

제 2 차 년 도
최 종 보 고 서

664.369

G1150-0763

L293D

19702854

U.2

들깨의 종합적 이용에 관한 연구
Study on the Whole Utilization of Prilla

이 권 제 자 농림수산부

연구기관

한국식품개발연구원

농 립 부

제 출 문

농림수산부 장관 귀하

본 보고서를 “들깨의 종합적 이용에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1996. 11. 30

주관연구기관명 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 이 영 철

연 구 원 : 김 인 환

연 구 원 : 김 윤 지

연 구 원 : 김 영 언

연 구 원 : 김 홍 만

연 구 원 : 정 숙 영

요 약 문

I. 제목

들깨의 종합적 이용에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

우리나라 고유작물의 하나인 들깨는 잎과 종실을 동시에 이용하였을 경우 쌀보다 2배, 참깨보다 2.7배의 소득이 높아 농가의 주요 소득원이 될 수 있다는 전망이 있어 들깨를 효율적으로 이용하는 방안을 최적화한다면 농가의 소득증대에 기여할 것으로 판단된다. 또한 들깨는 4월 부터 8월 까지 작기 이동폭이 넓어 한발, 수해 등 재해대체작물로 알려져 왔으며 작부체계상 매우 유리한 작물임에도 불구하고 식품으로의 이용도가 제한되어 있어 재배가 한정되어 왔다. 들깨의 식품학적 이용은 들깨잎의 경우 생으로 생식하거나 장아찌 등 밑반찬으로 이용하고, 종자에서 얻은 기름은 식용으로 이용되고 있는 실정이다. 들깨는 혈압저하, 혈전증 개선, 암세포의 증식억제등의 효과가 최근 발표됨에 따라 들깨에 대한 평가가 새로워지고 있다. 들기름에 많이 함유된 $\omega 3$ - linolenic acid가 대장암의 암화과정에 작용하여 대장암 발생을 억제하는데 효과적이라 하였다. 또 들깨는 대장에서 prostaglandin 과 thromboxane의 전구체인 arachidonic acid함량에 영향을 주어 대장암 발생을 지연시키는 효과가 있다는 것과 동맥경화의 예방 또는 경감 효과와 항콜레스테롤 효과에 대한 보고도 있으나 산패같은 중요한 문제점을 갖고 있어 다양한 제품개발

및 산화안정성이 뛰어난 제품개발이 필요한 실정이다. 1차년도 연구결과를 통하여 산화에 대한 안정성이 있으며, 관능적으로 우수한 들기름의 제조공정을 확립하여 농가보급형 생산공정 최적화한 바 있다. 그러나 이연구는 들깨의 종실에서 얻어지는 기름만을 대상으로 한 연구이기 때문에 들깨의 종합적 이용을 유도하기 위해서는 들깨잎과 파쇄들깨의 이용연구도 병행되어야 할 것이다. 최근에는 들깨잎에는 L-perilla aldehyde, L-limonene, perilla-keton 등이 0.3 - 0.8%가 들어 있어 특이한 향기를 내며, 들깨잎의 용매추출물에서 돌연변이 억제효과와 들깨잎에서 동정한 phytol의 항암 및 면역활성증강효과에 대한 보고도 있다. 따라서 이러한 좋은 효능을 갖고있는 들깨를 적극적으로 이용하려면 첫째로 들기름 제조공정을 개선하여 산화안정성이 뛰어난 들기름 생산 공정으로 표준화할 필요가 있으며, 둘째로 들깨잎을 이용하여 가공식품을 개발 할 필요가 있으며, 세째로 들기름의 생산 부산물인 들깨박의 이용과 들기름에 존재하는 항산화 성분을 규명하여 산화 안정성에 기여하는 것과, 네째로 파쇄들깨의 이용방안을 제시할 필요성이 있다고 할 수 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

가. 1차년도

(1) 들깨의 최적 볶음조건을 선정함에 따른 들기름의 제조 조건의 개선

들깨를 착유하기 위해서는 볶음공정을 거쳐야 하므로 볶음온도와 시간에 따른 지방산 조성, 인함량, 토코페롤같은 성분의 변화 등을 조사하였다.

(2) 들깨의 볶음조건에 따른 산화 안정성

볶음온도와 시간을 달리한 들깨에서 착유한 들기름의 산화안정성을 비교하였다.

(3) 들깨의 볶음조건에 따른 향기성분 및 관능적 특성

볶음온도와 시간을 달리한 들깨에서 착유한 들기름의 향기성분 및 관능적 특성을 조사하였다.

(4) 초임계 추출장치로 추출한 들기름의 특성

초임계추출장치로 들기름을 추출할 경우 추출온도와 추출압력에 따른 들기름의 추출특성을 조사하였다.

나. 2차년도

(1) 들기름의 산화안정성 연장

볶지않은 들깨와 볶은 들깨에서 착유한 들기름에 몇가지 항산화제를 첨가하여 들기름의 산화안정성을 검토하였다.

(2) 들기름에 존재하는 항산화 성분

들깨의 볶음시간에 따라 착유한 들기름의 이화학적 특성변화와 산화안정성을 살펴보고, 볶음에 의해 들기름 중에 생성된 갈색물질을 methanol로 추출하여 항산화 효과와 그 특성을 조사하였다.

(3) 들깨유 제조시 얻어지는 부산물인 들깨박의 이용도 조사

시판되고 있는 착유박을 각 생산업체를 방문하여 수거한 후 잔존하는 기름함량을 측정하여 공정을 개선토록 하고자 하였다. 또한 착유박 유래 기름이 첨가된 들기름의 산화안정성을 조사하여 잔존하는 기름을 이용하고자 하였다. 시판 들기름의 산화안정성을 비교하여 생산업체의 가공공정을 개선하고자 하였다.

(4) 파쇄들깨를 이용한 중간소재식품개발

파쇄들깨를 이용하여 들깨의 영양학적인 특징을 살린 압출성형된 제품을 제조하여 들깨의 활용성을 높이고, 철분을 효과적으로 강화하는 방법을 조사하고자 압출성형의 원료로 사용할 때 들깨지방의 산화를 억제하는 철분첨가 수준과 효과를 관찰하고자 하였다.

(5) 들깨잎의 식품소재 개발

특유의 들깨향을 갖는 불고기 양념과 후리가게형 조미소재와 음료를 제조하고자 하였다.

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

가. 1 차년도

1. 볶음조건에 따른 들기름의 물리화학적 특성

들기름 중의 지방산 조성은 linolenic acid가 약 60%로 가장 주된 지방산이었고 들깨의 볶음조건에 의한 들기름의 지방산함량의 변화는 없었고 불포화 지방산이 전체 지방산의 88%이상이었다.

들기름중의 인 함량은 들깨의 볶음온도가 높아지고 볶음시간이 길어

질수록 감소하는 경향을 나타냈으며 특히 190℃에서 30분, 210℃에서 20분, 210℃에서 30분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 인 함량이 급격히 감소하였다. 또한 들기름 중에는 phosphatidylethanolamine(PE), phosphatidylinositol(PI), phosphatidylcholine(PC), phosphatidic acid(PA)등의 인지질이 함유되어 있으며 이중 PC의 함량이 가장 높았고 들깨의 볶음온도 190℃, 볶음시간 20분 이후에 인지질이 급격히 감소하였다. 한편 들기름중의 tocopherol은 들깨의 볶음조건에 의해서 그 함량의 변화가 거의 없는 것으로 나타났고, 들기름에는 γ -tocopherol함량이 가장 높았다.

2. 초임계 이산화 탄소에 의한 들기름의 추출

압착법에 의한 들기름 착유시 압착기의 최적 압력조건은 600~700kg/cm²이었고 초임계 이산화탄소를 이용한 들기름 추출 최적조건은 5000~6000psi의 압력과 40~50℃의 온도였다.

3. 볶음조건에 따른 들기름의 저장 안정성과 특성

들깨를 볶음조건에 따라 볶아 착유한 들기름의 저장중 산화안정성 변화를 살펴본 결과 전체적으로 들깨의 볶음온도가 높고 볶음시간이 길어질수록 착유한 들기름의 산화안정성은 높아졌다. 들깨를 볶지 않고 착유한 들기름의 유도기간은 3.9일이었으며 210℃에서 30분 볶아 착유한 들기름의 유도기간은 55일이었다. 들기름의 DPPH에 대한 전자공여작용은 들깨의 볶음온도가 높고 볶음시간을 길게하여 착유한 들기름일수록 증가하는 경향을 보였다. 들깨를 볶지 않고 착유한 들기름의 전자공여능이 24%로 나타난 반면 210℃에서 30분 볶아 착유한 들기름은 64%이었고, 이로 미루어 들깨의 볶음처리에 의해 환원력이 큰 물질이 형성되었음을 알 수

있었다. 그리고 들기름의 fluorescence는 들깨의 볶음온도가 높고 볶음시간을 길게 하여 착유한 들기름일수록 증가하였으며, 이것은 들깨의 볶음처리에 의해 Maillard 반응이 일어났음을 나타내는 것이며, 이 갈변물질이 들기름의 산화안정성에 기여하는 것으로 생각되었다.

4. 들기름의 향기성분과 관능적 특성

들기름의 향기성분은 pyrazine화합물을 비롯한 pyrrole, indole 및 phenol 화합물 등이었으며 특히 들깨의 볶음온도가 높고 볶음시간이 길어질수록 착유한 들기름중에는 pyrazine화합물이 증가하였다. 볶음처리에 따른 들기름의 관능 검사에서는 모든 항목에서 유의차가 있게 나타났고 기호도에서는 190℃에서 20분간 볶아 착유한 들기름이 가장 좋은 것으로 나타났다.

종합적으로 들기름의 산화안정성을 향상시키기 위해서는 들깨의 볶음온도는 210℃, 볶음시간은 30분에서 가장 좋은 것으로 나타났다. 이것은 볶음과정중에 들깨 중의 당과 단백질이 반응하여 생성된 갈색물질때문인 것으로 판단되며 갈색물질의 갈색도 및 전자공여작용과 산화안정성과는 그 경향이 일치하였다. 또한 관능적으로 우수한 들기름 착유를 위한 볶음조건은 볶음온도 190℃, 볶음시간 20분으로 나타났으며 이때에도 볶지 않고 착유한 들기름에 비해서는 산화안정성이 많이 향상되었으나 210℃에서 30분 처리하여 착유한 들기름에 비해서는 산화안정성이 낮았다.

나. 2 차년도

1. 들기름의 산화안정성 연장

천연항산화제로 알려진 토코페롤을 100, 200, 300, 400ppm과 합성항산화제인 BHA와 BHT를 50, 100, 150과 200ppm을 들기름에 첨가하였을 경우 첨가농도가 증가함에 따라 산화안정성이 현저히 좋아지지 않아 항산화 효과는 크지 않았다. 그러나 TBHQ는 강한 항산화력을 보였다. 이 결과로 미루어볼때 TBHQ를 법적 허용 기준치인 200ppm 이내에서 첨가하였을때 들기름의 저장안정성을 약5배 이상 향상 시킬수 있을것으로 예상되며, TBHQ가 들기름의 산화 안정성 향상에 가장 적합한 항산화제로 판단되었다.

2. 들기름에 존재하는 항산화 성분

볶음시간이 증가할수록 들기름의 산화안정성은 증가하고, 메탄올 가용성 물질을 제거하면, 제거하기 이전보다 산화안정성이 현저히 떨어지는 것을 확인할수 있다. 따라서, 들기름에 존재하는 항산화성 물질은 메탄올에 용해성이 강한 성분임을 추정할수 있었다. 메탄올 추출물을 메탄올 분획과 헥산분획으로 나누어 들기름에 1.0 % 첨가한 경우, 메탄올 분획이 강한 항산화력을 보여 들기름에 존재하는 항산화 물질은 비극성인 헥산보다 극성인 메탄올에 쉽게 용해되는 물질임을 알 수 있었다.

3. 들깨박에 잔존하는 기름성분의 이용도 조사와 시판 들기름의 산화 안정성 비교

착유박 유래 지질성분이 3, 6, 9 % 첨가된 들기름은 착유박 성분의 첨가량이 증가할수록 저장안정성이 낮아져 이들 지질성분은 산화촉진제로 작용하였다. 따라서 들깨박에 존재하는 기름성분은 산화촉진작용으로

인해 재이용에는 문제가 있을 것으로 판단되었다. 시판 들기름의 산화안정성 연구에서는 전통식품가공업체에서 생산되는 들기름의 저장 안정성을 비교한 결과 각 제조업체마다 저장안정성의 차이가 매우 컸었다. 이는 착유방법과 볶음조건에 따라 다른 것으로 생각되었으며, 이들 업체의 공정을 개선하여 표준화할 필요성이 있었다. 시판되고 있는 착유박에 잔존하는 기름함량은 약 10%에서 20%까지 제조업체마다 차이점이 있었으며, 착유수율면에서 중요한 점이라 생각되어 제조업체에 착유박에 잔존하는 들기름의 함량을 통보하여 착유공정을 개선토록 하였다.

4. 파쇄들깨를 이용한 중간소제식품개발

들깨의 영양학적인 특징을 살린 압출성형된 제품을 제조하였다. 들깨와 옥수수 전분을 이용한 압출성형제품 제조시 지방함량을 6%일 때 ferrous acetate를 50-150ppm 첨가할 경우 철분을 첨가하지 않은 것보다 지방산패속도가 느렸으며 이와는 대조적으로 ferrous sulfate를 첨가한 경우는 모든 첨가수준에서 들깨의 지방산패가 촉진됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 들깨를 이용하여 다양한 용도의 압출성형제품 제조시 전이금속인 철분을 이용하여 철분영양개선 효과 및 산화 안정성을 개선할 수 있다고 사료되며, 이와같은 기술은 들깨를 이용한 고품질 압출성형제품을 개발하는 데 도움이 될 것으로 본다.

5. 들깨잎의 식품소재 개발

특유의 들깨향을 갖는 불고기 양념류와 후리가게형 조미소재와 음료를 제조하였는데 불고기 양념은 향에 있어서는 시판중인 불고기 양념류보다 좋게 나타났으나, 맛과 종합적인 기호도는 유사하게 나타나, 유사한

관능 특성을 갖고있다고 할 수 있었다. 후리가계형 조미소재는 관능검사 결과 향, 맛과 종합적인 기호도는 보통으로 나타나, 김밥 등에 이용 가능성이 있는 것으로 판단되었다. 들깨잎 음료인 경우 관능검사 결과 향에서는 좋다고 평가되어 들깨향이 강하게 살아있는 특색있는 음료의 가능성이 있을 것으로 판단되었으며, 대중적인 음료보다 특이계층을 대상으로 한 음료로 개발하는 것이 좋을 듯 하였다. 이들 제품의 배합비를 보면 불고기 양념의 배합비는 건조들깨잎 분말 4g, 표고버섯 추출물 100g, 매실 추출물 100g, 고추가루 5g, 마늘 페이스트 10g, 생강 페이스트 5g, 간장 50g, 고과당 50g이었고, 후리가계형 조미소재의 배합비는 건조들깨잎 분말 90g, 볶은 참깨 4g, 김 분말 4g, 고추가루 2g이었고, 들깨잎 음료의 배합비는 깻잎 침출액 30%, 정수 60%, 구연산 0.18%, 사과산 0.20%, 비타민 C 0.09% 였다.

이상과 같은 결과로부터 도출된 들깨의 종합적 이용방안을 농협단위 및 농촌부업 형태로 보급하여 새로운 형태의 고부가가치화된 들깨의 이용제품을 생산하도록 유도할 필요가 있다.

여 백

SUMMARY

I. Title

Study on the Whole Utilization of Perilla

II. Object and importance of study

The main objectives of this study are to characterize improvement of processing, volatiles and sensory properties of perilla oils by various roasting conditions of perilla seed, and also to investigate properties of perilla oils extracted with supercritical carbon dioxide at the first phase. It was also investigated to improve of oxidative stability of perilla oils, antioxidant compounds in perilla oils, utilization of defatted preilla meal from byproduct of perilla oils, preparation of food materials using the partial cracked perilla seed with extruder and processing of food materials using perilla leaf at the second phase of study.

III. Content and scope of study

1. The 1st phase of study

(1) Improvement of processing of perilla oils by various roasting conditions of perilla seed

The roasting temperature of perilla seed conducted from 150°C to

210°C every 20°C and roasting time of that also conducted from 10 min to 30 min every 10 min.

(2) Oxidative stability of perilla oils by various roasting conditions of perilla seed

The oxidative stabilities of perilla oils from each roasting condition estimated by peroxide value, oxygen content of head space, conjugated dienoic acid content, electron donating ability and fluorescence.

(3) Volatiles and sensory properties perilla oils by various roasting conditions of perilla seed

Sensory properties of those oil also estimated flavor, color, taste and platability by sensory evaluation. Volatiles of perilla oils were analyzed by GC.

(4) Properties of perilla oils extracted with supercritical carbon dioxide

Supercritical extraction of perilla oil conducted from 4,000 to 7,000 psi and from 40 to 70°C.

2. The 2nd phase of study

1. Improvement of oxidative stability of perilla oils

The different concentrations of tocopherols, BHA, BHT and TBHQ were added perilla oils and determined their effects on oxidative stability of perilla oils under autoxidation.

2. Antioxidant compounds in perilla oils

It was investigated to determine physicochemical properties of

perilla oils obtained from perilla seeds roasted for the different roasted time. It was also determined the antioxidant compounds in perilla oils from perilla seeds roasted for the different roasting time.

3. Utilization of defatted perilla meal from byproduct of perilla oils

For the utilization of defatted perilla meal from byproduct of perilla oils, the residual oil was extracted from defatted meal, and added to perilla oil. The oxidative stability of the oils containing residual oil components were determined.

4. Preparation of food materials using partial cracked perilla seed

Partial cracked perilla seeds containing some irons as food additives were extruded by single extruder. The oxidative stability of the extrudated perilla seed were determined by peroxide value and headspace oxygen content under autoxidation.

5. Processing of food materials using perilla leaf

Seasonings and drink were prepared from perilla leaf.

IV. Suggestion and utilization of results

A. The first phase of study

1. Unsaturated fatty acid in fatty acid compositions of perilla oil represented above 88%. Linolenic acid, one of unsaturated fatty acids is most abundant and presented up 60% of all fatty acid composition.

Contents of phosphorous in perilla oil decreased with the roasting temperature and time increased. Their contents significantly decreased under the roasting conditions conducted at 190°C for 30 min, at 210°C for 20 - 30min. PE, PI, PC and PA were identified in perilla oils. PC, which was the most abundant phospholipid, significantly decreased under the roasting conditions at 190°C for 20 min. Tocopherol contents unchanged at the roasting conditions of present study and gamma-tocopherol showed major tocopherol.

2. The oxidative stabilities of perilla oils increased with the roasting temperature and time increased. Induction period of the unroasted perilla oil showed 3.9 days but that of the perilla oil roasted at 210°C for 30min showed 55 days. The electron donating ability(EDA) on DPPH by perilla oils increased with the roasting temperature and time increased. EDA of the unroasted perilla oil showed 24% but that of the perilla oil roasted at 210°C for 30min showed 64%. These results suggest that the reducing compounds are formed by the roasting. The fluorescence intensity in perilla oil increased with the roasting temperature and time increased. This result indicated that Maillard reaction was occurred by the roasting and these Maillard reaction products were probably attribute to stabilize perilla oil.

3. Major flavor compounds of perilla oil showed pyrazine, pyrrole, indole and phenol. Pyrazine, one of flavor compounds in perilla oil

increased with the roasting temperature and time increased. Sensory evaluation of perilla oil roasted by various conditions showed significance differences in taste, color, flavor and platability. The best platability estimated from oil roasted at 190°C for 20 min.

4. The optimum pressure and temperature showed 5,000 - 6,000psi and 40 - 50°C in the supercritical carbon dioxide extraction.

B. The second phase of study

1. Improvement of oxidative stability of perilla oils

The different concentrations of tocopherols, BHA, BHT and TBHQ were added perilla oils and determined their effects on oxidative stability of perilla oils under autoxidation. Tocopherols acted as prooxidant. BHA and BHT showed weak antioxidant activity but TBHQ showed strong antioxidant activity. Therefore, TBHQ is suitable antioxidant for improvement of shelf life of perilla oil.

2. Antioxidant compounds in perilla oils

The oxidative stability of perilla oils increased with roasting time at 190°C. The perilla oil removed methanol soluble material significantly was decreased its oxidative stability. Methanol extract obtained from perilla oil was fractionated into methanol and hexane fractions. Both fractions showed antioxidant activity in perilla oil. Antioxidant activity of methanol fraction was better than that of hexane fraction. Fluorescence, browning intensity, and electron donating ability of

methanol were higher than those of hexane fraction.

3. Utilization of defatted perilla meal from byproduct of perilla oils

The oxidative stability of the perilla oils containing residual oil components obtained from defatted meal were significantly decreased. The oxidative stability of perilla oil was decreased as concentration of residual oil components increased.

4. Preparation of food materials using partial cracked perilla seed

Ferrous sulfate and ferrous acetate were added to partial cracked perilla seed and corn starch mixture. This mixture was processed by single extruder. Extrudate containing from 50 to 150 ppm of ferrous acetate was progressed slow autoxidation but that containing from 50 to 150 ppm of ferrous sulfate was sharply progressed autoxidation. Therefore, ferrous acetate is suitable as fortifier of iron in food material using the partially cracked perilla seed.

5. Processing of food materials using perilla leaf

Seasoning sauce, powder and drink having perilla flavor were prepared. Formula of perilla seasoning sauce was dried perilla leaf, 4g, mushroom extract, 100g, ume extract, 100g, red pepper 5g, garlic paste 10g, ginger paste 5g, soybean sauce 50g, and syrup 50g, respectively. Formula of perilla seasoning powder was dried perilla leaf, 90g, dried laver, 4g, and red pepper, 2g, respectively. Formula of perilla drink was perilla extract, 30%, water, 60%, citric acid, 0.18%, malic acid 0.20%, and ascorbic acid 0.09%, respectively.

CONTENTS

The First Phase of Study

I. Introduction	37
II. Materials and Methods	45
1. Materials	45
2. Experimental methods	45
(1) Roasting conditions of perilla seed	45
(2) Preparation of perilla oil	45
a. Press extraction	45
b. Supercritical fluid extraction	46
(3) Components of perilla oil	46
a. Yield and moisture content	46
b. Fatty acid	47
c. Phosphorus	47
d. Phospholipid	48
e. Tocopherol	49
(4) Oxidative stability of perilla oil	50
a. Peroxide Value	50
b. Headspace oxygen	51
c. Conjugated dienoic acid	51

d. Electron donating ability	52
e. Fluorescence	52
(5) Analysis of flavor compounds in perilla oil	53
(6) Sensory test	55
(7) Browning intensity and separation of browning material from perilla oil	55
(8) Components of defatted perilla cake	55
a. Amino acid	55
b. Sugar	58
 III. Results and Discussion	 59
1. Changes in extraction yield of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions and extraction methods	59
(1) Changes in extraction yield of perilla oil by press extraction ...	59
(2) Changes in extraction yield of perilla oil by supercritical fluid ect- raction	61
2. Changes in components of the oil extracted from perilla seed with dif- ferent roasting conditions	66
(1) Moisture	66
(2) Fatty acid composition	68
(3) Phosphorus and phospholipid	70
(4) Tocopherol	80
3. Changes in property of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions	82

(1) Oxidative stability	82
(2) Electron donating ability	97
(3) Fluorescence	99
(4) Flavor compounds	101
4. Changes in sensory attribute of perilla oil	112
5. Changes in oxidative stability of perilla oil by addition of antioxidants	114
6. Changes in sensory attribute and oxidative stability of mixed perilla oil	124
7. Browning intensity and electron donating ability of browning material extracted from perilla oil	128
(1) Changes of browning intensity	128
(2) Changes of electron donating ability	129
8. Changes in component of defatted perilla cake	131
(1) Changes of amino acid content	131
(2) Changes of sugar content	136
References	139

The Second Phase of Study

I. Introduction	151
-----------------------	-----

A. Object and scope of study	151
1. Necessity of study	151
2. Object and scope of study	152
A) Object of study	152
B) Scope of study	153
3. References	154
II. Oxidative stability of perilla oils	155
A. Introduction	155
1. Effects of antioxidants on oxidative stability of perilla oils	157
A) Materials and methods	157
(1) Materials	157
(2) Preparation of perilla oils	157
(3) Contents of tocopherols	157
(4) Addition of antioxidants	158
(5) Oxidative stability of perilla oils	158
B) Results and discussion	160
(1) Contents of tocopherols	160
(2) Effects of antioxidants on oxidative stability of perilla oils	161
2. Antioxidant compounds in perilla oils	164
A) Materials and methods	164
(1) Methods	164
(a) Preparation of perilla oils an extracts	164

① Preparation of perilla oils and roasting conditions of perilla seeds	164
② Preparation of methanol extracts from perilla oils	164
③ Fractionation of methanol and hexane fractions from methanol extracts	165
(b) Composition of perilla oils	165
(c) Storage test of perilla oils	165
① Storage test of perilla oils treated by methanol	165
② Storage test of perilla oils with methanol and hexane fractions	166
(d) Properties of extracts	166
① Browning intensity	166
② Fluorescence	166
③ Phenolic contents	166
④ Electron donating ability	167
B) Results and discussion	170
(1) Changes of yield of perilla oils by roasting time	170
(2) Changes of compounds in perilla oils by different roasting time	171
(a) Changes of chemical properties	171
(b) Changes of fatty acid compositions	172
(3) Oxidative stability of perilla oils treated by different roasting time	173
(a) Oxidative stability of perilla oils	173

(b) Oxidative stability of perilla oils containing hexane or methanol fraction	176
(4) Property of methanol extracts	179
(a) Yield of methanol extract, hexane and methanol fractions	179
(b) Browning intensity	180
(c) Fluorescence	181
(d) Phenolic contents	182
(e) Electron donating ability	183
3. Utilization of residual oil in defatted perilla meal and oxidative stability of commercial perilla oils	185
A) Materials and methods	185
(1) Materials	185
(2) Addition of residual oils from defatted perilla meal	185
(3) Extraction of residual oils in defatted perilla meal	185
(4) Oxidative stability of perilla oils containing residual oil from defatted perilla meal	185
(5) Oxidative stability of commercial perilla oils	186
(6) Oxidative stability of commercial defatted perilla meal	186
B) Results and discussion	187
(1) Oxidative stability of perilla oils containing residual oil from defatted perilla meal	187
(2) Oxidative stability of commercial perilla oils	187
(3) Contents of residual oils of commercial defatted perilla meal	191

4. References	192
III. Utilization of partial cracking perilla oils	195
A. Introduction	195
B. Materials and methods	198
1. Materials	198
2. Conditions of extrusion by extruder	198
3. Conditions of storage test	201
4. Determination of peroxide value	201
5. Determination of headspace oxygen	201
6. Analysis of iron contents	202
7. Proximate compositions	202
C. Results and discussions	203
1. Proximate compositions	203
2. Headspace oxygen	204
3. Peroxide value	207
D. References	211
IV. Utilization of perilla leaf	215
A. Introduction	215
B. Materials and methods	217
1. Materials	217
2. Seasoning materials using perilla leaf	217
A) Preparation of seasonong sauce	217
B) Preparation of seasonong powder	217

C) Sensory evaluation of seasonings	217
3. Preparation of drink using perilla leaf	218
A) Preparation of perilla leaf drink	218
B) Sensory evaluation of perilla leaf drink	218
C. Results and discussions	219
1. Seasoning materials using perilla leaf	219
A) Preparation of seasonong sauce	219
B) Preparation of seasonong powder	220
C) Preparation of drink using perilla leaf	221
D. References	223

목 차

1 차년도

제 1 장 서 론	37
제 2 장 재료 및 방법	45
1. 재 료	45
2. 방 법	45
가. 들깨의 볶음 조건	45
나. 들기름의 제조	45
(1) 압착법	45
(2) 초임계 유체 추출법	46
다. 들기름의 성분	46
(1) 수율 및 수분함량	46
(2) 지방산	47
(3) 인	47
(4) 인 지방질	48
(5) Tocopherol	49
라. 들기름의 산화안정성	50
(1) 과산화물가	50
(2) Headspace oxygen	51
(3) 공액이중결합 지방산	51
(4) 전자 공여 작용	52

(5) Fluorescence	52
마. 들기름의 향기성분 분석	53
바. 관능검사	55
사. 들기름 갈색도 및 갈색물질 분리	55
아 들깨박의 성분	55
(1) 아미노산	55
(2) 당	58
제 3 장 결과 및 고찰	59
1. 볶음조건 및 착유방법에 따른 들기름의 수율변화	59
가. 압착법에 따른 수율변화	59
나. 초임계 유체를 이용한 추출법에 따른 수율변화	61
2. 볶음조건에 따른 들기름의 성분변화	66
가. 수 분	66
나. 지방산 조성	68
다. 인 및 인지방질	70
라. Tocopherol	80
3. 볶음조건에 따른 들기름의 특성변화	82
가. 산화안정성	82
나. 전자공여작용	97
다. Fluorescence 특성	99
라. 향기성분	101
4. 들기름의 관능적 특성변화	112
5. 항산화제 첨가에 따른 들기름의 산화 안정성 변화	114
6. 혼합 들기름의 기호성 및 산화 안정성 변화	124

7. 들기름으로부터 추출한 갈색물질의 갈색도 및 전자공여작용	128
가. 갈색도 변화	128
나. 전자공여작용	129
8. 들깨박의 성분변화	131
가. 아미노산함량 변화	131
나. 당함량 변화	136
참 고 문 헌	139

2 차 년 도

제 1 장 서 론	151
제 1 절 연구개발의 목적과 범위	151
1. 연구의 필요성	151
2. 연구개발의 목적과 범위	152
가. 연구개발의 목적	152
나. 연차별 연구개발 범위	153
3. 참고문헌	154
제 2 장 들기름의 산화안정성 분야	155
제 1 절 서 설	155
1. 항산화제가 들기름의 산화안정성에 미치는 영향	157
가. 재료 및 방법	157

(1) 재 료	157
(2) 들기름의 제조	157
(3) Tocopherol 함량	157
(4) 항산화제의 첨가	158
(5) 들기름의 산화안정성	158
나. 결과 및 고찰	160
(1) Tocopherol 함량	160
(2) 항산화제 첨가에 따른 들기름의 산화 안정성	161
2. 들기름에 존재하는 항산화 성분	164
가. 재료 및 방법	164
(1) 방 법	164
(가) 들기름과 추출물 제조	164
① 들깨의 볶음 조건과 들기름 착유	164
② 들기름의 메탄올 추출물 제조	164
③ 메탄올 추출물로부터 메탄올 분획과 헥산 분획의 제조	165
(나) 들기름의 성분	165
(다) 들기름의 저장실험	165
① 들기름과 메탄올 가용성 획분을 제거한 들기름의 저장실험	165
② 메탄올 분획과 헥산분획을 첨가한 들기름의 저장실험	166
(라) 추출물의 특성	166
① 갈색도	166
② Fluorescence	166
③ 페놀 함량	166
④ 전자광여능	167

나. 결과 및 고찰	170
(1) 볶음 시간에 따른 들기름의 수율 변화	170
(2) 볶음 시간에 따른 들기름의 성분 변화	171
(가) 화학적 성분 변화	171
(나) 지방산 조성 변화	172
(3) 볶음 시간에 따른 들기름의 산화안정성	173
(가) 들기름의 산화안정성	173
(나) 메탄올 분획과 헥산 분획을 첨가한 들기름의 산화안정성	176
(4) 추출물의 특성	179
(가) 메탄올추출물, 메탄올분획 및 헥산분획의 수율	179
(나) 갈색도	180
(다) Fluorescence	181
(라) 페놀 함량	182
(마) 전자공여능	183
3. 들깨박에 잔존하는 기름성분의 이용도 조사와 시판 들기름의 산화안정 성 비교	185
가. 재료 및 방법	185
(1) 재 료	185
(2) 착유박에 잔존하는 기름성분의 추출	185
(3) 착유박 유래 기름성분의 첨가	185
(4) 착유박 유래 기름이 첨가된 들기름의 산화안정성	185
(5) 시판되고 있는 들기름의 산화안정성 비교시험	186
(6) 시판되고 있는 착유박에 잔존하는 기름함량 측정	186
나. 결과 및 고찰	187

(1) 착유박 유래 기름이 첨가된 들기름의 산화안정성	187
(2) 시판 들기름의 산화안정성 연구	187
(3) 시판되고 있는 착유박에 잔존하는 기름함량	191
4. 참고문헌	192
제 3 장 파쇄들깨의 이용 분야	195
제 1 절 서 설	195
제 2 절 재료 및 방법	198
1. 재 료	198
2. 압출성형 조건	198
3. 저장실험 조건	201
4. 과산화물가 측정	201
5. Headspace oxygen 측정	201
6. 철분정량	202
7. 일반성분 분석	202
제 3 절 결과 및 고찰	203
1. 일반성분	203
2. Headspace oxygen	204
3. Peroxide value	207
제 4 절 참고문헌	211
제 4 장 들깨잎을 이용한 가공제품의 개발	215
제 1 절 서 설	215
제 2 절 재료 및 방법	217
1. 재 료	217

2. 들깨잎을 이용한 조미소재의 개발	217
가. 불고기 양념의 제조	217
나. 후리가게형 조미료의 제조	217
다. 들깨잎을 이용한 조미소재의 관능검사	217
3. 들깨잎 음료의 개발	218
가. 들깨잎 음료의 제조	218
나. 들깨잎을 이용한 음료의 관능검사	218
제 3 절 결과 및 고찰	219
1. 들깨잎을 이용한 조미소재의 개발	219
가. 불고기 양념류의 제조	219
나. 분말 들깨잎을 이용한 후리가게조미료의 개발	220
다. 들깨잎 음료의 제조	221
제 4 절 참고문헌	223

여 백

들깨의 종합적 이용에 관한 연구 (1 차년도)

주관 연구기관 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 김 인 환

연 구 원 : 이 영 철

김 홍 만

김 영 언

정 속 영

여 백

제 1 장 서 론

들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)는 꿀풀과에 속하는 1년생 초본으로 한국을 비롯한 중국, 일본, 동남아시아 등지에서 재배되어 왔으며 우리나라의 경우 전국 각지에서 재배하고 있다^(1,2). 들깨의 연간 생산량은 92년에 37,000톤으로 매년 증가 추세에 있었으나 93년에는 28,500톤으로 약 8,500톤 감소하였다⁽³⁾.

