

저장온도가 들깨의 품질특성 및 산화속도에 미치는 영향

이교연 · 김아나 · 샤피어라만* · 이명희** · 김정인** · 광도연** · 김현진*** · †최성길****

경상대학교 응용생명과학부 응용생명과학전공 박사수료, *경상대학교 응용생명과학부 응용생명과학전공 연구원,
국립식량과학원 남부작물부 연구사, *경상대학교 농화학식품공학과(농업생명과학연구원) 조교수,
****경상대학교 농화학식품공학과(농업생명과학연구원) 교수

Impact of Storage Temperature on Quality Characteristics and Oxidation Kinetic of Perilla Seed

Kyo-Yeon Lee, Ah-Na Kim, M. Shafiur Rahman*, Myoung Hee Lee**,
Jung In Kim**, Doyeon Kwak**, Hyun-Jin Kim*** and †Sung-Gil Choi****

Ph.D. Course Completion, Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea,

*Post-Doctor, Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea,

**Researcher, Dept. of Southern Area Crop Science, NICS, RDA, Miryang, 50424, Korea

***Assistant Professor, Dept. of Food Science and Technology (Institute of Agriculture and Life Sciences), Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

****Professor, Dept. of Food Science and Technology (Institute of Agriculture and Life Sciences), Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

Abstract

The impact of storage temperature on the changes in acid value(AV), peroxide value(POV), color value, total phenolic content(TPC), and antioxidant activity in perilla seed(PS) was investigated. The PS was stored at 25, 35, and 45°C for four weeks. An increase in the storage temperature resulted in significantly increased AV, POV, redness, and yellowness of the PS. Conversely, TPC, antioxidant activity, and redness of the PS significantly decreased. The changes in the AV and POV followed a first-order kinetic model, and the kinetic parameters such as k , $t_{1/2}$, Q_{10} and E_a were calculated. The k and $t_{1/2}$ values decreased with increasing storage temperature and the Q_{10} values for the AV and POV were 1.56, 1.91, 4.61, and 3.43, respectively. The E_a for the changes in of the AV and POV in the PS were 70.40, 102.63 kJ/mol, respectively. The half-life values for the AV and POV of the PS at 25°C were 169.52 and 373.18 days, respectively, while the values at 45°C for those, were 28.47 and 27.93 days, respectively.

Key words: perilla seed, storage, lipid oxidation, antioxidant, kinetic

서 론

들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)는 쌍떡잎 통화식물목 꿀풀과(Labiatae)에 속하는 열대 아시아 원산의 일년생 초본과 식물로 인도의 고지, 중국 중남부가 원산지이며, 우리나라를 비롯한 중국, 인도, 일본 등지에 분포되어 있다(Kim 등 1999; Ji & Jeong 2013; Kim 등 2018). 들깨는 다른 작물에 비해 파종기의 이동범위가 넓어 윤작이나 혼작이 가능하여 작부체계상 중요한 작물로 보고되고 있으며(Chung 등 1995; Lee 등 2015), 우리나라의 고소득 작물 중 하나로 수입개방화

된 현재 경쟁력 대체작물로 분류된 유일한 유지작물로 평가되고 있다(Lee 등 1993; Ju 등 2012). 들깨 종실의 경우는 한국인의 식생활에서 중요한 위치를 차지하고 있는 식품 중 하나로 제 5기 국민건강영양조사에 의하면 종실류 중에서는 유일하게 조식유 섭취를 위한 주요 급원식품 30위 내에 포함된 바 있으며, 그 순위는 들깨잎 그리고 배추보다도 높은 것으로 보고되었다(Kweon 등 2014).

들깨의 주요 생리활성으로는 들깨추출물의 항돌연변이(Park 등 2001) 및 항염(Lee & Han 2012; Lee 등 2014) 효과와 항산화(Yoon 등 1993; Cho & Ahn 1999; Kim KH 2003), 체지

† Corresponding author: Sung-Gil Choi, Professor, Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea. Tel: +82-55-772-1906, Fax: +82-55-772-1909, E-mail: sgchoi@gnu.ac.kr

방과 증성지방 감소(Okuno 등 1997), 대장종양 억제(Narisawa 등 1991) 효과가 보고되었으며, 들기름의 주요 생리활성으로는 혈압감소(Paschos 등 2007), 혈전 개선(Holy 등 2011), 동맥경화 예방(Djousse 등 2001) 효과가 보고되고 있다. 또한 들깨박의 경우에는 혈청 콜레스테롤 및 지질 감소 효과(Rhie & Park 1991), 인지 기능 개선(Um 등 2004) 등 우수한 기능적 특성이 보고되고 있다. 하지만 이러한 주요 생리활성 물질 분석 및 평가에만 한정되어 있으며, 고부가가치 작물로의 수확 후 품질관리에 관한 연구는 부족한 실정이다(Lee 등 2002).

수확 후 관리는 산물을 선별, 저장 전 처리, 저장, 포장, 수송 등의 일련의 과정을 통해 수확부터 소비자에 이르기까지 신선하고 안전하게 전달하는 데 있어 반드시 필요한 모든 관리 기술이다(Kim J 2000). 수확 후 여러 가지 요인으로 발생되는 손실들은 저장수명의 단축을 가져오기 때문에 수확 후 관리가 반드시 필요하며, 최근 안전 농산물에 대한 요구가 증가하면서 농산물의 체계적인 수확 후 관리를 통해 지속적인 안전 농산물의 생산 및 유통이 중요시 되고 있다(Yoon 등 2016). 특히, 들깨의 지방산 조성 중 60% 이상을 차지하고 있는 알파-리놀렌산은 ω -3계 불포화지방산으로 매우 불안정하여 수확 후 저장 중 산패가 쉽게 일어나고, 이러한 들깨 원곡의 품질은 들기름 및 가공품의 품질에도 큰 영향을 주어 장기 저장 및 유통 중 변질을 초래하기 때문에 이를 해결할 수 있는 수확 후 관리 방안이 필요하다(Kim 등 1996; Lee MH 2011; Lee 등 2018).

