로 약 160 종류 중 sweet basil이 가장 널리 이용되고 있다(Tilebeni HG 2011). 바질에는 자유 라디칼을 제거하고 금속을 킬레이트하는 페놀 화합물과 플라보노이드가 많이 함유되어 있으며 로즈마린산이 주요 페놀 화합물로 보고되었다(Jayasinghe C 등 2003).

에멀션의 지방질 산화와 관련된 보고는 기름에 비해 물 성분이 4-5배인 에멀션을 대상으로 철 이온을 첨가하지 않은 경우가 대부분이었으며(Huang SW 등 1996, Abdalla AE & Roozen JP 1999, Sørensen ADM 등 2008), 철 이온이 함유된 그래비(gravy)나 마요네즈 등 기름 함량이 비교적 높은 에멀션을 대상으로 한 연구는 매우 부족하였다. 이에 본 연구는 기름 함량이 비교적 높은 물속기름 에멀션의 지방질 산화를 바질 추출물과 철 이온 첨가에 따라 평가함으로써 바질추출물의 지방질 산화 억제 메커니즘을 규명하고 드레싱의 지방질 산화안정성 개선을 위한 기반 자료를 제공하고자 하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 실험재료 및 시약

바질(*Ocimum basilicum*)은 경기도 광주에서 2016년 1월 수확한 제품을 그린팜(Seoul, Korea)으로부터 구입하여 12시간 동안 -50°C에서 예비 냉동 시킨 후 냉동건조기(TFD5 505 Freeze Dryer, Ilshinbiobase, Dongducheon, Korea)를 이용하여 24시간 동안 -50°C, 5 mtorr 조건 하에 냉동 건조하여 시료로 사용하였다. 콩기름(정제유, RBD oil; refined bleached and deodorized oil)은 삼양사(Seoul, Korea)로부터 공여받아 관크로마토그래피법(Lee Y & Choe E 2011)에 의해 토코페롤을 제거한 후(tocopherol-stripped soybean oil, TSSO) 사용하였다. 즉 RBD 콩기름(60 g)을 n-헥세인(600 mL)에 녹여, 활성탄(2.5 g)과 180°C에서 활성화한 규산(silicic acid, 6 g), 알루미나(42 g), 규산(18 g), 셀라이트(celite, 16 g)를 순서대로 충진한 유리관(30 × 2.5 cm)에서 용출시켰다. 회전진공증발기(N-N series, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용해 용출액중 n-헥세인을 완전히 제거하여 TSSO를 얻었다. 유화제로는 고센바이오텍(Namyangju, Korea)의 난황 레시틴을 사용하였다. HPLC용 n-헥세인과 물, 메탄올, 아세톤, 에탄올, 에틸아세테이트, 아이소프로판올, 클로로폼, 톨루엔은 Mallinckrodt Baker사(Phillipsburg, NJ, USA) 제품이었다. 황산제이철($FeSO_4$)은 Junsei사(Tokyo, Japan)에서, Folin-Ciocalteu's phenol 시약, *p*-anisidine, 규산, 알루미나, 염화바륨, 잔탄검, 싸이오시안산암모늄과 α-, γ-, δ-토코페롤, β-카로텐, 루테인, 클로로필 *a*, 클로로필 *b*, 로즈마린산, 카페산의 표준품은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였다.

2. 바질 추출물의 제조

냉동 건조된 바질을 분쇄기(Essence HR 2084 Blender, Philips, Amsterdam, Netherlands)로 분쇄한 후 75% 에탄올(1:10, w/v)을 넣고 25°C 항온수조(DS-SHWB45, Dongseo Science Co. Ltd., Seongnam, Korea)에서 12시간 동안 120 rpm으로 진탕 추출한 후 감압 여과하고 회전진공증발기(N-N series, Eyela)를 사용하여 65°C에서 용매를 제거하여 농축물을 얻었다.

3. 에멀션의 제조 및 산화

에멀션은 Lee Y & Choe E(2011)의 방법에 준하여 콩기름(TSSO, 400 g/kg), 시트르산 완충용액(pH 4.0, 600 g/kg), 잔탄검(3.5 g/kg), 난황 레시틴(35 mg/kg), $FeSO_4$(0 또는 5 mg/kg), 바질 추출물(0 또는 200 mg/kg)로 제조하였다. 즉, 바질 추출물을 완충용액에 혼합한 후 잔탄검과 난황 레시틴, 콩기름을 순서대로 첨가하여 S25N-25F dispersing tool이 부착된 균질기(Ultra-Turrax T25, IKA Instruments, Staufen, Germany)로 6분간 균질화하였다. 제조한 에멀션은 각각 10 g씩 20 mL 유리 시료병에 넣고 테프론 코팅된 고무마개(Cronus, Glocester, England)와 알루미늄 캡으로 밀봉한 후 알루미늄 호일로 싸 빛을 차단하여 25°C 항온기(LBI-250, Daihan Labtech Co., Seoul, Korea)에서 각각 6일 동안 산화시켰다.

