KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 49, No. 3, pp. 235~241 (2017)
https://doi.org/10.9721/KJFST.2017.49.3.235

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

국내산 땅콩의 일반 품종과 고올레산 품종에 대한 지용성 영양성분과 산화안정성 비교

임호정 · 김미소 · 김다솜 · 김회성 · 배석복[1] · 김재겸[2] · 신의철*
경남과학기술대학교 식품과학부, [1]국립식량과학원 남부작물부, [2]알칸사 주립대학 인간환경과학과

Comparison of lipid constituents and oxidative properties between normal and high-oleic peanuts grown in Korea

Ho-Jeong Lim, Mi-So Kim, Da-Som Kim, Hoe-Sung Kim, Suk-Bok Pae[1], Jae Kyeom Kim[2], and Eui-Cheol Shin*
Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology
[1]*Department of Southern Area Crop Science, NICS, RDA*
[2]*School of Human Environmental Sciences, University of Arkansas*

Abstract Generally, peanuts are classified as high-fat foods as they possess high proportions of fatty acids. This study compared lipid constituents and properties between normal and high-oleic peanuts. Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID) analyses revealed that the fatty acid levels were significantly different between the normal and high-oleic peanuts ($p<0.05$). Eight fatty acids were identified in the samples, including palmitic (C16:0), stearic (C18:0), oleic (C18:1, n9), linoleic (C18:2, n6), arachidic (C20:0), gondoic (C20:1, n9), behenic (C22:0), and lignoceric (C24:0) acids. Four tocopherol homologs were detected, and α- and γ-tocopherols were the predominant ones. Tocopherols were rapidly decomposed during 25 day storage at 80°C. The main identified phytosterols were beta-sitosterol, Δ^5-avenasterol, campesterol, and stigmasterol. Acid and peroxide values indicated that high-oleic peanuts have better oxidative stability than normal peanuts. These results can serve as the basis for the use of peanuts in the food industry.

Keywords: high-oleic peanuts, fatty acids, tocopherols, phytosterols, oxidative stability

서 론

땅콩(*Arachis hypogaea* L.)은 장미목(Rosales) 콩과(Fabaceae)에 속하는 1년생 초본 식물로 문헌에서 전해지는 역사적 기원은 남아메리카 열대지역에서 오래(약 B.C 950년)전부터 재배되어 왔다고 알려져 있다. 땅콩의 높은 유지함량으로 인해 유지원료 작물로 재배되며, 식용기름으로 이용되거나 단백질 공급을 위한 식품 급원으로 가공처리를 하지 않은 상태(raw)의 땅콩으로의 섭취가 이루어지고 있으며, 주된 가공의 형태는 땅콩 버터로의 이용이 전 세계적으로 높은 이용률을 보이고 있다(1,2).

기존 국내산 땅콩의 지방질 함량은 50% 전후로 보고되고 있으며, 그 중 단일불포화지방산인 올레인산(oleic acid, C18:1)과 다가불포화지방산인 리놀레산(linoleic acid, C18:2)이 주요 지방산이다(3). 땅콩이 가진 높은 불포화 지방산 조성은 혈중 저밀도 지방질 단백질(LDL)-콜레스테롤 함량을 감소시키고 고밀도 지방질 단백질(HDL)-콜레스테롤의 상대적인 함량을 높이며, 또한 땅콩 유지 내 검화되지 않는 미량 성분인 식물성 스테롤인 식물스테롤(phytosterol)은 콜레스테롤과의 구조적 유사성으로 인해 장내 콜레스테롤 흡수를 저해하며, 지용성 비타민의 하나인 Vitamin E (tocopherols)은 체내 활성산소를 소거하여 유리 라디칼 및 과산화지질의 생성을 억제한다(4-6).

자동산화(autooxidation)는 식용 유지에서 일어나는 대표적인 산화 메커니즘으로 산소와의 접촉으로 주로 발생하며 유리 라디칼 연쇄반응(free radical chain reaction)으로 유도기간을 거쳐 개시(initiation), 전파(propagation), 종결(termination) 단계로 구분된다. 개시 단계에서 산소나 열, 빛 등 여러 요인으로 유지 분자 내 수소를 잃어 유리 라디칼을 형성하게 되며 생성된 라디칼은 전파 단계에서 연쇄반응을 통해 알콕시라디칼(alkoxyl, RO ·)과 과산화라디칼(peroxyl, ROO·)과 같은 각종 라디칼과 과산화물(hydroperoxide, ROOH)과 같은 산화 생성물의 생성을 초래한다. 종결 단계에서는 생성되었던 라디칼들이 서로 중합반응(결합)을 통해서 라디칼의 활성을 잃게 된다(7,8). 이러한 유지의 산화는 식품 고유의 영양 및 관능적 가치를 저하시키고 과산화지질을 발생시킴으로써 각종 질병의 원인으로 작용하고 있다(9).

국내에서 땅콩이 가지는 유지의 특성에 대한 연구가 활발하지 않은 실정이며, 고올레산 땅콩에 대한 보급이나 이에 대한 기초자료의 부족으로 인해 땅콩을 이용한 1차 및 2차 산업의 활성화가 활발하지 않은 점을 착안하여 본 연구에서는 국내산 땅콩 품종 중 일반품종과 고올레인 품종을 선발하여 이들이 가지는 일반성분과 유지 내 다양한 성분 및 저장기간에 따른 산화 안정성을 알아보고자 하였다.