들깨종자로부터 착유한 들기름은 우리나라에서 오래 전부터 식용으로 사용해 왔으며 다른 식용유에 비해 linolenic acid 함량이 50~60%이상으로 매우 높고 혈압저하, 혈전증 개선, 암세포의 증식억제 등의 효과가 최근 발표됨에 따라 들기름에 대한 평가가 새로워지고 있다⁽⁴⁾. 또한 들기름의 생리적 기능에 관한 연구도 많이 보고되었는데, 들기름에 많이 함유된 ω 3 - linolenic acid가 대사되어 세포막의 지방산 조성에 변화를 주어 eicosanoid 생성에 영향을 미치므로서 대장암의 암화과정에 작용하여 대장암 발생을 억제하는데 효과적이라 하였다⁽⁵⁾. 또 들기름이 대장에서 prostaglandin과 thromboxane의 전구체인 arachidonic acid함량에 영향을 주어 대장암 발생을 지연시키는 효과가 있다는 것⁽⁶⁾과 동맥경화의 예방 또는 경감 효과와 항콜레스테롤 효과에 대한 보고도 있다^(7,8).

1929년 Burr가 필수 지방산의 존재를 지적한 이래 초기에는 ω -6계인 linoleic acid를 중심으로 지방산의 필수성이 강조되었다. ω -3계 지방산인 linolenic acid가 분리 확인된지는 약 100년전(1887)의 일이나 linolenic acid나 이로부터 합성되는 eicosapentaenoic acid($C_{20:5}$, ω -3계, EPA)및

docosahexanoic acid($C_{22:6}$, ω -3계, DHA)의 필수성이 여러 측면에서 지적된 것은 불과 10여년 전의 일이었다⁽⁹⁾. 들기름은 이와 같은 여러가지 생리기능을 가진 유지이기는 하나 고도 불포화 지방산인 linolenic acid가 주성분이기 때문에 산패되기 쉽다는 것이 문제점이다.

들기름과 함께 오래전부터 사용되어온 참기름의 경우에는 들기름보다는 산패가 덜 발생하는데 이것은 참기름의 주된 지방산이 linoleic acid와 oleic acid이기 때문이다⁽¹⁰⁾. 또 참깨중에는 여러 가지 항산화 성분이 함유되어 있는 것으로 알려지고 있는데 Fukuda 등⁽¹¹⁾은 참기름 중에 sesamol과 γ -tocopherol이 존재하고 또 참깨의 acetone추출물 중에는 bisepoxy lignan 유사물질과 trans-ferulic acid, sesamol인 유사물질과 sesamin 유사물질 등이 있는 것으로 추정하였다⁽¹²⁾. Fukuda 등⁽¹³⁾은 계속하여 sesamin 유사물질이 sesaminol임을 밝혔으며, 참깨의 methanol추출물 중에는 phenol성 물질이 있음을 밝혔다⁽¹⁴⁾. 이밖에도 Kikugawa 등⁽¹⁵⁾의 sesamol 연구와 Osawa 등⁽¹⁶⁾의 sesaminol에 관한 연구 등도 있다. 이와 같이 참깨에 함유되어 있는 여러가지 항산화성분에 관한 연구는 비교적 잘 이루어져 있는 반면, 들깨 혹은 들기름의 항산화성분에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

최근까지 연구된 들기름 산화안정성 연구를 살펴보면, 김 등⁽¹⁷⁾은 들기름의 저장조건을 달리하였을 때 들기름의 산패도의 변화를 조사하였는데 저장온도가 높을수록 과산화물가가 급격히 상승한다고 하였고 이때 일사광선의 영향도 크다고 하였다. 또 이 등⁽¹⁸⁾은 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), propylgallate(PG), ascorbyl palmitate(AP), ascorbic acid를 각각 들기름에 200, 200, 100, 100 및 200 ppm씩 첨가하여 산화 안정성을 조사한 결과 BHA는 효과를 나타내지 않았

으며 ascorbic acid 첨가구가 가장 효과가 좋았다고 하였다. 또한 δ -tocopherol을 2000 ppm 단독 첨가 했을 경우와 ascorbic acid 첨가구에 2000 ppm을 첨가하였을 경우 δ -tocopherol의 산화 안정성 효과 및 synergist로서의 효과는 나타나지 않았다고 하였다. 차 등⁽¹⁹⁾은 들기름에 대한 tocopherol과 유기산의 항산화효과를 조사하여 보고하였는데 tocopherol은 단독으로 사용시에는 효과가 없었고, ascorbic acid 500ppm에 tocopherol을 200ppm이상 첨가시에는 상승효과를 나타내며, 유기산중에는 ascorbic acid가 가장 효과적이었다고 하였다. 또한, 김 등⁽²⁰⁾은 들기름에 여러가지 식물유를 혼합하여 이들의 산화 안정성을 조사하였는데 들기름을 대두유와 혼합하였을 때 가장 효과적이라고 하였으며 이것은 대두유의 천연 토코페롤 함량이 가장 많은 것과 관계가 있는 것으로 추정하였다. 또, 안 등⁽²¹⁾은 들기름에 레시틴을 첨가하여 들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 효과를 살펴보았는데 레시틴의 단독사용만으로도 산화 안정성 효과가 있었으며 레시틴에 대한 tocopherol, ascorbic acid, ascorbyl palmitate의 혼합물 역시 상승효과가 인정된다고 하였다. 이밖에도 레시틴이 항산화제로 또는 항산화제의 synergist로서 작용한다는 보고들이 있다^(22,23).

한편, 황 등^(24,25)은 들깨종자 중의 sesamol과 tocopherol 함량을 정량하였는데 들기름 중의 불검화물 중에는 sesamol이 검출되지 않았다고 하였고 tocopherol은 α -, β -, γ -, δ -tocopherol이 존재하며 OH-기를 가진 천연 산화방지제로 사려되는 미지의 산화 방지제가 검출 되었다고 하였다. 이와 같은 들기름 중의 항산화성분 이외에도 탈지들깨박의 ethanol추출물이 강력한 항산화력을 나타내며 그 성분이 페놀 화합물이라는 보고도 있다^(26~28). 또, 김⁽²⁹⁾은 들깨를 발아시켜 착유한 들기름에서 페놀성 화합물로 추정되는

4가지 활성물질을 분리하였다고 보고하였다. 한편, Shin 등⁽³⁰⁾은 우리나라 들깨 품종 5가지에 대한 지방질 조성에 대해 보고하였는데 들깨의 지방질 함량은 38.6~47.8%로 품종간에 9%의 차이를 보이고, 그 중 중성지방질은 91.2~93.9%, 당지방질은 3.9~5.8%, 인지지방질은 2.0~3.0%이었다고 하였다. 중성 지방질 중에는 triacylglycerol(88.1~91.0%)이, 당 지방질 중에는 esterified sterylglycoside(48.9~53.2%) 와 sterylglycoside(22.1~25.4%)가 가장 많았고, 인 지방질 중에는 phosphatidylethanolamine(50.4~57.1%)과 phosphatidylcholine(17.6~20.6%)이 주요 성분이었다고 한다.

민 등^(31,32)은 들깨 종자의 성숙과정중 중성 지방질, 당 지방질 및 인 지방질의 변화를 조사하였다. 즉, 들깨 종자 중에서 에테르에 추출되어 나오는 지방질은 중성 지방질이 대부분이며 주요 지방산으로는 palmitic acid가 9.4~18.2%, stearic acid는 2.2~5.1%, oleic acid와 linoleic acid는 각각 19.1~32.1%, 12.4~15.3% 그리고 linolenic acid는 30.6~54.1% 등으로 나타났다고 하였다. 또한, 성숙 초기에는 포화 지방산이 불포화 지방산보다 함량이 높고 성숙 후기에는 그 반대 경향을 보였으며 종자 성숙중 중성 지방질 함량은 증가하였다. 반대로 당 및 인지지방질은 종자가 성숙함에 따라 감소하였고 에테르 추출 당 지방질의 주요 성분으로는 cerebroside, galactosyl diglyceride 등이며 linolenic acid와 oleic acid가 주요 지방산으로 확인되었다. 한편, 인 지방질의 주요 성분은 phosphatidylcholine과 phosphatidylglycerol등이었다. 또한, 박 등⁽³³⁾은 들기름으로부터 triglyceride를 분리하여 그 조성을 조사하였는데 그 수는 15종이었다고 하였다.

한편, 김 등⁽³⁴⁾은 각종 식용유의 가열시간에 따른 점도의 변화를 조사하였는데, 기름성분의 대부분을 차지하는 지방산 특히 불포화 지방산은 화학

변화에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다고 하였고 옥소가(iodide value, IV)와 점성 변화 사이에는 깊은 상관관계가 있을 것으로 판단하였다. 즉 가열 시간에 따라 점도가 증가한다고 알려져 있으나 대두유(IV:133.8), 채종유(IV:125.6) 및 옥수수유(IV:116.5)에서는 서로 비슷한 경향을 보여주었고 들기름은 대두유, 채종유 및 옥수수유에 비해 옥소가(IV:185.6)가 높음에도 불구하고 가열 시간에 따라 점도의 변화가 가장 적게 나타났다고 하였다. 또 박 등⁽³⁵⁾은 들깨 단백질의 기능성에 대한 보고를 통해 들깨단백질의 용해도는 pH 4.0에서 가장 낮아 등전점을 보였고, 비교적 열에 안정하고 유지 흡착력이 참깨나 대두 단백질보다 높다고 하였다. 이밖에도 들깨잎의 향기 성분⁽³⁶⁾ 및 들깨잎의 용매추출물에서 돌연변이 유발억제 및 항산화 효과^(37~38)와 들깨잎에서 동정한 phytol의 항암 및 면역 활성증강 효과에 대한 보고도 있었다⁽³⁹⁾.

이와 같이 들기름의 산화 안정성에 관한 연구는 들깨 자체가 가진 항산화 물질을 검색하거나 인위적으로 항산화제를 첨가하여 그 산화안정성의 변화를 살펴보는 데 그치고 있다.

들기름은 들깨 자체를 볶지 않고 착유하는 경우는 거의 없으며 일반적으로 볶음과정을 거쳐 착유하게 된다. 이 볶음과정을 거치는 동안 들깨 중의 여러 성분들은 상호 반응하게 되며 가장 주목할 것은 갈색화 반응 및 향기 성분의 생성이다. 갈색화 반응 중 중요한 것은 Maillard반응으로 이는 유리된 알데하이드기나 케톤기를 가진 환원당 또는 가수분해되어 환원당을 만들 수 있는 당류가 아미노산, 펩타이드 또는 단백질과 같은 아미노기를 가진 질소화합물과 쉽게 반응하여 melanoidin과 같은 갈색색소를 형성하는 것이다.

들깨의 경우에도 볶음과정을 거치는 동안 Maillard반응이 일어나게 되고 이로 인한 들기름의 맛과 향에 영향을 미칠것으로 생각된다. 즉, 들깨를 볶아 압착하여 추출한 들기름에 관능적으로 좋은 냄새와 맛을 최대한도로 주기 위해서는 적절한 볶음온도와 볶음시간이 필요하다. 이는 들기름의 좋은 냄새와 맛이 들깨 중에 있는 당과 단백질의 상호작용에 의한 갈색화반응에 의해서 크게 영향을 받으므로 들기름의 제조 과정중 볶음온도와 시간은 향기성분의 생성에 중요한 인자로서 작용할 것으로 생각되기 때문이다. 들깨를 높은 온도에서 장시간 볶을 경우에는 들깨로부터 얻어진 들기름이 냄새를 강하게 내고 낮은 온도에서 짧은 시간 볶은 경우는 들기름의 수율을 저하시킬 뿐 아니라 충분한 향기성분이 생성되지 않으므로 적절한 볶음온도와 볶음시간을 결정하는 일은 관능적으로 우수한 들기름을 얻기 위하여 중요한 요인이 된다고 생각된다. 그러나, 우리나라에서 많이 이용되고 있는 참기름의 향기성분에 관한 연구와^(40~43), 당과 아미노산의 Maillard반응에 의해 생성되는 휘발성 화합물 및 그들의 항산화 작용에 관한 연구는 계속 보고되고 있으나^(44~50), 들기름의 향기성분에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

지금까지 들기름의 생리적 기능성의 중요성에 관해서는 많은 보고도 있었으나 들기름 자체의 높은 linolenic acid 함량때문에 발생하는 산패를 억제할 수 있는 산화안정성 향상에 관한 연구로는 들깨자체에 함유되어 있는 항산화성분의 검색과 이들 항산화성분의 첨가에 따른 들기름의 산화안정성 변화를 살펴보는 데 그치고 있다. 한편 들기름 착유를 위해서는 들깨의 볶음과정이 필요하고 이때 들깨중의 당과 아미노산등이 Maillard반응을 일으켜 갈색물질을 형성한 것으로 판단되며 이미 알려진 것처럼 갈색물질은 항산화력을 나타내어 들기름의 산화안정성에 영향을 미칠 것으로 생각되었다. 특히

관능적으로 우수한 들기름 생산을 위해서는 들깨의 볶음온도와 시간이 필수적인 요소이므로 이에 대한 연구도 꼭 필요하리라 생각되어 본 연구에서는 들깨의 볶음온도와 시간에 따라 착유한 들기름의 이화학적 특성변화를 살펴보고 들깨의 볶음조건에 의한 들기름중의 갈색물질 생성과 들기름의 산화안정성 변화와 함께 최적 볶음조건에 따라 볶아 착유한 들기름에 항산화제를 첨가하여 산화 안정성 향상 가능성을 검토, 연구하였다.

여 백

제 2 장 재 료 및 방 법

1. 재 료

본 실험에 사용된 들깨는 1994년 충남 부여산(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)을 현지에서 구입하여 수세한 후 상온의 그늘에서 건조하여 시료로 사용하였다.

2. 방 법

가. 들깨의 볶음 조건

들깨로부터 들기름을 얻기위하여 들깨 250g씩을 볶음기(Hesse, Andre' & Co., Germany)에서 볶음조건별로 볶은 후 즉시 꺼내어 상온에서 냉각시켰다. 이때 볶음조건의 변수로는 볶음 온도는 150, 170, 190, 210℃로 20℃의 간격을 두었으며 볶음시간은 10, 20, 30분으로 하였다.

나. 들기름의 제조

(1) 압착법

볶음조건에 따라 볶은 들깨를 압착기(Fred S. Carver Inc., USA)에서 압착하여 들기름을 얻었다. 이때 압착기의 압력을 700kg/cm²까지 올린 후 10

분간 유지하면서 착유하였다.

(2) 초임계 유체 추출법

볶음조건에 따라 볶은 들깨 50g을 정확히 평량한 후 초임계 추출장치의 추출기에 넣고 입구와 출구에 glass wool을 충전한 다음 추출부에 추출기를 부착하였다. 추출기 주변의 valve와 separator 출구의 valve가 잠겨 있는지를 확인하고 line에 40bar 정도의 압력으로 이산화탄소를 채운후 circulator와 cabinet의 heater 및 fan을 작동하여 추출조건에 따라 온도를 맞추고 separator와 fine micro metering valve를 heating tape으로 가열하였다. 온도가 일정하게 유지된 후 high pressure liquid pump를 이용하여 이산화탄소를 일정 압력까지 가압하였으며 이때 이산화탄소의 압력은 back pressure regulator로 조절하였다. 이렇게 추출한 들기름을 extractor와 separator로부터 수거하였으며 추출시 추출온도는 40, 50, 60 및 70℃로 하였고 추출압력은 4000, 5000, 6000 및 7000psi로 하였다.

다. 들기름의 성분

수율을 제외한 모든 실험은 압착법으로 추출한 들기름을 시료 로 하였다.

(1) 수율 및 수분함량

압착법 및 초임계 유체 추출법으로 추출한 들기름의 수율은 원료 들깨중의 총지방질 함량에 대한 들기름의 착유량을 %로 환산하였으며, 수분함량은 (Karl Fischer Titrator (Metrohm 701 KF Titrino, Swiss)로 측정하였다.

(2) 지방산

들기름의 지방산 조성은 AOAC⁽⁵¹⁾의 방법에 따라 methylation한 후 gas chromatograph (Hewlett Packard 5890, USA)로 분석하였다. 이때 분석 조건으로는 injector온도는 220℃, detector온도는 250℃, detector는 FID이었으며, supelco wax 10 capillary column(length 30m, ID 0.32mm, film thickness 0.25 μ m)을 사용하였다. 오븐의 초기온도는 180℃로 하고 1분간 유지한 후 200℃까지 분당 2℃의 속도로 온도를 상승시키고 200℃에서 5분간 유지하였다. 다시 230℃까지 분당 20℃의 속도로 온도를 상승시킨 후 230℃에서 2분간 유지하였다. 지방산 조성은 integrator에 나타난 각 peak의 면적을 상대적인 백분율로 나타내었다.

(3) 인

일정시료에 zinc oxide 0.5g을 가한 후 hot plate에서 가열하여 탄화시키고 550℃회화로에서 2시간 동안 회화시켰으며, 회화된 시료를 상온에서 냉각시키고 5ml의 증류수와 5ml의 conc. HCl을 가하여 시계접시를 덮고 5분간 약하게 가열하였다. 이것을 여과지 (Whatman No. 40)에서 여과하여 100ml 정용 플라스크에 옮기고 5ml씩 뜨거운 증류수로 5회 여과지를 세척한 후 여액이 약간 혼탁해질때까지 50% KOH를 한 방울씩 떨어뜨린 후 conc. HCl을 zinc oxide가 녹을때까지 가하였다. 이것을 증류수로 정용하고 잘 흔들어준뒤 10ml를 취해 50ml의 정용 플라스크에 옮긴다. 이후의 처리는 AOCS⁽⁵²⁾방법에 따라 행하고 spectrophotometer로 650nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

(4) 인 지방질

인 지방질은 Mounts⁽⁵³⁾ 등의 방법에 따라 glass column(2×25cm)에 silica gel 60(mesh size 70~230 mesh, Merck) 10g을 n-hexane에 현탁시켜 충전하고 들기름 10g을 loading한 후 먼저 chloroform 400ml로 용출하고, 다음에 acetone 200ml로 용출한 후 methanol 300ml로 용출하였다. 이 methanol 용출물을 Rivnay 등⁽⁵⁴⁾의 HPLC분석 방법에 따라 분석하였으며 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Operational conditions of HPLC for the determination of phospholipids in perilla oil

Instrument		Waters HPLC model 510
		Waters model 510 Automated Gradient Controller
Column		μ -Porasil Waters No. 027477 (3.9×300mm)
Detector		UV(206nm)
Eluents	A	n-hexane : isopropanol : water (60 : 80 : 7)
	B	n-hexane : isopropanol : water (60 : 80 : 14)
Flow rate		1.5ml/min
Gradient controller		A solvent for 5min.
condition		A solvent → B solvent for 20min. mixing type : linear, curve No. 6
		B solvent for 25min.
		B solvent → A solvent for 10min. mixing type : linear, curve No. 6
Integrator		Spectra - Physics SP 4290

(5) Tocopherol

Tocopherol 분석을 위한 전처리는 AOCS의 방법⁽⁵⁵⁾에 따라 시행하였다. 즉 2g의 들기름에 96% ethanol 8ml를 가하여 잘 흔들어준 후 여기에 pyrogallol 100mg을 다시 가하여 완전히 용해되면 질소를 불어주고 60% KOH용액 4ml를 가했다. 질소를 다시 한번 불어넣어준 후 밀봉하고 26°C water bath에서 10분간 shaking하였다. 이때 플라스크는 알루미늄 호일로 싸아서 태양광선으로부터 차단시켰으며, 여기에 탈이온수 50ml를 가하고 250ml의 separate funnel로 옮긴 후 50ml의 diethyl ether를 가해 1분간 흔들어 주었다. 하층부를 다시 separate funnel에 30ml diethyl ether를 가하고 층분리가 되면 하층부를 다시 separate funnel로 옮긴다. 이와 같은 조작을 3회 반복한 후 상층부를 모두 합하고 여기에 50ml의 증류수를 가하여 조심스럽게 흔든 후 물층을 제거하였다. 다시 0.01M HCl용액 30ml를 가하고 층분리 후 하층부를 조심스럽게 따라낸 후 상층부에 sodium sulfate anhydrous를 3g가하고 여과지(Whatman No. 40)로 여과하여 여액을 40°C 이하에서 감압농축하였다. 농축수기 벽면을 hexane으로 잘 씻어낸 후 10ml정 용플라스크로 옮기고 hexane으로 표선까지 채운 후 tocopherol분석 시료로 사용하였다. 이때 tocopherol분석을 위한 HPLC조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Operational conditions of HPLC for the determination of tocopherols in perilla oil

Instrument	JASCO
Detector	JASCO UV-975 intelligent UV/Vis detectot
Column	Nova Pak Silica(3.9×150mm)
Integrator	JASCO 807-IT Integrator
Mobile phase	hexane : diethyl ether (95:5)
Flow rate	1ml/min
UV	292nm

라. 들기름의 산화안정성

(1) 과산화물가

볶음 조건별로 착유한 들기름을 크기가 일정한 100ml 비이커에 10g씩 분취하여 50℃의 항온기에 저장하면서 AOCS의 방법⁽⁵⁶⁾에 따라 과산화물가를 측정하였다. 즉 들기름 5g을 250ml삼각 플라스크에 취한 후 chloroform acetic acid(2 : 3, v/v) 용액 30ml을 가하여 용해하고 0.5ml의 포화 potassium iodide(KI)를 가한다. 30초간 흔들어준 뒤 50ml 의 증류수를 가하고 1% 전분용액을 지시약으로 0.01N sodium thiosulfate용액으로 적정하여 과산화물가를 산출하였다. 또한 들기름 저장중 과산화물가의 변화에 따른 유도기간 설정은 과산화물가가 80 meq/Kg에 도달하는데 걸리는 시간(일)으로 하였다.

(2) Headspace oxygen

35ml의 serum vial에 들기름 2g을 넣고 rubber septa로 sealing한 후 50℃ 항온기에서 저장하면서 serum vial내 headspace의 oxygen 및 nitrogen의 상대적 조성변화를 gas chromatograph(Hewlett Packard 5890, USA)로 측정하였으며 이것으로부터 headspace중의 oxygen 절대농도를 계산하여 μ moles O₂/ml로 표기하였다. 이때, gas chromatograph의 injector온도는 200℃, detector 온도는 200℃, oven 온도는 40℃로 하였고 column은 molecular sieve 5A를 충전한 stainless column (6ft.×1/8")을 이용하였다. Detector는 TCD를 사용하였고 carrier gas는 helium이었으며, flow rate는 30ml/min이었다.

(3) 공액이중결합 지방산

들깨를 볶음조건에 따라 볶은 후 착유한 들기름을 10g씩 분취하여 50℃ 항온기에 저장하면서 공액이중결합 지방산 함량을 측정하였다. 이때 공액이중결합 지방산함량 측정은 AOCS의 방법⁽⁵⁷⁾에 따랐다. 즉 들기름 0.1g에 25ml의 iso-octane을 가하고 1분간 교반한 후 온도 평형에 도달하도록 최소한 15분 이상을 실온에서 방치하고 spectrophotometer로 233nm에서 흡광도를 측정하였으며 다음과 같은 식에 의하여 공액이중결합 지방산함량을 계산하였다.

$$\text{Conjugated dienoic acid, \%} = 0.84(\text{As}/\text{bc} - 0.03)$$

- As : observed absorbency at 233nm
- b : cell length in centimeters
- c : concentration of sample in grams per liter of the final dilution used for the absorption measurement

(4) 전자 공여 작용

들기름과 갈색물질의 전자공여 작용은 DPPH(α, α -diphenyl- β -picrylhy-drazyl)에 대한 전자공여 효과로 환원력을 측정하였다. 즉 들기름 0.3g에 DMSO(dimethyl sulfoxide)를 가하여 10ml로 정용한 후 이중 0.5ml를 취하고 여기에 1.5×10^{-4} M DPPH용액 1.0ml를 가했다. 30초간 vortex mixer로 진탕한 후 공기중에서 30분간 방치하면서 반응 시키고 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 한편, 갈색물질 추출물의 전자공여 효과는 갈색물질 추출물 200 μ l를 1.5×10^{-4} M DPPH용액 5ml에 가하여 반응시킨 후 들기름의 경우와 같은 방법으로 520nm에서 흡광도를 측정하였으며 들기름과 갈색물질의 전자공여 효과는 두가지 모두를 시료에 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 흡광도를 백분율로 나타낸것으로 하였다. 즉,

EDA(electron donating ability, %)

$$= [1 - (\text{Absorbance of sample}/\text{Absorbance of blank})] \times 100$$

(5) Fluorescence

들기름 1g에 99.9% ethanol 20ml를 가하여 혼합한 후 Park등⁽⁵⁸⁾의 방법에 따라 spectrofluorometer(JASCO FP550, Japan)로 fluorescence를 측정하였다. 이때 excitation은 355nm로 고정하였으며 emission은 300~600nm로 하였다. 표준 용액은 1 μ g quinine sulfate/ml 0.01N H₂SO₄을 사용하였으며 이것의 값을 100으로 하여 시료의 fluorescence를 계산하였다.

마. 들기름의 향기성분 분석

향기성분을 포집하기 위해 연속 수증기 증류법에 사용되는 Likens-Nickerson장치(J & W Scientific, U.S.A.)를 이용하였다. 먼저 증류수 500ml를 1 l의 round flask에 넣고 여기에 들기름 50g을 가한 후 Fig. 1과 같은 장치에서 n-pentane/diethyl ether혼합용매 50ml(2:1, v/v)로 1시간 동안 향기성분을 추출하였다. 추출액에 sodium sulfate anhydrous를 가하여 냉장고에서 24시간 방치하였다. 이렇게 탈수한 추출액을 질소 기류하에서 농축하고 2.5 μ l를 취하여 gas chromatograph(Hewlett Packard 5890 series II plus, USA)로 다음과 같은 조건으로 분석하였다. 즉, capillary column은 CP-Wax(0.32mm \times 50m in length, film thickness 0.25 μ m, J & W, U.S.A.)를 사용하여 향기성분을 분석하였고, 이때 injector port와 detector port의 온도는 각각 230 $^{\circ}$ C와 280 $^{\circ}$ C였으며 column온도는 40 $^{\circ}$ C에서 5분간 유지한 다음 분당 2 $^{\circ}$ C로 220 $^{\circ}$ C까지 올리고 220 $^{\circ}$ C에서 30분간 유지하였다. Injector port의 압력은 13psi로 고정하였으며 detector는 FID를 사용하였다. 향기성분의 확인을 위해서 GC-MSD system(Mass Selective Detector, Hewlett Packard 5972, USA)을 사용하였고, electron impact는 70eV로 하여 이온화시켰다. Mass spectrum의 scan range는 35~350 m/z이었고 mass spectrum은 wiley nbs library로 확인하였다.

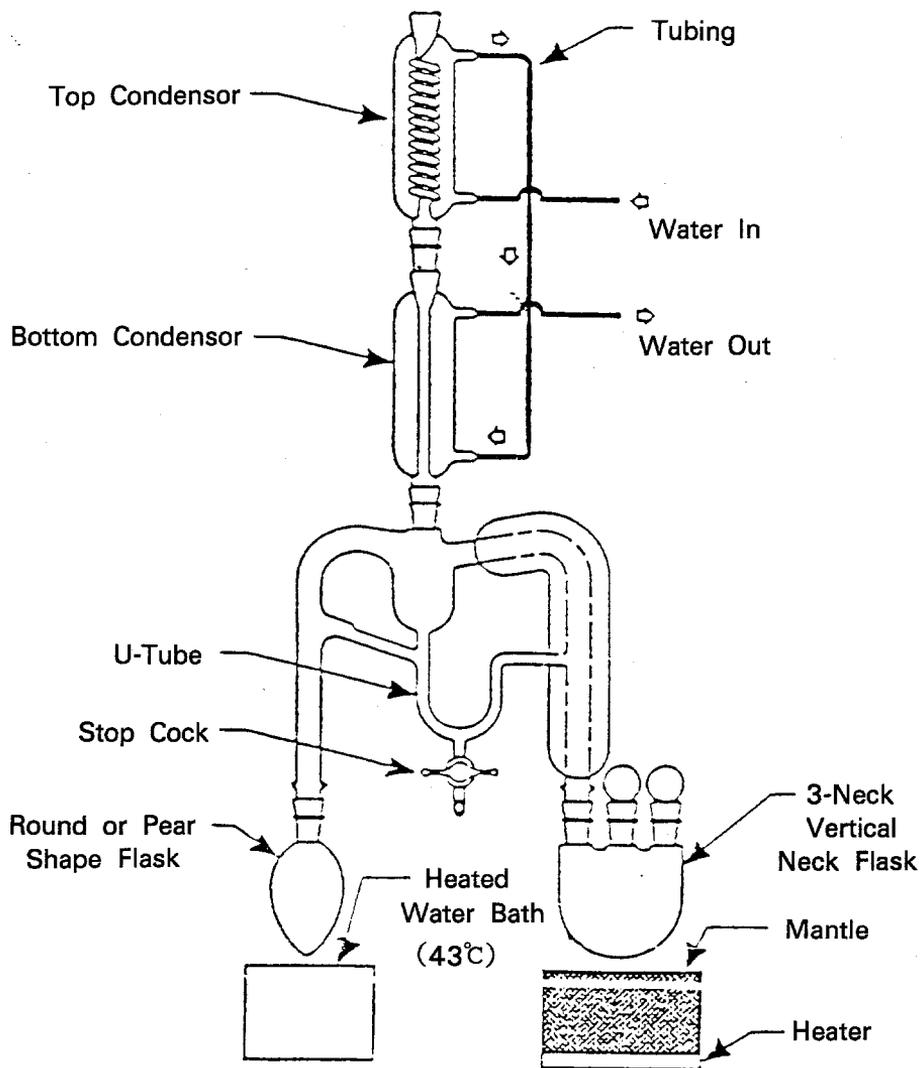


Fig. 1. Likens-Nickerson's apparatus used for the simultaneous steam distillation and extraction of flavor compounds.

바. 관능 검사

볶음조건에 따라 착유한 들기름의 관능검사를 위해 15명의 관능검사 요원을 선정하여 7점법으로 냄새 (고소한 냄새, 탄 냄새, 들깨 특유의 냄새), 색깔, 맛 (고소한 맛, 탄 맛, 들깨 특유의 맛), 종합적 기호도 등을 조사하였다. 조사결과는 분산분석과 Duncan test를 통한 다범위검정을 실시하였다.

사. 들기름 갈색도 및 갈색물질 분리

볶음조건에 따라 볶은 들깨로 부터 착유한 들기름 중의 갈색물질을 분리하기 위해 silica gel 60 (70~230 mesh, Merck)을 충전한 column (2.5×25 cm)에 들기름을 10g씩 loading하였다. 들기름의 지방질을 제거하기 위해 먼저 1ℓ의 hexane으로 용출한 hexane : diethyl ether (80:20, v/v) 혼합용매 2ℓ로 용출하였다. 다음에 diethyl ether와 chloroform을 각각 1ℓ씩 용출하여 지방질을 제거하였다. Column내에 충전되어 있던 silica gel을 모두 회수하여 상온에서 건조시킨 후 물 300ml로 2회 반복하여 갈색물질을 추출하였다.

추출된 갈색물질을 vacuum rotary evaporator로 45℃에서 완전 농축·건조한 후 물 3ml로 용해하여 spectrophotometer로 420nm에서 흡광도를 측정하였으며 이를 갈색도로 하였다.

아. 들깨박의 성분

(1) 아미노산

아미노산은 Heinrichson⁽⁵⁹⁾의 방법에 따라 Pico-Tag system (Waters,

USA)을 이용하여 분석하였다. 먼저 착유하고 남은 들깨박을 hexane으로 재탈지한 탈지 들깨박 0.5g을 20×150mm 튜브에 넣고 6N HCl 15ml를 가한 후 질소 충전을 하여 밀봉하고 110℃ 오븐에서 24시간 산가수분해 하였다. 산가수분해한 시료를 50ml정용플라스크에 옮긴 후 증류수로 정용하고 0.45 μ m membrane filter로 여과한 것을 아미노산 분석 시료로 하였다. 아미노산 분석시료를 유도체로 만들기 위한 순서는 다음과 같다. 먼저 아미노산 시료 10 μ m를 6×50mm 튜브에 넣고 감압건조기에서 50~60mm torr로 감압 건조하였다. MeOH 200 μ l, H₂O 200 μ l, triethylamine 100 μ l를 혼합한 용매에서 30 μ l를 취하여 감압 건조된 시료에 가하고 감압건조기에서 50mm torr로 재 건조시켰다.

MeOH 350 μ l, H₂O 50 μ l, triethylamine 50 μ l, phenylisothiocyanate (PITC) 50 μ l를 혼합하여 유도체 시약을 만든 후 재건조된 시료에 30 μ l를 가하고 상온에서 10 -20 분 정치 후 감압건조기 workstation에서 건조하였다.