4. 바질 추출물의 산화방지성분과 색소 분석

바질 추출물의 폴리페놀 화합물 함량은 Folin-Denis 방법(Gutfinger T 1981)을 변형하여 바질 추출물과 증류수, Folin-Ciocalteau 시약을 혼합하고 UV-VIS spectrophotometer(UV-2700, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)를 이용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 표준 카페산의 검량곡선(r^2=0.9987)을 활용하여 구하였다. 토코페롤 함량은 바질 추출물을 n-헥세인에 녹이고 hydrophobic membrane filter(PTFE 0.2 μm, Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Utsunomiya, Japan)로 여과한 후, 자동시료주입기, μ-porasil™ 컬럼(3.9 × 330 mm, 10 μm size; Waters, Milford, MA, USA)과 형광검출기(excitation 290 mm, emission 330 mm)가 장착된 HPLC(YL 9100 system, Younglin, Anyang, Korea)를 사용해 분석하였다(Lee J & Choe E 2009). 이동상으로는 아이소프로판올과 n-헥세인 혼합물(0.2:99.8, v/v)을 분당 2.0 mL로 흘려주었다. 토코페롤 함량은 표준 α-, γ-, δ-토코페롤 검량곡선(r^2>0.9930)을 통해 구하였다.

바질 추출물의 카로테노이드 함량은 AOAC 970.64법(AOAC 2006)으로 비누화시키고 n-헥세인 15 mL와 10%

무수황산소듐 용액을 넣어 1시간 동안 정치한 후 상층액을 취해 자동시료주입기, μ-porasil™ 컬럼(3.9 × 330 mm, 10 μm size; Waters)과 UV 검출기가 장착된 HPLC(YL 6100, Younglin)를 사용해 분석하였다(Choe J & Choe E 2013). 이동상으로는 아이소프로판올과 n-헥세인 혼합물(3 : 97, v/v, 1.0 mL/min)을 사용하였고 표준 β-카로텐과 루테인의 검량곡선(r^2=1.000)을 이용하여 정량하였다. 클로로필 함량은 바질 추출물을 다이클로로메탄에 녹이고 hydrophobic membrane filter(PTFE 0.2 μm, Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)로 여과해 자동시료주입기, symmetry C18 컬럼(4.6 × 150 mm, 5 μm size; Waters)과 UV 검출기(438 nm)가 장착된 HPLC(YL 9100 system, Younglin)를 사용해 분석하였다(Lee J & Choe E 2009). 이동상으로는 에틸아세테이트, 메탄올, 물의 혼합물(50 : 37.5 : 12.5, v/v/v)을 1분당 1.5 mL로 흘려주었으며, 표준 클로로필 *a*, 클로로필 *b* 검량곡선(r^2>0.998)을 통해 정량하였다.

5. 바질추출물의 *in vitro* 산화방지활성 평가

추출물의 DPPH 라디칼 소거 활성은 Oh S 등(2013)의 방법을 이용하여 75% 에탄올에 0.1 mg/mL 농도로 녹인 추출물 0.1 mL와 0.1 mM DPPH 1 mL를 혼합하여 30분 동안 암실에서 반응시켜 UV-VIS spectrophotometer(HP 8453, Hewlett Packard, Wilmington, DE, USA)로 517 nm에서 흡광도(A)를 측정하고 다음 식에 의해 DPPH 라디칼 소거 활성을 평가하였다.

DPPH radical scavenging activity (%)
= {1 - (A of samples with herb extracts)/
(A of samples without herb extracts)}×100

추출물의 환원력은 Oyaizu M(1986)의 방법을 이용하여, 75% 에탄올에 0.1 mg/mL 농도로 녹인 추출물 1 mL에 0.2 M 인산 완충용액 2.5 mL와 1% 페리시안화포타슘 용액 2.5 mL를 첨가하고 50°C에서 30분 동안 반응시킨 후 10% 트라이클로로아세트산 용액 2.5 mL를 첨가하여 원심분리(Avanti J, Beckman, Fullerton, CA, USA, 200 ×g, 15분)하였다. 상층액의 2.5 mL를 취해 물 2.5 mL와 0.1% 염화철 용액 0.5 mL와 함께 혼합한 뒤 UV-VIS spectrophotometer (Hewlett Packard)를 이용하여 700 nm에서의 흡광도로 추출물의 환원력을 평가하였다. 대조군은 동일한 농도의 카페산과 α-토코페롤, 아스코브산으로 하였다.