*Corresponding author: Eui-Cheol Shin, Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 52725, Korea
Tel: +82-55-751-3271
Fax: +82-55-751-3279
E-mail: eshin@gntech.ac.kr
Received January 10, 2017; revised February 27, 2017; accepted March 2, 2017

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용된 일반 품종 대광(*Daekwang*) 및 고올레산 품종 케이올(*K-Ol*)은 경남 밀양에서 2013년에 수확된 품종으로 농촌진흥청 국립식량과학원(Milyang, Korea)에서 재배되어 신선한 상태에서 제공받아 사용하였다. 샘플은 도착 즉시 산패방지를 위해서 진공 포장하여 산소의 유입을 차단하고 –20°C에서 냉동 보관하여 실험에 사용하였다.

시약

본 실험에 사용된 Supelco-37 지방산메틸에스터(fatty acid methyl ester; FAME), 헵타데칸산(C17:0), 식물스테롤표준품, 5α-cholestane 및 α-, β-, γ-, δ-tocopherol 표준품과 14% borontrifluoride (BF_3)-메탄올(methanol), *N,0*-Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) with 1% 트라이메틸클로로실레인(trimethylchlorosilane; TMCS), 피리딘(pyridine), 싸이오황산소듐(sodium thiosulfate), 녹말용액(starch solution)은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고 그 밖의 헥세인(hexane), 클로로포름(chloroform), 아이소프로판올(isopropanol), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 아세트산(acetic acid), 수산화포타슘(potassium hydroxide; KOH), 수산화소듐(sodium hydroxide; NaOH), 염화소듐(sodium chloride; NaCl) 등은 대정화금(Siheung, Korea) 제품을 사용하였다.

일반 성분

땅콩의 일반성분 확인을 위해 수분 및 조회분 함량은 AOAC법(10)에 따라 분석하였고 조지방은 Bligh-Dyer법(11)에 따라 지방질을 추출한 뒤 지방질 함량을 계산하였다. 조단백질은 분석은 탄소, 산소, 질소 및 수소를 분석하는 원소분석기(vario MACRO cube, Elementar, Langenselbold, Germany)를 이용하여 산출된 총 질소의 양과 땅콩이 가지는 질소 단백질 계수(5.46)를 곱하여 조단백질 함량을 계산하였으며(12) 탄수화물은 다음 식에 대입하여 함량을 계산하였다.

Carbohydrate (%) = 100 – (% moisture + % crude fat + % crude protein + % crude ash)

땅콩 유지 추출

본 실험에 사용된 땅콩 유지는 Bligh-Dyer법(11)에 따라 추출하였다. 분쇄한 땅콩 5 g을 취하여 삼각 플라스크에 넣고 20 mL의 증류수를 가하여 수화시킨 후, 50 mL의 메탄올과 100 mL의 클로로포름을 넣은 뒤 2시간 동안 교반하였다. 이후 Whatman No. 1 거름종이(Whatman International Ltd., Maidstone, UK)를 이용하여 감압 여과한 뒤 slurry 상태의 시료를 분액깔때기(separatory funnel)에 옮긴 후, 포화염화나트륨(NaCl) 10 mL과 시료의 산화 방지를 위해 10 mg의 하이드로퀴논(hydroquinone)을 첨가하여 30초간 흔들어 균질화시켰다. 층분리를 위해 약 16시간 동안 방치한 후 지질을 함유한 아래층을 포집하고, 회전증발기(R-3, Buchi Co., Postfach, Switzerland)를 이용해 유기용매를 제거하여 유지를 획득하였다.

지방산 분석

땅콩 유지의 지방산 분석은 AOCS(13)법에 따라 분석하였다. 시료를 14% BF_3-메탄올 용액으로 유도체화 시킨 후 헥세인으로 추출하였다. 가스크로마토그래피(gas chromatography; GC, Agilent 7890A, Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 지방산을 분석하였으며, 분석에 사용된 column은 SP-2560 (100 m×0.25 mm i.d., 0.25-μm film thickness, Agilent Co.)이었으며 운반가스(carrier gas)는 질소(11.25 mL/min)를 사용하였다. 오븐(oven) 초기 온도는 130°C에서 5분간 유지 후 분당 4°C씩 상승하여 240°C까지 증가시킨 후 15분간 유지시켰다. 주입구(injector) 온도는 250°C(분배비율 10:1)로 하였고, 검출기(detector) 온도는 250°C로 불꽃이온화검출기(flame ionization detector; FID)를 이용하여 검출하였다.

분석된 각 지방산은 지방산 표준품(Supelco-37 지방산메틸에스터; FAME)과 머무름 시간(retention time)을 비교하여 분석하였으며 땅콩 유지의 특성을 파악하기 위해 올레인산과 리놀레산의 비율(O/L), 불포화지방산과 포화지방산의 비율(U/S)을 측정하였고, 다음 식에 대입하여 계산하였다.

올레인산과 리놀레산의 비율(O/L) = %oleic acid/%linoleic acid

불포화지방산과 포화지방산의 비율(U/S) = (%oleic acid + %linoleic acid + %gondoic acid)/(%palmitic acid + %stearic acid + %arachidic acid + %behenic acid + %lignoceric acid)

식물스테롤 분석

땅콩 유지의 식물스테롤 분석은 Shin(14) 방법에 따라 분석하였다. 시료에 내부표준물질 5α-콜레스테인(cholestane) (1 mg/mL 헥세인) 첨가한 뒤 수산화포타슘(KOH)을 가하여 지방산을 검화시킨 후 헥세인으로 추출하였다. 추출 후 질소 농축기를 이용하여 헥세인을 제거한 뒤 BSTFA with 1% 트라이메틸클로로실레인(TMCS)과 피리딘으로 유도체화 하였다. 식물스테롤은 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였고 사용한 컬럼은 HP-5 (30 m× 0.32 mm i.d., 0.25 μm film thickness, Agilent Co.)이었으며 운반기체로 질소(11 mL/min)가 이용되었다. 오븐 온도는 초기 260°C에서 분당 3°C 증가시켜 300°C까지 상승시키고, 15분간 유지시켰다. 주입구 온도는 300°C, 분배비율은 10:1, 시료는 1 L 주입하였다. 검출기 온도는 320°C였고 불꽃이온화검출기를 이용하여 검출하였다.