건조 후 시료 튜브에 MeOH 30 μ l를 가하여 혼합한 후 재건조하고 sample diluent 100 μ l를 가하여 혼합한 것을 HPLC에 10 μ l씩 주입하여 아미노산 분석을 행하였다. 이때 HPLC 조건은 Table 3과 같다.

Table 3. Operational conditions of HPLC for the determination of amino acids in defatted perilla cake

Instrument	JASCO PV - 980 pump JASCO HG- 980 -30 High pressure gradient module JASCO 851 - AS Autosampler JASCO 807 - IT Integrator
Detector	JASCO UV - 975 UV/VIS Detector
Column	PICO - TAG Column (3.9×150mm, Waters)
Integrator	JASCO 807 -IT Integrator
Eluting Solvent	Eluent A 0.14M sodium acetate trihydrate 0.05% triethylamine 1L HPLC grade water pH 6.4 with phosphoric acid Eluent B 60% acetonitrile

(2) 당

들깨시료 10g을 분쇄한 후 n-hexane 100ml를 가하여 30분간 교반하고 15,000 × g에서 20분간 원심분리하였다. 원심분리 잔사에 n-hexane 100ml를 가하여 같은 방법으로 탈지하였다. 탈지 후 남은 잔사를 감압시킨 것에 20배의 증류수를 가하여 30분간 교반하고 200mesh sieve를 통과시켜 수용성 성분만을 동결 건조하여 당분석용 시료로 하였다. 동결 건조한 시료는 Blakeney 등⁽⁶⁰⁾의 방법에 따라 가수분해, 환원과정을 거쳐 acetylation하여 gas chromatography로 분석하였다. 이때 사용한 gas chromatograph (Hewlett Packard 5890 Series II plus, USA)의 조작 조건은 다음과 같다. 즉, Detector는 FID, 온도 300℃, injector온도 275℃, oven온도 220℃, Column은 DB225 (length 30meters, ID 0.25mm, film thickness 0.25 μ m, J&W, USA) capillary column을 사용하였으며 carrier gas는 helium, split ratio는 50:1로 하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

1. 볶음조건 및 착유조건에 따른 들기름의 수율변화

가. 압착법에 따른 수율변화

온도 및 시간을 달리하여 볶은 들깨로부터 착유시 압착기의 압력을 100~700 kg/cm²로 하였을때 들기름의 착유율의 변화는 Table 4와 같다. 즉 볶음온도와 시간이 길어질수록 들기름의 착유율이 높아지는 경향을 보였으나 큰 차이는 없었고 210℃에서 30분간 볶아 700kg/cm²의 압력으로 착유한 경우에는 약 80%의 착유율을 나타냈다. 볶지 않고 착유한 들기름의 착유율은 150℃에서 10분, 20분, 30분 볶았을때와, 170℃에서 10분, 20분, 30분 볶아서 착유한 들기름과 비슷한 수준이었다. 한편 착유압력에 따른 착유율의 변화는 100~500 kg/cm²의 압력구간에서는 압력상승에 따라 착유율이 급격히 증가하였으나 500 kg/cm²이상에서는 완만해지는 것으로 나타났다.

Table 4. Changes in extraction yield of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

(%)

Roasting conditions		Pressure (kg/cm ²)				
Temp.(°C)	Time(min)	100	200	300	500	700
150	10	30.6	49.8	59.8	69.4	76.7
	20	31.1	45.7	54.7	66.6	73.7
	30	29.3	46.8	58.4	68.6	74.7
170	10	28.4	48.2	57.8	67.9	74.2
	20	28.2	48.3	56.7	68.4	75.6
	30	29.4	49.6	59.5	69.2	75.4
190	10	30.2	48.3	58.0	68.4	75.0
	20	30.4	49.6	59.8	69.8	76.2
	30	33.5	50.7	60.9	70.6	77.2
210	10	31.3	50.5	60.0	69.6	75.9
	20	35.3	54.1	63.0	72.2	78.7
	30	37.8	55.7	64.8	73.8	80.3
Unroasted		30.1	47.9	58.4	68.8	76.6

나. 초임계 유체를 이용한 추출법에 따른 수율변화

초임계 추출장치를 이용하여 추출온도를 40, 50, 60, 70°C로 하고 추출압력을 4000, 5000, 6000, 7000psi로 하였을때 들기름의 수율변화를 Fig. 2 ~5에 나타내었다. 먼저 추출압력에 따른 수율변화를 살펴보면 4000psi를 제외하고는 최대 3kg의 이산화탄소를 통과시켰을때 약 95% 이상의 추출율을 나타내 매우 높은 수율을 나타내었다. 특히 모든 온도 범위에서 압력이 증가함에 따라 수율이 증가하였으며 4000~5000psi 사이에서 크게 나타났다. 이러한 결과는 4000psi와 5000psi 사이에서 밀도변화가 크게 변화하기 때문인 것으로 판단되었다. 온도변화에 따른 수율변화는 7000psi의 경우를 제외하고는 온도상승에 따라 수율이 떨어지는 것으로 나타났으며 이러한 이유는 온도상승에 따른 이산화탄소의 밀도감소에 따른 영향 때문인 것으로 생각되었다. 이상의 결과를 요약해보면 초임계 추출장치로 들기름을 추출할 경우 추출온도는 40~50°C, 추출압력은 5000~6000psi가 효과적인 것으로 나타났으며 수율 역시 기존 압착법보다 10~20% 정도 향상될 수 있음을 보여주었다. 그러나 이 방법은 장치가격이 고가이기 때문에 현재는 경제성이 없으나 미래 지향적인 연구를 수행한다는 측면에서 본 실험결과는 매우 중요하다고 할 수 있다.

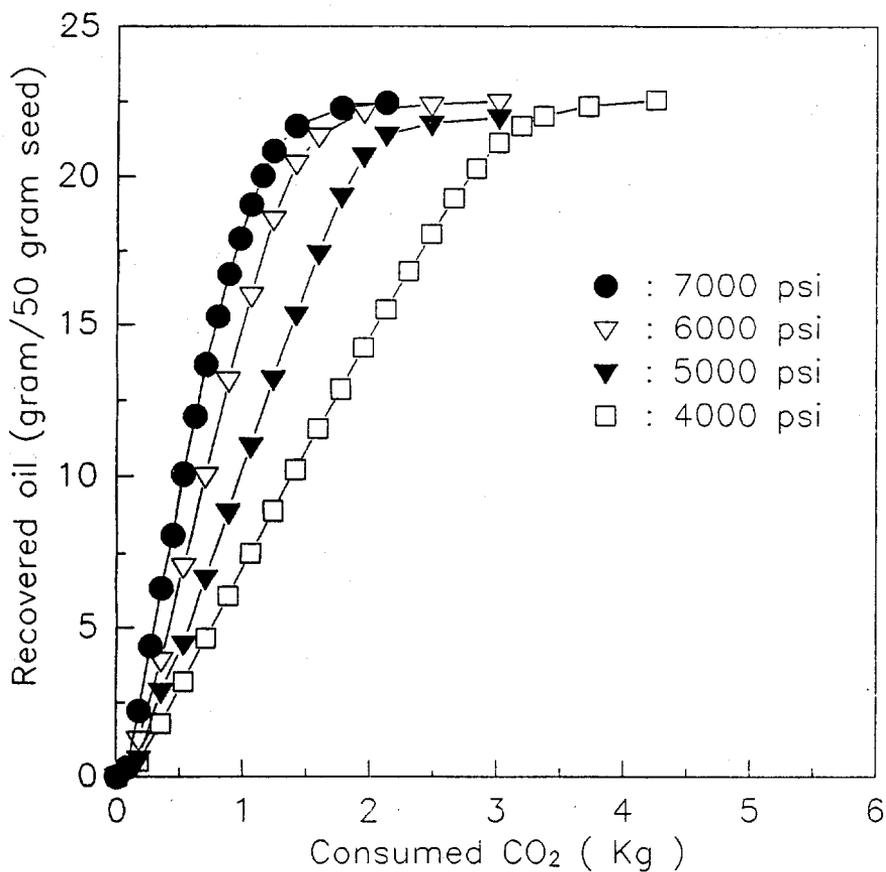


Figure 2. Effect of pressure on the extraction of perilla oil with supercritical CO₂ at 40 °C.

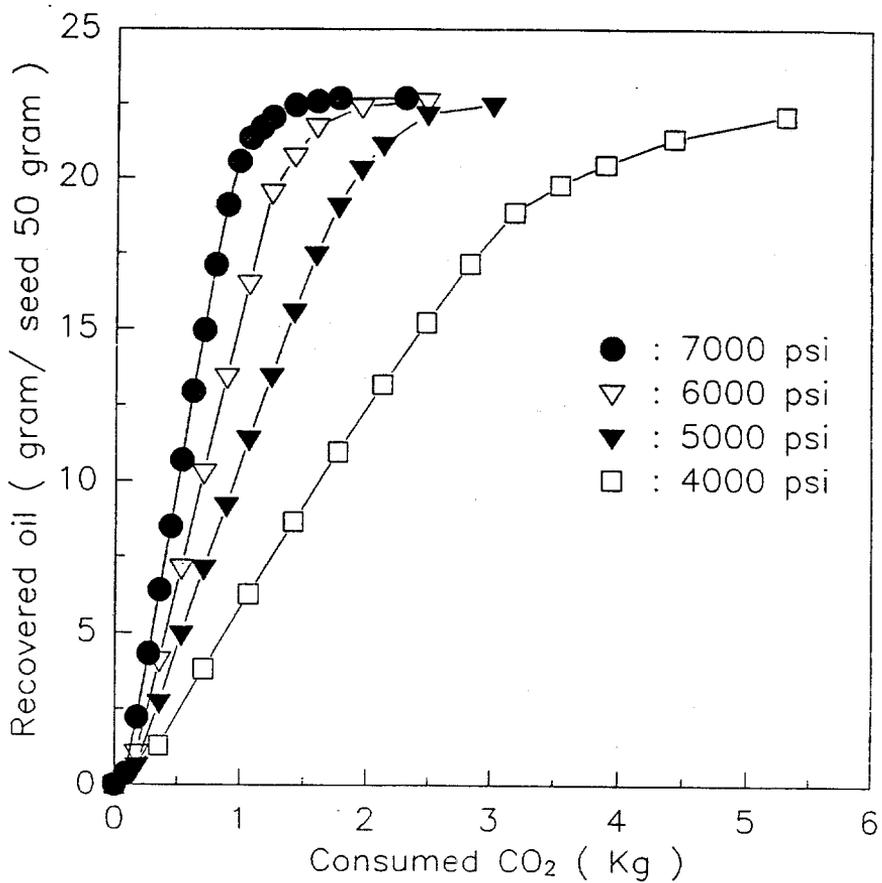


Figure 3. Effect of pressure on the extraction of perilla oil with supercritical CO₂ at 50 °C.

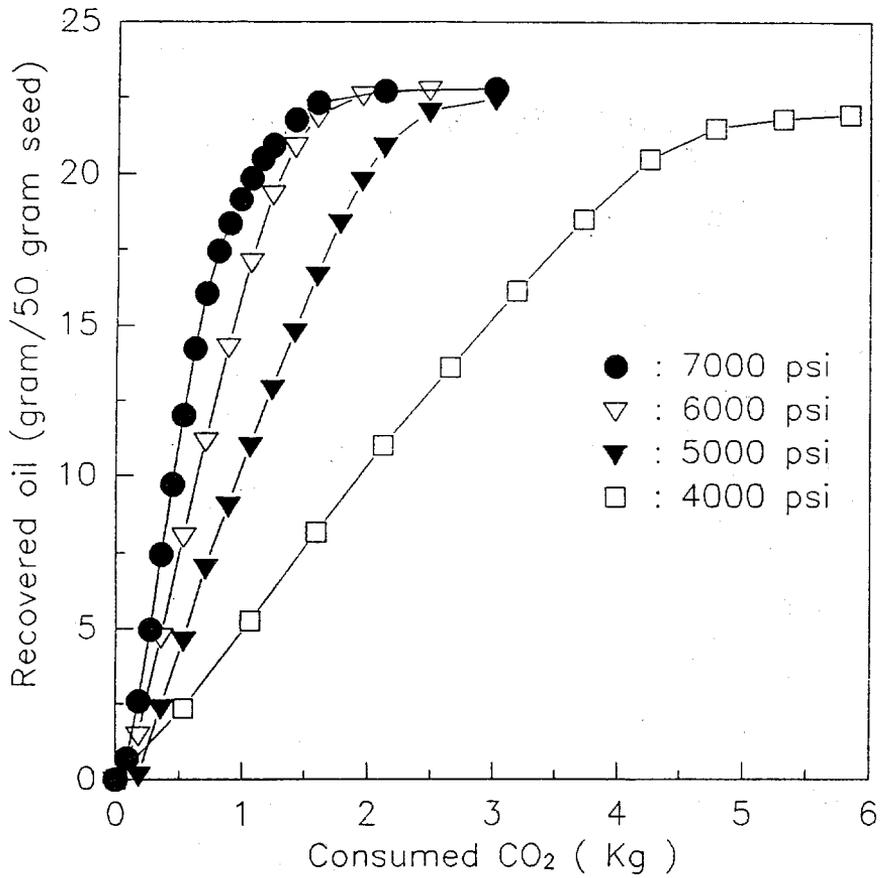


Figure 4. Effect of pressure on the extraction of perilla oil with supercritical CO₂ at 60°C.

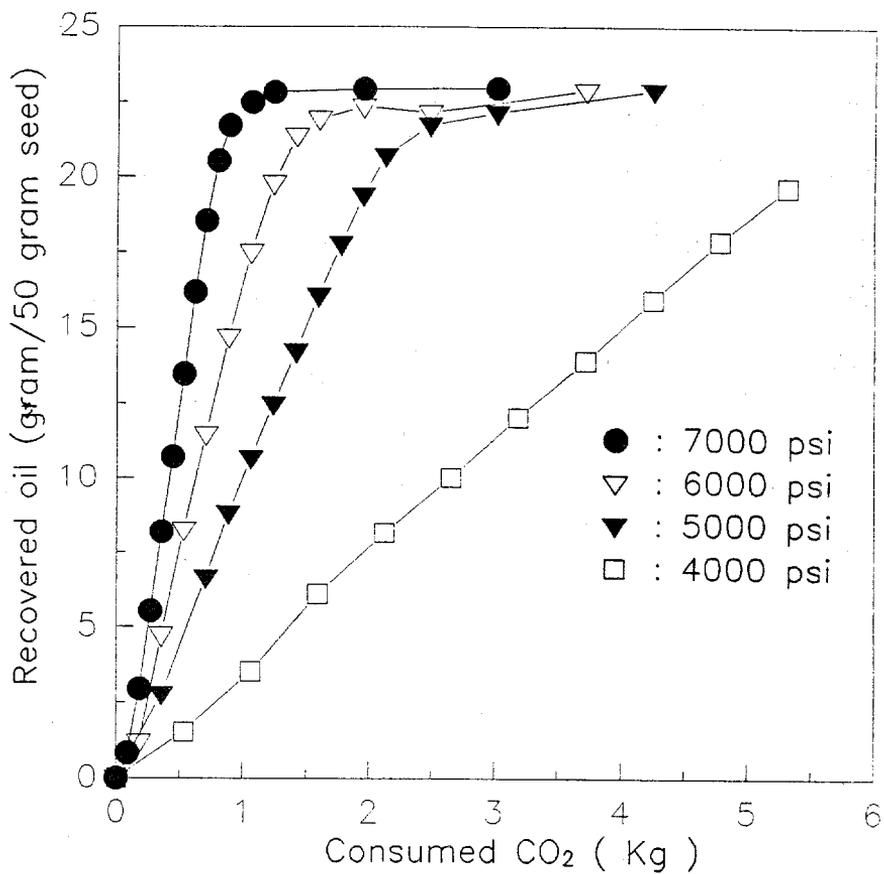


Figure 5. Effect of pressure on the extraction of perilla oil with supercritical CO₂ at 70°C.

2. 볶음조건에 따른 들기름의 성분변화

가. 수분

들기름중의 수분함량은 0.02~0.07%범위였으며 볶음온도가 높아지고 시간이 길어질수록 수분함량이 약간씩 감소하는 경향을 보였는데 그 결과는 Table 5와 같다. 즉 볶지 않고 착유한 들기름에는 수분이 약 0.06%정도 함유되어 있었고, 150℃에서 10, 20, 30분간 볶아 착유한 들기름 중에는 수분함량이 0.06%로 볶지않은 대조구와 차이가 없었다. 190℃에서 20분 볶은 경우 수분함량이 0.03%로 대조구에 비해 ½감소하였고, 210℃에서 10, 20, 30분 볶은 경우 각각 0.02%의 수분을 함유해 볶지 않고 착유한 들기름에 비해 수분함량이 역시 ½로 감소하였다.

Table 5. Changes in moisture content of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	Moisture contents (%)
150	10	0.06
	20	0.06
	30	0.06
170	10	0.05
	20	0.07
	30	0.05
190	10	0.05
	20	0.03
	30	0.03
210	10	0.02
	20	0.02
	30	0.02
Unroasted		0.06

나. 지방산 조성

볶음조건에 따라 착유한 들기름의 지방산 조성을 조사한 결과는 Table 6과 같다. 즉, 들기름의 지방산은 대체적으로 palmitic acid($C_{16:0}$), stearic acid($C_{18:0}$), oleic acid($C_{18:1}$), linoleic acid($C_{18:2}$), linolenic acid($C_{18:3}$) 등으로 구성되어 있으며 전체적으로 linolenic acid의 함량이 60%를 넘어 들기름의 가장 주된 지방산임을 알 수 있었다. 그리고 포화지방산은 전체지방산의 8.4~9.8%를 차지하였고 불포화지방산이 88% 이상으로 나타나 들기름의 불포화도가 매우 높음을 알 수 있었다. 한편, 모⁽⁶¹⁾는 들기름의 지방산 함량중 linolenic acid가 58%, linoleic acid와 oleic acid가 각각 14%와 16%라고 하여 본 논문의 결과와는 linolenic acid와 linoleic acid 함량에 있어 약간의 차이가 있었다. 볶음온도 150~210℃와 볶음시간 10~30분 범위에서 볶은 들깨로부터 착유한 들기름의 경우에는 oleic acid나 linoleic acid의 함량변화는 나타나지 않았고 linolenic acid의 함량 역시 변화가 없었다. Yen⁽⁶²⁾은 참깨를 180, 200, 220, 240, 260℃에서 30분간 볶아 착유한 참기름의 지방산 조성을 조사하여 보고하였는데 220℃까지는 참기름의 지방산 조성 변화가 거의 없었으나 240℃와 260℃에서 볶아 착유한 경우에는 oleic acid와 linoleic acid의 함량이 크게 줄어 들었다고 보고하여 볶음온도 220℃까지는 참기름의 지방산 조성 함량 변화가 없었다고 보고한 것과 본 실험의 결과는 유사한 경향을 나타내었다.

Table 6. Changes in fatty acid composition of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Fatty acid(%)				
		Saturates		Unsaturates		
Temp.(°C)	Time(min)	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
150	10	7.9	2.0	16.4	11.8	61.0
	20	6.7	2.1	16.6	12.0	61.7
	30	6.5	2.0	16.5	11.8	62.4
170	10	7.4	2.0	16.2	12.0	61.8
	20	6.5	2.1	16.4	12.0	62.0
	30	6.7	2.1	16.4	11.9	62.1
190	10	6.5	2.1	16.5	11.9	62.2
	20	6.8	2.1	16.5	12.1	61.5
	30	6.4	2.1	17.0	12.1	60.7
210	10	6.5	2.0	16.9	12.0	61.5
	20	7.6	2.0	16.7	11.9	60.1
	30	6.7	2.1	17.3	12.1	59.8
Unroasted		7.3	2.0	16.4	11.6	61.7

다. 인 및 인지지방질

볶음조건에 따른 들기름 중의 인 함량의 변화는 Table 7과 같다. 즉 인 함량의 변화를 살펴보면 볶음온도가 높아지고 시간이 길어질수록 약간씩 감소하는 경향을 보이다가 190℃에서 30분, 210℃에서 20분, 30분 볶은 경우에 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 한편, 들깨를 볶지 않고 착유한 들기름의 경우에는 약 0.1mg/100g으로 매우 적은 양이 검출되었는데 항산화제 또는 항산화제의 synergist로 알려져 있는 인지지방질의 함량 변화와 인지지방질을 구성하는 인의 함량변화는 매우 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되었다.

Table 7. Changes in phosphorus content of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Phosphorus content (mg%)
Temp.(℃)	Time(min)	
150	10	15.6
	20	20.0
	30	16.4
170	10	20.7
	20	17.4
	30	15.7
190	10	19.9
	20	17.1
	30	4.5
210	10	19.0
	20	1.5
	30	0.4
Unroasted		0.1

들기름 중에는 phosphatidylethanolamine(PE), phosphatidylinositol(PI), phosphatidylcholine(PC), phosphatidic acid(PA) 등의 인지지방질이 함유되어 있으며 볶음조건에 따라 착유한 들기름중의 인지지방질조성의 함량변화는 Table 8 및 Fig. 6~11과 같다. 전체적으로 4가지 인지지방질 중 PC의 함량이 가장 높고, 다음으로는 PE, PI였으며 PA의 함량이 가장 적었다. 150℃에서 볶은 경우에는 볶음시간이 길어짐에 따라 인지지방질 함량의 변화가 크지는 않았지만 20분에 비해 30분의 경우 PE가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 170℃의 경우에는 볶음시간 10분에 비해 20분일 경우 PC를 제외한 PE, PI, PA 모두가 급격히 감소하고, 190℃의 경우 볶음시간 20분 이상에서는 PE가 모두 파괴되어 거의 검출되지 않았으며 볶음시간 30분에서는 PC의 함량도 급격히 감소하기 시작했다. 210℃에서 20분 볶은 경우에는 PC도 거의 확인되지 않았고 30분 볶은 경우에는 PE, PI, PA, PC등 모든 지방질이 대부분 파괴된 것을 알 수 있었다. Fig. 6과 7은 150℃에서 10분 볶아 착유한 들기름과 190℃에서 10분간 볶아 착유한 들기름의 인지지방질 함량변화를 나타낸 것으로서 190℃에서 10분간 볶아 착유한 들기름은 150℃에서 10분간 볶아 착유한 들기름에 비해 PE, PI, PA의 함량이 1/2이상 감소한 반면 PC의 함량은 큰 차이가 없음을 나타내고 있다. 한편 Kashima 등⁽⁶³⁾은 들기름에 인지지방질을 첨가하여 인지지방질의 항산화 효과를 조사하였는데 PE는 효과적이나 PC는 별로 효과가 없었다고 하였다. 그러나 King 등⁽⁶⁴⁾은 연어유에 인지지방질을 첨가하였을 경우 PC와 PE가 모두 효과가 있었다고 하였다.

이와 같이 인지지방질 자체가 유지내에서 항산화 효과를 나타낸다는 보고가 있지만 들기름의 경우에는 저장 안정성이 높은 것일수록 인지지방질의 함량은 적게 나타났다. 이것은 들깨의 볶음과정중에 인지지방질이 파괴된 것으로 판

단되며 Weete 등⁽⁶⁵⁾이 열처리에 따라 soybean lecithin에 함유되어 있는 noncholine phosphatides가 분해된다는 보고와 일치하는 것이다. 또한 볶지 않고 착유한 들기름의 경우 인지지방질이 거의 검출되지 않았는데 이는 들깨 중에 분포되어 있는 지방질 입자가 단백질과 emulsion형태로 되어 있고 열처리에 의해 단백질이 변성되면서 지방질이 쉽게 빠져나올 수 있는 반면 열처리가 없었기 때문에 지방질이 쉽게 빠져나오지 못했기 때문인 것으로 판단되었으며 이와함께 볶지않고 착유한 들기름의 인함량이 매우 적은 것도 인지질의 경우와 같은 이유때문으로 생각되었다.

Table 8. Changes in phospholipid composition of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Phospholipids (mg/100g)			
Temp.(°C)	Time(min)	PE	PI	PA	PC
150	10	200	135	27	206
	20	192	105	23	286
	30	118	105	21	253
170	10	166	111	26	259
	20	24	14	18	226
	30	3	11	14	213
190	10	82	39	12	256
	20	trace	8	6	230
	30	trace	4	4	119
210	10	trace	23	9	170
	20	trace	5	2	trace
	30	trace	trace	trace	trace
Unroasted		trace	trace	trace	trace

PE ; Phosphatidylethanolamine, PI ; Phosphatidylinositol

PA ; Phosphatidic acid, PC : Phosphatidylcholine

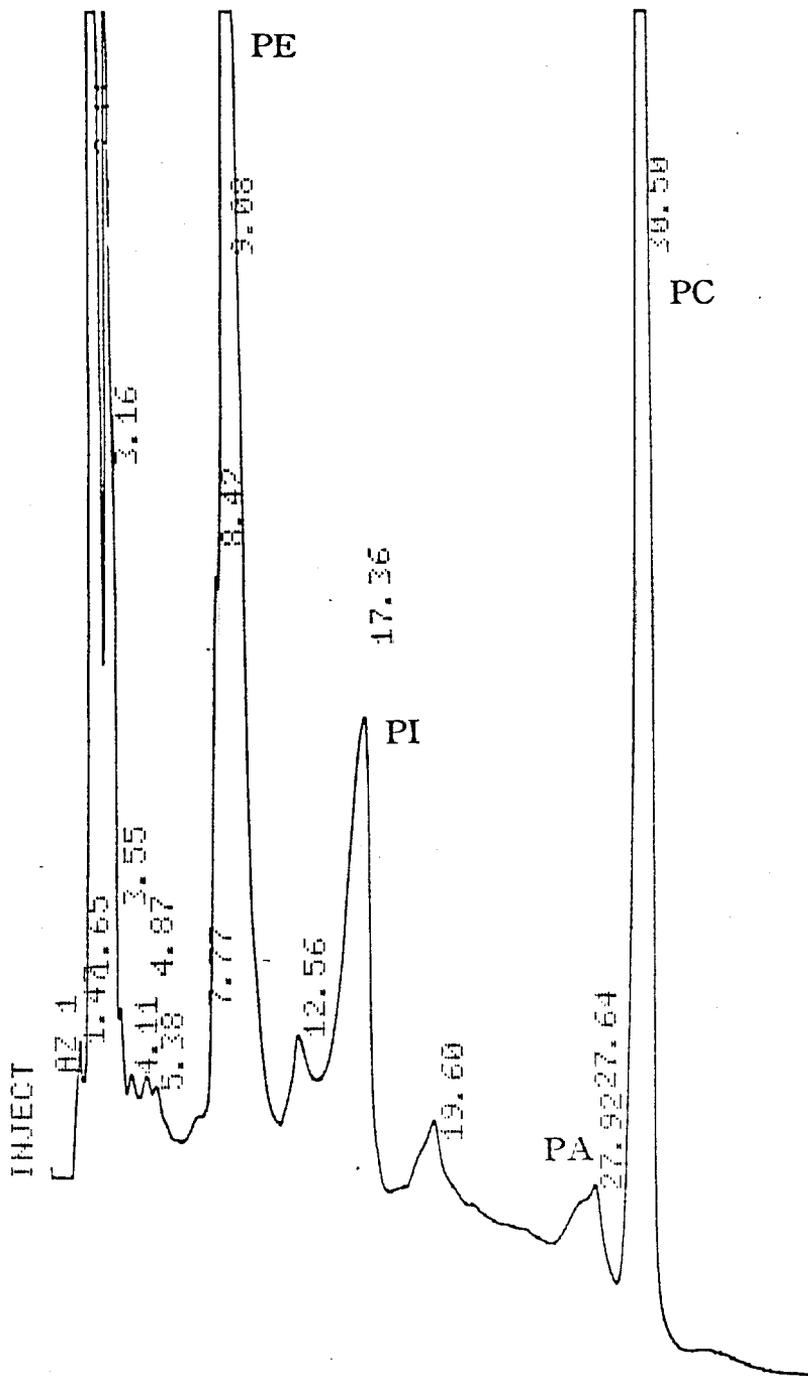


Fig. 6 HPLC chromatogram of phospholipids of the oil extracted from perilla seed roasted at 150°C for 10min

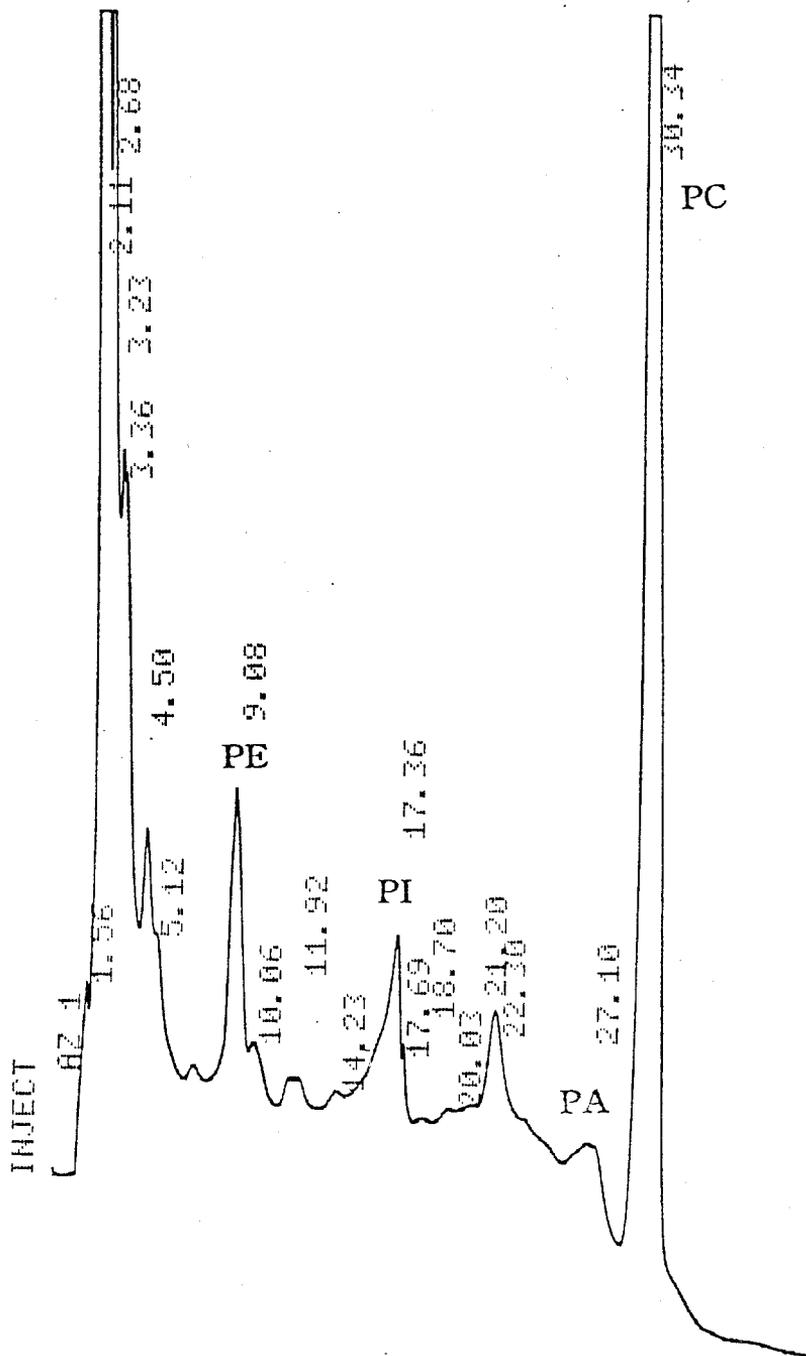


Fig. 7 HPLC chromatogram of phospholipids of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 10min

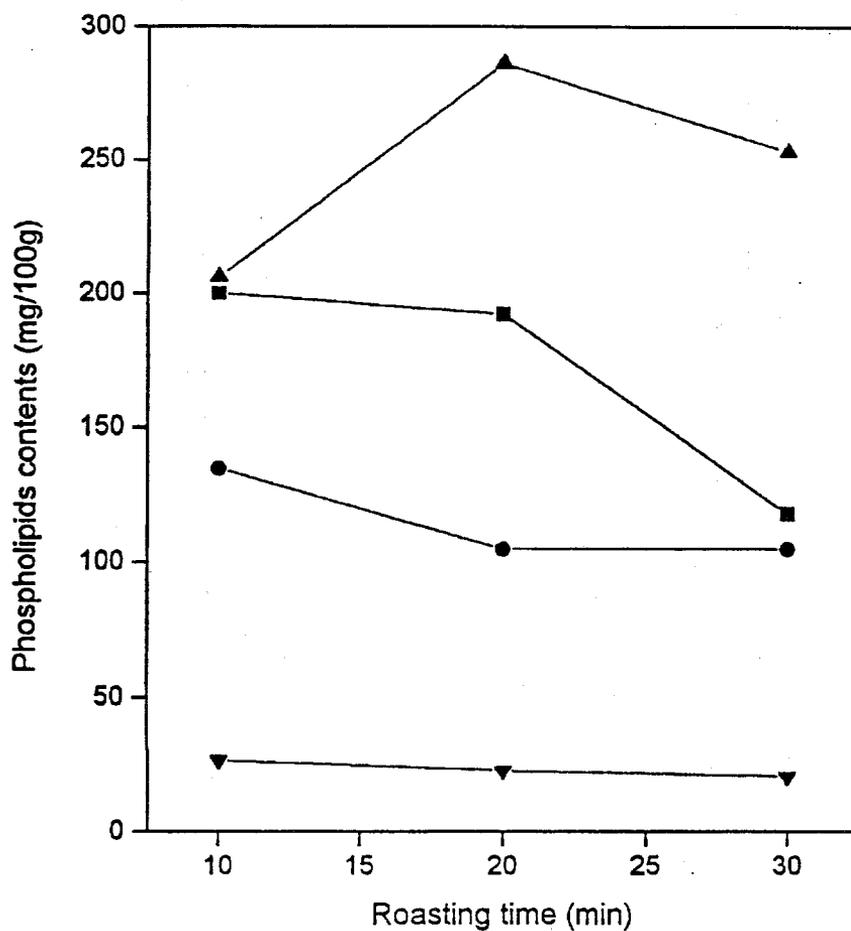


Fig. 8 Changes of phospholipid content of the oil extracted from perilla seed with different roasting times at 150°C