따라서 본 연구에서는 다양한 가능성을 가진 들깨 원곡의 저장온도 및 저장기간에 따른 품질특성에 미치는 영향을 비교 조사함으로써 들깨 원곡의 수확 후 관리 기초 연구 자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료 및 시료의 저장

본 실험에서 사용한 들깨는 다유품종으로 충북농업기술원에서 2018년 6월에 수확한 것을 제공받아 실험에 사용하였다. 상대습도 65% 조건을 맞추어 주기 위해 데시게이터(Nalgene Desiccator, Nalge, Rochester, YN, USA)안에 포화용액을 넣어 상대습도를 조절하였다. 포화용액의 경우 cobalt(II) chloride를 포화용액 이상의 농도를 넣어 포화상태를 만든 후, 데시게이터 안에 시료를 넣고 상대습도에 도달할 때까지 사용하였다. 상대습도가 맞춰진 시료를 식품용 은박삼면접착봉투(0.1 mm, 10×15cm, PET+AL+PE, DongilPack, Korea)에 넣어 진공포장하여 25, 35, 45°C(±0.3°C)의 배양기(JSBI-150C, JSR, Seoul, Korea)에서 저장하였으며, 각각의 시료는

4주간 저장하며 실험을 진행하였다.

2. 산가 및 과산화물가

저장온도에 따른 들깨의 산화안정성을 측정하기 위하여 산가 및 과산화물가를 측정하였다. 산가는 AOCS법(AOCS 1990)을 이용하여 측정하였으며, 시료 5 g에 ethanol : ether를 1 : 1(v/v) 혼합한 용액 30 mL를 넣어 용해시킨 후 지시약으로 1% thymolphthalein(100 µL)를 가하여 잘 섞은 다음 청색이 될 때까지 0.1 N potassium hydroxide(KOH)/ethanol 용액으로 적정하여 산가를 측정하였다.

과산화물가는 AOCS법(AOCS 1990)에 의해 측정하였으며, 시료 1 g에 acetic acid : chloroform을 3 : 2(v/v) 용액 25 mL를 넣어 용해시킨 후 포화요오드화 칼륨(potassium iodide, KI) 용액 1 mL를 넣어 1분간 진탕시킨 후 암소에서 10분간 반응시키고, 증류수 75 mL를 가하여 진탕시킨 다음, 지시약으로 1% 전분 용액을 1 mL를 가한 후 0.01 N sodium tiosulfate(Na₂S₂O₃) 용액을 이용하여 반응액이 무색이 될 때를 종말점으로 과산화물가를 측정하였다.

$$\text{Acid value(mg KOH/g)} = (V_1 - V_0) \times 5.611 \times F/S$$

V₁: 본 시험의 0.1 N KOH 용액의 적정소비량(mL)

V₀: 공시험의 0.1 N KOH 용액의 적정소비량(mL)

F: 0.1 N KOH 용액의 역가

S: 시료채취량(g)

$$\text{Peroxide value(meq/kg)} = (V_3 - V_2) \times F \times 0.01/S$$

V₃: 본 시험의 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액의 적정소비량(mL)

V₂: 공시험의 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액의 적정소비량(mL)

F: 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액의 역가

S: 시료채취량(g)

3. 색도

각 시료의 색도는 12 g씩 페트리디쉬(35×10mm)에 옮겨 담아 표준백색판(L=93.6, a=0.31, b=0.32)으로 보정된 색차계(Minolta Sensing Inc., Chroma Meter CR-400, Osaka, Japan)를 이용하여 L(lightness), a(redness) 및 b(yellowness)값을 3회 반복 측정하였다.

4. 총 폴리페놀 함량 및 항산화 활성

저장온도에 따른 들깨의 총 폴리페놀 함량 및 항산화 활성을 분석하기 위하여 각 조건의 들깨를 액체질소를 이용하여 급속동결하였고, 이를 동결건조하여 분말화하였다. 건조시료를 80% methanol로 희석하고, 균질기(Wiggen Hauser, D-50, Berlin, Germany)로 10,000 rpm에서 1분간 균질하였다. 이를

Shaker(n-Biotech, NB-303, Inchen, Korea)를 이용하여 300 rpm으로 4°C에서 3시간 동안 추출한 후 여과한 것을 실험에 사용하였다.

총 폴리페놀 함량의 경우 여과액 1 mL와 증류수 9 mL를 혼합하여 1 mL의 Folin & Ciocalteu's phenol reagent를 첨가한 후 실온 암실에서 5분간 방치한다. 그 후 7% sodium carbonate 10 mL와 증류수 4 mL를 첨가하여 총량을 25 mL로 하였다. 이를 실온 암실에서 2시간 동안 방치한 다음 분광광도계(Shimadzu Corporation, UV-1800, Kyoto, Japan)를 이용하여 760 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 총 폴리페놀 함량은 mg gallic acid equivalent(GAE)/kg dry weight(DW)로 나타내었다(Singleton & Rossi 1965).

DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) 라디칼 소거 활성은 Blois MS(1958)의 방법을 변형하여 실험을 진행하였다. 100 mL의 에탄올을 8 mg의 DPPH를 용해시켜 DPPH 원액을 제조하였다. 여과액 0.1 mL는 DPPH 용액(O.D:1.000) 0.9 mL와 혼합하여 실온 암실에서 30분간 방치 후 분광광도계를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다.

5. 산화속도

저장온도에 따른 들깨의 산가 및 과산화물가의 반응온도에 따른 반응속도 상수와 활성화 에너지(Ea)는 직선회귀식의 기울기 값으로부터 결정하였으며, 반응속도 상수(k)를 이용해 반감기($t_{1/2} = \ln 0.5 \times k^{-1}$) 관계식을 이용하여 산출하였다(Garzon & Wrolstad 2002). 그리고 온도에 대한 반응속도를 분석하고자 Arrhenius식 [$k = k_0 \times e^{-Ea/RT}$, k : rate constant, k_0 : frequency factor, Ea : activation energy(J/mol), R : universal gas constant(8.314×10^{-3} kJ mol⁻¹K⁻¹), T : absolute temperature(K)]을 이용하였으며, 반응의 온도 의존성을 나타내는 활성화 에너지는 직선 회귀분석에 의해 얻어지는 Arrhenius plot의 기울기로부터 계산하였다(Kirca & Cemeroglu 2003).