토코페롤(Tocopherol) 분석

땅콩 유지의 토코페롤 분석을 위하여 시료 100 mg에 10 mL의 1%(v/v) 아이소프로판올/헥세인에 용해시킨 후, 0.45 μm 소수성 PTFE 주사기형여과기(hydrophobic PTFE syringe filter)로 여과하여 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography; HPLC, Agilent 1260N, Agilent Co.) 분석 시료로 사용하였다. 컬럼은 LiChrosorb Si-60 (4 mm×250 mm, 5 μm particle size, Hibar Fertigsle RT, Merck, Darmstadt, Germany)을 사용하였고 이동상은 1% 아이소프로판올/헥세인이었으며 유속은 분당 1 mL로 유지하였다. 시료 20 μL를 주입하였고 형광검출기를 이용하여 여기파장(excitation) 290 nm, 형광파장(emission) 330 nm에서 분석하였다. 각각의 표준 물질을 이동상에 용해시킨 후 각 토코페롤의 머무름 시간 및 함량 분석에 사용하였으며, 땅콩 유지에 존재하는 전체 토코페롤 함량은 땅콩 100 g당 mg으로 나타내었다(15).

저장기간에 따른 산화안정성 측정

저장기간에 따른 땅콩의 영양성분과 산화안정성 측정을 위해 샘플을 배양기(incubator, MIR-262-PK, Panasonic Healthcare Co., Tokyo, Japan)에서 80°C에서 총 25일간 강제산화를 유도하였고, 실험을 위해 5일 간격으로 샘플을 취하여(0, 5, 15, 20, 25일 간격) 실험에 사용하였다.

산가(acid value), 과산화물가(peroxide value) 측정

저장기간에 따른 땅콩 유지의 화학적인 품질특성의 변화를 측정하기 위해 산가(AV)와 과산화물가(POV)를 AOCS(16)법에 따라 측정하였다.

통계처리

결과값으로 제시된 수치는 3회 반복을 통해 평균값과 표준편차로 나타내었고, 평균값 간의 유의성은 SAS version 9.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 프로그램을 이용하여, 투키의 다중검정(Tukey's multiple range test)을 통해서 유의성을 확인하였다 ($p<0.05$).

결과 및 고찰

일반 성분

일반 및 고올레산 땅콩 품종의 일반성분을 확인한 결과는 Table 1과 같다. 두 품종이 가지는 일반성분에서는 큰 차이를 보이지 않았으나, 고올레산 품종이 일반 품종에 비해 단백질과 지방 함량이 다소 높은 것으로 나타났고, 탄수화물 함량은 지방, 단백질, 수분 및 회분의 함량을 이용하여 계산된 수치로 인해 고올레산의 높은 지방함량에 의해 일반품종에 대해서 상대적으로 낮은 함량을 보였다(17). 본 연구에서 중요한 요소로 판단하는 지방 함량의 경우 고올레산의 함량(52.40%)이 일반 품종의 경우보다 높게 나타났으며, 이러한 높은 비율은 전체 유지 성분의 함량에도 영향을 미칠 것으로 판단된다. 본 연구를 통해 얻어진 결과를 식품의약품안전처에서 제공하는 식품영양성분데이타베이스(DB)의 결과(탄수화물 함량 17-29%)와 비교해 볼 때 이러한 탄수화물의 값은 실험값에 대한 계산에서 오는 차이임을 볼 때 차후 땅콩 품종이 가진 탄수화물에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다(18).

지방산 조성 변화

일반 및 고올레산 품종의 땅콩 유지에서 총 8가지의 지방산을 확인하였고, 저장기간에 따른 지방산의 변화는 Table 2에 나타내었다. 지방산 조성 분석 결과 주요 지방산은 올레인산(18:1)과 리놀레산(18:2)이 전체 지방산의 80% 이상 차지하였고 특히 고올레산 품종의 경우 일반 품종에 비해 올레인산(18:1) 함량의 차이가 크게 나타났으며(80.64% vs. 59.17%), 일반 품종에 비해서 리놀레산(18:2)와 팔미트산(16:0)가 함량이 낮은 함량을 보였다. 올레인산(18:1)과 리놀레산(18:2)의 비율(O/L)은 땅콩 유지의 지방산 연구의 중요한 요소로, 이는 땅콩 유지의 안정성과 관련이 높은 지표로 알려져 있다. 일반 품종의 O/L 비율은 2.75으로 기존의 보고인 1.53 보다 높았으며(3) 고올레산 품종의 O/L 비율은 44.11으로 미국산 고올레산 품종(*OLIN*)의 O/L 비율(13.43) 보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 올레인산에서 리놀레산으로 전환을 촉매하는 효소인 microsomal oleoyl-PC의 활성을 효과적으로 억제하였기 때문으로 판단된다(19). 유지는 가열 산화에 의해 불포화지방산의 비율이 감소하고 상대적으로 포화지방산이 비율은 증가하는 등 지방산 조성이 변화하며 이를 분석함으로써 유지의 가열에 의한 산화 정도를 측정할 수 있다(20). 저장 중 지방산의 변화를 살펴보면 일반 품종의 경우 대표적인 포화지방산인 팔미트산의 상대적인 함량이 유의적($p<0.05$)으로 증가함을 확인하였고, 이러한 차이는 함량의 증가가 아닌 불포화지방산의 상대적인 함량변화로 인한 증가로 확인되며, 고올레산 품종에서도 증가하였으나 유의적($p>0.05$)인 차이를 보이지는 않았다. 리놀레산의 함량이 크게 감소하여 저장 25일차에는 저장기간 초기에 비해 리놀레산이 21.49%에서 6.75%로 크게 감소하였고 상대적으로 다른 지방산 비율이 증가하는 것으로 불포화도의 유의적 차이($p<0.05$)가 크게 나타났으며 고올레산 품종은 리놀레산 함량이 1.83%에서 1.73%로 낮은 비율이 감소하였다. Lee와 Park(21)과 Lee 등(22)은 감자 및 수삼 튀김 횟수에 따른 콩기름, 옥수수유, 포도씨유 그리고 카놀라유의 유리 지방산 함량을 분석한 결과 리놀레산과 리놀렌산 등 다가불포화지방산의 함량은 감소하고 올레인산과 스테아린산의 함량은 증가하는 것으로 보고되어 본 연구와 동일한 결과를 나타내었다. 고올레산 품종이 가지는 올레인산의 높은 함량은 유지의 산화안정성을 높이고 콜레스테롤 및 LDL-콜레스테롤 함량을 감소시켜 심혈관 관계 질환을 예방하는 효과가 있으며 또한 일반 품종에 비해 상대적으로 낮은 팔미트산 함량으로 인해 포화지방산의 섭취를 줄여주는 효과가 있다고 보고되고 있다(23,24).