6. 에멀션의 지방질 산화 평가

물속 콩기름 에멀션의 지방질 산화 정도는 시료병의 헤드스페이스 산소잔존량과 ferric thiocyanate법에 의한 과산화물값과 아니시딘값으로 평가하였다. 산소잔존량은 시료병의 헤드스페이스 기체 1 mL를 자동시료주입기, Molecular sieve 13X가 충진된 스테인리스스틸 컬럼(1.83 m × 0.32 cm; Agilent, Santa Clara, CA, USA)과 열전도도 검출기가 장착된 GC(YL 6100, Younglin)에 주입하여 분석하였다(Lee Y & Choe E 2011). GC의 오븐, 주입구, 검출기의 온도는 각각 35, 100, 140°C 이었다. 운반 기체로 질소 가스를 분당 20 mL의 속도로 흘려주었으며, split ratio는 10 : 1이었다. 헤드스페이스 내 산소의 동정과 정량은 머무름 시간과 피크 면적을 통해 검량곡선(r^2=0.9965)을 이용하여 구하였다. ferric thiocyanate법(An S & Choe E 2011)에 의해 에멀션의 과산화물 농도를 측정하기 위하여 에멀션(0.3 g)에 아이소옥탄과 2-프로판올 혼합액(3 : 1, v/v) 1.5 mL를 가해 10초간 혼합하고 1,000 ×g에서 20분 동안 원심분리(Beckman)한 후, 기름층 0.2 mL에 메탄올과 클로로폼 혼합액(2 : 1, v/v) 2.8 mL, 3.94 M ammonium thiocyanate 용액 15 μL, 0.132 M $BaCl_2$와 0.144 M $FeSO_4$을 동량 혼합해 제조한 용액 15 μL를 가하였다. 20분 후 UV-VIS spectrophotometer(Shimadzu Co.)를 사용하여 510 nm에서의 흡광도를 측정하고 cumene hydroperoxide의 검량곡선(r^2=0.9988)으로 과산화물 농도를 구하였다. 에멀션의 아니시딘값은 에멀션 0.25 g을 아이소옥탄으로 12.5 mL로 정용하여 충분히 섞고 원심분리(Beckman, 4°C, 11,949 ×g, 20분)한 후 상층액을 취하여 AOCS법 Cd 18-90(AOCS 2006)에 의해 구하였다.

7. 에멀션의 폴리페놀 화합물 평가

에멀션의 산화 중 바질 추출물(200 mg/kg)에서 유래된 폴리페놀 화합물 함량 변화는 Kim J & Choe E(2016b)의 방법을 사용하여 평가하였다. 에멀션 1 g을 n-헥세인 10 mL에 완전히 녹인 후 메탄올 : 물(60 : 40, v/v)의 혼합용매 6 mL을 넣고 충분히 섞어 준 후 원심분리기(Avanti J, Beckman)로 4°C에서 11,872 ×g에서 20분 간 층을 분리하였다. 하층액을 취하여 Folin-Ciocalteau 시약과 반응시킨 후 UV-VIS spectrophotometer(Shimadzu Co.)를 사용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하여 폴리페놀 화합물 잔존율을 구하였다.

8. 자료의 통계처리

자료는 duplicate로 준비된 시료를 각각 2번씩 분석하여 평균±표준편차로 나타내었다. 자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC(SAS 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 사용하여 다중범위검정(Duncan's multiple range test), *t*-검정과 회귀분석(regression analysis)에 의해 분석하였으며, 유의수준은 5%로 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 바질 추출물의 색소와 산화방지성분, 산화방지활성

바질의 75% 에탄올 추출물 수득률은 19.72±0.23%이었으며, 클로로필 *a*와 클로로필 *b*의 함량은 각각 2,246.72와 1,171.63 mg/kg, β-카로텐과 루테인 함량은 각각 3,239.78, 14.39 mg/kg이었다(Table 1). 추출물의 수득률을 고려하였을 때, 냉동건조한 바질 1 kg의 클로로필 *a*와 클로로필 *b*의 함량은 각각 443.05, 231.05 mg으로, β-카로텐과 루테인 함량은 각각 638.88, 2.84 mg으로 추정되어 이전 보고에 비해 다소 높은 클로로필 함량을 보였다. Dumbravă DG 등(2012)은 바질 잎 1 kg으로부터 얻은 96% 에탄올 추출물의 클로로필 *a*와 클로로필 *b*의 함량을 각각 323, 89 mg으로, 총 카로테노이드 함량을 640 mg으로 보고한 바 있다. 허브의 색소 등 미량성분은 품종과 재배조건, 수확시기, 추출용매에 따라 차이를 보였다(Putievsky E 등 1986).