6. 통계처리

저장온도에 따른 들깨의 산가, 과산화물가, 색도, 총 폴리페놀함량 및 항산화 활성의 통계처리는 Windows용 SAS 9.4 version(SAS Institute Inc, Cary, NC, USA)을 이용하여 $p < 0.05$ 수준에서 분산분석(analysis of variance)을 실시한 후, Duncan의 다중 범위 검정법(Duncan's multiple range test)으로 유의성을 검증하였다. 또한, 실험결과 값들 사이의 상관관계 분석을 위하여 Pearson 상관분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

1. 산가 및 과산화물가

저장 온도 및 기간에 따라 들깨원곡의 산가 및 과산화물가

를 측정하여 저장안정성을 시험한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로 유지류에서 산도의 원인은 리파아제 효소의 작용에 의해 트리글리세라이드의 가수 분해에 의한 것 또는 원료의 미생물 오염 즉, 박테리아, 효모, 곰팡이에 의한 지방 분해 작용으로 발생한다(Suarez-Martinez JM 1975; Pristouri 등 2010). 산가는 유지분자들의 가수분해에 의해서 형성된 유지지방산 함량의 척도이며, 생성된 유지지방산은 자동산화 촉진하여 품질 저하를 일으키는 원인이 된다(Park BH 2005). 들깨원곡을 저장온도 25, 35, 45°C에서 0~4주 동안 저장하였을 때 초기 산가는 1.30 mg KOH/g이었으며, 저장기간 4주 후 각각 1.40, 1.78, 2.60 mg KOH/g 수준으로 저장온도가 높아짐에 따라 산가가 증가하는 것으로 나타났다. Gutierrez & Fernandez(2002)는 올리브 및 버진 올리브 오일의 저장실

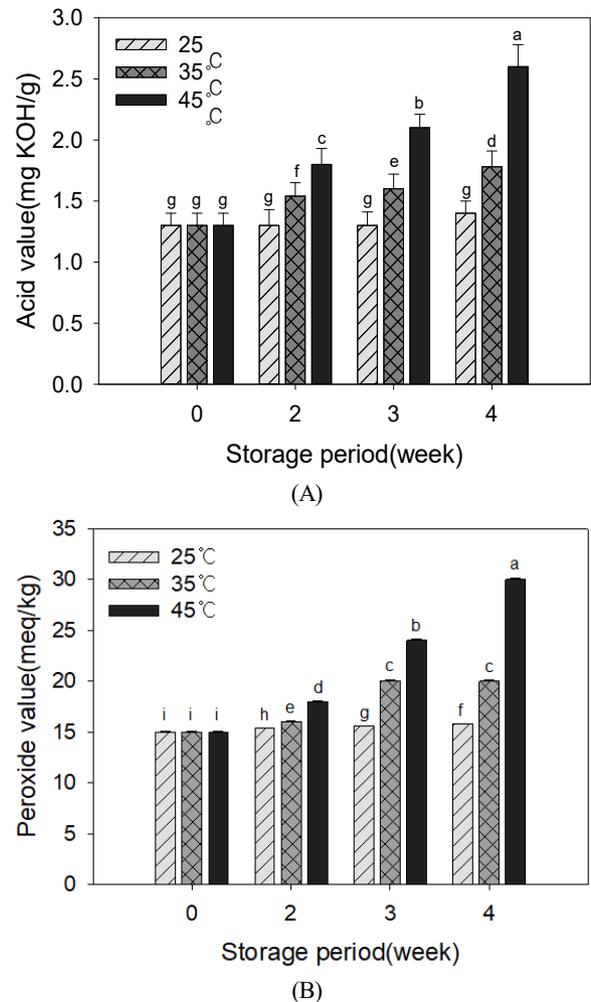


Fig. 1. Changes in acid value, and peroxide value of perilla seed stored at different temperature ranged from 25, 35, and 45°C as a function of storage period. (A) Acid value, (B) Peroxide value.

협에서 높은 보관 온도 및 산소의 존재가 산가를 증가시키고, 높은 과산화수소 형성 및 분해를 일으켜 카르복실산의 형성으로 이어져 산가가 증가한다고 보고하였다(Velasco & Dobarganes 2002).

과산화물가의 증가에 기여하는 반응은 자동산화반응이며(Del 등 2003), 이는 초기 과산화수소를 형성하는 자유 라디칼 메커니즘에 의한 것으로 불안정한 상태의 화합물로 쉽게 분해되어 산화성 약취를 형성하고, 열화에 의해 aldehydes, ketones, hydrocarbons, alcohols 및 ester와 같은 휘발성 화합물의 복잡한 혼합물을 생성한다(Morales 등 1997). 들깨원곡의 저장온도에 따른 과산화물가를 측정된 결과, 초기 과산화물가는 15.00 meq/kg이었으며, 저장기간 4주 후 각각 15.80, 20.02, 30.01 meq/kg으로 저장온도가 높아짐에 따라 과산화물가가 증가하는 것으로 나타났다. 25°C 저장실험에서 과산화물가의 증가경향은 비교적 완만하였다. 특히 45°C에서 산패의 진행 속도가 빠름을 알 수 있었고, 저장기간이 3주를 경과하면서부터는 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 저장온도에 따른 약과의 지방질의 산패과정을 조사한 결과에서 저장 온도 40°C에서 산가 및 과산화물가가 급격히 증가하여 가장 높은 값을 가지는 것으로 나타났다(Min 등 1985). 또한 생강 분말 및 생강 진저롤이 들깨기름 산화안정성에 미치는 영향에서 저장온도가 높아짐에 따라서 산화유도기간이 급격히 감소한다고 보고하였다(Baek SE 1994).

2. 색도

저장 온도 및 저장기간에 따른 들깨원곡의 색도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 저장온도가 증가함에 따라 L값이 유의적으로 감소한 반면, a값과 b값은 유의적으로 증가하는 경향을 보였다. L값은 저장온도 25, 35, 45°C 및 저장기간이 지남에 따라 각각 55.66~55.65, 55.66~54.05, 55.66~46.10으로 감소하는 것으로 나타났다. 저장기간에 따라 저장온도 25°C 조건에서는 유의적 차이가 없었으며, 35, 45°C의 경우 저장기간이 지남에 따라 L값이 유의적으로 감소하였다. a값은 25, 35°C 저장온도조건에서 유의적 차이가 없었으며, 45°C 저장온도 조건에서 2.15에서 2.71로 증가하는 것으로 나타났다. 5~6 0°C 저장온도 및 저장기간에 따른 잠두콩의 품질특성 연구에서 높은 온도에서 빠르게 L값이 감소한다고 보고하였다(Nasar-Abbas 등 2009). 들깨분말의 저장온도에 따른 품질특성에서 저장기간 8주차에서 a값과 b값이 증가한다고 보고하였다(Son 등 2019).