▲— Phosphatidylcholine ■— Phosphatidylethanolamine
 ●— Phosphatidylinositol ▼— Phosphatidic acid

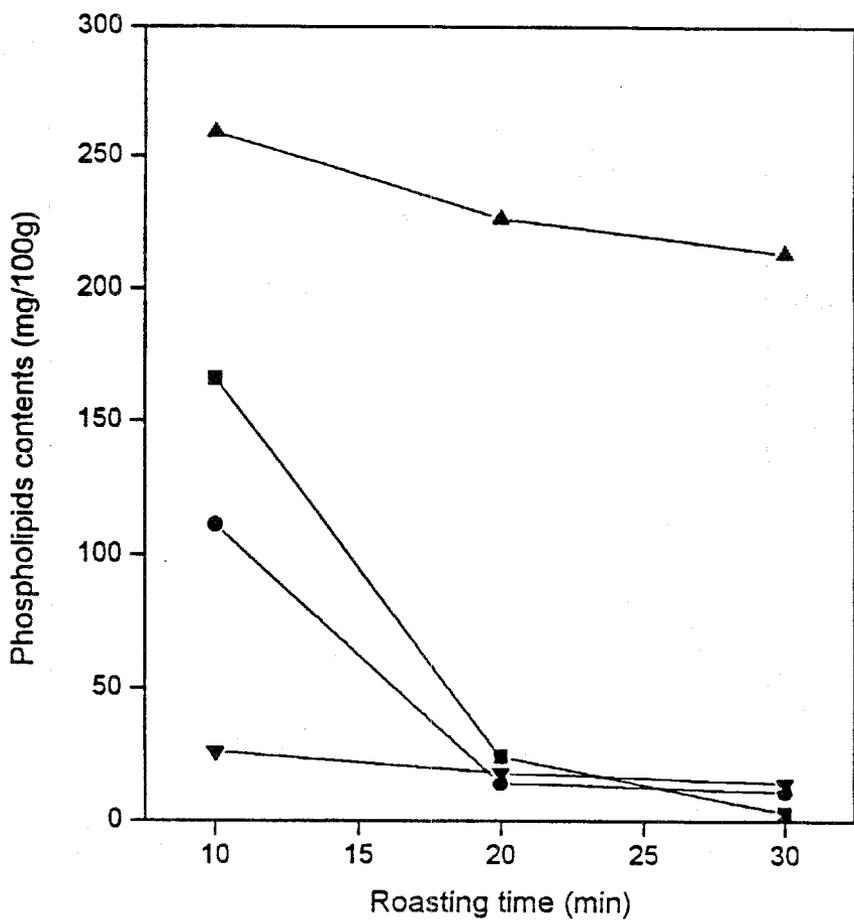


Fig. 9 Changes of phospholipid content of the oil extracted from perilla seed with different roasting times at 170°C

- ▲— Phosphatidylcholine —■— Phosphatidylethanolamine
- Phosphatidylinositol —▼— Phosphatidic acid

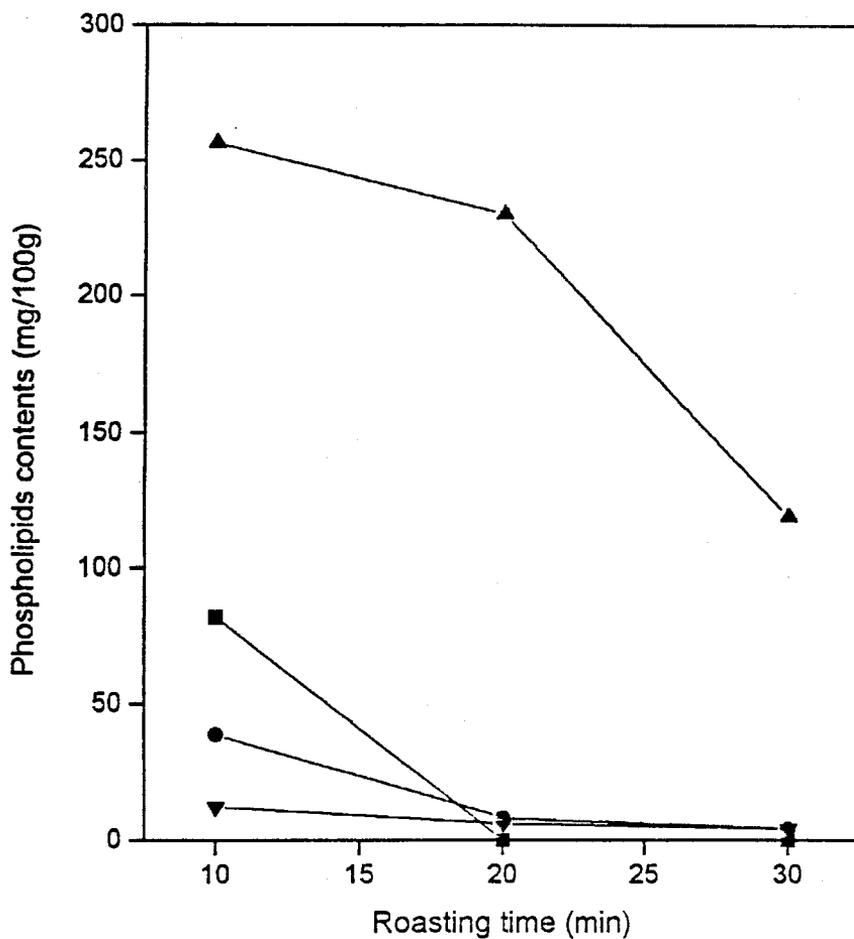


Fig. 10 Changes of phospholipid content of the oil extracted from perilla seed with different roasting times at 190°C

▲ Phosphatidylcholine ■ Phosphatidylethanolamine
 ● Phosphatidylinositol ▼ Phosphatidic acid

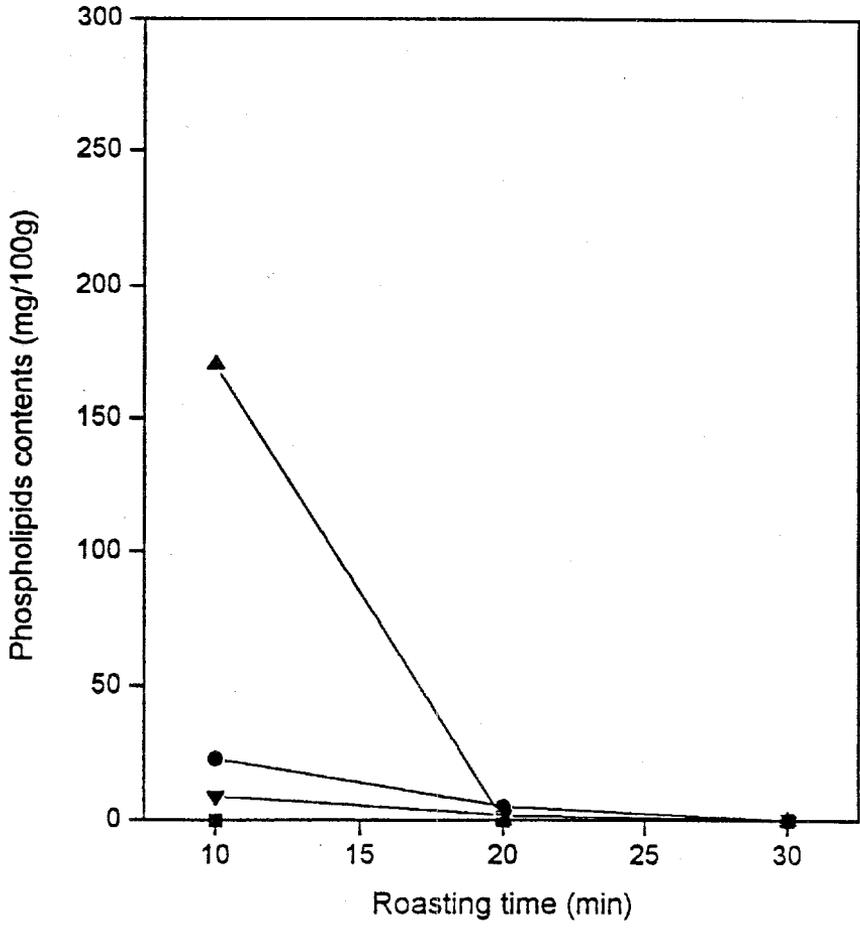


Fig. 11 Changes of phospholipid content of the oil extracted from perilla seed the different roasting times at 210°C

- ▲— Phosphatidylcholine
- Phosphatidylinositol
- Phosphatidylethanolamine
- ▼— Phosphatidic acid

라. Tocopherol

볶음조건에 따른 들기름 중의 tocopherol함량의 변화는 Table 9와 같다. 즉, 들기름 중의 tocopherol은 α , β , γ , δ 가 모두 검출되었으며 그 중 γ 형이 가장 높았고 β 형은 미량이었다. 들깨의 볶음조건에 따라 착유한 들기름의 tocopherol함량은 볶음온도나 시간에 의해 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 전체적으로 총 tocopherol함량은 약 970~1560 ppm의 범위였으며 들깨의 볶음조건에 따라 착유한 들기름의 산화안정성의 순서와 tocopherol함량과는 일치하지 않았고, 들기름에서는 일반적으로 알려져있는 tocopherol의 항산화 효과를 판단하기 어려웠다.

한편, 차 등⁽¹⁹⁾은 들기름에 tocopherol을 농도별로 첨가하여 들기름의 산화안정성 향상실험을 하였으나 유도기간의 차이가 없었다고 하였고 이때 시료로 사용한 들기름 중의 tocopherol은 α -, β -, γ -, δ -tocopherol이 모두 검출되었고 총 함량은 약 400ppm정도라고 하여 본 실험의 결과와는 많은 차이가 있었다. 그러나, 차 등이 사용한 들기름은 시중에서 구입한 것으로 착유한지 1개월 이상이 지나 수증기 증류법으로 재정제한 것이므로 본 실험 결과와는 비교하기 어려울 것으로 판단되었다.

Table 9. Tocopherol contents of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

(ppm)

Roasting conditions		Tocopherols				Total
Temp.(°C)	Time(min)	α	β	γ	δ	
150	10	51.4	8.9	967.0	17.9	1045.2
	20	51.3	9.6	959.4	18.3	1038.6
	30	49.6	9.5	893.6	17.5	970.1
170	10	65.7	13.0	1082.5	20.0	1181.1
	20	74.3	9.3	1154.9	20.2	1258.7
	30	55.6	8.9	1247.4	18.9	1330.8
190	10	64.0	11.7	1021.0	18.6	1115.3
	20	62.2	10.2	1315.8	19.6	1407.7
	30	61.6	11.8	1233.1	19.1	1325.6
210	10	69.8	9.2	1211.7	19.9	1310.6
	20	64.6	11.3	1469.4	21.1	1566.3
	30	44.4	10.4	1111.1	20.2	1186.1
Unroasted		60.2	9.0	1096.6	18.6	1184.4

3. 볶음조건에 따른 들기름의 특성변화

가. 산화안정성

볶음조건을 달리하여 착유한 들기름을 50℃의 항온기에 저장하면서 산화안정성과 관련되는 과산화물가, O₂, 공액이중결합의 변화 등을 살펴보았다. 먼저 볶음조건에 따라 착유한 들기름의 저장 중 과산화물가변화는 Fig. 12~15와 같다.

Fig. 12는 150℃에서 10, 20, 30분 들깨를 볶아 착유한 들기름의 과산화물가변화를 나타낸 것으로 유도기간이 각각 9, 9, 11일로 대조구, 즉 볶지 않고 착유한 들기름의 3.9일보다는 높았고, 비교구인 시판대두유의 18일보다는 짧았다. Fig. 13은 170℃에서 10, 20, 30분 들깨를 볶아 착유한 들기름의 과산화물가변화를 나타낸 것으로 유도기간이 각각 11, 13, 14일로 나타나 대조구와 150℃에서 10, 20, 30분 볶아 착유한 들기름보다는 산화안정성이 연장되었으나 비교구인 시판대두유보다는 짧았다. Fig. 14와 15는 들깨를 190℃와 210℃에서 각각 10, 20, 30분 볶아 착유한 들기름의 과산화물가변화를 나타낸 것이다. 유도기간은 들깨를 190℃에서 10, 20, 30분간 볶아 착유한 경우 12, 15, 24일이었고, 210℃에서 10, 20, 30분간 볶아 착유한 들기름의 경우에는 14, 34, 55일로 나타나, 190℃에서 30분간 볶아 착유한 들기름과 210℃에서 20, 30분 볶아서 착유한 들기름은 비교구인 시판대두유보다도 산화안정성이 높은 것으로 나타났다. 따라서 전체적으로 들깨의 볶음온도가 높아지고 또 볶음시간이 길어질수록 착유한 들기름의 산화안정성이 높아지는 경향을 보였다.

지금까지 일반적으로 유지의 산화안정성에 영향을 줄 수 있는 요인들 즉, 인지방질이나 tocopherol 함량을 들기름에 대해 조사해 본 결과 인지방질은 볶음온도가 높아지고 시간이 길어질수록 감소하는 경향을 보였고,

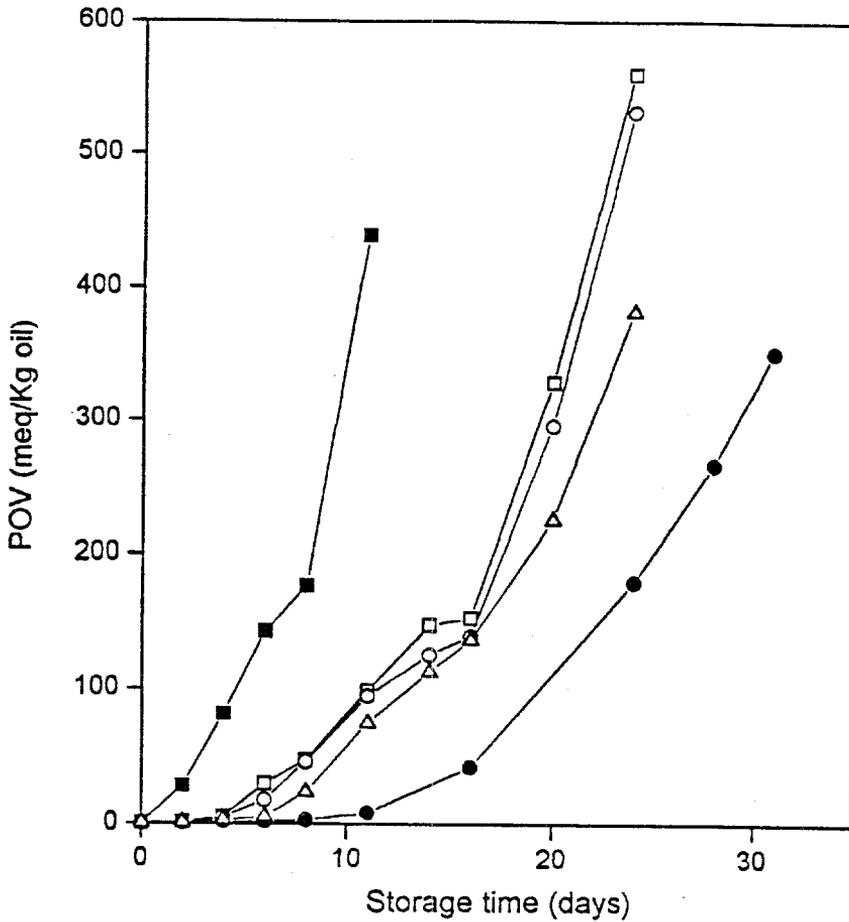


Fig.12 Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 150°C for 10min
- roasted at 150°C for 20min
- △— roasted at 150°C for 30min

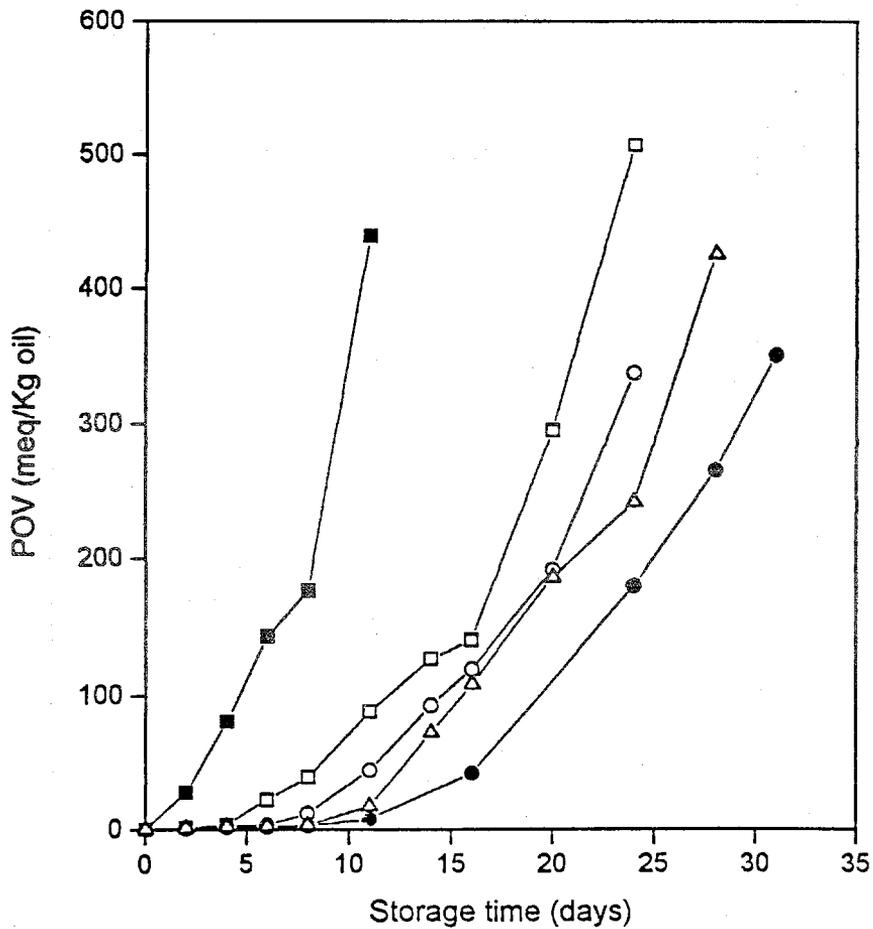


Fig. 13 Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- roasted at 170°C for 10min
- roasted at 170°C for 20min
- △— roasted at 170°C for 30min
- Soybean oil (commercial)

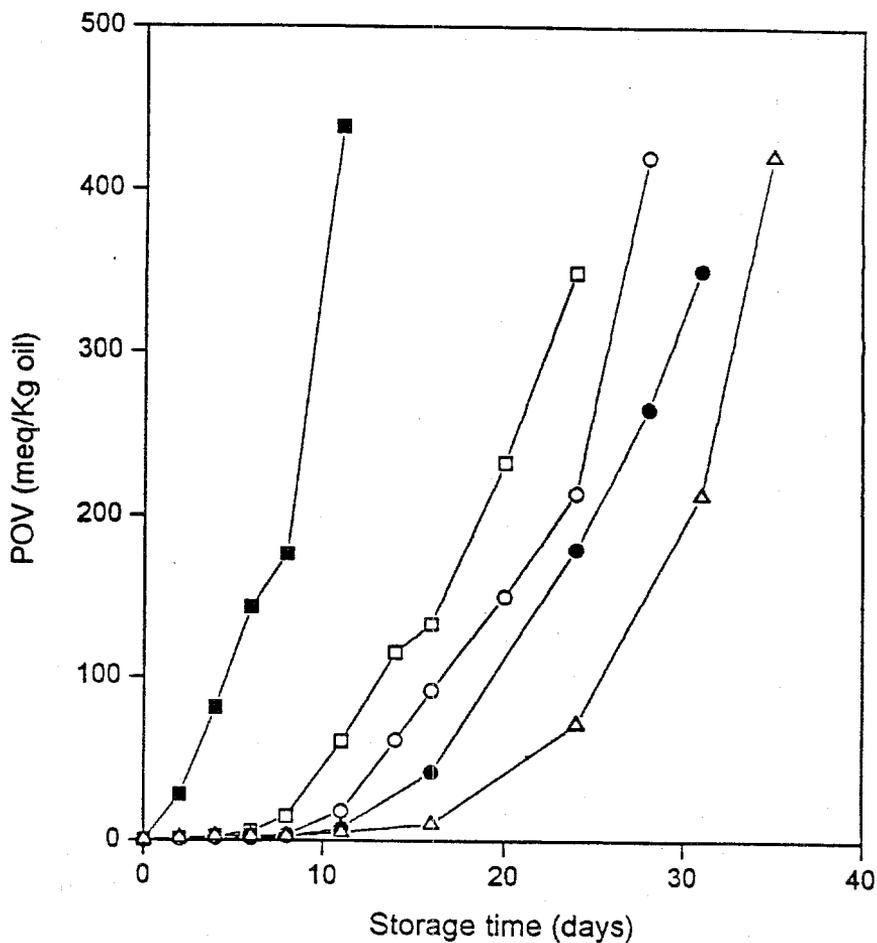


Fig. 14. Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- roasted at 190°C for 10min
- △— roasted at 190°C for 30min
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 190°C for 20min

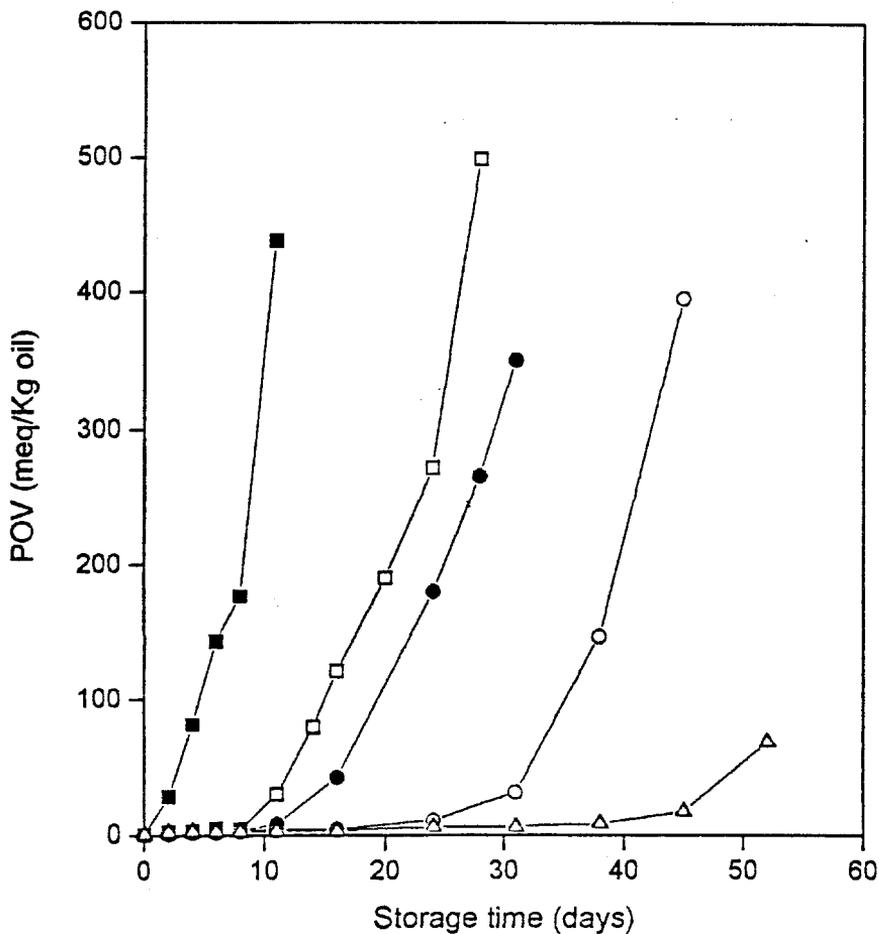


Fig. 15. Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 210°C for 10min
- roasted at 210°C for 20min
- △— roasted at 210°C for 30min

tocopherol함량은 큰 변화가 없었다. 이러한 것으로 미루어 볶음온도가 높아지고 볶음시간이 길어짐에 따라 착유한 들기름의 산화안정성이 증가하는 것은 볶음 조건에 의해 들기름의 산화안정성에 영향을 줄 수 있는 물질이 형성되었기 때문이며 당 및 아미노산의 함량이 볶음온도 190°C, 볶음시간 30분 이후에 크게 감소하는 경향을 보이는 것과 관련하여 Maillard 반응물의 생성이 그 원인인 것으로 생각되었다.

Yen 등⁽⁶⁶⁾은 참깨를 180, 190, 200, 210°C에서 30분간 볶아 착유한 참기름을 60°C에서 저장하면서 산화안정성의 변화를 조사하였는데 이때 200°C에서 볶아 착유한 참기름이 가장 산화안정성이 우수하였다고 하였으며 25°C의 암소에서 저장시에는 210°C에서 볶아 착유한 들기름이 가장 산화안정성이 우수하다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다.

한편 들기름을 밀봉한 vial내에 저장하면서 headspace의 산소함량을 측정 한 결과는 Fig. 16~19와 같다. 들깨를 150°C에서 볶아 착유한 들기름의 경우에는 들깨의 볶음시간과는 관계없이 초기에 급격히 산소함량이 감소하는데 반하여, 190°C와 210°C에서 볶아 착유한 들기름의 경우에는 들깨의 볶음시간이 증가함에 따라 산소함량 감소 속도가 완만해졌으며 볶음시간에 따른 산소함량 감소속도의 차이가 150, 170°C의 경우보다 커졌음을 보여 주었다. 이것을 시판 대두유와 비교해 보았을때 150°C에서 10, 20, 30분 볶은 경우와 170°C에서 10, 20, 30분 190°C에서 10, 20분 그리고 210°C에서 10분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 밀봉한 들기름 저장 vial내의 headspace의 산소함량 감소 속도가 시판 대두유보다 빨랐고, 190°C에서 30분, 210°C에서 20, 30분 볶은 경우에는 시판 대두유의 산소함량 감소속도보다 낮아 headspace내에서의 산화가 지연됨을 알 수 있었고, 볶음시간 및 볶음온도의 증가에 따라

산소함량 감소속도가 지연되는 것을 보여주어 과산화물가를 측정한 결과와 유사하게 나타났다.

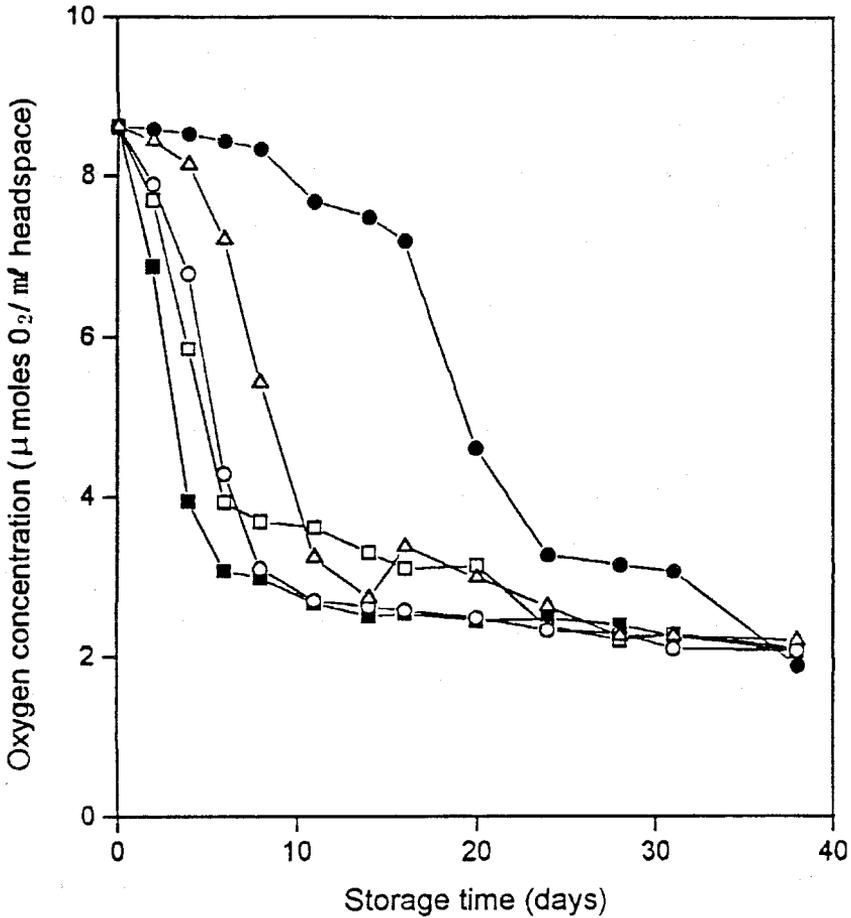


Fig. 16. Changes of the oxygen content in the headspace of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 150°C for 10min
- roasted at 150°C for 20min
- △— roasted at 150°C for 30min

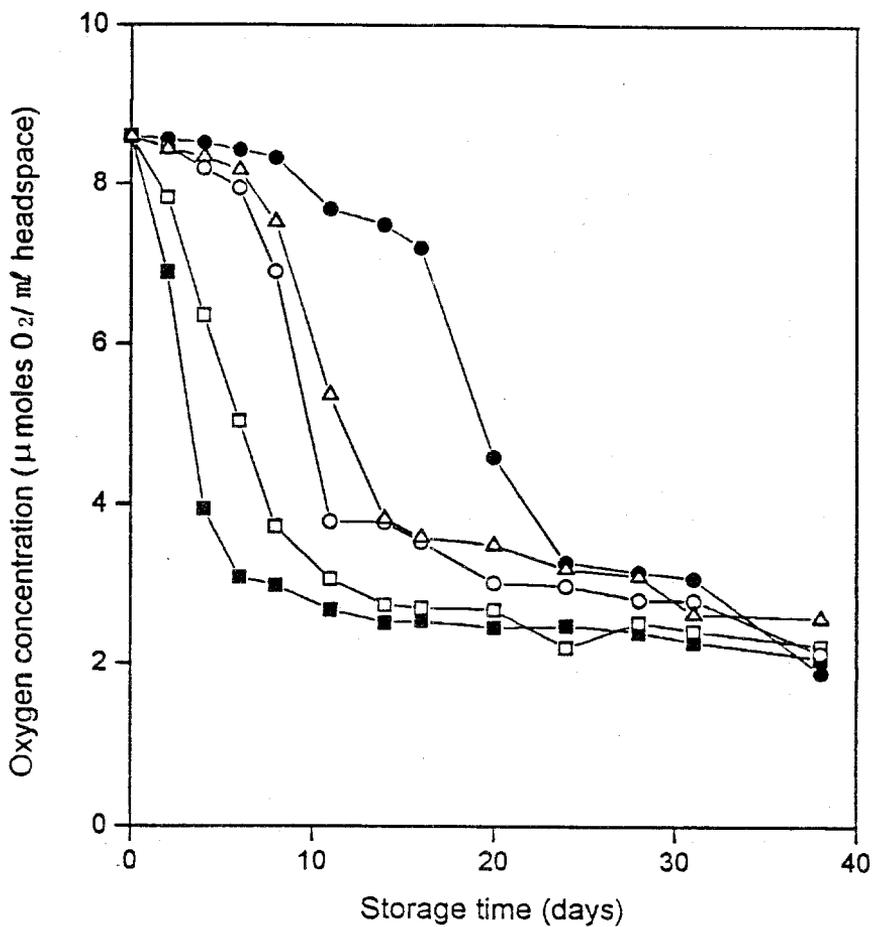


Fig. 17. Changes of the oxygen content in the headspace of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 170°C for 10min
- roasted at 170°C for 20min
- △— roasted at 170°C for 30min

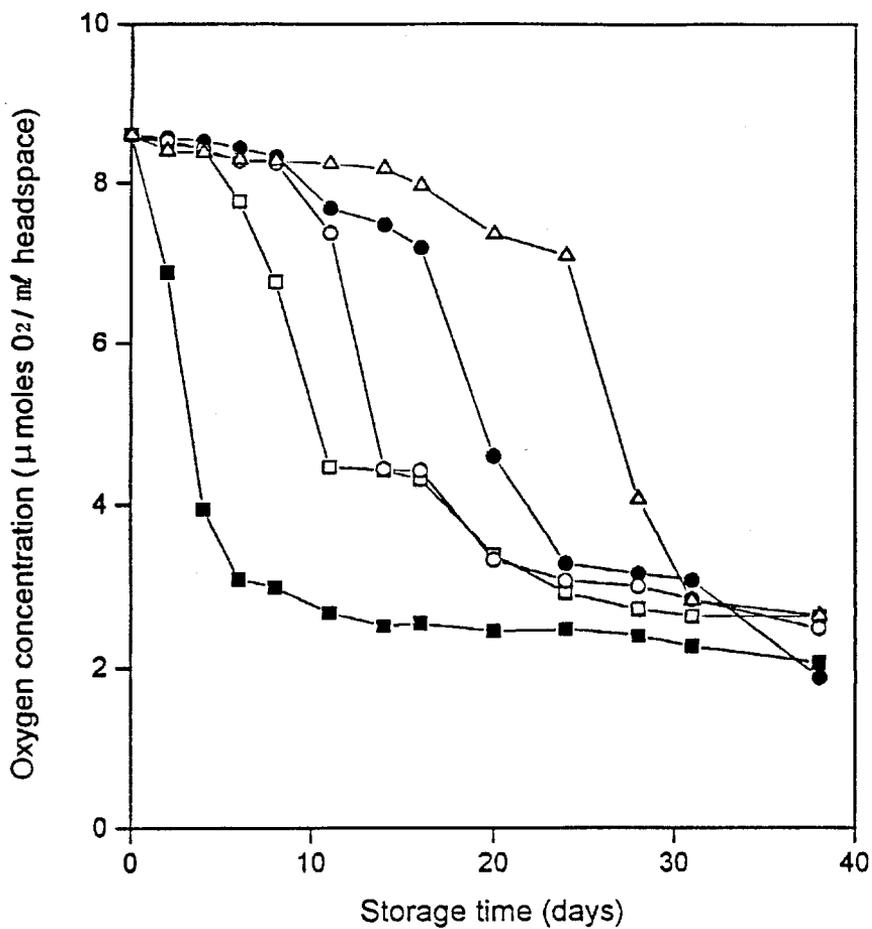


Fig. 18. Changes of the oxygen content in the headspace of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 190°C for 10min
- roasted at 190°C for 20min
- △— roasted at 190°C for 30min