바질 추출물의 폴리페놀 화합물과 토코페롤 함량은 각각 58.27, 3.21 g/kg으로 기존 보고보다 다소 높은 폴리페놀 화합물 함량을 보였다. Shan B 등(2005)과 Yoo KM 등(2008)은 바질, 페퍼민트의 70% 메탄올 추출물에서 폴리페놀 화합물 함량을 각각 36.4, 6.4 g/kg으로 보고한 바 있다. 이러한 차이는 색소와 마찬가지로 품종과 재배조건, 수확시기에 따른 것으로 생각된다(Putievsky E 등 1986). 바질 추출물에서는 α-토코페롤만이 검출되었으며 바질의 토코페롤 함량에 대하여는 이전에 보고된 바 없다. 추출물의 수득률을 고려하였을 때, 냉동건조한 바질 1 kg당 폴리페놀 화합물과 토코페롤 함량은 11.49, 0.63 g으로 추정된다.

바질 추출물의 DPPH 라디칼 소거 활성과 환원력(A_{700})은 각각 5.51%, 0.016으로, 동일 농도의 카페산, α-토코페롤, 아스코브산의 라디칼 소거 활성의 5-6%, 환원력의 0.5-4%를 나타냈다(Table 2). Damašius J 등(2014)은 바질의 에탄올-물(70 : 30, v/v) 혼합 추출물(60 mg/L)의 DPPH 라디칼 소거 활성을 40.18%로 보고하였다. 기존 연구와 본 연구 결과의 차이는 산나물과 허브 자체의 조성 특성은 물론 추출용매와 농도 차이에 의한 것으로 보인다(Juntachote T & Berghofer E 2005).

Table 1. Pigment and antioxidant contents of 75% ethanol extract of basil

Chlorophyll contents (mg/kg)	Chlorophyll *a*	2,246.72±5.87
	Chlorophyll *b*	1,171.63±7.80
	Total	3,418.34±1.94
Carotenoid contents (mg/kg)	β-Carotene	3,239.78±22.16
	Lutein	14.39±0.01
	Total	3,254.17±22.17
Tocopherol contents (mg/kg)	α-Tocopherol	3,207.86±10.00
	γ-Tocopherol	ND[1)]
	δ-Tocopherol	ND
	Total	3,207.86±10.00
Total polyphenol contents (g/kg)		58.27±0.57

[1)] Not detected.

2. 에멀션의 지방질 산화에 대한 바질추출물과 철 이온 첨가 효과

바질 추출물과 철 이온을 모두 첨가하지 않은 대조군 에멀션의 산화 전 헤드스페이스 산소잔존량, 과산화물값, 아니시딘값은 각각 8.58 μmol O_2/mL, 0.21 mmol CuOOH/kg, 6.60이었으나, Fig. 1과 같이 25°C에서 산화 6일 후 각각 6.97 μmol O_2/mL, 0.65 mmol CuOOH/kg, 10.45로 헤드스페이스 산소량은 감소하고, 과산화물값과 아니시딘값은 증가하였다. 이것은 시료병의 헤드스페이스 산소를 소모하면서 에멀션의 지방질이 산화되어 과산화물을 생성하고 과산화물이 분해되어 알데히드 화합물을 생성한 결과이다(Choe E & Min DB 2006). 철 이온을 첨가한 에멀션은 산화 중 헤드스페이스 산소 잔존량은 대조군 에멀션에 비해 유의하게 낮았으나($p<0.05$) 아니시딘값은 높은 경향을 보였으며, 6일 후 각각 5.43 μmol O_2/mL, 11.26이었다. 그러나 과산화물값은 오히려 낮다가 산화 4일 이후 급격히 증가하여 6일 후 0.78 mmol CuOOH/kg으로 대조군 에멀션에 비해 높았다. 이 결과는 과산화물의 생성과 분해 속도 차이와 관련이 있을 것으로 생각된다. 즉, 에멀션의 헤드스페이스 산소를 소비하면서 지방질 과산화물이 생성되는 속도에 비해 과산화물의 균일분해(homolysis) 속도가 철 이온에 의해 더 높았을 수 있다. 그러나 산화 6

Table 2. *In vitro* antioxidant activity of 75% ethanol extract of basil and standard compounds at 200 mg/kg

	Basil extract	Caffeic acid[1)]	α-Tocopherol[1)]	Ascorbic acid[1)]
DPPH radical scavenging activity (%)	5.51±0.08	81.42±3.03	94.93±0.52	98.74±0.15
Reducing power (A_{700})	0.016±0.00	3.014±0.01	0.407±0.06	3.118±0.05

[1)] Positive control.