3. 총 폴리페놀함량 및 항산화 활성

저장 온도 및 기간에 따라 들깨원곡의 총 폴리페놀함량 및 항산화 활성을 Fig. 3에 나타내었다. 식물에 포함되어 있는

페놀 화합물은 각각에 특징적인 생물학적 활성을 가질 수 있지만, 항산화 효과는 총 페놀 함량과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다(Ra 등 1997). 폴리페놀은 적어도 한 개 이상의 하이드록시기가 치환되어 있는 이차대사 생성물로 페

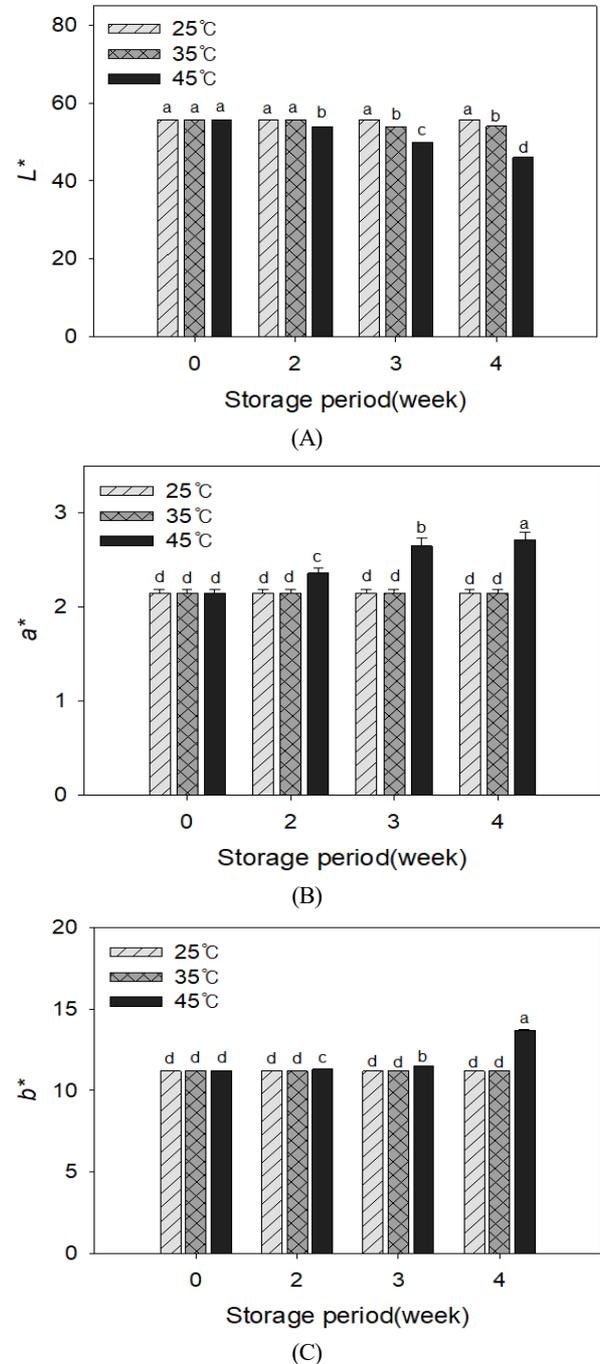


Fig. 2. Changes in color value of perilla seed stored at different temperature ranged from 25, 35, and 45°C as a function of storage period. (A) L value, (B) a value, (C) b value.

놀산과 같은 간단한 분자부터 탄닌과 같이 고분자화된 화합물들이 그 범주에 포함된다(Harborne & Williams 2000; Yu 등 2006). 저장 온도 및 기간에 따른 들깨원곡의 총 폴리페놀함량의 경우, 저장온도 25, 35, 45°C 모두 초기 총 폴리페놀함량은 2,954.00~2,954.02 mg GAE/kg이었으며 저장기간 3주차에서 저장온도 25, 35°C는 각각 2,954.01~2,954.02 mg GAE/kg, 2,954.00~2,954.01 mg GAE/kg으로 유의적 차이가 없었고, 4주차에서 저장온도 35°C에서 2,756.32 mg GAE/kg으로 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 저장온도 45°C에서 들깨원곡의 총 폴리페놀함량이 저장기간 2주차부터 4주차까지 감소하는 것으로 나타났으며 즉, 0주차~4주차의 총 폴리페놀함량은 2,954.00 mg GAE/kg에서 2,046.13 mg GAE/kg으로 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

일반적으로 DPPH는 분자 내에 안정한 라디칼을 함유하지만, 시스테인, 글루타티온과 같은 함유황 아미노산과 아스코르브산, 토코페롤, 히드록퀴논과 같은 폴리페놀 아로마 물질,

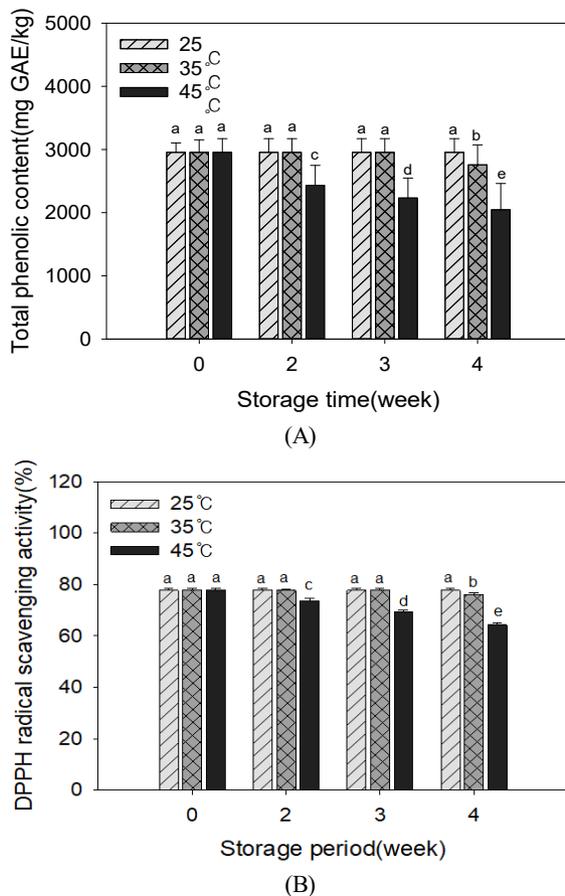


Fig. 3. Changes in total phenolic content, and antioxidant activity of perilla seed stored at different temperature ranged from 25, 35, and 45°C as a function of storage period. (A) Total phenolic content, (B) Antioxidant activity.