토코페롤

일반 및 고올레산 품종의 저장기간에 따른 토코페롤 함량 변화를 Table 3에 나타내었다. 토코페롤은 일반적으로 Vitamin E라 명명되고, 6-hydroxychroman 구조를 가진 물질로 토코페롤과 토코트라이엔올(tocotrienol)로 2 종류의 화합물에 4 종류의 동종체(α-, β-, γ-, δ-)를 가지며 총 8 종류의 동종체를 가지는 지용성 비타민의 종류이다. 항산화 효과가 우수한 토코페롤은 유지 산화의 연쇄 과정 중 수소를 공여하고 자신은 토코페롤과산화물(tocopherol peroxide)로 분해되면서 항산화 효능을 가진다(15). 땅콩 유지에서 알파토코페롤(α-tocopherol; α-T), 베타토코페롤(β-tocopherol; β-T), 감마토코페롤(γ-tocopherol; γ-T), 그리고 델타토코페롤(δ-tocopherol; δ-T)이 각각 검출되었고 주요 토코페롤은 알파형(α-T)과 감마형(γ-T)으로 전체의 93% 이상을 차지하였다. 특히 두 가지 토코페롤은 식물성 유지를 대표하는 항산화 물질로 식품 중 토코페롤 함량에서 가장 중요한 요소로 알려져 있다. 토코페롤 함량을 분석한 결과 일반 품종에서 12.26 mg/100 g, 그리고 고올레산 품종에서 10.93 mg/100 g으로 총 함량은 일반 품종의 함량이 다소 높았으며, 알파형(α-T)의 함량은 고올레산 품종이 더 높게 나타났다. 산화가 진행됨에 따라 토코페롤 4가지 동종체의 함량이 감소하여 일반 품종의 10일차 이후 토코페롤이 검출되지 않았고, 고올레산 품종은 저장기간 동안 60.6% 감소하였으며 산화 과정에

Table 1. Proximate compositions of peanuts

Type	Cultivar	Proximate composition (g/100 g peanut kernels)				
		Moisture	Ash	Protein	Lipid	Carbohydrate[1)]
Normal	*Daekwang*	4.29	2.50	24.85	48.47	19.89
High-oleic	*K-Ol*	4.60	2.69	25.51	52.40	14.80

All data in Table 1 are adapted from reference (17).
Each value is assayed in duplicate.
[1)]The contents of carbohydrate are calculated as 100-(moisture+ash+protein+lipid).

Table 2. Changes in fatty acid composition of peanut oils during storage at 80°C for 25 days

Type	Cultivar	Day	Fatty acids (%weight)								O/L[1)]	U/S[2)]
			C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0		
Normal	*Daekwang*	0	8.05±0.14[cd3)]	3.64±0.02[d]	59.17±0.72[d]	21.49±0.23[a]	1.75±0.02[d]	1.21±0.02[c]	2.90±0.01[d]	1.78±0.01[d]	2.75±0.02[d]	4.52±0.03[a]
		5	7.98±0.01[d]	3.68±0.01[d]	59.61±0.53[d]	21.03±0.21[a]	1.76±0.01[d]	1.23±0.01[c]	2.92±0.01[d]	1.79±0.02[d]	2.84±0.02[d]	4.52±0.01[a]
		10	8.03±0.01[cd]	3.69±0.02[d]	59.79±0.46[d]	20.70±0.18[a]	1.77±0.01[d]	1.23±0.02[c]	2.99±0.01[d]	1.80±0.01[d]	2.89±0.01[d]	4.47±0.01[a]
		15	8.24±0.01[c]	3.83±0.01[c]	60.75±0.62[c]	18.93±0.11[b]	1.84±0.02[c]	1.26±0.01[b]	3.27±0.01[c]	1.88±0.01[c]	3.21±0.02[c]	4.25±0.01[b]
		20	9.22±0.02[b]	4.30±0.02[b]	63.74±0.45[b]	12.71±0.14[c]	2.07±0.01[b]	1.32±0.01[a]	4.51±0.03[b]	2.12±0.03[b]	5.02±0.01[b]	3.50±0.01[c]
		25	10.38±0.03[a]	4.90±0.01[a]	65.02±0.25[a]	6.75±0.15[d]	2.33±0.02[a]	1.33±0.02[a]	6.84±0.02[a]	2.45±0.02[a]	9.63±0.02[a]	2.72±0.01[d]
High-oleic	*K-Ol*	0	6.69±0.01[ab]	3.63±0.02[a]	80.64±0.67[b]	1.83±0.02[a]	1.65±0.01[a]	1.48±0.01[a]	2.67±0.03[a]	1.41±0.02[a]	44.11±0.06[b]	5.23±0.02[ab]
		5	6.67±0.04[b]	3.61±0.01[a]	80.68±0.48[b]	1.82±0.01[a]	1.65±0.01[a]	1.48±0.02[a]	2.67±0.01[a]	1.42±0.01[a]	44.30±0.03[b]	5.24±0.02[ab]
		10	6.67±0.01[b]	3.63±0.02[a]	80.65±0.42[b]	1.79±0.02[b]	1.65±0.02[a]	1.49±0.01[a]	2.69±0.01[a]	1.43±0.01[a]	44.97±0.04[b]	5.22±0.01[b]
		15	6.71±0.01[ab]	3.62±0.01[a]	80.76±0.73[ab]	1.75±0.02[c]	1.64±0.02[a]	1.48±0.02[a]	2.64±0.01[a]	1.40±0.01[a]	46.07±0.05[a]	5.25±0.01[ab]
		20	6.73±0.02[a]	3.59±0.01[a]	80.88±0.69[a]	1.75±0.01[c]	1.62±0.01[b]	1.47±0.02[a]	2.59±0.01[a]	1.37±0.01[a]	46.26±0.03[a]	5.29±0.02[a]
		25	6.73±0.01[a]	3.60±0.02[a]	80.87±0.56[a]	1.73±0.02[c]	1.62±0.02[b]	1.47±0.02[a]	2.60±0.01[a]	1.37±0.01[a]	46.78±0.02[a]	5.28±0.01[a]