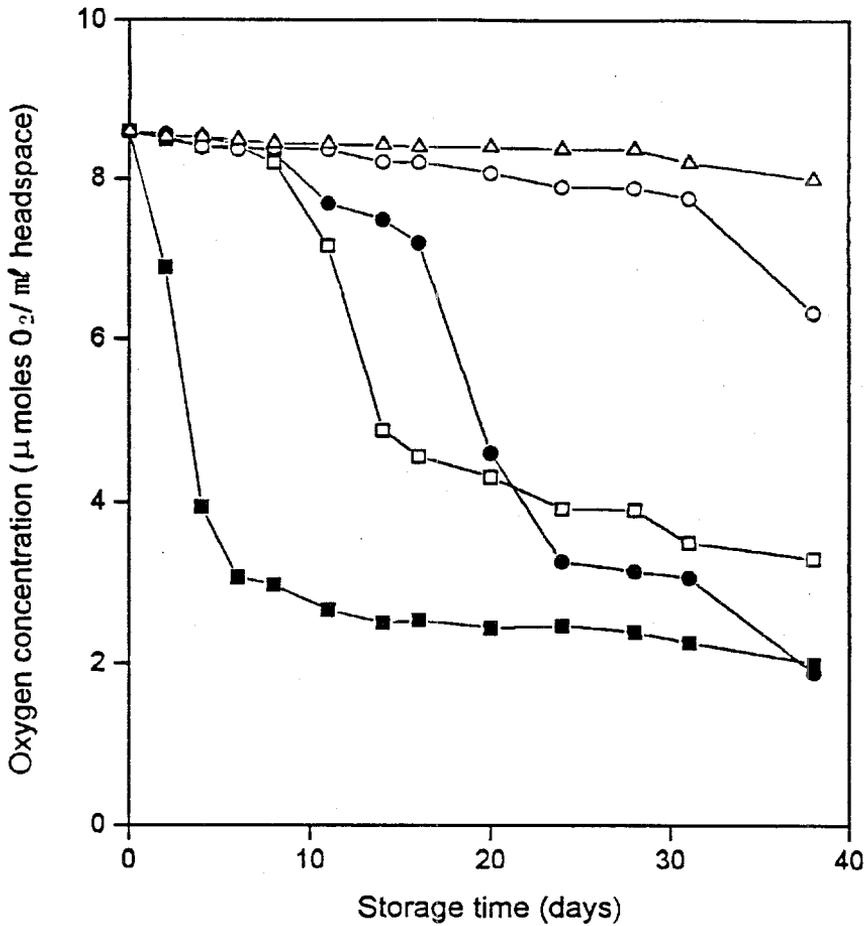


Fig. 19. Changes of the oxygen content in the headspace of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 210°C for 10min
- roasted at 210°C for 20min
- △— roasted at 210°C for 30min

들깨의 볶음조건에 따라 착유한 들기름의 저장중 공액이중결합 지방산 함량변화는 Fig. 20~23과 같다. Fig. 20은 들깨를 150℃에서 시간별로 볶아 착유한 3종의 들기름의 저장중 공액이중결합 지방산의 함량변화를 나타낸 것으로 3종의 들기름 모두 대조구에 비해 낮은 값을 나타내었다. 시판 대두유보다는 그 값이 높아 산화안정성이 시판 대두유보다는 낮은 것으로 나타났다. 들깨를 170℃에서 시간별로 볶아 착유한 들기름 3종의 경우도 150℃의 경우와 유사하였으나 150℃보다는 공액이중결합 지방산함량이 낮게 나타나 산화안정성이 증가했음을 알 수 있었고 그 결과는 Fig. 21과 같다. 들깨를 190℃에서 볶아 착유한 들기름은 시판 대두유보다 공액이중결합 지방산 함량이 낮아 산화안정성이 크게 증가하였음을 알 수 있었고 210℃에서 20분, 30분 볶아 착유한 들기름의 경우에도 시판 대두유보다 산화안정성이 높은 것으로 나타났다. 그 결과는 Fig. 22, 23과 같다. 따라서 들기름의 저장중 공액이중결합 지방산함량변화는 들깨의 볶음온도가 높고 시간이 길어질수록 낮은 값을 나타내 산화안정성이 증가되었음을 알 수 있었고 과산화물가의 경우와 매우 유사한 경향을 나타내었다.

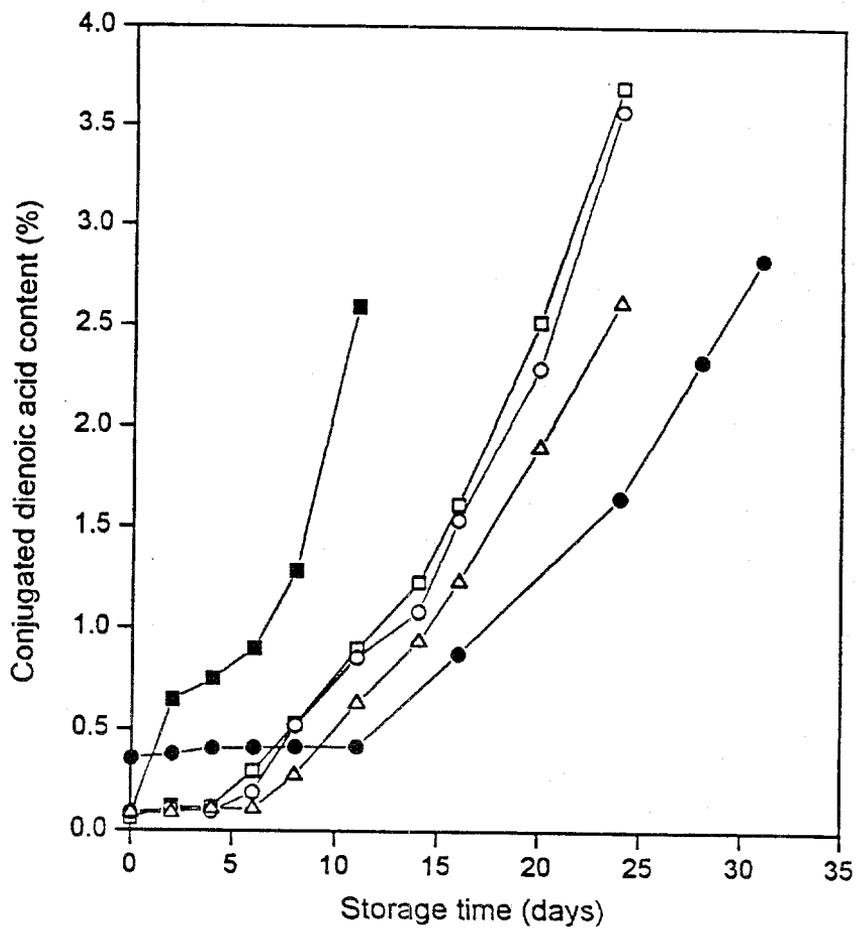


Fig. 20. Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 150°C for 10min
- roasted at 150°C for 20min
- △— roasted at 150°C for 30min

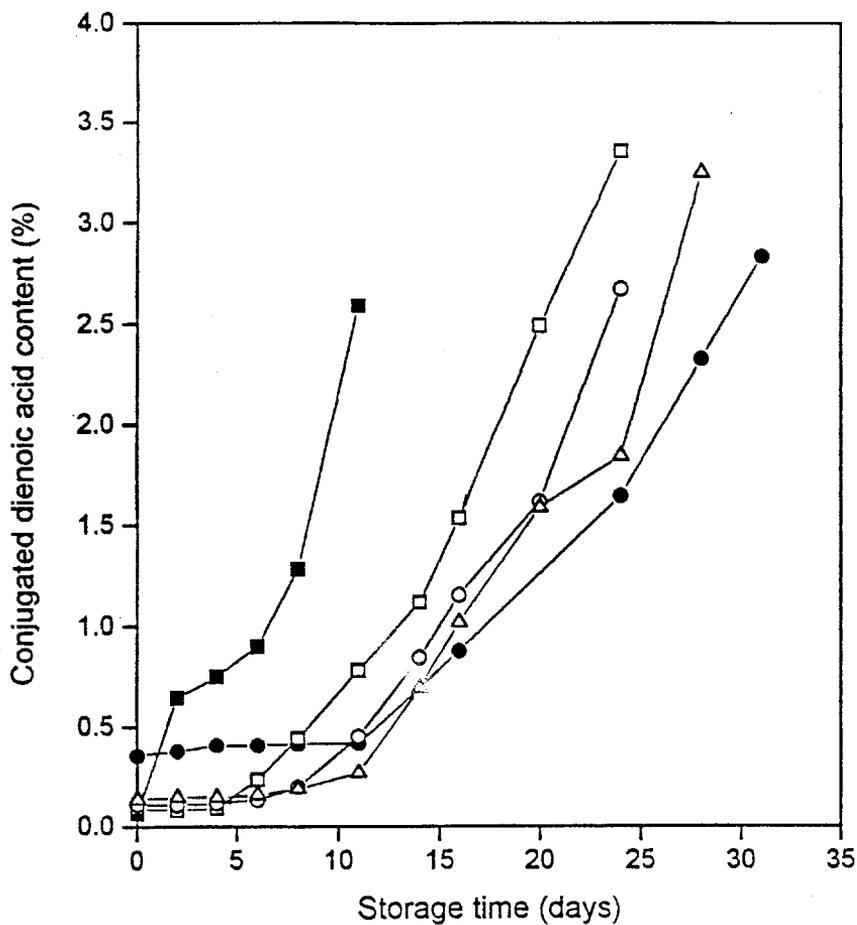


Fig. 21. Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

- Control (unroasted)
- Soybean oil (commercial)
- roasted at 170°C for 10min
- roasted at 170°C for 20min
- △— roasted at 170°C for 30min

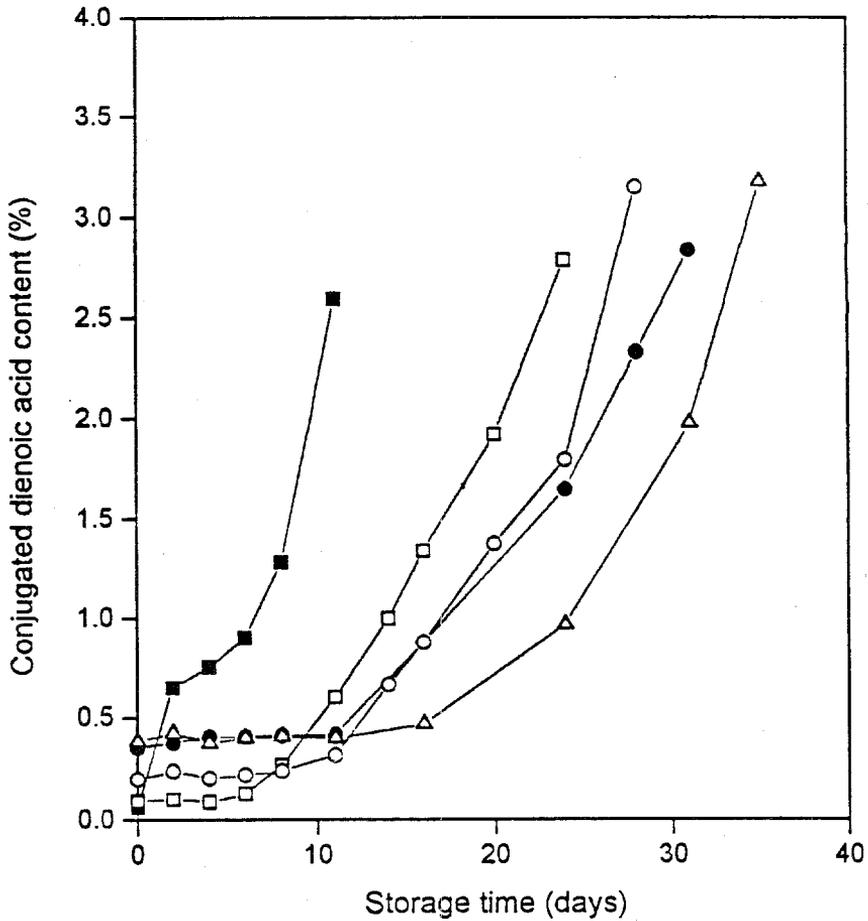


Fig. 22. Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

—■— Control (unroasted) —●— Soybean oil (commercial)
 —□— roasted at 190°C for 10min —○— roasted at 190°C for 20min
 —△— roasted at 190°C for 30min

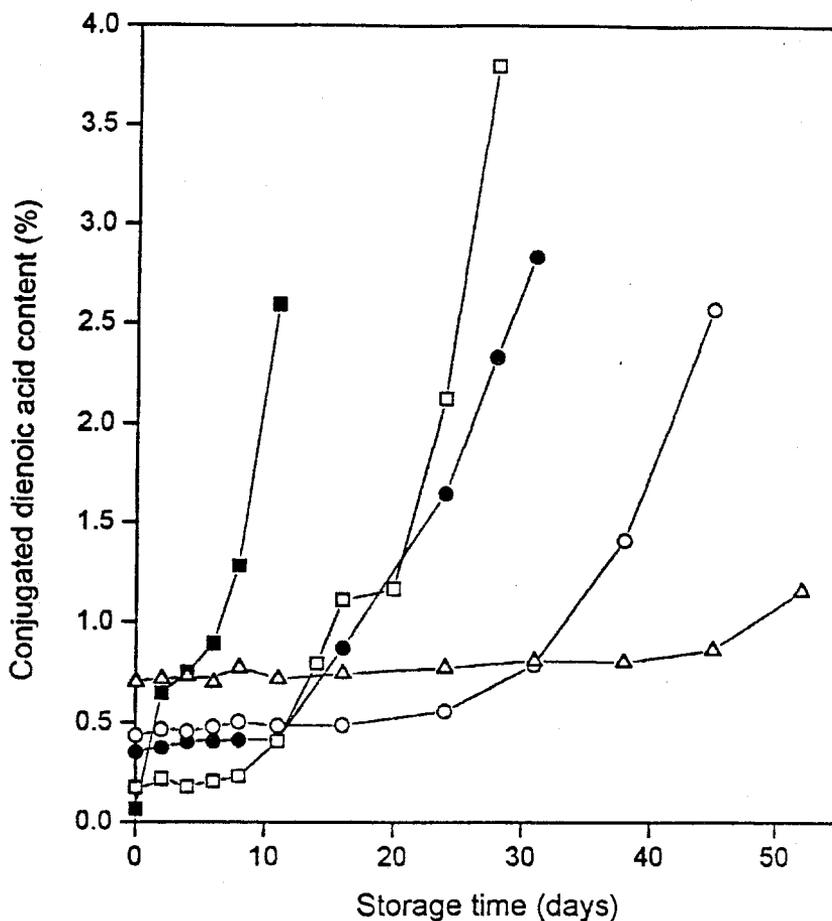


Fig. 23. Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed with different roasting conditions during storage at 50°C

-■- Control (unroasted) -●- Soybean oil (commercial)
 -□- roasted at 210°C for 10min -○- roasted at 210°C for 20min
 -△- roasted at 210°C for 30min

나. 전자공여작용

볶음조건에 따라 착유한 들기름의 DPPH에 대한 전자공여작용은 Table 10에 나타난 바와 같이 볶지않고 착유한 들기름은 24.3%, 150℃에서 10분 볶아 착유한 들기름은 25.2%, 30분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 28%로 볶지않고 착유한 들기름의 경우와 차이가 거의 없었으나 170℃에서 20분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 약 45%로 크게 증가하였으며 210℃에서 20분 볶아 착유한 들기름은 약 55%, 30분 볶아 착유한 들기름은 약 64%로 최고 값을 나타내었다. 볶음온도가 높아질수록 또 시간이 길어질수록 전자공여작용이 커지는 것으로 보아 환원력이 큰 물질이 생성되었음을 알 수 있었고 이러한 물질이 볶음온도가 높아지고 볶음시간이 길어질수록 많이 생성되어 들기름의 산화안정성이 증가하는데 기여했을 것으로 판단할 수 있었다.

Table 10. Changes in electron donating ability of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Electron donating ability(%)*
Temp.(°C)	Time(min)	
150	10	25.2
	20	29.8
	30	28.2
170	10	26.3
	20	44.6
	30	46.81
190	10	41.5
	20	46.0
	30	49.9
210	10	47.3
	20	54.9
	30	64.0
Unroasted		24.4

*. Electron donating ability (%)

$$= [1 - (\text{Absorbance of sample} / \text{Absorbance of blank})] \times 100$$

다. Fluorescence 특성

들기름의 fluorescence변화는 Table 11과 같다. 들기름의 emission은 444nm에서 최대 흡광도를 나타냈으며 이때 excitation 최대값은 355nm에서 나타났고 fluorescence값은 quinine sulfate 표준용액($1\mu\text{g}/\text{ml}$ 0.1N H_2SO_4). Emission 444nm에서의 fluorescence값은 볶음온도가 높고 시간을 길게한 경우의 들기름일수록 높게 나타났다. 즉 볶지않고 착유한 들기름의 경우에는 5 ppm의 fluorescence값을 나타내었으나 150°C에서 10, 20, 30분 볶아 착유한 들기름에서는 각각 15, 35, 70으로 나타나 볶음과정 중에 형광물질이 생성된 것을 알 수 있었다. 들깨를 170°C에서 20분 볶아 착유한 들기름도 140의 fluorescence값을 나타내 볶지않고 착유한 들기름의 경우에 비해 매우 크게 증가하였음을 보여주었고 190°C에서 30분 볶아 착유한 들기름은 420의 fluorescence값을 나타내 170°C에서 30분 볶아 착유한 들기름의 200보다 약 2배량이 증가하였다. 210°C에서 20분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 430의 fluorescence값을 보여 최고값을 나타내었다.

Park등⁽⁵⁸⁾의 보고에 따르면 Maillard 반응중에 형성된 갈변물질들은 fluorescence를 나타내고 이것의 크기와 항산화력은 관계가 있다고 하였다. 본 결과에서도 산화안정성이 높을수록 fluorescence값이 높게 나타나 Maillard반응에 의해 생성된 갈변물질들이 들기름의 산화안정성에 기여하는 것으로 생각되었다.

Table 11. Changes in fluorescence of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Fluorescence*
Temp.(°C)	Time(min)	
150	10	15.34
	20	35.35
	30	70.04
170	10	24.01
	20	140.07
	30	200.10
190	10	93.38
	20	206.77
	30	420.21
210	10	246.79
	20	430.22
	30	210.11
Unroasted		5.34

* Fluorescence at the emission maximum of 444nm (excitation maximum = 355nm) was expressed as relative fluorescence to that of the quinine sulfate standard solution ($1\mu\text{g}/\text{ml}$ 0.1N H_2SO_4 = 100) at room temperature.

라. 향기성분

볶음조건에 따라 들깨를 볶아 착유한 들기름의 향기성분을 동정하기 위해 Likens-Nickerson장치를 이용하여 향기성분을 포집하였다. Likens-Nickerson장치를 이용한 수증기 증류법은 식품중의 향기성분 포집을 위해 오래전부터 많이 사용해 왔으나 시료를 물과 함께 가열하기 때문에 과실 또는 가열에 의해 변형될 수 있는 식품의 경우에는 바람직하지 않은 방법으로 알려져 있다. 그러나, 본 실험에서는 들기름 착유전에 이미 들깨를 150~210℃의 온도에서 볶았기때문에 수증기가 형성되는 100℃정도의 온도가 들기름의 향기성분에는 큰 영향을 미칠 것으로 생각되지 않아 수증기 증류법으로 향기성분을 포집하였다. Fig. 24는 관능검사에서 가장 좋은 것으로 나타난 190℃에서 20분간 들깨를 볶아 착유한 들기름을 Likens-Nickerson장치로 향기성분을 추출한 다음 이를 GC-MSD로 분석한 total ion chromatogram (TIC)이다. 전체적으로 머무름시간이 20분 정도 경과할 때부터 여러가지 성분이 나타나는 것을 볼 수 있었는데 이는 Likens-Nickerson장치를 사용하여 들기름의 향기성분을 포집하여 분석할 경우 비등점이 낮은 향기성분들이 농축과정에서 많은 손실이 일어났기 때문일 것으로 생각되었다. 그러나 머무름시간이 80분대에 이르러서도 향기성분들이 나타나는 것으로 보아 비교적 비등점이 높은 향기성분을 포집, 분석하는 데는 효율적임을 알 수 있었다. Fig. 25는 들깨를 가장 심한 조건에서 볶았을 경우의 향기성분을 비교하기 위해 210℃에서 30분간 볶은 들깨로부터 착유한 들기름의 향기성분을 Likens-Nickerson장치로 포집한 다음 GC-MSD로 분석한 TIC이다. 210℃에서 30분간 볶은 들깨로부터 착유한 들기름은 190℃에서 20분간 볶아 착유한 들기름에 비해 분리된 성분들이 양적인 변화를 나타내었다.

한편 들기름의 향기를 나타내는 향기성분을 동정하기 위하여 210°C에서 30분간 볶은 들깨로 부터 착유한 들기름을 Likens-Nickerson장치로 향기성분을 포집하여 이를 GC-MSD로 분석한 mass spectrum을 얻었으며 이를 Wiley library로 확인하였고, 이들 중 확인된 몇가지 성분의 결과를 Fig. 26~31에 나타내었다. Fig. 26은 들기름 중의 향기성분으로 나타난 methyl pyrazine의 mass spectrum (scan number 2166)으로서 M⁺인 m/z 94가 base peak로 나타났다. 이 물질의 mass spectrum은 Wiley library의 mass spectrum과의 상대적 유사성이 95%로 methyl pyrazine임을 확인할 수 있었다. 다음에는 표준물질을 GC로 분석하여 retention time을 비교한 후 scan number 2166이 methyl pyrazine임을 재확인하였다. 이와같은 방법으로 Fig. 27의 물질은 dimethyl pyrazine, Fig. 28은 2,5-dimethyl pyrazine, Fig. 29~31은 각각 3-ethyl-2,5-dimethyl pyrazine, 1H-pyrrole, 2-methoxy phenol 임을 확인할 수 있었다. 210°C에서 30분 볶아 착유한 들기름의 향기성분을 확인하여 Table 12에 나타냈으며 각 성분은 Wiley library와의 상대적 유사성이 70% 이상인 경우는 확인한 것으로 하였다.

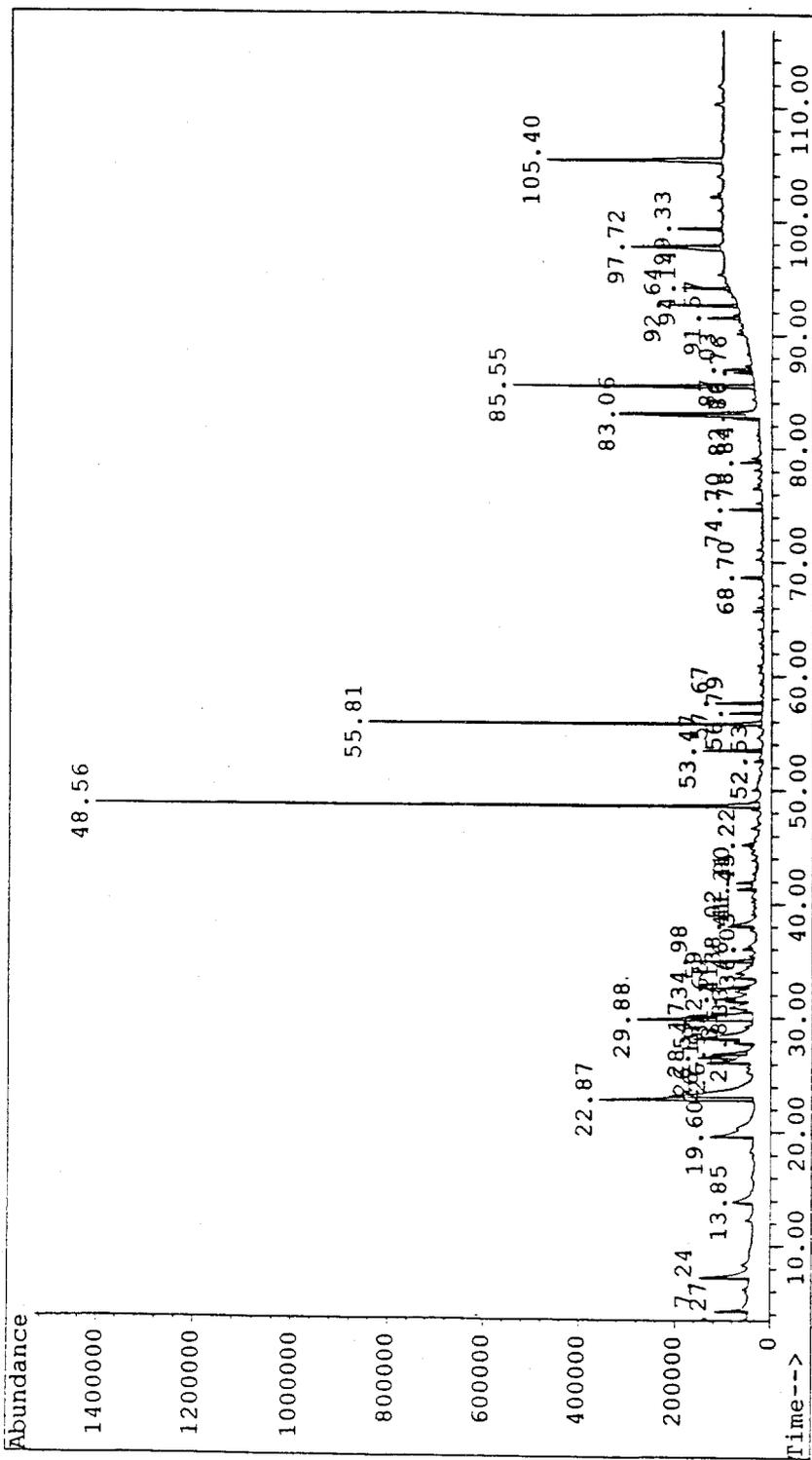


Fig. 24. Total ion chromatogram of the flavor compounds in the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min

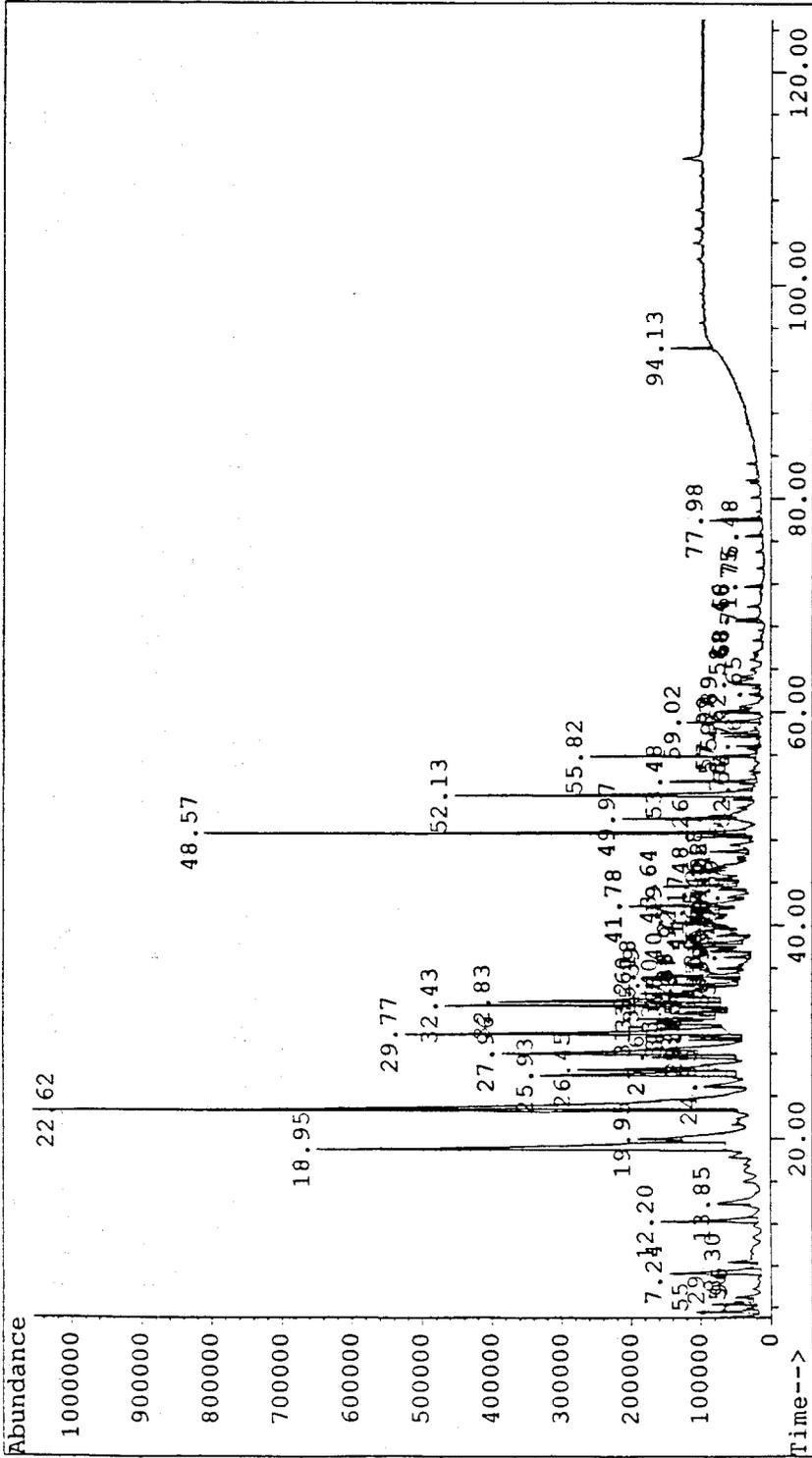


Fig. 25. Total ion chromatogram of the flavor compounds in the oil extracted from perilla seed roasted at 210°C for 30min

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 95
ID : Pyrazine, methyl-

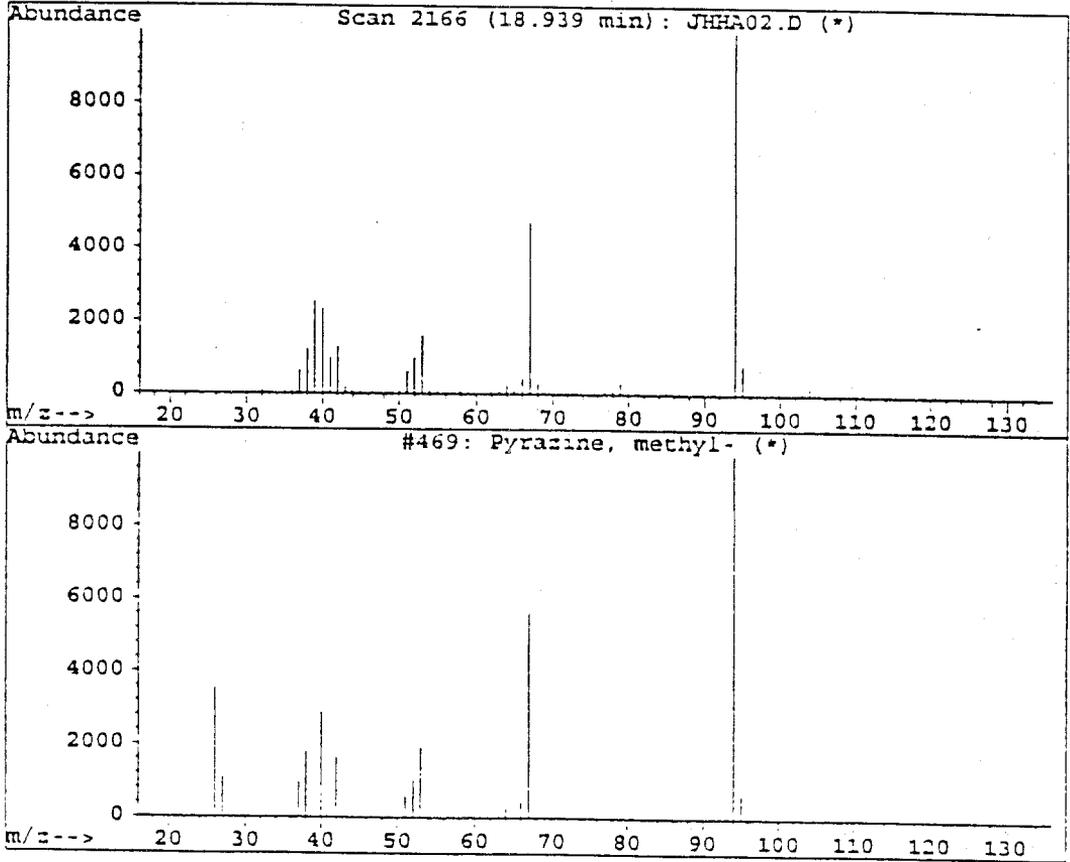


Fig. 26. Mass spectrum of scan number 2166 (methyl pyrazine)