아미노페놀과 같은 방향족 아민 등의 항산화 활성이 있는 물질과 만나면 환원되어 짙은 보라빛이 퇴색되어 안정한 화합물로 변화하여 노란빛을 띄게 된다. 이러한 반응의 정도는 항산화제의 수소 공여능에 의존한다(Blois MS 1958; Shahidi & Brown 1998; Yoshino & Murakami 1998). 들깨원곡의 DPPH 라디칼 소거활성은 저장온도 25, 35, 45°C 모두 초기 DPPH 라디칼 소거활성은 77.83~77.84%였으며, 저장온도 25°C에서는 저장기간 4주차까지 DPPH 라디칼 소거활성이 매우 안정적이었으나, 저장온도 35°C의 경우 저장기간 4주차에서 76.12%로 감소하는 것으로 나타났다. 반면에, 저장온도 45°C에서 DPPH 라디칼 소거활성은 0주~4주차까지 77.83~64.32%로 저장기간이 지남에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

4. 상관관계

들깨원곡의 저장에 따른 품질특성간의 상관관계분석은 산가, 과산화물가, 색도, 총 폴리페놀함량, 항산화 활성 이상 5개의 특성에 대해 분석하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다. 저장기간에 따른 들깨의 산가는 과산화물가(0.979, $p < 0.05$) 그리고 색도 a값(0.956, $p < 0.05$)과 정(+)의 상관을 보였고, 색도 L값(-0.97436, $p < 0.05$), 총 폴리페놀함량(-0.968, $p < 0.05$), 및 항산화활성(-0.995, $p < 0.005$)과 부(-)상관을 보였다. 과산화물가는 색도 a값(0.9530, $p < 0.05$)와 정(+)의 상관을 보였으며, 색도 L값(-1, $p < 0.001$), 총 폴리페놀함량(-0.921, $p < 0.05$), 항산화 활성(-0.994, $p < 0.005$)과 음의 상관을 나타냈다. 또한 색도 L값은 항산화 활성(0.991, $p < 0.01$), 총 폴리페놀함량은 항산화 활성(0.9517, $p < 0.05$)과 정(+)의 상관을 보였다. 색도 a값은 총 폴리페놀함량(-0.964, $p < 0.05$) 및 항산화 활성(-0.965, $p < 0.05$)과 부의 상관을 나타냈다. 들깨원곡의 저장에 따른 품질특성 간의 상관관계 분석에서 과산화물가와 색도L값이 가장 높은 부의 상관을 나타냈으며, 그 다음으로 산가와 DPPH 라디칼 소거능 및 과산화물가와 항산화 활성이 높은 부의 상관을 가지는 것으로 나타났다.

5. 산화속도

들깨원곡의 산가 및 과산화물가의 저장온도에 대한 반응속도를 분석하고자 Arrhenius식을 이용하여 산출한 결과는 Fig. 4, Fig. 5 및 Table 2와 같다. 들깨의 산가 및 과산화물가를 저장기간에 따라 first-order plots로 나타내었다(Fig. 4). 여러 반응속도 모델을 이용하여 분석한 결과, 산가 및 과산화물가의 경우 1차 반응 모델에서 가장 높은 R^2 값을 가지는 것으로 나타났으며, first-order plot에서 저장기간과 $\ln(C/C_0)$ 가 선형관계를 나타내어 1차 반응 모델을 따르는 것을 보여주었다. 저장온도 25°C에서는 비교적 안정적이었으나, 35°C와 45°C에서는 보관기간이 증가할수록 빠르게 변화하는 것으로 나

Table 1. Pearson's correlation coefficients among acid value, peroxide value, color value, total phenolic content, and antioxidant activity of perilla seed stored at different temperatures of 25, 35, and 45°C as a function of storage time.

	Acid value	Peroxide value	Color vlaue			Total phenolic content	Antioxidant activity
			L	a	b		
Acid value	-	-0.974 ^{****1)}	0.956 ^{****}	0.847 ^{NS2)}	-0.969 ^{NS}	-0.969 ^{****}	-0.995 ^{**}
Peroxide value		-	-0.999 [*]	0.953 ^{****}	0.877 ^{NS}	-0.916 ^{****}	-0.994 ^{**}
Color value	L		-	-0.948 ^{NS}	-0.881 ^{NS}	0.905 ^{NS}	0.991 ^{***}
	a			-	0.692 ^{NS}	-0.964 ^{****}	-0.965 ^{****}
	b				-	-0.696 ^{NS}	-0.856 ^{NS}
Total phenolic content						-	0.952 ^{****}
Antioxidant activity							-

1) Significant at * $p < 0.001$, ** $p < 0.005$, *** $p < 0.01$, **** $p < 0.05$.

2) NS: Not significant.