Each value is expressed as mean±standard deviation of triplicate determination.
[1)]O/L: Ratio of oleic to linoleic acids.
[2)]U/S: Ratio of unsaturated to saturated fatty acids.
[3)]Values in the same column within same cultivar with different letters(a-d) are significantly different by Tukey's multiple range test (p<0.05).

Table 3. Changes in tocopherol composition of peanut oils during storage at 80°C for 25 days

Type	Cultivar	Day	Tocopherols (mg/100 g peanut kernels)				Total-tocopherol
			α-tocopherol	β-tocopherol	γ-tocopherol	δ-tocopherol	
Normal	*Daekwang*	0	4.40±0.01[a1)]	0.11±0.01[a]	7.64±0.15[a]	0.53±0.01[a]	12.68±0.15[a]
		5	0.12±0.01[b]	0.06±0.01[b]	3.39±0.01[b]	0.45±0.01[b]	4.01±0.01[b]
		10	nd[2)]	0.02±0.01[c]	0.74±0.01[c]	0.33±0.01[c]	1.09±0.02[c]
		15	nd	nd	nd	nd	nd
		20	nd	nd	nd	nd	nd
		25	nd	nd	nd	nd	nd
High-oleic	*K-Ol*	0	5.02±0.01[a]	0.16±0.01[a]	5.18±0.04[a]	0.57±0.01[ab]	10.93±0.04[a]
		5	4.70±0.02[b]	0.15±0.02[ab]	5.09±0.04[a]	0.60±0.01[a]	10.53±0.06[b]
		10	3.49±0.01[c]	0.15±0.01[ab]	4.72±0.02[b]	0.57±0.01[ab]	8.92±0.03[c]
		15	1.52±0.01[d]	0.13±0.02[bc]	3.82±0.05[c]	0.52±0.01[ab]	5.99±0.03[d]
		20	0.88±0.02[e]	0.13±0.01[bc]	3.27±0.03[d]	0.55±0.06[ab]	4.83±0.05[e]
		25	0.73±0.19[e]	0.12±0.01[c]	2.97±0.01[e]	0.48±0.01[b]	4.30±0.19[f]

Each value is expressed as mean±standard deviation of triplicate determination.
[1)]Values in the same column within same cultivar with different letters (a-f) are significantly different by Tukey's multiple range test (p<0.05).
[2)]nd: not detected.

서 토코페롤 동종체 중 항산화 능력이 가장 우수하다고 알려진 알파형(α-T)은 높은 함량으로 인해 다른 동종체보다 상대적인 잔존 비율이 낮게 평가되었고, 이는 Kim 등(25)의 보고와 일치하였다. 그러한 이유는 알파형(α-T)이 불안정하다기 보다는 높은 함량으로 인해 분해되는 함량도 상대적으로 높기 때문이라고 판단된다. Jang 등(26)은 저장 중 토코페롤 함량 변화를 측정하였으며 저장기간 동안 토코페롤 동종체 모두 감소하는 경향으로 산화 안정성이 우수한 유지일수록 토코페롤의 잔존율이 높은 것으

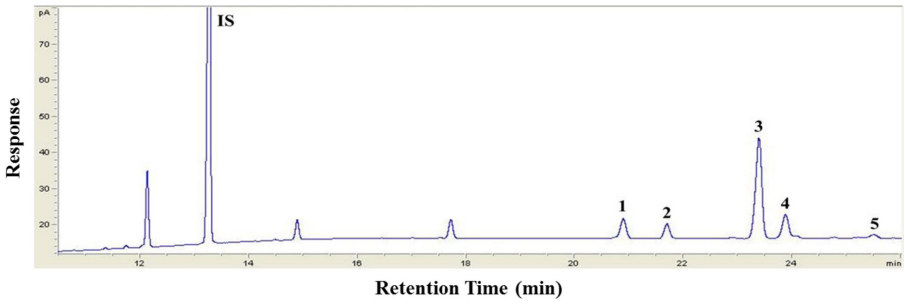

Fig. 1. Representative chromatogram of TMS ester derivatives of phytosterols from peanut oils. IS, 5α-cholestane; peak 1, campesterol; peak 2, stigmasterol; peak 3, β-sitosterol; peak 4, Δ^5-avenasterol; peak 5, co-elution of Δ^7-sitosterol and cycloartenol