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 86
ID : DIMETHYL PYRAZINE

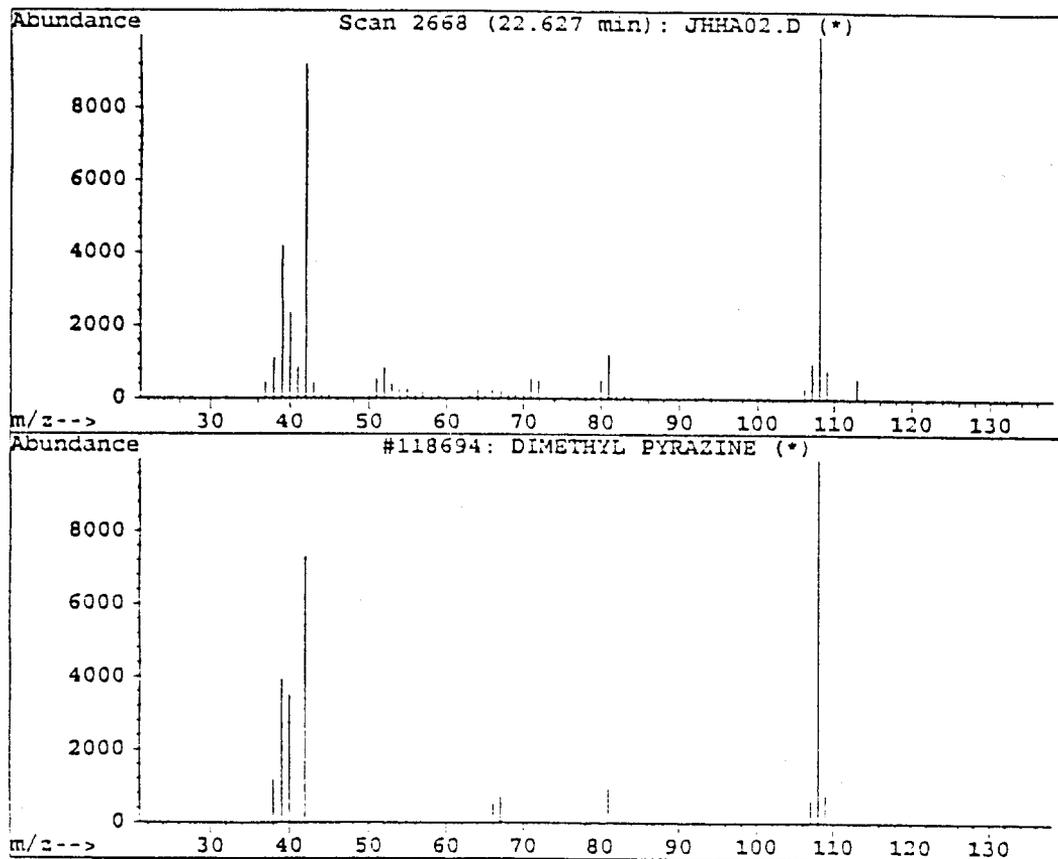


Fig. 27. Mass spectrum of scan number 2668 (dimethyl pyrazine)

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 83
ID : Pyrazine, 2,5-dimethyl-

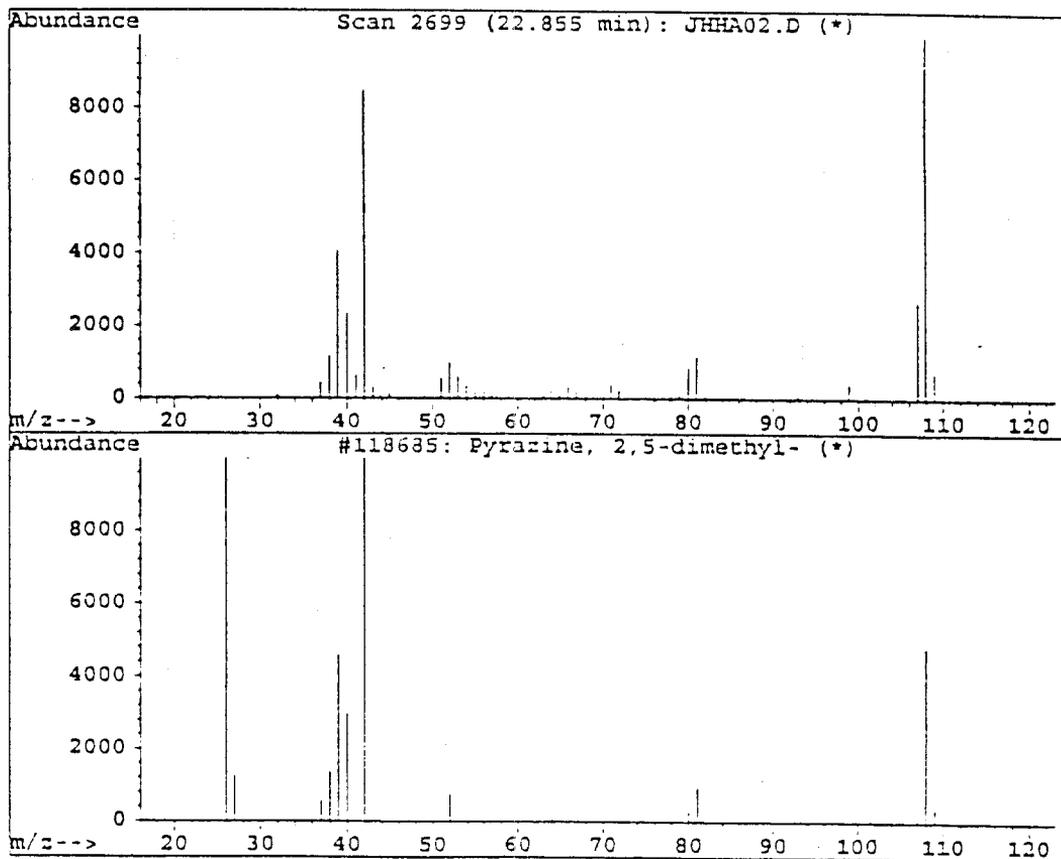


Fig. 28. Mass spectrum of scan number 2699 (2,5-dimethyl pyrazine)

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 95
ID : Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-

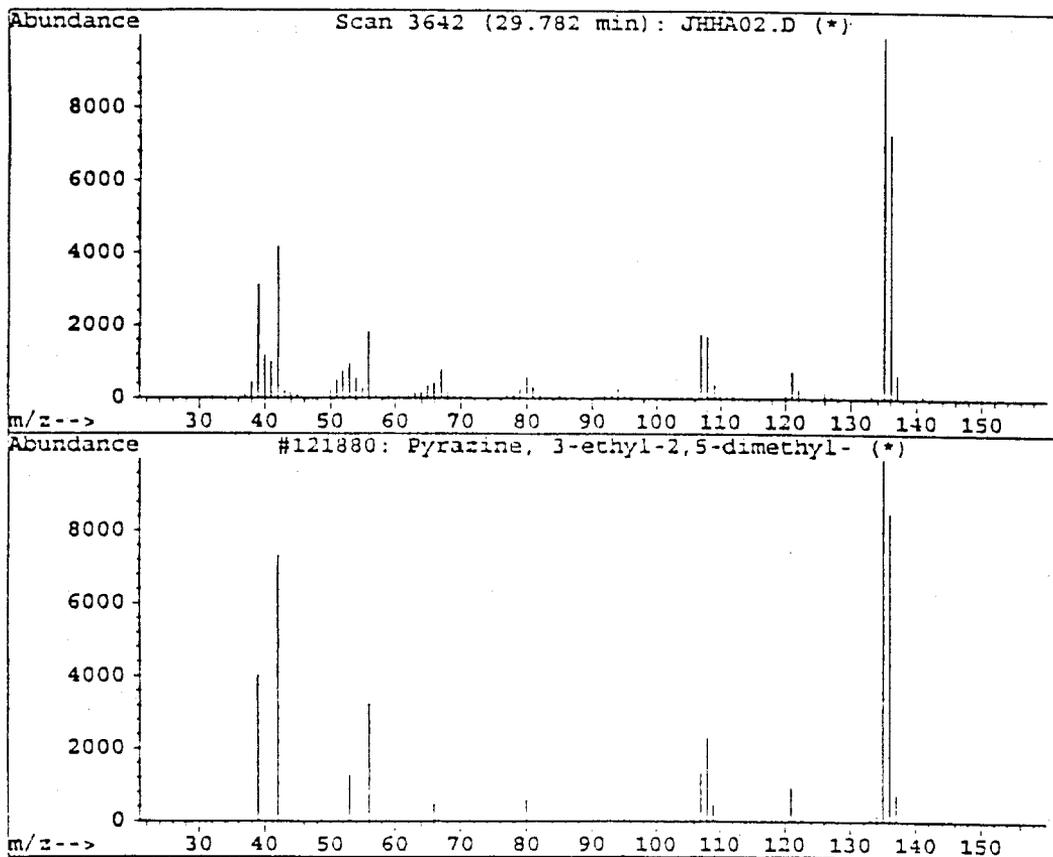


Fig. 29. Mass spectrum of scan number 3642 (3-ethyl-2,5 dimethyl pyrazine)

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 94
ID : 1H-Pyrrole

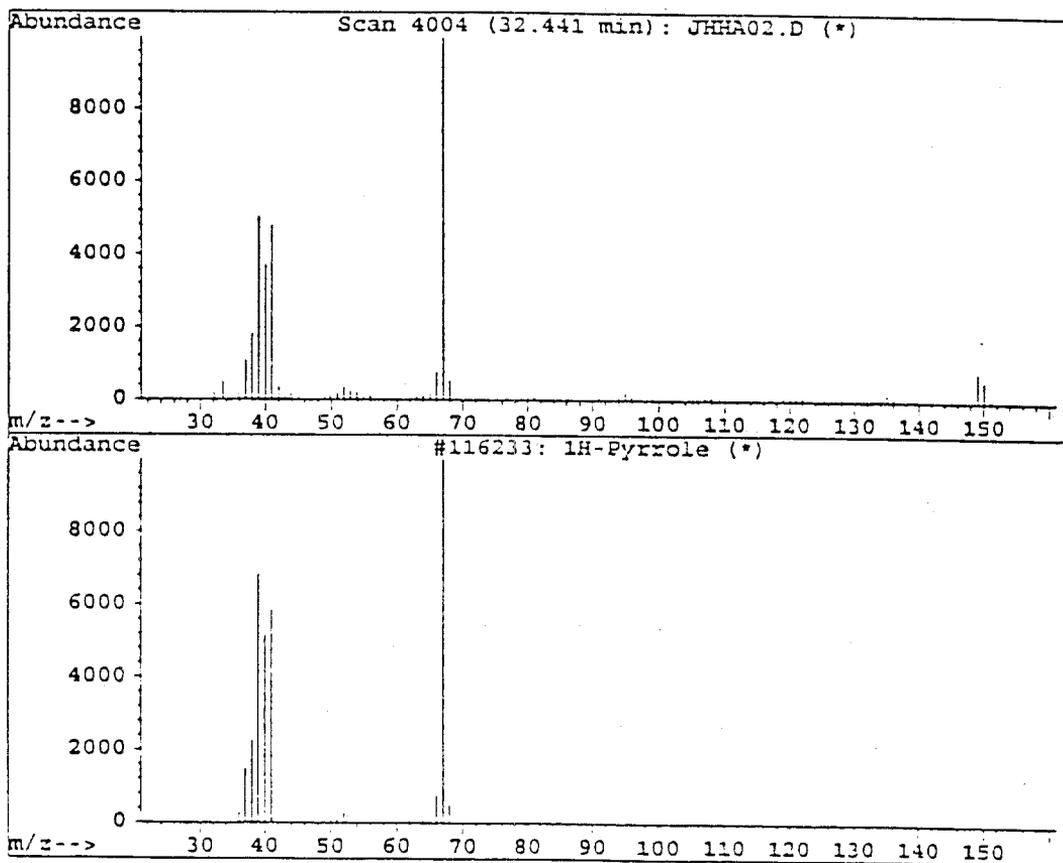


Fig. 30. Mass spectrum of scan number 4044 (1H-pyrrole)

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 97
ID : Phenol, 2-methoxy-

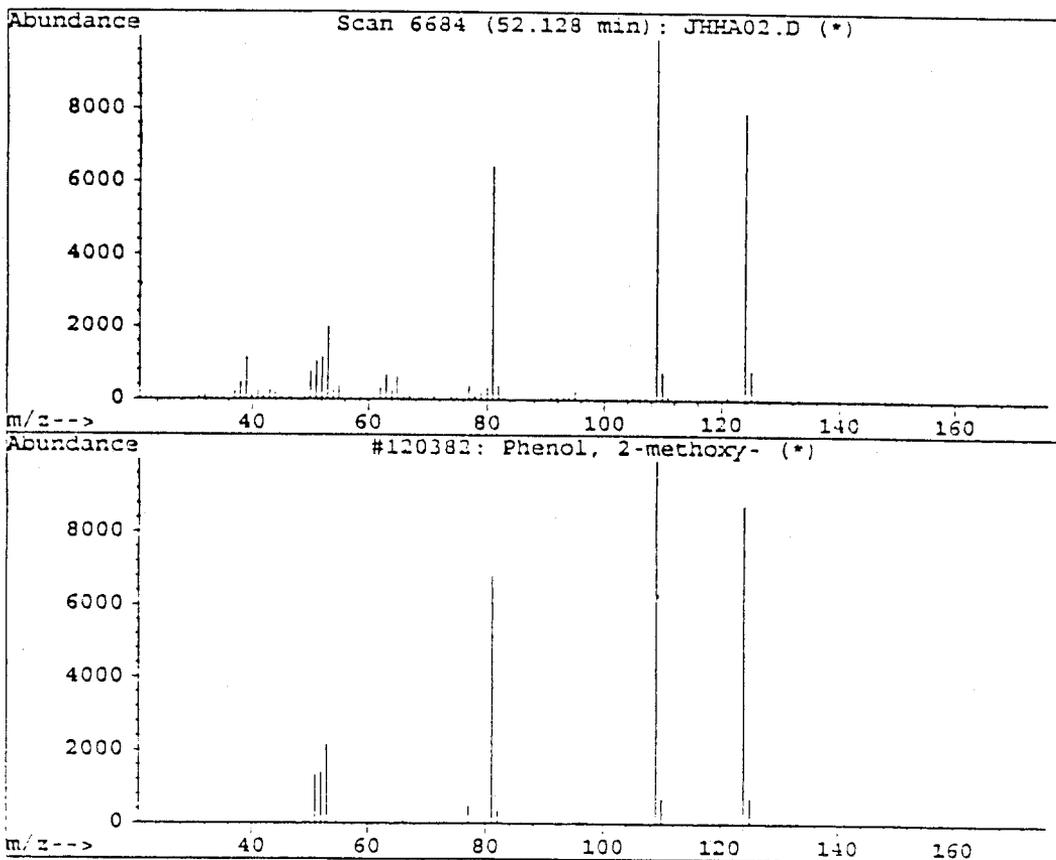


Fig. 31. Mass spectrum of scan number 6684 (2-methoxy phenol)

Table 12. Flavor compounds in the oil extracted from perilla seed roasted at 210 °C for 30 minutes, collected by Likens-Nickerson's apparatus

Scan No.	R.T	Flavor Compounds	Identification method
575	7.25	Methyl benzene	GC-MSD
1250	12.21	1-Penten-3-ol	GC-MSD
1481	13.90	1,4-Dimethyl benzene	GC-MSD
2166	18.93	Methyl pyrazine	GC-MSD, GC
2668	22.62	Dimethyl pyrazine	GC-MSD, GC
2699	22.85	2,5-dimethyl pyrazine	GC-MSD, GC
2972	24.86	2,3-dimethyl pyrazine	GC-MSD, GC
3119	25.94	Methyl-ethyl pyrazine	GC-MSD
3192	26.47	2-ethyl-5-methyl pyrazine	GC-MSD, GC
3392	27.94	Trimethyl pyrazine	GC-MSD, GC
3642	29.78	3-ethyl-2,5-dimethyl pyrazine	GC-MSD, GC
4004	32.44	1H-pyrrole	GC-MSD, GC
4056	32.82	2,4-heptadienal	GC-MSD
5275	41.77	2-furan methanol	GC-MSD
6202	48.58	1,2,3,4-tetramethyl cyclobutene	GC-MSD
6684	52.12	2-Methoxy phenol	GC-MSD, GC
10211	78.03	1H-indole	GC-MSD, GC

4. 들기름의 관능적 특성변화

볶음조건을 달리하여 착유한 들기름의 관능검사 결과는 Table 13 같다. 냄새 항목은 고소한 냄새, 탄 냄새, 들깨 특유의 냄새 등이었으며 전항목에서 1% 이내의 유의차를 나타내었다. 들기름의 경우 190℃에서 30분 볶아서 착유한 들기름과 210℃에서 10분간 볶아서 착유했을때 고소한 냄새가 가장 크게 발현되는 것으로 나타났으며, 탄냄새는 210℃에서 30분 볶아 착유한 들기름에서 가장 심하게 느끼는 것으로 나타났다. 맛의 경우 고소한 맛은 190℃에서 20분 볶아 착유한 들기름이 가장 강한 것으로 나타났으며 210℃에서 30분 볶아 착유한 들기름의 경우에는 고소한 맛을 거의 느끼지 못하는 것으로 나타났는데, 이는 탄맛이 매우 강하여 고소한 맛을 느낄 수 없었기 때문으로 생각되었다. 한편 볶음조건에 따라 착유한 들기름을 고소한 맛, 탄 맛, 들기름 특유의 냄새와 색깔 및 종합적 기호도 등 전항목에서 냄새 항목과 마찬가지로 1% 이내의 유의차를 나타내었다. 종합적 기호도에서는 190℃에서 20분간 볶아서 착유한 들기름이 가장 기호도가 좋은 것으로 나타났으며 다음으로는 210℃에서 10분간 볶아서 착유한 들기름의 순서로 나타나 들기름 제조시에는 볶음온도 190℃에서 20분간 들깨를 볶아 착유하는 것이 바람직할 것으로 생각되었다.

Table 13. Effect of roasting conditions on the sensory scores of perilla oil

Roasting conditions		Flavor			Taste			Color	Overall acceptance
Temp. (°C)	Time (min)	SRF	BO	RPO	SRT	BT	RPT		
150	10	2.53 ^{c,d}	2.0 ^e	3.93 ^{a,b,c}	2.80 ^{c,d}	1.93 ^d	4.07 ^{a,b}	3.13 ^{e,f}	2.87 ^{b,c}
	20	2.80 ^{c,d}	2.67 ^{c,d,e}	4.73 ^a	2.67 ^{c,d}	2.52 ^{c,d}	4.73 ^a	3.47 ^{d,e,f}	2.40 ^c
	30	3.53 ^{b,c}	2.73 ^{c,d,e}	4.07 ^{a,b}	3.47 ^{b,c}	2.73 ^{c,d}	4.0 ^{a,b}	3.47 ^{d,e,f}	2.47 ^c
170	10	3.20 ^{c,d}	2.33 ^{d,e}	4.47 ^a	2.47 ^{c,d}	2.33 ^{c,d}	4.73 ^a	3.27 ^{e,f}	2.93 ^{b,c}
	20	4.73 ^a	3.20 ^{b,c,d,e}	2.93 ^{b,c,d,e}	3.93 ^{a,b}	2.73 ^{c,d}	2.53 ^{c,d}	4.53 ^{a,b,c,d}	4.27 ^a
	30	4.53 ^{a,b}	3.20 ^{b,c,d,e}	2.60 ^{c,d,e}	4.40 ^{a,b}	3.27 ^{c,d}	2.40 ^{c,d}	4.87 ^{a,b}	4.60 ^a
190	10	4.40 ^{a,b}	3.40 ^{b,c,d}	3.67 ^{a,b,c,d}	4.13 ^{a,b}	3.07 ^{c,d}	3.67 ^{a,b,c}	3.67 ^{c,d,e}	3.73 ^{a,b}
	20	5.03 ^a	3.60 ^{b,c,d}	2.20 ^e	4.47 ^{a,b}	3.0 ^{c,d}	1.93 ^d	5.27 ^a	4.87 ^a
	30	5.07 ^a	4.13 ^b	2.33 ^{d,e}	4.33 ^{a,b}	4.60 ^b	2.40 ^{c,d}	4.0 ^{b,c,d,e}	4.07 ^a
210	10	5.20 ^a	3.73 ^{b,c}	2.27 ^{d,e}	4.73 ^a	3.67 ^{b,c}	1.80 ^d	5.20 ^a	4.47 ^a
	20	4.93 ^a	4.20 ^b	2.27 ^{d,e}	4.27 ^{a,b}	4.53 ^b	2.0 ^d	4.67 ^{a,b,c}	4.0 ^a
	30	3.57 ^{b,c}	6.07 ^a	2.80 ^{b,c,d,e}	2.33 ^d	6.87 ^a	2.40 ^{c,d}	2.47 ^f	1.87 ^c
Unroasted		2.33 ^d	1.93 ^e	3.47 ^{a,b,c,d,e}	2.53 ^{c,d}	2.20 ^d	2.93 ^{b,c,d}	2.93 ^{e,f}	2.27 ^c
F value		7.57*	7.48*	4.27*	7.30*	10.15*	6.69*	6.46*	8.03*

* : Significantly different at 1%

SRF; Sweet and Roasted Flavor, BO; Burnt Odor, RPO; Raw Perilla Odor, SRT; Sweet and Roasted Taste, BT; Burnt Taste, RPT; Raw Perilla Taste

5. 항산화제 첨가에 따른 들기름의 산화 안정성 변화

관능평가에서 가장 우수한 것으로 나타난 들기름(들깨를 190℃에서 20분간 볶아서 착유한 들기름)에 α -토코페롤과 δ -토코페롤을 농도별로 첨가하여 50℃에서 저장하면서 과산화물가를 측정하여 산화 안정성 변화를 조사하였다. 토코페롤 첨가는 들기름에 함유되어 있는 α -토코페롤량을 계산하여 100, 200, 300, 400ppm이 되도록 하였고 δ -토코페롤첨가시에도 같은 방법으로 하였으며 들깨를 190℃에서 20분간 볶아 착유한 들기름(1920)을 대조구로 하였다.

저장중 과산화물가의 측정결과는 Fig.32, 33와 같다. 먼저 Fig.32를 보면 α -토코페롤 첨가량이 증가할 수록 산화안정성은 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 1920과 α -토코페롤 100ppm 첨가구는 유도기간(과산화물가가 80에 도달하는데 걸리는 시간)이 약 18일이었으나 200ppm이상의 첨가는 오히려 들기름의 산화를 촉진하는 것으로 나타났다.

Fig.33을 보면 δ -토코페롤 첨가시 유도기간은 100, 200, 300, 400ppm의 경우 각각 18, 16.5, 16, 18일로 나타나 대조구인 1920의 18일에 비해 향상되지는 않았다. 따라서 본 실험에서는 들기름에 대한 토코페롤류의 첨가가 들기름의 산화 안정성의 향상에는 효과가 없는 것으로 판단되었다. 한편 1920에 BHA와 TBHQ를 농도별로 첨가하여 인공 항산화제의 들기름에 대한 산화 안정성 증진효과를 실험한 결과는 Fig.34, 35와 같다. BHA를 1920에 50, 100, 150, 200ppm 첨가하고 1920을 대조구로 하여 50℃ 항온기에서 저장하면서 과산화물가를 측정하였을때 유도기간은 18, 17, 16, 15.5일로 대조구인 1920의 유도기간인 18일에 비해 같거나 단축되어 BHA가 들기름에는 효과가 없는 것으로 나타났다. TBHQ를 50ppm 첨가한 경우에는

유도기간이 약 38일로 대조구에 비해 약 2배이상 연장되었으며 100, 150, 200ppm 첨가구는 저장기간 70일이 경과한 시점에서 과산화물가가 약 50, 10, 10정도로 매우 높은 산화 안정성을 나타내었다. 한편 항산화제를 첨가한 들기름의 저장중 공액이중결합 지방산 함량의 변화를 Fig. 36~39에 나타내었다. 이 경우에도 과산화물가 측정결과와 마찬가지로 TBHQ만이 산화 안정성 연장효과를 나타내었다. 이 결과로 미루어볼때 TBHQ를 법적 허용 기준치인 200ppm 이내에서 첨가하였을때에도 들기름의 저장안정성을 약 4 - 5 배 이상 향상 시킬수 있을것으로 예상되며 TBHQ가 들기름의 산화 안정성 향상에 가장 적합한 항산화제로 판단되었다.

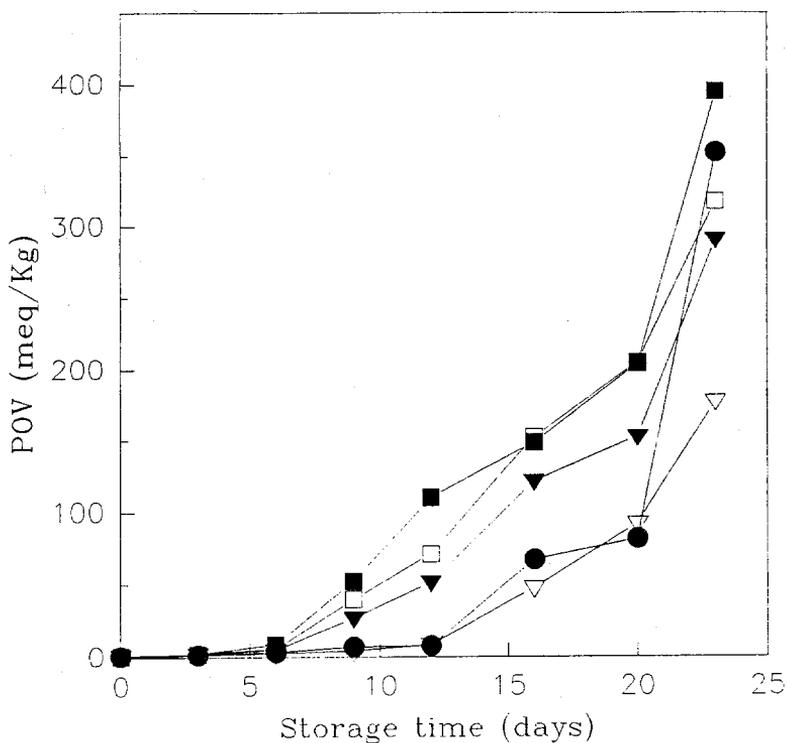


Fig. 32. Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of α -tocopherol

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- ▽ Control + 100ppm α -tocopherol
- ▼ Control + 200ppm α -tocopherol
- Control + 300ppm α -tocopherol
- Control + 400ppm α -tocopherol

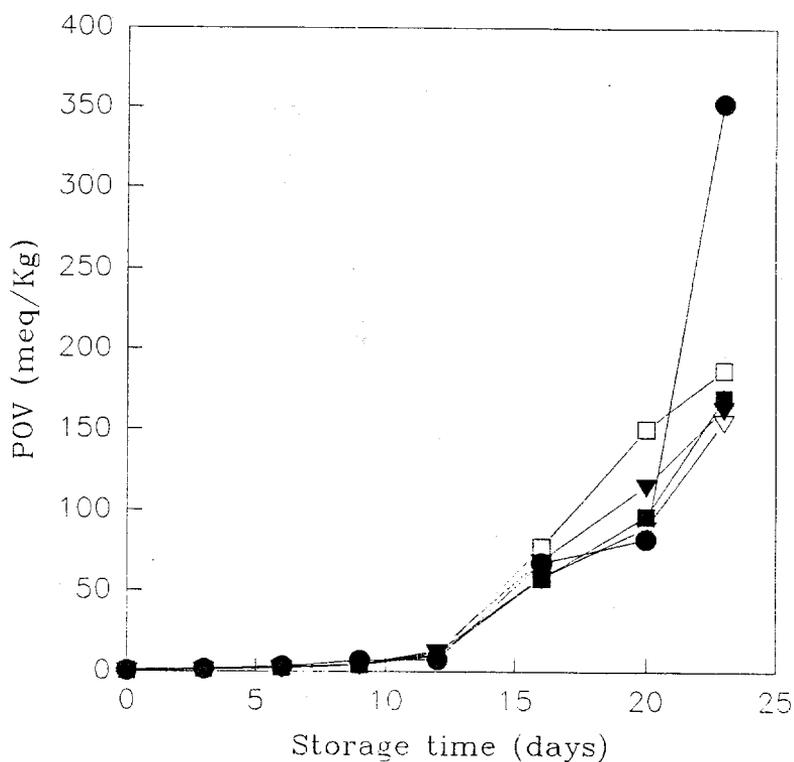


Fig. 33. Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of δ -tocopherol

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- ▽ Control + 100ppm δ -tocopherol
- ▼ Control + 200ppm δ -tocopherol
- Control + 300ppm δ -tocopherol
- Control + 400ppm δ -tocopherol

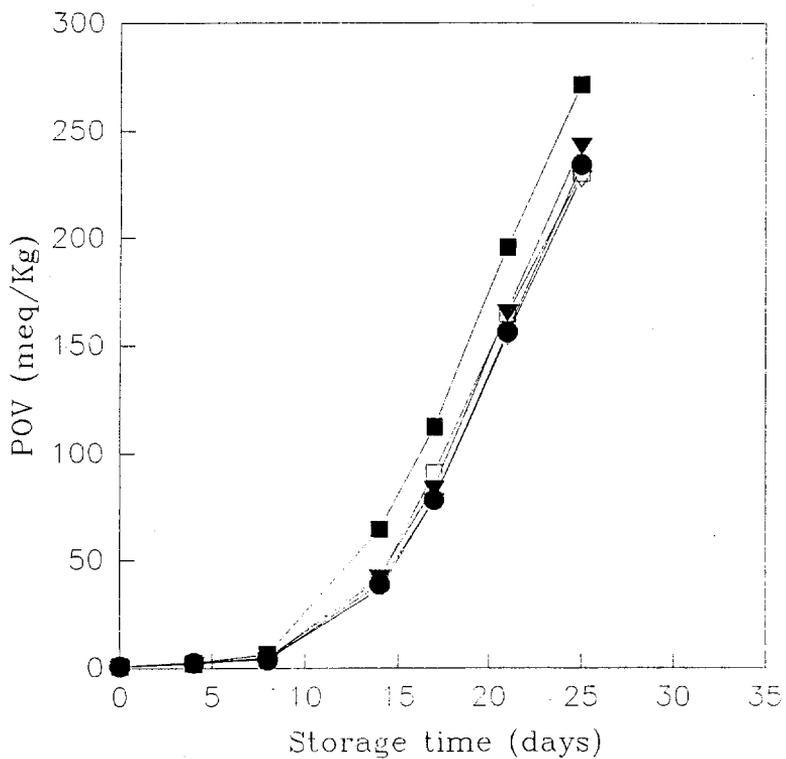


Fig. 34. Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of BHA

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- ▽ Control + 50ppm BHA
- ▼ Control + 100ppm BHA
- Control + 150ppm BHA
- Control + 200ppm BHA

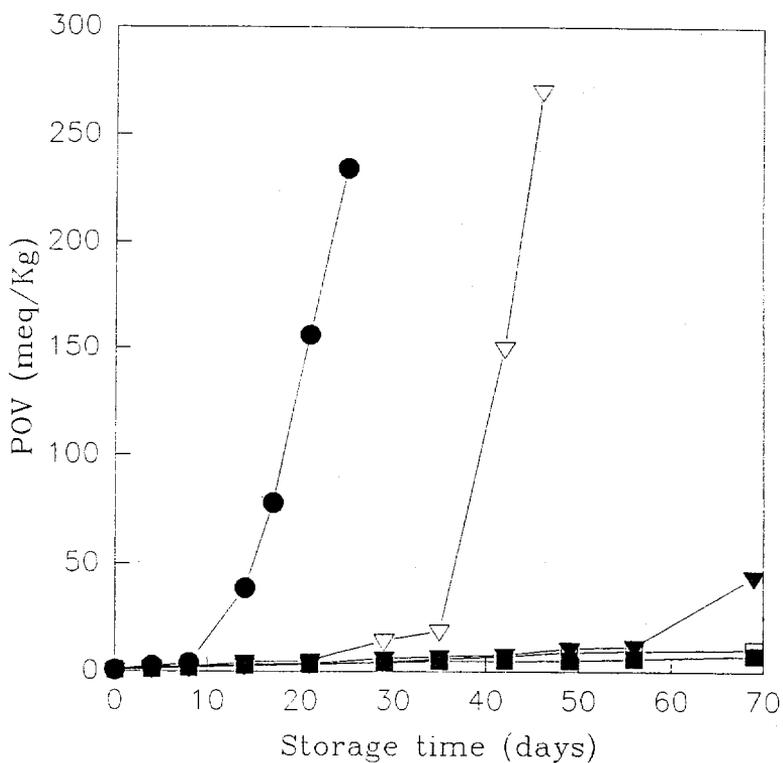


Fig. 35. Changes of the peroxide value of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of TBHQ

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- ▽ Control + 50ppm TBHQ
- ▼ Control + 100ppm TBHQ
- Control + 150ppm TBHQ
- Control + 200ppm TBHQ