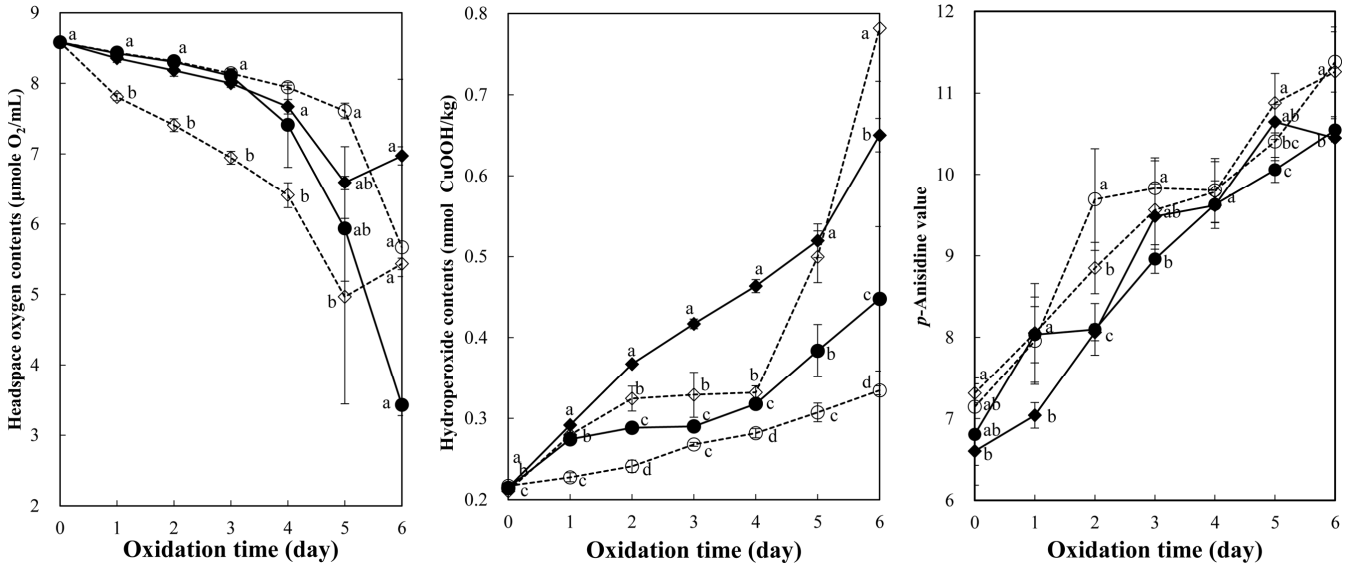

Fig. 1. Effects of basil extract (200 mg/kg) and iron(5 mg/kg) on the lipid oxidation of soybean oil-in-water emulsion (4:6, w/w) during oxidation at 25°C in the dark (◆: control without added basil extract nor Fe; ●: with added basil extract; ◇: with added Fe; ○: with added Fe and basil extract). Different letters on the line represent significantly different values at 5%.

일째 급등한 과산화물 생성은 이러한 상황의 반전을 제시하고 있어 이에 대한 세밀한 연구가 필요한 것으로 사료된다. 철과 같은 전이금속은 단전자의 이동에 의해 과산화물 분해를 촉진하고 라디칼 생성을 증가시키거나(O'Brien PJ 1969, Choe E & Min DB 2006), 비활성 라디칼을 활성화시킨다(Aboul-Enein AM 등 2003).

바질추출물만을 첨가한 에멀션의 헤드스페이스 산소잔존량과 아니시딘값은 대체로 대조군 에멀션과 큰 차이가 없었으나, 과산화물값은 대조군 에멀션에 비해 유의하게 낮아($p<0.05$) 산화 4, 6일 후 각각 0.32, 0.45 mmol CuOOH/kg이었다, 이것은 바질 추출물이 에멀션 지방질의 과산화물 생성을 억제한 것을 의미하며, 바질 추출물에 함유된 폴리페놀과 토코페롤, 그리고 클로로필, 카로테노이드에 의한 라디칼소거 작용이 일부 기여했을 것으로 생각된다. Cao Y & Cao R(1999)은 녹차의 폴리페놀 화합물이 지방질 과산화물과 활성 산소종을 소거하는 능력을 가졌다고 보고하였으며, 산나물에 함유된 다양한 색소 성분 역시 높은 산화방지 효과를 보였다(Ahn H & Choe E 2016, Kim J & Choe E 2016a). Hinneburg I 등(2006) 역시 바질 추출물의 우수한 라디칼 소거 능력을 보고하였다.