Table 4. Changes in phytosterol composition of peanut oils during storage at 80°C for 25 days

Type	Cultivar	Day	Phytosterols (mg/100 g peanut kernels)					
			Campesterol	Stigmasterol	β-sitosterol	Δ^5-avenasterol	Co-E[1)]	Total
Normal	*Daekwang*	0	9.18±0.07[a2)]	6.1±0.04[a]	48.87±0.36[a]	13.13±0.11[a]	3.63±0.31[bc]	80.91±0.89[a]
		5	9.19±0.06[a]	6.07±0.01[a]	48.88±0.05[a]	12.62±0.78[a]	2.89±0.10[cd]	79.65±0.57[a]
		10	8.67±0.01[b]	5.76±0.04[b]	46.11±0.16[b]	12.07±0.04[ab]	4.26±0.03[ab]	76.87±0.15[b]
		15	8.61±0.05[b]	5.68±0.01[b]	45.39±0.01[b]	10.82±0.01[b]	3.02±0.68[bcd]	73.52±0.72[c]
		20	7.40±0.06[c]	5.04±0.03[c]	38.94±0.20[c]	8.01±0.08[c]	2.39±0.12[d]	61.77±0.25[d]
		25	5.60±0.03[d]	3.87±0.01[d]	28.86±0.06[d]	4.80±0.08[d]	5.18±0.02[a]	48.31±0.16[e]
High-oleic	*K-Ol*	0	10.06±0.06[a]	9.66±0.03[ab]	44.26±0.31[ab]	12.42±0.05[ab]	2.58±0.05[a]	78.98±0.49[ab]
		5	9.82±0.04[bc]	9.49±0.06[bc]	43.29±0.04[c]	12.32±0.21[ab]	2.63±0.50[a]	77.55±0.56[c]
		10	10.10±0.02[a]	9.83±0.08[a]	44.73±0.19[a]	12.61±0.10[a]	2.48±0.05[a]	79.75±0.24[a]
		15	9.63±0.09[c]	9.34±0.04[c]	42.57±0.03[d]	11.98±0.13[b]	2.53±0.16[a]	76.04±0.37[d]
		20	9.92±0.02[ab]	9.61±0.02[ab]	43.86±0.01[bc]	12.37±0.03[ab]	2.45±0.03[a]	78.21±0.05[bc]
		25	9.28±0.01[d]	8.97±0.07[d]	40.97±0.23[e]	11.51±0.07[c]	2.56±0.39[a]	73.29±0.01[e]

Each value is expressed as mean±standard deviation of triplicate determination.
[1)]Co-E: co-elution of Δ^7-sitosterol and cycloartenol.
[2)]Values in the same column with different letters(a-e) are significantly different by Tukey's multiple range test(p<0.05).

로 보고하였다. 이는 Barrer-Arellano 등(27)의 토코페롤의 고온조건에서의 잔존율에 대한 보고와도 일치하는 결과로 확인하였다. 일반 품종과 고올레산 품종의 경우를 볼 때 전체 함량에서는 일반품종이 다소 높은 전체토코페롤(total-T) 함량을 보였지만, 동종체 중 항산화력이 가장 우수한 알파형(α-T)의 경우는 고올레산 품종에서 더 높게 나타났으며, 저장기간이 진행됨에 따라서 토코페롤의 잔존율(%)이 고올레산 품종이 더욱 우수한 결과를 확인하였다.

식물스테롤

일반 및 고올레산 품종 땅콩에 존재하는 식물스테롤의 크로마토그램은 Fig. 1에 나타내었고, 저장 중 식물스테롤 함량 변화는 Table 4에 나타내었다. 식물스테롤 분석 결과 땅콩 유지의 주요 식물스테롤은 베타시토스테롤(β-sitosterol)(44.26-48.87 mg/100 g)로 전체 56% 이상 차지하였고, 다음으로 델타5에버내스테롤(Δ^5-avenasterol), 캠페스테롤(campesterol), 스티그마스테롤(stigmasterol) 순서였으며 델타5에버내스테롤(Δ^5-avenasterol), 델타7시토스테롤과 사이클로아르테놀의 복합체(co-elution of Δ^7-sitosterol and cycloartenol)은 미량 분석되었다. 식물스테롤은 분자 내 이중결합이 빛, 금속 이온, 효소 및 높은 온도의 영향을 받아 산화되며 식물스테롤산화생성물(phytosterol oxidation product (POPs)), 7-하이드록시(7-hydroxy), 7-케토(7-keto), 에폭시(epoxy), 25-하이드록시(25-hydroxy), 및 트라이올(triol) 등의 산화생성물이 형성된다(28). 가열 산화가 경과됨에 따라 식물스테롤 함량이 감소하는 경향으로 저장기간 동안 일반 및 고올레산 품종은 각각 40.29, 7.2% 감소하여 유의적 차이(p<0.05)를 보였다. Jung 등(29)은 면실유와 카놀라유의 산화안정성에 대해 평가하였고 가열 산화가 진행됨에 따라 베타시토스테롤과 캠페스테롤이 감소하는 경향으로 본 연구도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 불검화물 중 식물스테롤은 토코페롤에 비해 파괴가 적어 상대적으로 가열 산화에 안정한 것으로 판단되며 이들의 상관관계를 파악하기 위해서는 보다 다양한 품종과 샘플 양을 통한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