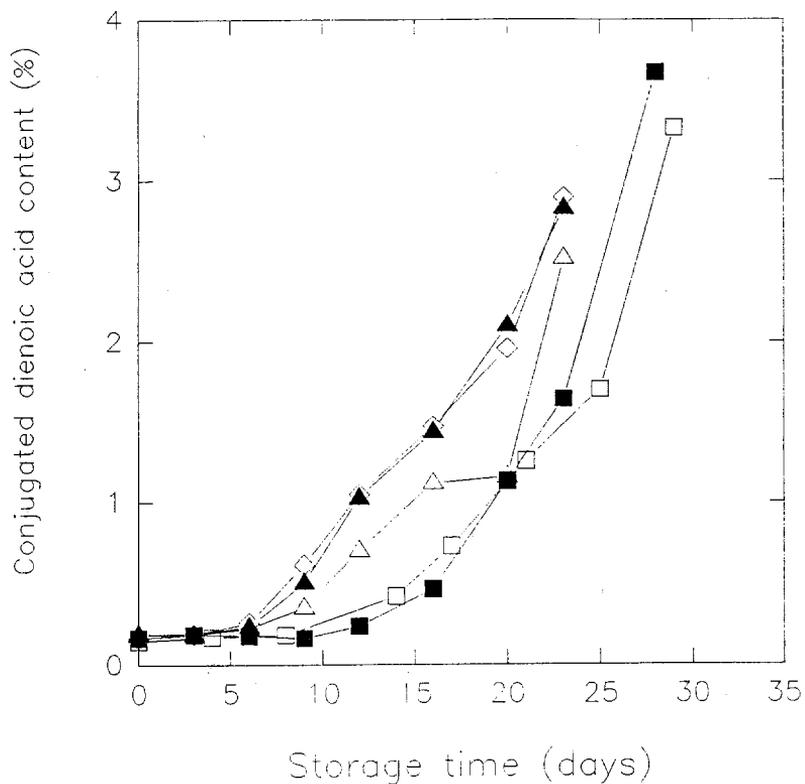


Fig. 36 . Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of α -tocopherol

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- Control + 100ppm α -tocopherol
- △ Control + 200ppm α -tocopherol
- ▲ Control + 300ppm α -tocopherol
- ◇ Control + 400ppm α -tocopherol

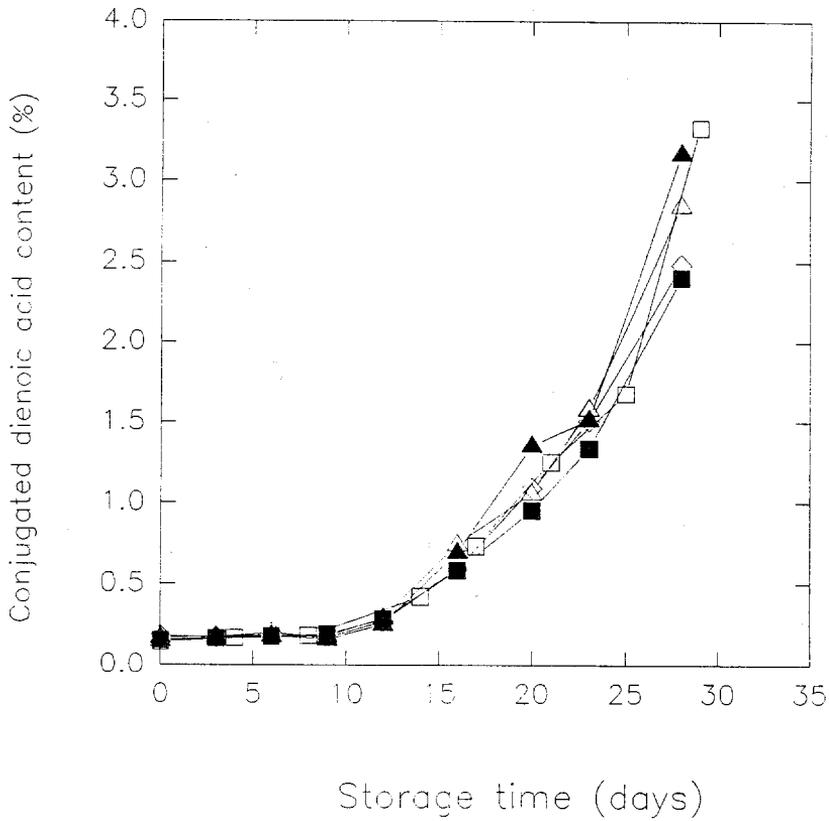


Fig. 37. Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of δ -tocopherol

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- Control + 100ppm δ -tocopherol
- △ Control + 200ppm δ -tocopherol
- ▲ Control + 300ppm δ -tocopherol
- ◇ Control + 400ppm δ -tocopherol

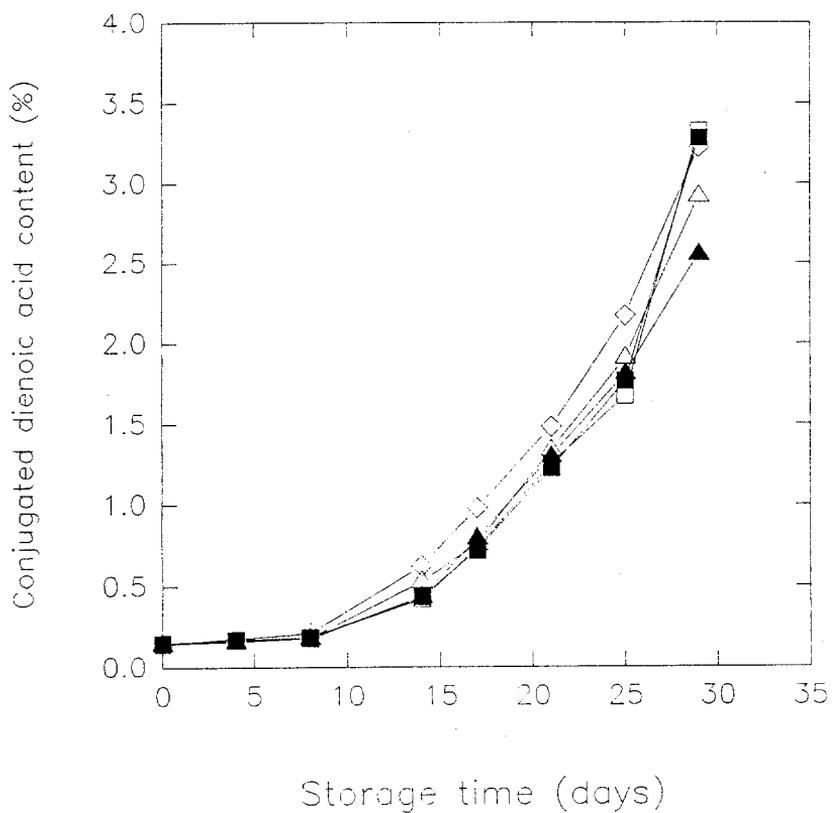


Fig. 38 . Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of BHA

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- Control + 50ppm BHA
- △ Control + 100ppm BHA
- ▲ Control + 150ppm BHA
- ◇ Control + 200ppm BHA

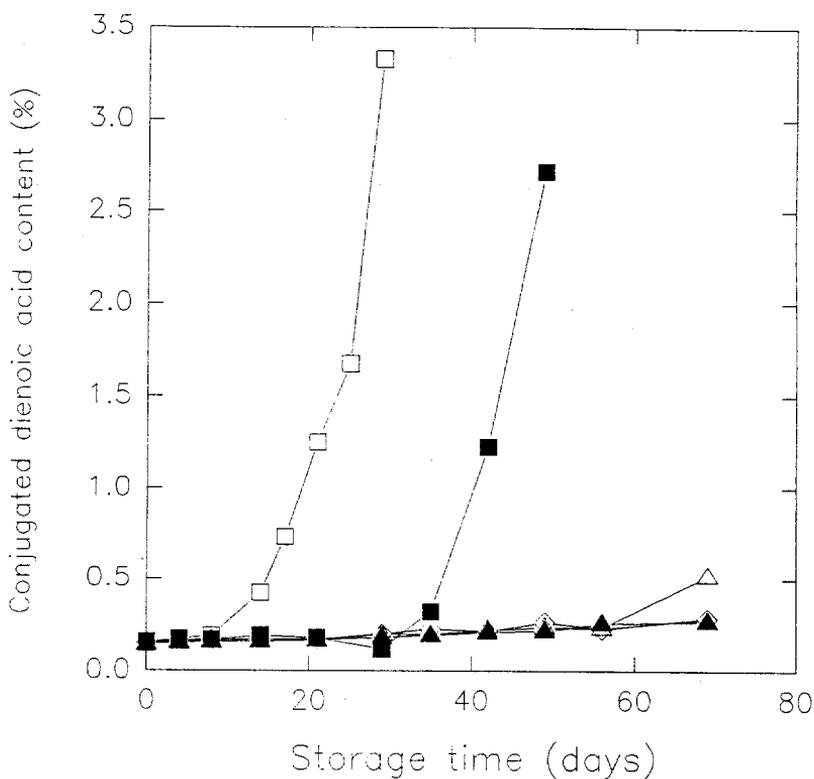


Fig. 39. Changes of the conjugated dienoic acid content of the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20 min by addition of TBHQ

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- Control + 50ppm TBHQ
- △ Control + 100ppm TBHQ
- ▲ Control + 150ppm TBHQ
- ◇ Control + 200ppm TBHQ

6. 혼합 들기름의 기호성 및 저장 안정성 변화

들깨를 190℃에서 20분간 볶아서 착유한 들기름(1920)이 기호성이 가장 좋았고 저장안정성은 210℃에서 30분간 볶아서 착유한 들기름(2130)인 것으로 나타났다. 따라서 1920에 2130을 혼합하여 기호성과 저장안정성이 모두 좋은 들기름을 제조하려 할 때의 적정조건을 설정하였다. 먼저 1920에 2130을 5, 10, 15, 20%가 되도록 가하여 혼합한 다음 관능검사를 실시하였으며 그 결과는 Table 14와 같다.

즉, 1920에 2130을 5, 10, 15, 20% 혼합하였을 때 냄새, 색깔, 맛, 종합적 기호도에서는 유의차를 보이지 않아 1920과의 차이를 느끼지 못하는 것으로 나타났다.

한편 혼합 들기름의 저장중 과산화물가의 변화는 Fig. 40과 같다. 2130을 5, 10% 첨가하였을 때는 1920과 유도기간의 차이를 보이지 않았으나 15, 20% 첨가시에는 유도기간이 약 24일로 나타나 저장안정성 약 30%정도 향상된 것으로 나타났다. 한편 혼합 들기름의 저장중 공액이중결합 지방산 함량 변화는 Fig. 41과 같다. 공액이중결합 지방산 함량변화 역시 과산화물가의 변화 경향과 유사하였는데 이러한 결과들은 2130중에 함유되어 있는 마이알반응 생성물들이 1920의 산화 안정성에 영향을 주는 것으로 판단되었다. 이 실험 결과에서는 1920에 2130을 15%정도 혼합하는 것이 기호성과 저장안정성 향상에 가장 적합하다고 판단되며 들기름의 저장성을 향상시킬 수 있는 하나의 방법이라 생각되었다.

Table 14. Sensory scores of mixed perilla oil

Sample	Items							
	Flavor			Taste			Color	Overall acceptance
	SRF	BO	RPO	SRT	BT	RPT		
A	5.07 ^a	2.71 ^a	2.86 ^a	4.21 ^a	2.64 ^a	3.43 ^a	3.86 ^a	4.21 ^a
B	5.07 ^a	3.00 ^a	3.07 ^a	4.71 ^a	2.71 ^a	3.50 ^a	4.64 ^a	4.50 ^a
C	5.00 ^a	3.21 ^a	2.71 ^a	4.57 ^a	2.57 ^a	2.93 ^a	4.86 ^a	4.64 ^a
D	5.18 ^a	3.57 ^a	2.64 ^a	5.14 ^a	3.21 ^a	2.79 ^a	5.0 ^a	4.71 ^a
E	5.60 ^a	4.00 ^a	2.64 ^a	5.07 ^a	3.57 ^a	2.64 ^a	4.64 ^a	4.43 ^a
F value	0.86	1.15	0.17	1.44	1.24	0.80	1.22	0.29

*. All of the items are not significant.

A : Oil extracted from perilla seed roasting at 190°C, 20min.

B, C, D, E : 5, 10, 15, 20% addition of oil extracted from perilla seed roasting at 210°C, 30min. in A, respectively.

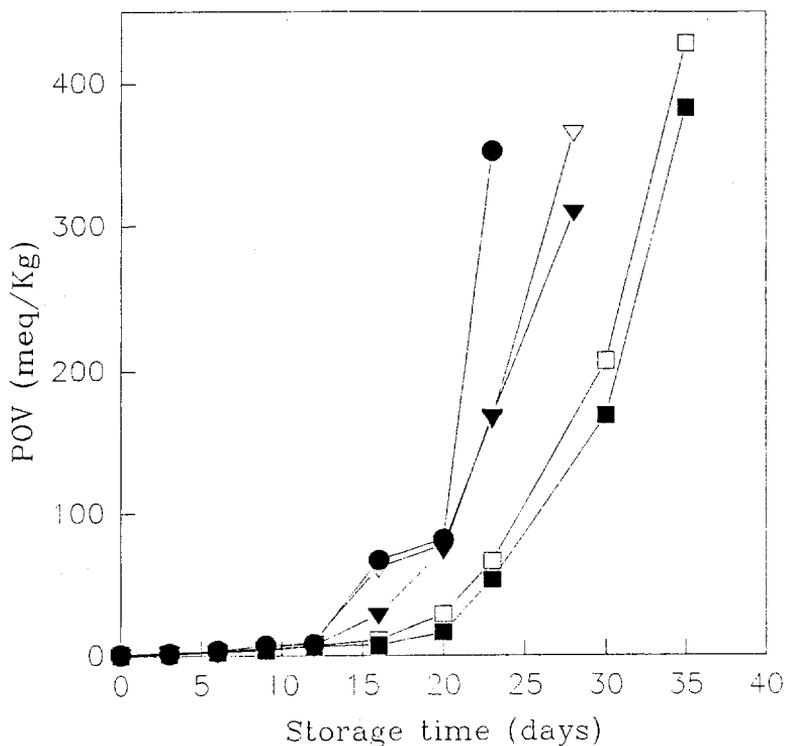


Fig. 40. Changes of the peroxide value of the mixed perilla oil extracted from perilla seed with different roasting conditions

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- ▽ Control + 5% 2130*
- ▼ Control + 10% 2130*
- Control + 15% 2130*
- Control + 20% 2130*

* The oil extracted from perilla seed roasted at 210°C for 30min

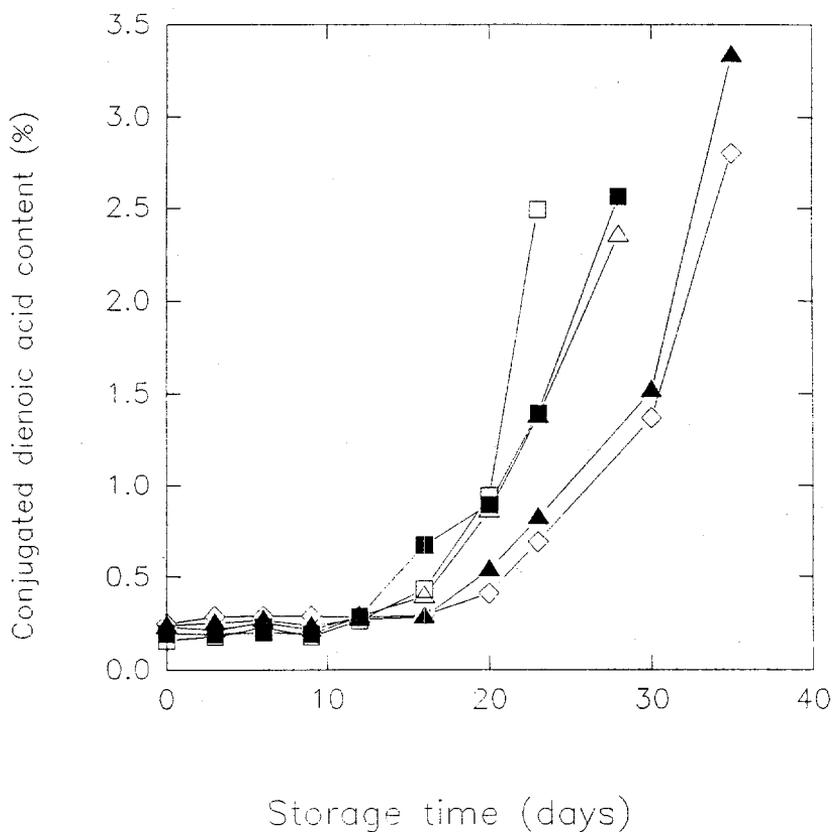


Fig. 41 . Changes of the conjugated dienoic acid content of the mixed perilla oil extracted from perilla seed with different roasting conditions

- Control (the oil extracted from perilla seed roasted at 190°C for 20min)
- Control + 5% 2130°
- △ Control + 10% 2130°
- ▲ Control + 15% 2130°
- ◇ Control + 20% 2130°

* The oil extracted from perilla seed roasted at 210°C for 30min

7. 들기름으로부터 추출한 갈색물질의 갈색도 및 전자공여작용 변화

가. 갈색도 변화

들기름으로부터 추출한 갈색물질의 420nm에서의 흡광도는 Table 15와 같다. 즉 170°C에서 볶아 시간별로 착유한 3종의 들기름으로부터 추출한 갈색물질의 갈색도는 150°C의 경우에 비해 약간 증가하였으며, 190°C의 경우에는 30분 볶아 착유한 들기름으로부터 추출한 갈색물질의 갈색도가 현저히 증가하였다. 210°C의 경우 30분 볶아 착유한 들기름의 갈색물질의 갈색도가 최고값을 나타내었으며 전체적으로 들깨의 볶음온도가 높고 시간이 길어질수록 들기름으로부터 추출한 갈색물질의 갈색도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 들깨박중의 아미노산 및 당함량이 감소하는 것과 비교해 볼때 볶음과정중 Maillard반응이 발생하였음을 보여주는 것이다. Maillard반응물의 항산화효과에 대해서는 Chiu⁽⁶⁷⁾와 Tanaka⁽⁶⁸⁾등이 정어리유와 제품에 대한 glucose- histidine Maillard반응물의 항산화 효과를 보고하였고, 이밖에도 당과 아미노산의 종류, pH 및 반응온도 등에 의해 생성되는 Maillard반응 생성물에 대한 항산화효과^(69~79)와 당-아미노산 Maillard반응물로부터 용매를 이용한 추출물의 항산화 효과에 대한 보고가 있다^(80~84). 이처럼 Maillard 반응물은 항산화효과를 나타내는 것으로 보고되고 있고 볶음조건에 따라 착유한 들기름의 경우에도 들깨의 볶음과정중 형성된 갈색물질들이 들기름의 산화안정성 향상에 영향을 미칠 것으로 판단되었다.

Table 15. Changes in browning intensity of the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Absorbance at 420nm
Temp.(°C)	Time(min)	
150	10	0.166
	20	0.170
	30	0.237
170	10	0.174
	20	0.311
	30	0.457
190	10	0.441
	20	0.636
	30	0.927
210	10	0.970
	20	1.746
	30	2.150
Unroasted		0.153

나. 전자공여작용

볶음조건에 따라 착유한 들기름 중의 갈색물질 추출물의 DPPH에 대한 전자공여능을 측정한 결과는 Table 16과 같다.

150°C에서 볶음시간에 따라 착유한 들기름 3종으로부터 추출한 갈색물질은 들깨의 볶음시간이 길어짐에 따라 전자공여능이 조금씩 증가하였고 170°C와 190°C의 경우에도 150°C와 같은 경향이었으나 190°C에서 30분 볶아 착유한 들기름에서 추출한 갈색물질의 경우 전자공여능이 크게 증가하였다. 210°C의 경우에도 같은 경향이었고 210°C에서 30분 볶아 착유한 들기름으로부터 추출한 갈색물질은 75%의 전자공여능을 보여 150°C, 10분의 경우에 비해 전자공여능이 약 3배 증가하였다.

전체적으로 들깨의 볶음온도가 높고 시간이 길어질수록 착유된 들기름 중에는 갈색물질이 많이 형성되어 전자공여능이 증가하며 이것은 환원력이 큰 갈색물질이 형성되었다는 것을 의미한다. 따라서 들깨의 볶음과정중에 형성된 환원력이 큰 갈색물질에 의해 들기름의 산화안정성이 높아지는 것으로 생각되었다.

Table 16. Changes in electron donating ability of browning material in the oil extracted from perilla seed roasted at different conditions

Roasting conditions		Eletron donating ability (%)*
Temp.(°C)	Time(min)	
150	10	19.77
	20	22.43
	30	23.58
170	10	18.97
	20	30.05
	30	34.21
190	10	25.97
	20	34.21
	30	54.95
210	10	50.10
	20	60.80
	30	75.16
Unroasted		17.64

*. Electron donating ability (%)

$$= [1 - (\text{Absorbance of sample} / \text{Absorbance of blank})] \times 100$$

8. 들깨박의 성분변화

가. 들깨박중의 아미노산함량 변화

볶음조건에 따라 들기름을 착유한 후 남은 들깨박을 용매로 재탈지한 탈지들깨박의 아미노산 조성을 살펴보았으며 그 결과는 Table 17~20과 같다. 즉, 들깨에 풍부하게 존재하는 아미노산으로는 aspartic acid, glutamic acid, arginine, leucine, serine, glycine, alanine, valine, phenylalanine, lysine 등을 들 수 있고 그 중 glutamic acid의 함량이 가장 높았다. Longvah 등⁽⁸⁵⁾의 보고에 따르면 들깨단백질에 있어서 glutamic acid가 가장 함량이 높았고 그 밖에도 aspartic acid, serine, proline, glycine, alanine, valine, leucine, arginine 등이 풍부하게 함유되어 있다고 하여 본 실험의 경우와 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 본 실험에 나타난 결과를 전체적으로 살펴보면 볶음 온도가 높아질수록 그리고 볶음시간이 길어질수록 아미노산 함량은 감소하는 경향을 보였다. 특히 190℃에서 30분간 볶은경우와 210℃에서 10분, 20분, 30분 볶은 경우에는 아미노산 함량이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 볶지않은 탈지 들깨박의 아미노산 함량은 약 51.9g/100g이었으나 190℃에서 30분 볶은 들깨의 탈지 들깨박은 약 36.7g/100g으로 볶지않은 경우에 비해 약 29.3%감소하였다. 210℃에서 10분 볶은 경우에는 아미노산 함량이 43.5g/100g, 20분 볶은 경우에는 약 36.0g/100g, 30분간 볶은 경우에는 33.4g/100g으로 볶지않은 경우에 비해 각각 16.2, 30.6, 35.6%씩 감소하였다. 볶음과정을 통해 함량 변화가 크게 일어나는 아미노산들은 serine, arginine, threonine, cysteine, lysine 등이었다. 석⁽⁸⁶⁾은 이와같은 아미노산 함량의 감소현상은 볶음과정을 통해 단백질을 구성하고 있는 아미노산이 분해되고 또한 당성분과 Maillard 반응을 일으켜 갈색물질을 형성했기 때문이라고 하

였다. 한편 Ashoor등⁽⁸⁷⁾은 아미노산을 갈색화반응 생성물을 생성하는 정도에 따라 3가지로 분류하였으며 갈색색소를 가장 잘 형성시키는 아미노산은 lysine, glycine, tryptophan, tyrosine이라고 하였다.

Table 17. Changes in amino acid content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 150°C for 10, 20, 30min

Amino acids	Roasting time (min)			
	Unroasted	10	20	30
Aspartic acid	4371.82	4343.76	4331.43	4325.96
Glutamic acid	10881.11	10845.79	10535.69	10236.43
Serine	3520.44	3102.19	2607.13	2553.72
Glycine	2883.41	2877.82	2817.95	2737.21
Histidine	1689.71	1683.81	1672.58	1659.57
Arginine	5856.07	5806.69	5797.87	5731.38
Threonine	1697.90	1623.88	1619.83	1610.24
Alanine	3093.10	3051.47	2882.76	2766.59
Proline	1692.11	1642.26	1617.23	1562.03
Tyrosine	2172.62	2142.99	1949.64	1868.40
Valine	2597.60	2527.87	2029.35	2566.20
Methionine	248.22	204.96	120.64	92.95
Cysteine	638.99	605.89	567.94	480.90
Isoleucine	1933.06	1923.0	1900.20	1864.61
Leucine	3581.24	3545.15	3538.24	3493.37
Phenylalanine	2633.76	2563.21	2552.05	2479.93
Lysine	2365.99	2310.79	2301.82	2064.11
Total	51857.15	50801.53	48842.35	48093.60

Table 18. Changes in amino acid content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 170°C for 10, 20, 30min

Amino acids	Roasting time (min)		
	10	20	30
Aspartic acid	4448.62	4224.48	4221.36
Glutamic acid	10806.85	10705.48	10696.88
Serine	2525.68	2477.05	2327.64
Glycine	2963.94	2876.47	2712.65
Histidine	1690.43	1658.60	1647.98
Arginine	5698.76	5687.99	5472.13
Threonine	1632.73	1595.36	1594.57
Alanine	3094.26	3017.17	2699.19
Proline	1721.59	1667.77	1566.26
Tyrosine	2195.72	2130.02	1863.64
Valine	2920.61	2778.28	2110.30
Methionine	255.96	229.58	79.28
Cysteine	549.08	337.23	231.85
Isoleucine	1940.38	1938.29	1934.94
Leucine	3584.87	3552.82	3511.82
Phenylalanine	2601.33	2600.35	2597.44
Lysine	2312.61	1735.38	1324.64
Total	50943.42	49212.32	46592.57

Table 19. Changes in amino acid content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 190°C for 10, 20, 30min

Amino acids	Roasting time (min)		
	10	20	30
Aspartic acid	3900.05	3550.11	3161.37
Glutamic acid	9984.0	9906.58	9687.18
Serine	2174.32	1848.94	707.18
Glycine	2590.45	2524.45	2454.71
Histidine	1436.10	1398.16	1247.30
Arginine	5180.80	4360.01	3017.93
Threonine	1441.98	1335.76	887.30
Alanine	2626.49	2520.82	2451.57
Proline	1488.91	1455.61	1430.41
Tyrosine	2006.58	1982.22	1793.46
Valine	2712.25	2591.95	2114.76
Methionine	267.68	215.28	188.45
Cysteine	389.11	247.16	200.35
Isoleucine	1849.64	1785.94	1709.50
Leucine	3279.44	3267.86	2919.30
Phenylalanine	2437.79	2410.44	2190.65
Lysine	1678.91	954.09	584.28
Total	45445.5	42355.38	36745.7

Table 20. Changes in amino acid content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 210°C for 10, 20, 30min

Amino acids	Roasting time (min)		
	10	20	30
Aspartic acid	3160.19	2921.59	2726.50
Glutamic acid	10700.70	9040.95	8928.94
Serine	1797.77	339.33	216.45
Glycine	2944.62	2691.15	2406.39
Histidine	1304.25	1196.24	1027.63
Arginine	4220.90	2712.97	2360.24
Threonine	1265.78	657.02	410.27
Alanine	2833.89	2548.77	2464.39
Proline	1595.42	1451.81	1392.45
Tyrosine	1909.76	1818.50	1765.25
Valine	2586.58	2322.01	1999.89
Methionine	222.91	165.52	23.42
Cysteine	497.30	206.71	198.41
Isoleucine	1878.71	1777.22	1598.85
Leucine	3221.59	3095.65	2965.22
Phenylalanine	2411.95	2332.995	2196.91
Lysine	922.99	739.90	717.71
Total	43475.31	36018.29	33398.92

나. 당함량 변화

볶음조건별로 볶은 들깨로부터 들기름을 착유한 후 남은 들깨박을 hexane으로 탈지한 탈지 들깨박중에 함유되어 있는 당은 arabinose, xylose, mannose, galactose, glucose 등이었다. 이 중 glucose가 가장 많은 양을 차지하고 있고 다음으로는 arabinose였으며 galactose와 xylose는 비슷한 양으로 존재하고 mannose는 미량이었다. 들깨의 볶음조건에 따른 탈지 들깨박의 당 함량은 볶음온도가 높을수록, 볶음시간이 길어질수록 급격히 감소하여 아미노산의 경우와 유사한 경향을 보였다. 들깨를 볶지않고 탈지한 들깨박의 경우에는 당함량이 약 16%이었으나 볶음온도 190℃에서 30분 볶은 들깨의 탈지들깨박은 당함량이 5.8%, 210℃에서 30분간 볶은 경우에는 당 함량이 약 3.9%로 크게 감소하였다. Glucose는 가장 많은 함량을 차지할 뿐만 아니라 볶음온도와 시간에 따른 감소량 또한 큰 것으로 나타났다. 또한 mannose는 들깨를 190℃에서 30분, 210℃에서 20분, 30분 볶아 탈지한 탈지 들깨박에서는 검출되지 않았다. 이와같은 당 함량감소의 이유는 아미노산과의 결합에 의한 갈색물질 생성에 이용되었기 때문으로 생각된다. 당 함량 변화는 Table 21~24와 같다.