한편 철이온과 바질 추출물을 함께 첨가한 에멀션의 헤드스페이스 산소잔존량은 철 이온만을 첨가한 에멀션에 비해 유의하게 높았으나($p<0.05$), 바질 추출물만을 첨가한 에멀션과는 유의한 차이를 보이지 않았다($p>0.05$). 과산화물값은 철이온만을 첨가한 에멀션에 비해 유의하게 낮았으나($p<0.05$), 아니시딘값은 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 철과 바질 추출물을 함께 첨가한 에멀션의 과산화물값은 바질만을 첨가한 에멀션에 비해서도 유의하게 낮아($p<0.05$), 산화 4, 6일 후 각각 0.28, 0.33 mmol CuOOH/kg이었다. 이것은 바질 추출물이 철 이온에 직접 작용함을 간접적으로 제시하며, 추출물에 함유된 폴리페놀 화합물의 역할이 컸을 것으로 생각된다. 폴리페놀 화합물은 자유 라디칼의 생성을 촉진시키는 금속에 의한 산화, 환원반응을 억제하여 산화방지제로서 기여한다고 보고되었으며(Frei B & Higdon JV 2003), Sørensen ADM 등(2008)은 철 킬레이트 작용에 폴리페놀 화합물의 하이드록시 그룹이 기여한다고 보고하였다. 페퍼민트의 물 추출물은 Fe^{3+}를 감소시키고 Fe^{2+}을 킬레이트하며(Baliga MS & Rao S 2010), 물 추출물 이외에도 메탄올 추출물의 철 킬레이트 효과 또한 우수한 것으로 보고되었다(Dorman HJ 등 2009). Perron NR & Brumaghim JL(2009)은 폴리페놀 화합물의 하이드록시기와 케톤기가 철 이온과 결합하여 산화를 억제한다고 보고하였다.

3. 에멀션의 산화 중 폴리페놀 화합물 변화

Fig. 2는 바질 추출물을 첨가한 물속 콩기름 에멀션의 25°C에서 산화 중 폴리페놀 화합물의 잔존율을 보여준다. 철 이온을 첨가하지 않고 바질 추출물을 첨가한 에멀션을 1, 4, 6일 산화한 후 폴리페놀 화합물 함량은 각각 96.5%, 62.0%, 54.2%로 유의하게($p<0.05$) 감소하여 에멀션 지방질의 산화 중 폴리페놀 화합물이 분해되었음을 보였다. 폴리페놀 화합물은 지방질의 과산화 라디칼에게 수소를 제공하거나 라디칼 형태의 폴리페놀 화

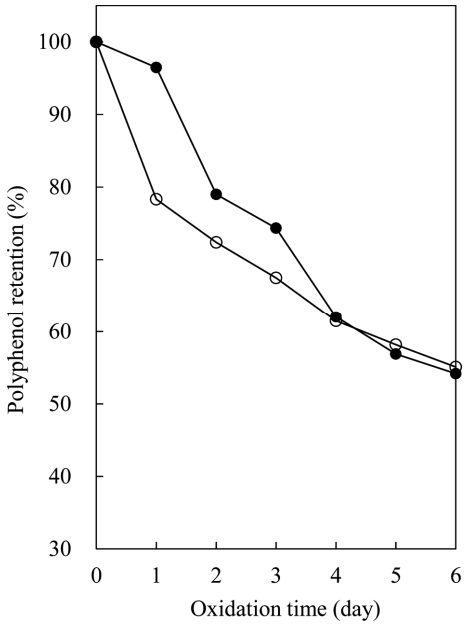

Fig. 2. Polyphenol content of soybean oil-in-water emulsion (4:6, w/w) with added basil extract (200 mg/kg) during oxidation at 25°C in the dark without/with added iron (5 mg/kg) (●: with added basil extract; ○: with added basil extract and Fe).

Table 3. Regression equation[1)] between oxidation time and polyphenol compound retention of soybean oil-in-water emulsion (4:6, w/w) with added basil extract (200 mg/kg) with/without added iron (5 mg/kg) during oxidation at 25°C for 6 days in the dark

Emulsion	k	$[A]_0$	r^2
With basil extract	0.112[a2)]	101.9	0.9738
With basil extract + Fe	0.091[b]	90.81	0.9280

1) Estimated by regression assuming first-order kinetics, $\ln([A]/[A]_0) = -k \times$ time (days), where [A] and $[A]_0$ are the polyphenol retention (%) at time t and 0, respectively. r^2 = determination coefficient.

2) Different letter indicates significant difference in the degradation rates between samples as obtained using dummy variable regression analysis ($p<0.05$).