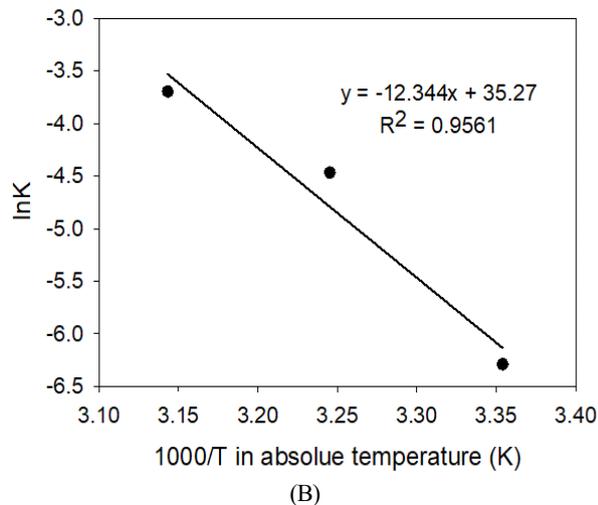
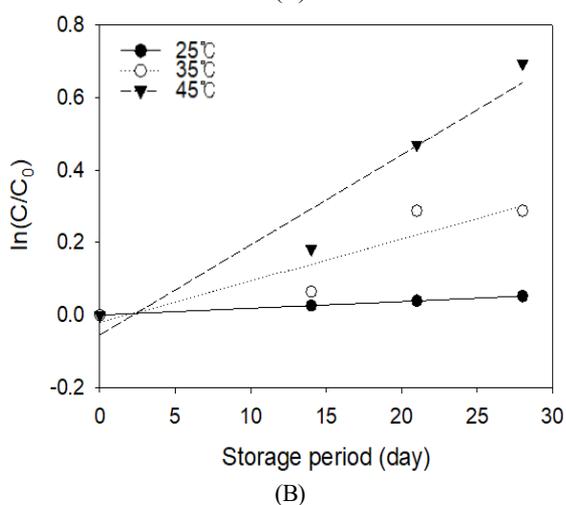
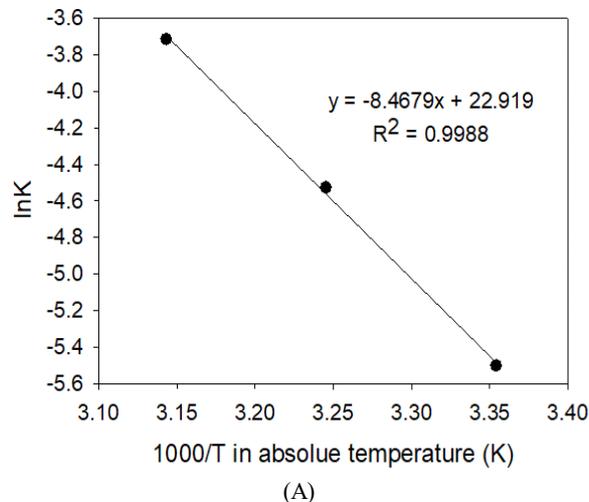
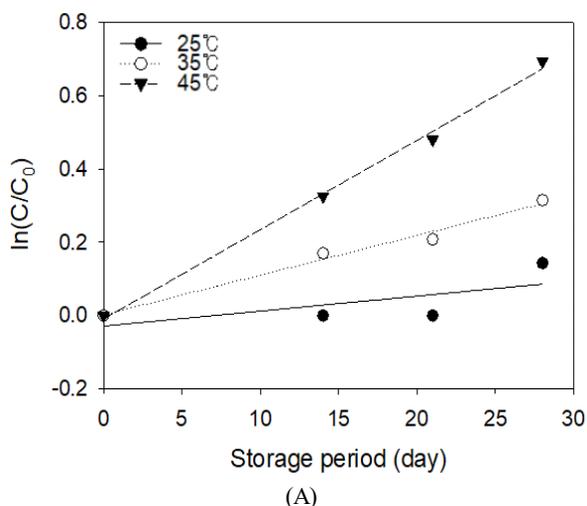


Fig. 4. First-order plots for the changes in (A) acid value, and (B) peroxide value of perilla seed stored at different temperature ranged from 25, 35, and 45°C as a function of storage period.

Fig. 5. Arrhenius plots for the changes in (A) acid value, and (B) peroxide value of perilla seed stored at different temperature ranged from 25, 35, and 45°C as a function of storage period.

Table 2. Degradation kinetic parameters of acid value, peroxide value, total phenolic content, and DPPH radical scavenging activity of perilla seed stored at different temperatures ranged from 25 to 45°C as a function of storage time

Reaction	Temperature(°C)	$k \times 10^3$ (day ⁻¹) ¹⁾	R^{22}	$t_{1/2}$ (day) ³⁾	Q_{10} ⁴⁾	E_a (kJ/mol) ⁵⁾
Acid value	25	4.089 ⁶⁾	0.467	169.53	1.56	70.40
	35	10.830	0.984	64.01		
	45	24.348	0.996	28.47		
Peroxide value	25	1.867	1.000	373.18	1.91	102.63
	35	11.489	0.839	60.39		
	45	24.815	0.936	27.93		

¹⁾ k : Reaction rate constant

²⁾ Adjusted R^2 : Correlation coefficient

³⁾ $t_{1/2}$: half-time

⁴⁾ Q_{10} : The number of times content and activity degrades with a 10°C change in temperature

⁵⁾ E_a : Energy of activation

⁶⁾ Different letters superscript indicate in the same column that means are significantly different($p < 0.05$) by Duncan's test.

타났다. 즉, 산가 및 과산화물가의 경우 온도 의존적으로 증가하는 것으로 나타났다.

저장온도에 따른 들깨원곡의 산가 및 과산화물가의 가열 분해반응에 대한 반응속도 상수(k)의 온도 의존성을 아레니우스식을 이용하여 직선회귀식을 결정하였다(Fig. 5). 또한, 직선 회귀식으로부터 온도에 대한 아레니우스 카이네틱 파라미터를 결정하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다. 저장온도 25°C의 산가 및 과산화물가의 반응 속도 상수($k \times 10^3$)는 각각 4.089일⁻¹과 1.867일⁻¹이었으며, 저장온도 35°C에서 각각 10.830일⁻¹과 11.489일⁻¹로 나타났다. 특히 저장온도 45°C에서는 각각 24.348일⁻¹과 24.815일⁻¹로 반응속도상수가 빠르게 증가하는 것으로 나타났다. 직선회귀식의 기울기 값으로부터 반응속도 상수(k)를 결정하여 저장온도에 따른 들깨의 반감기($t_{1/2}$)를 계산하였으며, 저장온도 25°C에서는 산가 및 과산화물가가 각각 169일과 373일을 나타내었으며, 저장온도 35°C에서는 64일과 60일로 나타났었다. 그러나 45°C에서는 28일과 27일로 매우 빠르게 감소하였다. 열처리온도가 10°C 상승함에 따라서 반응속도를 나타내는 Q_{10} 값은 산가 및 과산화물가가 각각 1.56, 1.91로 나타났으며, 활성화 에너지의 경우 산가 및 과산화물가가 각각 70.40, 102.63 kJ/mol로 과산화물가가 높게 나타났다. 식품 품질 저하와 관련된 열화 반응속도 파라미터의 결정은 저장 수명을 예측하는 데 필수적이다. k , $t_{1/2}$, Q_{10} 및 E_a 와 같은 운동 파라미터는 종종 영양 품질의 저장 수명을 추정하고, 식품의 폴리페놀 화합물, 항산화활성 및 산화안정성 등을 유지하는 저장 시스템을 예측하는데 사용되어진다(Taoukis 등 1997).