저장 중 산화안정성

땅콩 유지의 저장 중 산화안정성을 평가하기 위해 유지 내 유리지방산 양을 측정하는 산가와 1차 산화생성물(peroxide)을 측정하는 과산화물가를 측정하였다. 일반 및 고올레산 품종의 산가 변화를 측정한 결과를 Fig. 2(A)에 나타내었다. 저장 0일의 일반 품종과 고올레산의 품종의 산가는 0.30과 0.37 mg KOH/g으로 일반 품종이 고올레산 품종에 비해 다소 낮았으나(p<0.05) 가열시간이 지속될수록 산가가 증가하여 저장 25일에는 일반 및 고올레산 품종의 산가는 9.46과 1.33 mg KOH/g oil으로 일반 품종이 고올레산 품종보다 약 7배 가량 증가한 것으로 나타났다. 저장 중 땅콩 유지의 과산화물가의 변화를 측정한 결과는 Fig. 2(B)에 나타내었다. 저장 0일의 과산화물가는 일반 품종(2.33 meq/kg oil)이 고올레산 품종(3.17 meq/kg oil)에 비해 유의적(p<0.05)으로 낮았으나 저장기간 동안 과산화물가가 급격히 상승하여 20일에는

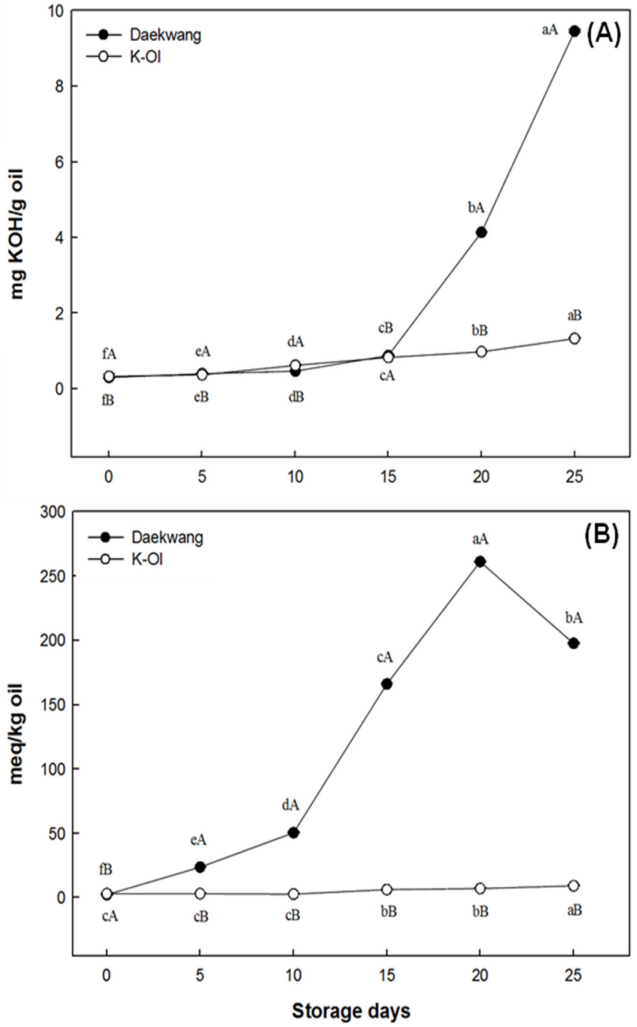

Fig. 2. Changes in acid value (A) and peroxide value (B) of peanut oils during storage at 80°C for 25 days. Each value is mean±standard deviation of triplicate determination. Values with different capital letters (A and B) and small letters (a-f) are significantly different between cultivars and storage days, respectively by Tukey's multiple range test (p<0.05).

197.67 meq/kg oil로 초기에 비해 85배 증가한 수치를 나타내었다. 고올레산 품종은 과산화물가 변화가 급격하진 않지만 지속적으로 증가하는 경향을 나타내 저장 25일에는 9.33 meq/kg oil으로 일반 품종에 비해 과산화물가의 증가속도 및 함량이 낮은 것으로 나타났다. Ahmet 등(30)의 연구에 의하면 단일불포화도 함량이 높은 유지가 단일불포화도가 낮은 유지보다 산화안정성이 높은 것으로 나타났으며 Lee 등(31)은 세 가지 유지를 60°C에서 저장하면서 산화안정성을 측정하였으며 단일불포화도가 높은 유지일수록 산화안정성이 우수하게 나타났다. 고올레산 품종은 일반 품종에 비해 토코페롤과 식물스테롤의 분해속도가 낮았으며, 이와 같은 결과로 산가와 과산화물가로 확인되는 산화안정성이 일반 품종보다 우수하게 나타났다. 이는 토코페롤과 식물스테롤의 함량뿐 만 아니라 유지 내 단일불포화지방산과 다가불포화지방산 조성에 따른 산화의 속도와도 연관이 있을 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 가열 산화에 따른 일반 및 고올레산 땅콩 유지의 화학적인 특성 변화를 측정하였다. 땅콩 유지는 용매추출법을 이용하여 추출하였으며 80°C에서 25일간 가열 산화시켜 지방산 조성, 토코페롤, 식물스테롤 및 산화안정성 변화를 측정하였다. 일반 및 고올레산 유지의 주요 지방산은 올레인산과 리놀레산으로 이들의 비율(O/L)은 일반 품종 2.75, 고올레인산 품종 5.23으로 나타났다. 저장기간동안 가열산화에 의해 리놀레산이 파괴되어 단일불포화지방산 및 포화지방산의 비율이 상대적으로 증가하였으며 일반 품종이 고올레산에 비해 리놀레산의 감소량이 유의적(p<0.05)으로 높은 것으로 나타났다. 산화안정성을 나타내는 과산화물가와 산가를 측정한 결과 두 가지 유지 모두 증가하는 것으로 일반 품종은 과산화물가와 산가가 급격히 증가하는 경향을 보였고, 고올레산 품종은 상대적으로 다소 완만하게 증가하였다. 가열산화가 진행됨에 따라 토코페롤과 식물스테롤은 모두 감소하는 경향을 보였지만, 일반품종에서 감소되는 속도가 더 빠르게 나타났다. 고올레산 품종의 경우 높은 올레인산 비율과 낮은 리놀레산의 비율로 인해 일반 품종보다 우수한 산화안정성을 보였으며, 지방산 조성뿐 만 아니라 토코페롤과 식물스테롤의 함량 변화 역시 고올레산 품종에서 더 높은 잔존율을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 농생명산업기술개발사업(과제번호: 314021-03-1-SB030)에 의해 이루어진 결과입니다.