합물이 직접 과산화 라디칼과 라디칼-라디칼 결합을 하는 것으로 알려져 있다(Chimi H 등 1991). 6일 동안의 에멀션의 산화 중 폴리페놀 화합물의 분해속도는 Table 3과 같이 0.112/일이었다(r^2=0.9738). 한편, 철 이온과 바질 추출물을 첨가한 에멀션은 산화 1, 4, 6일 후 폴리페놀 화합물 함량이 각각 78.3%, 61.5%, 55.1%로 유의하게($p<0.05$) 감소하면서, 철 이온을 첨가하지 않은 에멀션에 비해 유의하게 낮은 분해 속도(0.091/일, r^2=0.9280)를 보였다($p<0.05$).

본 결과는 에멀션의 지방질 산화 중 철 이온의 존재가 오히려 폴리페놀 화합물 분해 속도를 낮추는 것을 제시하였는데 이것은 바질 추출물이 물속 콩기름 에멀션의 지방질 산화에서 라디칼 소거 작용보다는 철 킬레이트 작용을 더 우선하는 것을 암시한다. 즉, 라디칼 소거에 의한 폴리페놀 화합물 분해보다는 철과 폴리페놀 화합물 사이의 물리적 상호작용인 킬레이팅으로 폴리페놀 화합물의 분해가 억제되는 것으로 생각된다. Morel I 등(1993)도 폴리페놀 화합물의 우수한 철 킬레이트 작용을 보고한 바 있다.

Ⅳ. 요약 및 결론

기름 함량이 비교적 높은 물속 콩기름 에멀션의 지방질 산화에 대한 바질 추출물과 철 이온 첨가 효과를 평가하였다. 철 이온은 과산화물 분해를 촉진함으로써 에멀션의 지방질 산화를 촉진하고 바질 추출물은 라디칼 소거 또는 철 이온의 킬레이팅을 통하여 과산화물 생성을 억제함으로써 에멀션 지방질 산화를 억제하였다. 폴리페놀 화합물은 에멀션의 지방질 산화 중 분해되었으며 철 이온에 의해 오히려 분해 속도가 낮아져 바질 추출물이 물속 콩기름 에멀션의 지방질 산화에서 라디칼 소거 작용보다는 철 킬레이트 작용을 우선하는 것을 암시하였다.

Conflict of Interest

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

Acknowledgments

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (NRF-2015R1C1A2A01053245).

References

Abdalla AE, Roozen JP. 1999. Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. Food Chem 64(3):323-329.

AbouL-Enein AM, El-Baz FK, El-Baroty GS, Youssef AM, Abd El-Baky HH. 2003. Antioxidant activity of algal extracts on lipid peroxidation. J Med Sci 3(1):87-98.

Ahn H, Choe E. 2016. Content changes of pigments and antioxidants of dried samnamul (*Aruncus dioicus*) and daraesoon (*Actinidia arguta*) during rehydration and high temperature cooking. Korean J Food Cook Sci 32(4):383-

389.

An S, Choe E. 2011. Effects of adding unrefined oil on the antioxidant activity of a tuna oil-enriched emulsion. Korean J Food Cook Sci 27(3):39-49.

An S, Lee E, Choe E. 2011. Effects of solubility characteristics of sensitizer and pH on the photooxidation of oil in tuna oil-added acidic O/W emulsions. Food Chem 128(2):358-363.

AOAC. 2006. Official methods of analysis. 17th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA. Method 970.64.

AOCS. 2006. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. 4th ed. AOCS Press, Champaign, IL, USA. Cd 18-90.

Baliga MS, Rao S. 2010. Radioprotective potential of mint: A brief review. J Cancer Res Ther 6(3):255-262.

Cao Y, Cao R. 1999. Angiogenesis inhibited by drinking tea. Nature 398:381.

Chimi H, Cillard J, Cillard P, Rahmani M. 1991. Peroxyl and hydroxyl radical scavenging activity of some natural phenolic antioxidants. J Am Oil Chem Soc 68(5):307-312.

Choe E, Min DB. 2006 Mechanisms and factors for edible oil oxidation. Compr Rev Food Sci Food Saf 5(4):169-186.

Choe J, Choe E. 2013. Effects of chlorophyll addition and light on the oxidative stability and antioxidant changes of perilla oil emulsion. Korean J Food Cook Sci 29(1):53-62.

Damašius J, Venskutonis PR, Kaškonienė V, Maruška A. 2014. Fast screening of the main phenolic acids with antioxidant properties in common spices using on-line HPLC/UV/DPPH radical scavenging assay. Anal Methods 6(8):2774-2779.

Dorman HJ, Koşar M, Başer KH, Hiltunen R. 2009. Phenolic profile and antioxidant evaluation of Mentha x piperita L. (peppermint) extracts. Nat Prod Commun 4(4):535-542.