요약 및 결론

들깨원곡의 산가, 과산화물가, 색도, 총 폴리페놀활성, 항

산화 활성, 품질특성들 사이의 상관관계 분석 및 저장온도에 따른 안정성을 평가하였다. 그 결과, 저장온도가 높아질수록 산가 및 과산화물가가 증가하였다. 색도는 저장온도가 높아질수록 L값은 감소하였으며, a값과 b값이 증가하였으며, 총 폴리페놀함량 및 항산화활성은 저장온도 및 저장기간이 증가함에 따라 빠르게 감소하였다. 온도에 따른 가열분해현상은 산가 및 과산화물가가 first-order plot에서 저장기간과 $\ln(C/C_0)$ 가 선형관계를 나타내어 1차 반응 모델을 따르는 것으로 나타났다. 저장온도에 대한 아레니우스 반응속도 파라미터를 결정하였고, 저장온도에 따른 산가 및 과산화물가의 반응속도 상수는 저장온도가 높아질수록 매우 빠르게 증가하였고, 활성화 에너지는 각각 70.40 kJ/mol과 102.63 kJ/mol로 나타났으며, Q_{10} 의 경우 각각 1.56, 1.91로 과산화물가가 높게 나타났다. 저장온도에 따른 들깨의 반감기는 온도가 낮을수록 증가하여 안정하였으며, 저장온도 25°C에서 산가 및 과산화물가가 각각 169일과 373일로 높은 안정성을 나타냈으며, 45°C에서는 각각 28일과 27일로 매우 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. 열처리온도가 10°C 상승함에 따라서 반응속도를 나타내는 Q_{10} 값은 산가 및 과산화물가가 각각 1.56, 1.91로 나타났으며, 활성화 에너지의 경우 산가 및 과산화물가가 각각 70.40, 102.63 kJ/mol로 과산화물가가 높게 나타났다. 식품 품질 저하와 관련된 degradation kinetic parameter의 결정은 저장 수명을 예측하는 데 필수적이다. k , $t_{1/2}$, Q_{10} 및 E_a 와 같은 운동 파라미터는 종종 영양 품질의 저장 수명을 추정하고, 식품의 폴리페놀 화합물, 항산화활성 및 산화안정성 등을 유지하는 저장 시스템을 예측하는데 사용되어진다(Taoukis 등 1997).

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 연구사업(세부과제번호: PJ0125010320

19)의 지원에 의해 이루어진 것임.

References

- AOCS. 1990. AOCS Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. 10th ed. AOCS Official Method Cd pp.8-53, 30-63
- Baek SE. 1994. Oxidative stability of perilla oil by storage temperature. *J East Asian Soc Diet Life* 4:97-102
- Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 181:1199-1200
- Cho HS, Ahn MS. 1999. Antioxidative effect of phenolic acids in defatted perilla flour on soybean oil. *Korean J Food Cookery Sci* 15:55-60
- Chung IM, Yun SJ, Kim JT, Gwag JG, Sung JD, Suh HS. 1995. Test of superoxide dismutase characteristics and antioxidant activity in perilla leaves. *Korean J Crop Sci* 40:504-511
- Del Nobile MA, Bove S, La Notte E, Sacchi R. 2003. Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetic of bottled virgin olive oil. *J Food Eng* 57:189-197
- Djousse L, Pankow JS, Eckfeldt JH, Folsom AR, Hopkins PN, Province MA, Hong Y, Ellison RC. 2001. Relation between dietary linolenic acid and coronary artery disease in the national heart, lung, and blood institute family heart study. *Am J Clin Nutr* 74:612-619
- Garzon GA, Wrolstad RE. 2002. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J Food Sci* 67:1288-1299
- Gutierrez F, Fernandez JL. 2002. Determinant parameters and components in the storage of virgin olive oil. Prediction of storage time beyond which the oil is no longer of "extra" quality. *J Agric Food Chem* 50:571-577
- Harborne JB, Williams CA. 2000. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry* 55:481-504
- Holy EW, Forestier M, Richter EK, Akhmedov A, Leiber F, Camici GG, Mocharla P, Luscher TF, Beer JH, Tanner FC. 2011. Dietary α -linolenic acid inhibits arterial thrombus formation, tissue factor expression, and platelet activation. *Arterioscler Thromb Vasc Biol* 31:1772-1780
- Ji JL, Jeong HC. 2013. Quality characteristics and dough rheological properties of pan bread with perilla seed powder. *Korean J Culin Res* 19:142-155
- Ju JI, Choi HG, Kang YS, Seong YG, Lee HB. 2012. Optimum sowing date for seed production of late-maturing vegetable perilla at green house of middle region. *Korean J Crop Sci* 57:310-315
- Kim AN, Lee KY, Ha MH, Lee MH, Kim JI, Kwak D, Choi SG. 2018. The effect of air-bubble washing with natural sanitizers on microbial contamination and quality characteristics of perilla seeds. *Korean J Food Preserv* 25:797-803
- Kim CK, Oh HW, Kwon YJ. 1999. Effect of the mixing extraction of perilla seed and peanut on physicochemical characteristics and oxidative stability of perilla oil. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28:1212-1219
- Kim J. 2000. Current status in postharvest management with regard to environment protection. *Korean J Hort Sci Technol* 18:556-559
- Kim KH. 2003. Antioxidative effect of various solvent extracts from roasted perilla oil. *Woosong Rev* 8:1-11
- Kim YE, Kim IH, Lee YC. 1996. Characteristics of browning materials in perilla oil and change of oxidative stability of blended perilla oil. *Korean J Food Nutr* 9:504-508
- Kirca A, Cemeroglu B. 2003. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. *Food Chem* 81: 583-587
- Kweon S, Kim Y, Jang MJ, Kim Y, Kim K, Choi S, Chun C, Khang YH, Oh K. 2014. Data resource profile: The Korea national health and nutrition examination survey (KNHANES). *Int J Epidemiol* 43:69-77
- Lee BH, Ryu SN, Kwak TS. 2002. Current status and prospects of quality evaluation in perilla. *Korean J Crop Sci* 47: 150-162
- Lee HA, Han JS. 2012. Anti-inflammatory effect of *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *frutescens* extract in LPS-stimulated raw 264.7 macrophages. *Prev Nutr Food Sci* 17:109-115
- Lee JI, Park CB, Son SY. 1993. Quality improvement in perilla III. Varietal differences of protein content and amino acid composition in perilla. *Korean J Crop Sci* 38:15-22
- Lee MH. 2011. Identification of genetic variation for the development of value added cultivar in perilla (*Perilla frutescens* Britt.). Ph.D. Thesis. Kyungpook National Univ. Daegu. Korea
- Lee MW, Choi SY, Yoo KM, Lim SY, Jung WS, Hwang IK. 2015. Development of value-added macarone with *Perilla frutescens* powders and their physiological characteristics. *Korean J Food Nutr* 28:66-72