References

1. Woodroof JG. Peanuts: Production, Processing, Products. 3rd ed. AVI Pub. Co., Westport, CT, USA. pp. 1-50 (1983)
2. Woodroof JG. Peanuts: Production, Processing, Products. 2nd ed. AVI Pub. Co., Westport, CT, USA. pp. 12-38 (1973)
3. Park CH, Park HW. Review of the studies on the qualities in peanut. Korean J. Crop. Sci. 47: 163-174 (2002)
4. Sabat J, Oda K, Ros E. Nut consumption and blood lipid levels: a pooled analysis of 25 intervention trials. Arch. Intern. Med. 170: 821-827 (2010)
5. Ostlund RE, Racette SB, Stenson WF. Effects of trace components of dietary fat on cholesterol metabolism: phytosterols, oxysterols, and squalene. Nutr. Rev. 60: 349-359 (2002)
6. Ricciarelli R, Zingg JM, Azzi A. Vitamin E: Protective role of a Janus molecule. FASEB J. 15: 2314-2325 (2001)
7. Nawar WW. Lipids. pp. 225-320. In: Food Chemistry. Fennema OR (ed). Marcel Dekker, New York, NY, USA (1998)
8. Frankel EN. Chemistry of autooxidation: Mechanism, products and flavor significance. pp. 1-37. In: Flavor Chemistry of Fats and Oils. Min DB, Smouse TH (eds). AOCS Press, Champaign, IL, USA (1985)
9. Min DB. Lipid oxidation of edible oil. pp. 283-296. In: Food Lipids. Akoh K, Min DB (eds). Marcel Dekker, New York, NY, USA (1998)
10. AOAC. Official Methods of Analysis. 16th ed. Method 932.06, 925.09, and 923.03. Association of Official Analytical Communities, Arlington, VA, USA (1995)
11. Bligh EG, Dyer WJ. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol. 37: 911-917 (1959)
12. KFDA. Korean food standards codex: Nitrogen to protein conversion factor. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea (2011)

13. AOCS. AOCS official and tentative methods. Official Method Ce 2-66. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA (1990)
14. Shin EC. Nutritional and functional components in peanuts grown in the United States-fatty acids, vitamin E, and phytosterols. PhD thesis, University of Georgia, Athens, GA, USA (2010)
15. Eitenmiller RR, Lee JS. Vitamin E. Marcel Dekker Inc., New-York, NY, USA. pp. 323-424 (2004)
16. AOCS. AOCS official and tentative methods. Official Method Cd 30-63, Cd 8-53. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA (1990)
17. Lim HJ. Lipid components and its physical and chemical properties in peanut cultivars. MS thesis, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Korea (2014)
18. Korea Food and Drug Administration. Nutritional database system. Available from: http://www.foodnara.go.kr/kisna/index.do. Accessed Jan. 4, 2017.
19. Ray TK, Holly SP, Knauft DA, Abbott AG, Powell GL. The primary defect in developing seed from the high oleate variety of peanut (*Arachis hypogaea* L.) is the absence of Δ^{12}-desaturase activity. Plant Sci. 91: 15-21 (1993)
20. White PJ. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. Food Technol. 45: 75-80 (1991)
21. Lee JW, Park JW. Changes of fatty acid composition and oxidation stability of edible oils with frying number of French fried potatoes. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 39: 1011-1017 (2010)
22. Lee KS, Kim GH, Kim HH, Seong BJ, Kim SI, Han SH, Lee SS, Lee GH. Physicochemical properties of frying ginseng and oils derived from deep-frying ginseng. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 42: 941-947 (2013)
23. Kris-Etherton PM, Pearson TA, Wan Y, Hargrove RL, Moriarty K, Fishell V, Etherton TD. High-monounsaturated fatty acid diets lower both plasma cholesterol and triacylglycerol concentrations. Am. J. Clin. Nutr. 70: 1009-1015 (1999)
24. Groff JL, Gropper SS, Hunt SM. Lipid. pp. 113-146. In: Advanced Nutrition and Human Metabolism. Gropper SS, Smith JL (eds). West Publishing, Minneapolis, St. Paul, MN, USA (1996)
25. Kim HJ, Lee MY, Min DB. Singlet oxygen oxidation rates of α-, γ-, and δ-tocopherols. J. Food Sci. 71: 465-468 (2006)
26. Jang SH, Lee SM, Jeong HS, Lee JS. Oxidative stability of grape seed oils under different roasting conditions. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 39: 1715-1718 (2010)
27. Barrera-Arellano D, Ruiz-Mndez V, Velasco J, Mrquez-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)
28. Soupas L, Huikko L, Lampi AM, Piironen V. Oxidative stability of phytosterols in some food applications. Eur. Food Res. Technol. 222: 266-273 (2006)
29. Jung MY, Bae DH, Rhee KC. Changes in phytosterol contents in cottonseed oil and canola oil during refining and/or heating. Food Sci. Biotech. 1: 26-30 (1992)
30. Ahmet K, Ali R, Tekin, Mehmet D. Oxidative stability of sunflower and olive oils. LWT. 26: 464-468 (1993)
31. Lee SJ, Choi SY, Shin JH, Kim SH, Lim HC, Sung NJ. Fatty acid composition and oxidative stability of citron seed oils. J. Life Sci. 16: 427-432 (2006)