Dumbravă DG, Moldovan C, Raba DI, Popa MV. 2012. Vitamin C, chlorophylls, carotenoids and xanthophylls content in some basil (*Ocimum basilicum* L) and rosemary (*Rosmarinus officinalis* L) leaves extracts. J Agroaliment Proc Technol 18(3):253-258.

Frankel EN, Huang SW, Aeschbach R, Prior E. 1996. Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. J Agric Food Chem 44(1):131-135.

Frei B, Higdon JV. 2003. Antioxidant activity of tea polyphenols *in vivo*: Evidence from animal studies. J Nutr 133(10): 3275S-3284S.

Gutfinger T. 1981. Polyphenols in olive oils. J Am Oil Chem Soc 58(11):966-968.

Hinneburg I, Dorman HJD, Hiltunen R. 2006. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. Food Chem 97(1):122-129.

Huang SW, Frankel EN, Schwarz K, German JB. 1996. Effect of pH on antioxidant activity of α-tocopherol and trolox in oil-in-water emulsions. J Agric Food Chem 44(9):2496-2502.

Jayasinghe C, Gotoh N, Aoki T, Wada S. 2003. Phenolics composition and antioxidant activity of sweet basil (*Ocimum basilicum* L.). J Agric Food Chem 51(15):4442–4449.

Juntachote T, Berghofer E. 2005. Antioxidative properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. Food Chem 92(2):193-202.

Kim J, Choe E. 2016a. Changes in radical scavenging activity and α-glucosidase inhibitory activity of dried daraesoon (shoot of hardy kiwi, *Actinidia arguta*) during cooking. Korean J Food Sci Technol 48(3):208-213.

Kim J, Choe E. 2016b. Effects of selected herb extracts on iron-catalyzed lipid oxidation in soybean oil-in-water emulsion. Food Sci Biotechnol 25(4):1017-1022.

Lee J, Choe E. 2009. Effects of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the photooxidation of canola oil. J Food Sci 74(6):C481-C486.

Lee Y, Choe E. 2011. Interaction of phosphatidylcholine and α-tocopherol on the oxidation of sunflower oil and content changes of phosphatidylcholine and tocopherol in the emulsion under singlet oxygen. J Food Sci 76(3):C498-C503.

Mancuso JR, McClements DJ, Decker EA. 1999. The effects of surfactant type, pH, and chelators on the oxidation of salmon oil-in-water emulsions. J Agric Food Chem 47(10):4112-4116.

Morel I, Lescoat G, Cogrel P, Sergent O, Pasdeloup N, Brissot P, Cillard J. 1993. Antioxidant and iron-chelating activities of the flavonoids catechin, quercetin and diosmetin on iron-loaded rat hepatocyte cultures. Biochem Pharmacol 45(1): 13-19.

O'brien PJ. 1969. Intracellular mechanisms for the decomposition of a lipid peroxide. I. Decomposition of a lipid peroxide by metal ions, heme compounds, and nucleophiles. Can J Biochem 47(5):485-492.

Oh S, Kim J, Kim H, Son S, Choe E. 2013. Composition and antioxidant activity of dried laver, *Dolgim*. Korean J Food Sci Technol 45(4):403-408.

Oyaizu M. 1986. Studies on products of browning reaction. Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. Jpn J Nutr Diet 44(6):307-315.

Paiva-Martins F, Gordon MH. 2002. Effects of pH and ferric ions on the antioxidant activity of olive polyphenols in oil-in-water emulsions. J Am Oil Chem Soc 79(6):571-576.

Perron NR, Brumaghim JL. 2009. A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. Cell Biochem Biophys 53(2):75-100.

Putievsky E, Ravid U, Dudai N. 1986. The influence of season and harvest frequency on essential oil and herbal yields from a pure clone of sage (*Salvia officinalis*) grown under cultivated conditions. J Nat Prod 49(2):326-329.

Shan B, Cai YZ, Sun M, Corke H. 2005. Antioxidant capacity of

26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. J Agric Food Chem 53(20):7749-7759.

Sørensen ADM, Haahr AM, Becker EM, Skibsted LH, Bergenståhl B, Nilsson L, Jacobsen C. 2008. Interactions between iron, phenolic compounds, emulsifiers, and pH in omega-3-enriched oil-in-water emulsions. J Agric Food Chem 56(5): 1740-1750.

Tilebeni HG. 2011. Review to basil medicinal plant. Intl J Agron Plant Prod 2(1):5-9.

Yoo KM, Lee CH, Lee HJ, Moon BK, Lee CY. 2008. Relative antioxidant and cytoprotective activities of common herbs. Food Chem 106(3):929-936.

Received on Jan.23, 2017/ Revised on Feb.4, 2017/ Accepted on Feb.4, 2017