- Lee Y, Song B, Ju J. 2014. Anti-inflammatory activity of *Perilla frutescens* britton seed in RAW 264.7 macrophages and an ulcerative colitis mouse model. *Korean J Food Sci Technol* 46:61-67
- Min BA, Lee JH, Lee SR. 1985. Effects of frying oils and storage conditions on the rancidity of *Yackwa*. *Korean J Food Sci Technol* 17:114-120
- Morales MT, Rios JJ, Aparicio R. 1997. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: Flavors and off-flavors. *J Agric Food Chem* 45:2666-2673
- Narisawa T, Takahashi M, Kotanagi H, Kusaka H, Yamazaki Y, Koyama H, Fukaura Y, Nishizawa Y, Kotsugai M, Isoda Y, Hirano J, Tanida N. 1991. Inhibitory effect of dietary perilla oil rich in the n-3 polyunsaturated fatty acid α -linolenic acid on colon carcinogenesis in rats. *Jpn J Cancer Res* 82: 1089-1096
- Nasar-Abbas SM, Siddique KHM, Plummer JA, White PF, Harris D, Dods K, D'Antuono M. 2009. Faba bean (*Vicia faba* L.) seeds darken rapidly and phenolic content falls when stored at higher temperature, moisture and light intensity. *LWT - Food Sci Technol* 42:1703-1711
- Okuno M, Kajiwara K, Imai S, Kobayashi T, Honma N, Maki T, Suruga K, Goda T, Takase S, Muto Y, Moriwaki H. 1997. Perilla oil prevents the excessive growth of visceral adipose tissue in rats by down-regulating adipocyte differentiation. *J Nutr* 127:1752-1757
- Park BH, Cho SH, Park SY. 2005. A study on the antioxidative effect and quality characteristics of cookies made with *Lycii fructus* powder. *Korean J Food Culture Sci* 21:94-102
- Park DS, Lee KI, Park KY. 2001. Quantitative analysis of dietary fibers from *Perilla frutescens* seeds and anti-mutagenic effect of its extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30:900-905
- Paschos GK, Magkos F, Panagiotakos DB, Votteas V, Zampelas A. 2007. Dietary supplementation with flaxseed oil lowers blood pressure in dyslipidaemic patients. *Eur J Clin Nutr* 61:1201-1206
- Pristouri G, Badeka A, Kontominas MG. 2010. Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Food Control* 21:412-418
- Ra KS, Suh HJ, Chung SH, Son JY. 1997. Antioxidant activity of solvent extract from onion skin. *Korean J Food Sci Technol* 29:595-600
- Rhie SG, Park YJ. 1991. Effect of the addition of defatted perilla on lipid metabolism in rats. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 20:72-77
- Shahidi F, Brown JA. 1998. Carotenoid pigments in seafoods and aquaculture. *Crit Rev Food Sci Nutr* 38:1-67
- Singleton VL, Rossi JA. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic* 16:144-158
- Son Y, Lee KY, Gu S, Park JY, Choi SG, Kim HJ. 2019. Quality changes in perilla seed powder related to storage duration and temperature. *J Food Sci Technol* 1-11
- Suarez-Martinez JM. 1975. Preliminary operations. In Martinez Moreno JM (Ed.), *Manual of Olive Oil Technology*. pp.5-21. Food and Agriculture Organization
- Taoukis PS, Labuza TP, Saguy IS. 1997. Kinetics of food deterioration and shelf-life prediction. In Valentas KJ, Rotstein E, Paul Singh R (Ed.), *Handbook of Food Engineering Practice*. pp.361-401. CRC Press
- Um MY, Choi WH, An JY, Kim SR, Ha TY. 2004. Effect of defatted sesame and perilla methanol extracts on cognitive function and antioxidant activity in SAMP8 mice. *Korean J Food Sci Technol* 36:637-642
- Velasco J, Dobarganes C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol* 104:661-676
- Yoon BS, Choi SC, Lim SJ, Heo SJ, Choi JK, Kim IJ, Sung J. 2016. Chemical properties of cultivating perilla (for seed) soils in Gangwon province. Abstract 103, 48nd *Ann Meeting Korean Soc Soil Sci Fert*
- Yoon SK, Kim JH, Kim ZU. 1993. Studies on antioxidant activity of ethanol extracts from defatted perilla flour. *Korean J Food Sci Technol* 25:160-164
- Yoshino M, Murakami K. 1998. Interaction of iron with polyphenolic compounds: Application to antioxidant characterization. *Anal Biochem* 257:40-44
- Yu EA, Lee SJ, Lee SG, Kang JH, Shin SC. 2006. Total phenol contents and antioxidant activity in *Orostachys japonicus* A. berger grown under various cultivation conditions. *Korean J Med Crop Sci* 14:234-238

Received 11 November, 2019

Revised 18 November, 2019

Accepted 27 November, 2019