Table 21. Changes in sugar content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 150°C for 10, 20, 30min

(%)

Sugars	Roasting time (min)			
	Unroasted	10	20	30
Arabinose	3.37	4.37	2.95	2.70
Xylose	1.81	2.33	1.49	1.31
Mannose	0.74	1.17	0.90	0.65
Galactose	1.99	2.88	2.24	1.49
Glucose	7.95	11.38	8.98	6.00
Total	15.86	22.13	16.56	12.15

Table 22. Changes in sugar content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 170°C for 10, 20, 30min

(%)

Sugars	Roasting time (min)		
	10	20	30
Arabinose	2.70	3.28	2.30
Xylose	1.31	1.79	0.89
Mannose	0.65	0.87	0.25
Galactose	1.49	1.82	1.03
Glucose	6.00	7.96	4.30
Total	12.15	15.82	8.5

Table 23. Changes in sugar content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 190°C for 10, 20, 30min

(%)

Sugars	Roasting time (min)		
	10	20	30
Arabinose	1.94	3.67	1.94
Xylose	0.89	1.85	1.01
Mannose	0.38	0.52	-
Galactose	1.04	1.82	0.89
Glucose	5.37	3.95	1.97
Total	9.62	11.81	5.81

Table 24. Changes in sugar content of defatted perilla cake from perilla seed roasted at 210°C for 10, 20, 30min

(%)

Sugars	Roasting time (min)		
	10	20	30
Arabinose	4.66	1.15	1.08
Xylose	2.26	0.66	0.66
Mannose	0.66	-	-
Galactose	2.37	0.70	0.55
Glucose	5.43	2.34	1.60
Total	15.38	4.85	3.89

참 고 문 헌

1. 堀田 滿. : 世界 有用 植物 事典, 平凡社. p.788.(1989)
2. 이창복. : 대한 식물도감, 향문사. p.857.(1980)
3. 농림수산 통계연보, 농림수산부, p116 (1994)
4. 磯田好弘, 최춘언 : α -리놀렌산의 생리기능, 식품과학과 산업 23(4), 58 (1990)
5. 송지현, 박현서 : 발암원을 투여한 쥐에서 들기름이 대장 종양발생과 조직의 지방산 조성 및 eicosanoids 생성에 미치는 영향. 한국생화학 회지, 27(6), 550 (1994)
6. 박현서, 서은숙, 송지현, 최춘언 : 발암원을 투여한 쥐에서 α -linolenic acid가 풍부한 들기름이 대장암 발생빈도와 혈장 thromboxane B₂ 및 대장 상피세포막의 지방산 조성에 미치는 영향. 한국영양학회지, 26(7), 829 (1993)
7. 서화중, 김선희 정두례 : 불포화가 다른 식물성 유지를 섭취시킨 흰쥐에 서 정상적 간 및 지질대사변화의 고찰. 한국영양식량학회지, 20(5), 426 (1991)
8. 강정옥, 김성희, 김한수, 김군자, 최운정, 정승용 : 들깨유와 고추종자유 의 혼합급이가 흰쥐의 혈청 및 혈소판 지방산 조성에 미치는 영향. 한국 영양식량학회지, 21(2), 124 (1992)
9. 이양자 : 유지 영양의 문제점과 개선 방향. 식품과학과 산업, 23(2), 13 (1990)
10. 황성자, 고영수 : 한국산 식물식용유지의 성분에 관한 연구(제5보). 한국

영양학회지, 15(1), 15 (1982)

11. Fukuda, Y., Osawa, T. and Namiki, M. : Antioxidants in sesame seed. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 28(8), 461 (1981)
12. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M. and Ozaki, T. : Studies on antioxidative substances in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.* 49(2), 301 (1985)
13. Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T. and Namiki, M. : Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63(8), 1027 (1986)
14. Fukuda, Y., Osawa, T. and Namiki, M. : Studies on the enhancement in antioxidative activity of sesame seed induced by germination. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 32(6), 407 (1985)
15. Kikugawa, K., Arai, M. and Kurechi, T. : Participation of sesamol in stability of sesame oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60(8) 1528 (1983)
16. Osawa, T., Nagata, M., Namiki, M. and Fukuda, Y. : Sesamolol, a novel antioxidant isolated from sesame seeds. *Agric. Biol. Chem.*, 49(11), 3351 (1985)
17. 김혜경, 이양자, 이기열 : 저장조건이 들깨유 및 참깨유의 산패도에 미치는 영향, 한국영양학회지, 12(1), 51(1979)
18. 이옥숙, 신현경 : 역미셀계를 이용한 들깨기름의 산화안정성 향상에 관한 연구. 한국식품과학회지, 21(5), 706 (1989)
19. 차가성, 최춘언 : 랜시매트법에 의한 들기름의 산화 안정성 측정. 한국식품과학회지, 22(1) 61 (1990)

20. 김재욱, 니시자와 유끼오, 차가성, 최춘언 : 마요네즈 제조시 들기름 혼
합유의 산화 안정성. 한국식품과학회지, 23(5), 568 (1991)
21. 안태희, 김종수, 박성준, 김현위, 박기문, 최춘언 : 들기름의 산화 안정성
에 미치는 레시틴의 산화 방지 작용. 한국식품과학회지, 23(3), 251
(1991)
22. Bhatia, I. S., Kaur, N. and Sukhija, P. S. : Role of phosphatides as
antioxidants for ghee(butterfat). *J. Sci. Food Agric.*, 29, 747 (1978)
23. Dziedzic S. Z. and Hudson B. J. F. : Phosphatidyl ethanolamine as a
synergist for primary antioxidants in edible oils. *J. Am. Oil Chem.
Soc.*, 61(6), 1042(1984)
24. 황성자, 고영수 : 한국산 식물 식용유지의 성분에 관한 연구(제4보),
한국영양학회지 13(4), 177(1980)
25. 황성자, 고영수 : 한국산 식물 식용유지의 성분에 관한 연구(제6보),
한국영양학회지 15(1), 30(1982)
26. 김은희, 김동훈 : 탈지 콩, 참깨 및 들깨박 에탄올 추출물의 콩기름-
물기질에서의 산화억제효과. 한국식품과학회지, 13(4), 283 (1981)
27. 윤석권, 김정한, 김재욱 : 탈지들깨박 ethanol 추출물의 항산화 효과.
한국식품과학회지, 25(2), 160 (1993)
28. 이기영 : 탈지 들깨박에서 분리한 페놀 화합물의 항산화 효과. 한국식품
과학회지, 25(1), 9 (1993)
29. 김충기 : 들깨발아가 들기름의 산화안정성 변화에 미치는 영향 및 들깨
의 항산화 성분 분리에 관한 연구. 전북대학교 대학원 박사학위 논문
(1993)

30. Shin H. S. and Kim S. H. : Lipid composition of perilla seed. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71(6), 619 (1994)
31. 민용규, 김재욱 : 들깨종자의 성숙과정중 지방질의 변화. 한국 농화학 회지, 35(3), 139 (1992)
32. 민용규, 김재욱 : 들깨종자의 성숙과정중 당 지방질과 인 지방질의 변화. 한국농화학회지, 35(3), 146(1992)
33. 박영호, 김동수, 천석조 : 들깨기름의 triglyceride 조성에 관한 연구. 한국식품과학회지, 15(2) 164 (1983)
34. 김은애, 신갑철, 김행자, 박재욱 : 가열식용유에 관한 연구.(I) 한국영양 학회지. 10(3), 131 (1977)
35. 박현숙, 안빈, 양차범 : 참깨와 들깨단백질의 기능성에 관한 연구. 한국 식품과학회지, 22(3), 350 (1990)
36. 조재선 : 식품재료학, 문운당, p.211.(1990)
37. 이경임, 이숙희, 김정옥, 정해영, 박건영. : 들깨잎 추출물의 항돌연변이 및 항산화 효과. 한국영양식량학회지, 22(2), 175(1993)
38. 이경임, 이숙희, 박건영, 김정옥 : 들깨잎에서 동정된 항돌연변이 물질. 한국영양식량학회지, 21(3), 302 (1992)
39. 김광혁, 장명웅, 박건영, 이숙희, 류태형, 선우양일 : 들깨잎에서 동정한 phytol의 항암 및 면역활성증강 효과. 한국영양학회지, 26(4), 379 (1993)
40. Nakamura, S., Nishimura, O., Masuda, H. and Mihara, S. : Identification of volatile flavor components of the oil from roasted sesame seeds. *Agric. Biol. Chem.*, 53(7), 1891 (1989)
41. Manley, C. H. Vallon, P. P. and Erickson R. E. : Some aroma

- components of roasted sesame seed. *J. Food Sci.*, 39, 73 (1974)
42. 하재호 : 참깨의 볶음조건에 따른 참기름의 향기성분의 변화. 고려대학교 대학원 박사학위 논문 (1991)
43. 이영근, 임선옥, 김정옥 : 참깨 볶음조건이 참기름의 향미에 미치는 영향. *한국농화학회지*, 36, 407 (1993)
44. Macku C. and Shibamoto, T. : Volatile antioxidants produced from heated corn oil/ glycine model system. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1990 (1991)
45. Macku, C. and Shibamoto, T. : Headspace volatile compounds formed from heated corn oil and corn oil with glycine. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1265 (1991)
46. Farmer, L. J. and Mottram, D. S. : Effect of cysteine and ribose on the volatile thermal degradation products of a triglyceride and three phospholipids. *J. Sci. Food Agric.* 60, 489 (1992)
47. Eiserich, J. P., Macku, C. and Shibamoto, T. : Volatile antioxidants formed from an L-cysteine/ D-glucose Maillard model system. *J. Agric. Food Chem.* 40, 1982 (1992)
48. Yeo, H. C. H. and Shibamoto, T. : Microwave- induced volatiles of the Maillard model system under different pH conditions *J. Agric. Food Chem.*, 39, 370 (1991)
49. Elizalde, B. E., Bressa, F. and Rosa, M. D. : Antioxidative action of Maillard reaction volatiles : Influence of Maillard solution browning level. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 69(4), 331 (1992)

50. Elizalde, B. E., Rosa, M. D. and Lericci, C. R. : Effect of Maillard reaction volatile products on lipid oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68(10), 758 (1991)
51. *A. O. A. C.* : Official methods of analysis, 15th ed. Association of official chemists, Washington D. C. (1990)
52. *A. O. C. S.* Official Method Ca 12-55, 4th ed. American Oil Chemists' Society (1990)
53. Mounts, T. L., Abidi, S. L. and Rennick, K. A. : HPLC analysis of phospholipids by evaporative laser light-scattering detection. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69(5), 438 (1992)
54. Rivnay, B. : Combined analysis of phospholipids by high-performance liquid chromatography and thin layer chromatography. *J. of chromatography*, 294, 303 (1984)
55. *A. O. C. S.* Official method Ce 8-89, 4th ed., American Oil Chemists' Society (1990)
56. *A. O. C. S.* Official method Ce 8-53, 4th ed., American Oil Chemists' Society (1990)
57. *A. O. C. S.* Official method Ti 1a-64, 4th ed., American Oil Chemists' Society (1990)
58. Park, C. K. and Kim, D. H. : Relationship between fluorescence and antioxidant activity of ethanol extracts of a Maillard browning mixture. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60(1), 98 (1983)
59. Heinrikson, R. L. and Meredith, S. C. : Amino acid analysis by

- reverse phase high performance liquid chromatography precolumn derivarization with phenylisocyanate. *Anal. Chem.*, 136, 65 (1984)
60. Blakeney, A. B., Harris, P. J., Henry, R. J. and Stone, B. A.: A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohydr. Res.*, 113, 291 (1983)
61. 모수미 : 한국산 각종 종실유의 지방산에 관한 연구, 한국영양학회지 8(2), 19(1975)
62. Yen, G. C. : Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame (*Sesame indicum*) oil. *J. Sci. Food Agric.*, 50, 563 (1990)
63. Kashima, M., Cha, G. S., Isoda, Y., Hirano, J. and Miyazawa, T. : The antioxidant effects of phospholipids on perilla oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68(2), 119 (1991)
64. King, M. F., Boyd, L. C. and Sheldon, B. W. : Antioxidant properties of individual phospholipids in a salmon oil model system. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69(6), 545 (1992)
65. Weete, J. D. : Preferential degradation of noncholine phosphatides in soybean lecithin by thermalization. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71(11), 1195 (1994)
66. Yen, G. C. and Shyu, S. L. : Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures, *Food Chemistry* 31, 215(1989)
67. Chiu, W. K., Tanaka, M., Nagashima, Y. and Taguchi, T. :

- Prevention of sardine lipid oxidation by antioxidative Maillard reaction products prepared from fructose-tryptophan. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 57(9), 1773 (1991)
68. Tanaka, M., Kuei, C. W., Nagashima, Y. and Taguchi, T. :
Application of antioxidative Maillard reaction products from histidine and glucose to sardine products. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 54(8), 1409 (1988)
69. 황축인, 김동훈 : 여러 진행단계에서 추출된 마이알형 갈색반응액 추출물의 항산화 효과에 대하여. 한국식품과학회지, 5(2), 84 (1973)
70. 맹영선, 김동훈 : 콩기름 및 콩기름-물 에멀전기질에서의 마이알형 갈색화 반응생성물과 일부 산화방지제의 산화억제효과. 한국식품과학회지, 13(4), 273 (1981)
71. Reyes, F. G. R., Poocharoen, B. and Wrolstad, R. E. : Maillard browning reaction of sugar-glycine model systems : Changes in sugar concentration , color and appearance. *J. Food Sci.*, 47, 1376 (1982)
72. Beckel, R. W. and Waller, G. R. : Antioxidative arginine-xylose Maillard reaction products : Conditions for synthesis. *J. Food Sci.*, 48, 996 (1983)
73. 전영혜, 김종균, 김우정 : 당의 종류, pH 및 온도가 마이알 반응속도에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 18(1), 55 (1986)
74. Kim, S. B., Park, Y. H., Park, J. W., Hayase, F. and Kato, H. :
Antioxidative action of Maillard reaction products derived from

- D-glucose and glycine system. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 20(1), 52 (1987)
75. Tanaka, M., Sugita, S., Kuei, C. W., Nagashima, Y. and Taguchi, T. :Influence of water activity on the development of antioxidative effect during the Maillard reaction between histidine and glucose. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 56(3), 525 (1990)
76. 山口直彦 : 3-Deoxy-xylosaneとそのかっ變反應物の油脂の安定性におよぼす影響. 日本食品工業學會誌, 16(4), 140 (1969)
77. 山口直彦 : かっ變反應物と若干のシダクトン類との抗酸化力の比較. 日本食品工業學會誌, 16(4), 140 (1969)
78. 丸山雅之, 藤本健四郎, 金田尚志 : 酸化油の關與する褐變物質の抗酸化性について. 日本食品工業學會誌, 17(7), 281(1970)
79. 畑中千秋, 大村浩久 : *P*-バンゾキノン. グリシン反應系の褐變と抗酸化能. 營養と食糧, 26(7), 457 (1973)
80. 백향덕, 김동훈 : Glucose-ammonia (1M + 8M)갈색화 반응에서 얻어진 methylene chloride 추출물의 항산화 효과. 한국식품과학회지, 11(2), 93 (1979)
81. 이향희, 김동훈 : Glucose-ammonia 및 glucose-glycine 갈색화 반응액에서 얻어진 ethanol 추출물의 항산화 효과. 한국식품과학회지, 10(3), 350 (1978)
82. 이동일, 허태련, 김동훈 : Maillard 형 및 caramelization 형 갈색화 반응물에서 얻어진 알콜 추출물들의 항산화 효과의 비교. 한국식품과학회지,

- 7(1), 43 (1975)
83. 이성수, 이철, 김동훈 : Maillard 형 갈색화 반응액에서 얻어진 absolute ethyl alcohol과 90% ethyl alcohol추출물의 항산화효과의 비교. 한국식품과학회지, 7(1), 37 (1975)
84. Rhee, C. and Kim, D. H. : Antioxidant activity of acetone extracts obtained from a caramelization type browning reaction. *J. Food Sci.*, 40, 460 (1975)
85. Longvah, T. and Deosthale, Y. G. : Chemical and nutritional studies on Hanshi(*Perilla frutescens*), a traditional oilseed from Northeast India. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71(6), 619 (1994)
86. 석호문 : Roasting온도가 쌀보리 맥아의 향기생성에 미치는 영향. 중앙대학교 대학원 박사학위 논문 (1987)
87. Ashoor, S. H. and Zent, J. B. : Maillard browning of common amino acids and sugars. *J. Food Sci.*, 49, 1205 (1984)

들깨의 종합적 이용에 관한 연구 (2 차년도)

주관 연구기관 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 이 영 철

연 구 원 : 김 윤 지

김 홍 만

김 영 언

여 백

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적과 범위

1. 연구의 필요성

들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)는 꿀풀과에 속하는 1년생 초본으로 한국을 비롯한 중국, 일본, 동남아시아 등지에서 재배되어 왔으며 우리나라의 경우 전국 각지에서 재배하고 있다⁽¹⁾. 들깨의 연간 생산량은 92년에 37,000톤으로 매년 증가 추세에 있었으나 93년에는 28,500톤으로 약 8,500톤 감소한 실정이다⁽²⁾. 우리나라 고유작물의 하나인 들깨는 잎과 종실을 동시에 이용하였을 경우 쌀보다 2배, 참깨보다 2.7배, 고추보다 4배, 엽연초보다 1.5배정도의 소득이 높아 농가의 주요 소득원이 될 수 있다는 전망이 있어⁽³⁾ 들깨를 효율적으로 이용하는 방안을 최적화한다면 농가의 소득증대에 기여할 것으로 판단된다. 그러나 들깨의 식품학적 이용은 극히 미비하여 들깨잎의 경우 생으로 생식하거나 장아찌 등 밑반찬으로 이용하고, 종자에서 얻은 기름은 식용으로, 종자자체는 고혈압, 기침, 변비, 건위 등으로 이용되고 있으나⁽⁴⁾ 산패같은 중요한 문제점을 갖고 있어 고품질을 가진 고부가가치의 제품개발이 필요한 실정이다. 들깨종실에서 얻어지는 들기름의 경우 이중결합을 2개 가진 linoleinic acid가 50 - 60%를 차지하기 때문에 산화가 빨라 들깨의 이용에 제한이 되어 왔다^(5,6). 다행히 1차년도 연구결과를 통하여 산화에 대한 안정성이 있으며, 관능적으로 우수한 들기름의 제조공정을 확립하여 농가보급형 생산공정 최적화한 바 있다. 그러나 이연구는 들깨의 종실에서 얻어지는 기

름만을 대상으로 한 연구이기 때문에 들깨의 종합적 이용을 유도하기 위해서는 들깨잎과 파쇄들깨의 이용연구도 병행되어야 할 것이다. 일본의 경우 후리가게형 들깨조미료가 시판되고 있으며, 기능성조사 연구도 활발한 실정이다. 최근에는 들깨잎에는 L-perilla aldehyde, L-limonene, perilla-keton 등이 0.3 - 0.8%가 들어 있어 특이한 향기를 내며⁽⁷⁾, 들깨잎의 용매추출물에서 돌연변이 억제효과와 들깨잎에서 동정한 phytol의 항암 및 면역활성증강효과에 대한 보고도 있다^(8,9). 따라서 이러한 좋은 효능을 갖고있는 들깨를 적극적으로 이용하려면 첫째로 들깨잎을 이용하여 가공식품을 개발 할 필요가 있으며, 둘째로 들기름의 생산 부산물인 들깨박의 이용과 들기름에 존재하는 항산화 성분을 규명하여 산화 안정성에 기여하는 것과, 셋째로 파쇄들깨의 이용방안을 제시할 필요성이 있다고 할 수 있다.

2. 연구개발 목적과 범위

가. 연구개발의 목적

- (1) 들깨의 최적 볶음조건을 선정함에 따른 들기름의 제조조건 개선
- (2) 들깨유 제조시 얻어지는 부산물인 들깨박의 이용도 조사
- (3) 들기름에 존재하는 항산화 성분
- (4) 들기름의 산화안정성 연장
- (5) 파쇄들깨를 이용한 중간소재식품개발
- (6) 들깨잎의 식품소재 개발

나. 연차별 연구개발 범위

연 도	연구 개발 목표	주 연구 수행 내용
1차년도 (1994.12. -1995. 11)	1 들깨를 이용한 들깨유의 제조공정의 개선 및 품질향상 연구	<ul style="list-style-type: none"> - 들깨의 볶음조건 확립 - 들깨의 착유조건 확립 - 착유 들깨유의 이화학적 특성조사 - 초임계추출에 따른 들기름의 특성 - 저장 안정성 연장기술 개발 - 혼합들기름의 기호성 및 산화 안정성
2차년도 (1995. 11 -1996. 11)	1. 들기름의 항산화 성분, 들깨박의 이용과 파쇄들깨 및 들깨잎을 이용한 중간소재 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 들깨 착유박의 이용도 조사 - 들기름에 존재하는 항산화 성분 - 들기름에 합성항산화제의 첨가에 따른 저장 안정성 연장조사 - 시판 들기름의 산화 안정성 비교 - 파쇄들깨의 제조 및 저장 안정성 연구 - 들깨잎을 이용한 가공식품의 개발

3. 참고문헌

1. 이창복 : 대한 식물도감, 향문사. p. 788(1989)
2. 농림수산부 : 농림수산주요통계(1984)
3. 농촌진흥청 : 작물생산과 연구의 국내외 동향, 작물시험장 농업기술 연구소 p.98(1990)
4. 磯田好弘, 최춘언 : α -리놀렌산의 생리기능, 식품과학과 산업, 23, 58 (1990)
5. Shin, H. S. and Kim, S. W. : Lipid Composition of Perilla Seed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, 619 (1994)
6. 황성자, 고영수 : 한국산 식물 식용유지의 성분에 관한 연구(제4보). 한국영양학회지 13(4), 177(1980)
7. Tateba, H., Morita, K. Kameda, W. and Tada, M. : Photochemical reaction of perillaldehyde under various conditions, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 56, 614(1992)
8. 이경임, 이숙희, 김정옥, 경해영, 박건영 : 들깨잎 추출물의 항돌연변이 및 항산화 효과, 한국식량영양학회지 22, 175(1993)
9. Lee, K. L., Rhee, S. H. Park, K. Y. and Kim, J. O. : Antimutagen compounds identified from perilla leaf, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 21, 302(1992)

제 2 장 들기름의 산화안정성 분야

제 1 절 서 설

들깨의 종실에서 착유한 들기름은 우리나라에서 옛날부터 많이 이용하고 있는 식용유종의 하나로서 지방질이 약 40%정도 함유되어 있으며 리놀렌산(α -linolenic acid, $C_{18:3}$, ω -3) 함량이 50~60%로 다른 식용유에 비해 높다⁽¹⁾. α -리놀렌산을 리놀산(linoleic acid, $C_{18:2}$, ω -6)과 비교해 보면, 생체내에서 리놀산은 아라키돈산(arachidonic acid, $C_{20:4}$, ω -6)까지, α -리놀렌산은 eicosapentaenoic acid($C_{20:5}$, ω -3, EPA)를 경유하여 docosa hexaenoic acid($C_{22:6}$, ω -3, DHA) 까지 변환된다⁽²⁾. ω -6계의 리놀산과 ω -3계의 α -리놀렌산은 동물체내에서는 상호 변환되지 않고, 또, 생성되지 않기 때문에 각각 식품에서 섭취해야 하는 필수 지방산으로⁽²⁾, 들기름의 주된 지방산인 α -리놀렌산은 혈압저하, 혈전증개선, 암세포의 증식억제, 학습능력 향상, 알레르기 체질의 개선, 망막 및 뇌의 발달 등의 효과가 최근에 발표됨에 따라 주목을 받고 있다. 이러한 좋은 생리기능을 가진 들기름이 고도 불포화 지방산인 α -리놀렌산 함량이 높아 산패되기 쉽다는 문제점을 갖고 있어 우리나라에서 옛날부터 많이 이용하는 식용유 중의 하나이면서도 그 이용성에 제약이 있었다.

최근까지 연구된 들기름 산화안정성 연구를 살펴보면, 김 등⁽³⁾은 들기름의 저장조건을 달리하였을 때 들기름의 산패도의 변화를 조사하였는데, 저장온도가 높을수록 과산화물가가 급격히 상승한다고 하였다. 또 이 등⁽⁴⁾은 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), propylgallate, ascorbyl palmitate, ascorbic acid를 들기름에 첨가하여 산화 안정성을 조사한 결과 BHA는 효과를 나타내지 않았으며, ascorbic acid 첨가구가 가장 효과가 좋았다고 하였다. 차 등⁽⁵⁾은 들기름에 대한

tocopherol과 유기산의 항산화효과를, 김 등⁽⁶⁾은 들기름에 여러가지 식물 유를 혼합하여 이들의 산화 안정성을 조사하였다. 또, 안 등⁽⁷⁾은 들기름에 레시틴을 첨가하여 들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 효과를, 김 등⁽⁸⁾은 들깨 종자를 발아시켜 추출한 들기름이 보통의 들깨 종자에서 추출한 들기름보다 산화안정성이 2배 이상 증가하였다고 보고 하였다.

이와같이 들기름의 산화안정성에 대한 연구는 들깨 자체의 항산화 성분을 조사하거나 인공 항산화제를 첨가하여 항산화 효과를 살펴보는 것이 대부분이었다. 그러나 들기름은 일반적으로 들깨를 볶은후에 착유하고, 이 과정에서 들깨의 여러 성분들이 melanoidin 갈색색소를 형성하는 Maillard 반응을 거쳐 들기름 특유의 향기성분이 생성된다. Maillard 반응에 의해 생성된 갈변물질 즉, melanoidin의 유지에 대한 항산화 작용에 관하여는 당-아미노산을 이용한 여러 모델계 및 식품에 이르기까지의 많은 연구와^(9~10) 탈지 들깨박 ethanol 추출물의 항산화 효과를 조사한 보고가 진행되고 있다.^(11~14) 또한, 당-아미노산을 이용한 Maillard 반응의 갈색화 물질에 대한 ethanol 추출물의 산화안정성 효과가 보고되고 있다.^(15~18)

따라서, 본 연구에서는 1) 볶지않은 들깨와 볶은 들깨에서 착유한 들기름에 몇가지 항산화제를 첨가하여 들기름의 산화안정성을 검토하였고, 2) 들깨의 볶음시간에 따라 착유한 들기름의 이화학적 특성변화와 산화안정성을 살펴보고, 볶음에 의해 들기름 중에 생성된 갈색물질을 methanol로 추출하여 항산화 효과와 그 특성을 조사하였다.

1. 항산화제가 들기름의 산화안정성에 미치는 영향

가. 재료 및 방법

(1) 재료

본 실험에 사용된 들깨는 1994년 충남 부여산(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)을 현지에서 구입하여 수세한 후 상온의 그늘에서 건조하여 시료로 사용하였다.

(2) 들기름의 제조

들깨 250g을 볶음기(Hesse, Andre Co., Germany)로 190℃에서 20분 동안 볶은 들깨와 볶지 않은 들깨를 각각 압착기(Fred S. Carver Inc., USA)로 압착하여 들기름을 제조하였다. 이때 압착기의 압력을 700kg/cm²까지 올린 후 10분간 유지하면서 착유하였다.

(3) Tocopherol 함량

들기름의 tocopherol 분석을 위한 전처리는 AOCS의 방법⁽¹⁹⁾에 따라 시행하였다. 즉 2g의 들기름에 96% ethanol 8ml를 가하여 잘 흔들어준 후, 여기에 pyrogallol 100mg을 다시 가하여 완전히 용해되면 질소를 흘린 후, 60% KOH용액 4ml를 가했다. 질소를 다시 한번 불어 넣어준 후 밀봉하여 26℃ water bath에서 10분간 shaking하였다. 이때 플라스크는 알루미늄 호일로 싸아서 태양광선으로부터 차단시켰으며, 여기에 탈이온수 50ml를 가하고 250ml의 분액여두에 옮긴 후 50ml의 diethyl ether를 가해 1분간 흔들어 주었다. 이와 같은 추출조작을 3회 반복한 후 상층부를 모

두 합하고 여기에 50ml의 증류수를 가하여 조심스럽게 혼든 후 물층을 제거하였다. 다시 0.01M HCl용액 30ml를 가하고 층분리 후, 하층부를 조심스럽게 따라내어 상층부에 sodium sulfate anhydrous를 3g가하고 여과지(Whatman No. 40)로 여과하여 여액을 40℃이하에서 감압농축하였다. 농축수기 벽면을 hexane으로 잘 씻어낸 후 10ml정용플라스크로 옮기고 hexane으로 표선까지 채운 후 tocopherol분석 시료로 사용하였다. 이때 tocopherol분석에 사용한 HPLC는 JASCO HPLC로 Nova pak silica column(3.9 x 150mm)을 사용하였으며, 292nm로 조절된 UV 검출기로 측정하였고, 이동상으로는 hexane:diethyl ether(95:5, v/v)를 분당 1mL로 조절하여 측정하였다.

(4) 항산화제의 첨가

합성항산화제인 BHA, BHT와 TBHQ를 각각 10mL의 hexane에 50, 100, 150, 200ppm이 되도록 녹였다. 이 용액을 들기름 100g에 첨가하여 질소기류하에서 stirrer로 2분동안 혼합한 후, 40℃에서 rotary evaporater로 용매를 제거하여 시료로 사용하였다. 토코페롤 첨가는 들기름에 함유되어 있는 각각의 α - 와 δ -토코페롤량을 계산하여 100, 200, 300, 400ppm이 되도록 위와 같은 방법으로 첨가하였다.

(5) 들기름의 산화안정성

항산화제가 첨가된 들기름을 크기가 일정한 100ml 비이커에 10g씩 분취하여 50℃의 항온기에 저장하면서 AOCS의 방법⁽²⁰⁾에 따라 과산화물가를 측정하였다. 또한 들개를 190℃에서 20분간 볶아 착유한 들기름과 볶지 않고 착유한 들기름을 각각 대조구로 사용하였다. 들기름의 유도기간은 과산화물가가 70meq/kg oil에 도달하는 시간으로 하여 항산화 정도를

비교하고, AI(antioxidative index: 각 항산화제의 첨가구의 유도기간을 대조구의 유도기간으로 나눈 값)로 표시하였다.

나. 결과 및 고찰

(1) Tocopherol 함량

들기름의 토코페롤함량은 Table 1에 나타내었다. 토코페롤의 경우 α , β , γ , δ 가 모두 검출되었으며 그 중 γ -토코페롤함량이 가장 많았고 β 형은 소량 존재하였다. 토코페롤 함량은 볶은 들깨에서 착유한 들기름이 볶지 않은 들깨에서 착유한 들기름보다 함량이 높았다.

Table 1. Tocopherol compositions of oils from unroasted and roasted perilla seeds

Oils	Tocopherols (ppm)				
	α	β	γ	δ	total
URPO ¹⁾	60.2	9.0	1096.6	18.6	1184.4
RPO ²⁾	62.2	10.2	1315.8	19.6	1407.7

1) : perilla oil from the unroasted seed

2) : perilla oil from the roasted seed at 190°C for 20min

황 등^(21,22)은 들깨에는 α -, β -, γ - 와 δ -tocopherols이 존재하며 OH-기를 가진 천연 산화방지제로 사려되는 미지의 항산화 성분이 검출되었다고 하였다. 김 등⁽⁶⁾은 정제 들기름의 총토코페롤 함량은 430ppm이며, 주요 토코페롤은 γ -tocopherol이라 보고한 결과와 본 실험에서 총토코페롤 함량이 1184 - 1407ppm 과는 현저한 차이를 나타내었다. 이러한 차이는 김 등⁽⁶⁾은 정제 들기름을, 본 실험에서는 정제하지 않은 원유상태의 들기름을 사용한 것이기 때문에 시료의 차이에서 오는 것으로 생각되었다.

(2) 항산화제 첨가에 따른 들기름의 산화 안정성

190℃에서 20분동안 볶은 들깨와 볶지 않은 들깨를 압착기로 착유한 들기름에 α -토코페롤, δ -토코페롤을 100, 200, 300과 400ppm, BHA, BHT와 TBHQ를 50, 100, 150과 200ppm으로 농도별로 첨가하여 50℃에서 저장하면서 과산화물가를 측정하여 AI로 환산한 값을 Table 2에 나타내었다.

볶지않고 착유한 들기름보다 190℃에서 20분동안 볶은 들깨에서 착유한 들기름의 AI가 4.2이므로, 볶음공정이 들기름의 산화안정성에 기여하는 것으로 나타났으며, 190℃에서 20분 볶음으로써 볶지않고 착유한 들기름에 TBHQ를 약 100ppm첨가한 효과와 유사하였다. 이러한 결과는 김 등⁽¹⁾이 볶음온도와 볶음시간이 증가할수록 들기름의 산화안정성은 증가하였다는 보고와 유사함을 알 수 있다.

천연항산화제로 알려진 α -와 δ -토코페롤을 첨가한 들기름의 AI는 대조구보다 낮아 토코페롤은 산화촉진작용을 하는 것으로 나타났으며, 첨가량이 증가할 수록 AI가 증가하였다. 따라서 본 실험에서는 들기름에 대한 토코페롤류의 첨가는 들기름의 산화 안정성의 향상에 효과가 없는 것으로 판단되었다. 차 등⁽⁵⁾은 들기름에 tocopherol을 농도별로 첨가하여 들기름의 산화 안정성 향상실험을 하였으나 유도기간의 차이가 없었다고 하였고, 이때 시료로 사용한 들기름 중의 tocopherol 총 함량은 약 400ppm정도라고 하여 본 실험의 결과와는 많은 차이가 있었다. 그러나, 차 등⁽⁵⁾이 사용한 들기름은 시중에서 구입한 것으로 착유한지 1개월 이상이 지나 수증기 증류법으로 재정제한 것이므로 본 실험결과와는 비교하기 어려울 것으로 판단되었다. 또한 이들은 tocopherol만을 사용시에는 효과가 없었고, ascorbic acid 500ppm에 tocopherol을 200ppm 이상 첨가시에는 상승효과를 나타내며, 유기산중에는 ascorbic acid가

가장 효과적이었다고 하였다. 또한 이 등⁽⁴⁾은 δ -토코페롤을 들기름에 2000ppm 첨가하였을 때 δ -토코페롤의 산화안정성효과는 나타나지 않았다고 하였다.

합성항산화제인 BHA를 50, 100, 150, 200ppm 첨가하였을 때 대조구의 AI와 같거나 단축되어 BHA도 들기름에는 효과가 없는 것으로 나타났다. BHT를 50, 100, 150과 200ppm을 들기름에 첨가하였을 경우 볶은 들깨에서 착유한 들기름을 제외하고는 첨가농도가 증가함에 따라 AI가 길어지므로 산화안정성이 좋아졌지만, 항산화 효과는 크지 않았다. 그러나 TBHQ는 강한 항산화력을 보였다. TBHQ를 50과 100ppm 첨가한 경우에는 AI가 2.30 - 2.75, 4.88 - 4.90으로 대조구에 비해 약 2 - 4배 이상 높았으며, 볶지않은 들깨에서 착유한 들기름에 TBHQ를 150과 200ppm 첨가한 처리구는 저장기간 35일이 경과한 시점에서 과산화물가가 약 16.2meq/kg oil와 13.7meq/kg oil로 매우 높은 산화 안정성을 나타내었다. 볶은 들깨에서 착유한 들기름에 TBHQ를 50ppm 첨가한 경우에는 대조구에 비해 약 2배이상 연장되었으며 150과 200ppm 첨가구는 저장기간 70일이 경과한 시점에서 과산화물가가 약 10meq/kg oil 정도로 매우 높은 산화 안정성을 나타내었다. 여기에서 결과를 언급하지 않았지만 저장중 공액이중결합 지방산 함량의 변화도 과산화물가의 측정결과와 마찬가지로 TBHQ만이 산화 안정성 연장효과를 나타내었다. 이 결과로 미루어볼때 TBHQ를 법적 허용 기준치인 200ppm 이내에서 첨가하였을때 들기름의 저장안정성을 약5배 이상 향상 시킬수 있을것으로 예상되며, TBHQ가 들기름의 산화 안정성 향상에 가장 적합한 항산화제로 판단되었다. 또한 볶음조건을 조절함으로써 들기름의 산화안정성에도 기여할 것으로 판단되었다.

Table 2. Oxidative stabilities of perilla oils added some antioxidants

Antioxidants	Concentration (ppm)	<u>URPO</u> ¹⁾ AI	<u>RPO</u> ²⁾ AI
URPO ¹⁾		1.00	0.24
RPO ²⁾		4.20	1.00
α -tocopherol	100	0.88	0.53
	200	0.73	0.60
	300	0.70	0.69
	400	0.64	0.97
δ -tocopherol	100	0.77	0.80
	200	0.87	0.85
	300	0.97	0.92
	400	1.02	0.97
BHA	50	0.88	0.88
	100	0.94	0.95
	150	0.97	0.96
	200	1.02	1.00
BHT	50	1.04	0.98
	100	1.08	0.98
	150	1.12	1.02
	200	1.16	1.04
TBHQ	50	2.75	2.30
	100	4.88	4.90
	150	7.88	>>4.90
	200	9.16	>>4.90

^{1), 2)} Experssions are the same as in Table 1

2. 들기름에 존재하는 항산화 성분

가. 재료 및 방법

(1) 방법

(가) 들기름과 추출물 제조

① 들깨의 볶음 조건과 들기름 착유

들깨에서 들기름을 짜기 위해 들깨 250g씩을 볶음기(Hesse, Andre & Co., Germany)에 넣어 볶음 온도인 190℃에서 볶음 시간을 달리 하여 즉, 5, 10, 15, 20, 30, 40 및 50분 동안 볶은 후 상온에서 식힌다음, 볶지 않은 들깨와 볶음 시간별로 볶은 들깨를 압착기(Fred S. Carver Inc., USA)로 압착하여 들기름을 얻었다. 압착기의 압력은 500kg/cm²까지 올린 후 10분동안 유지시키면서 착유하였다. 추출된 들기름은 공전 삼각플라스크에 넣고 질소가스로 충전하여 -30℃에서 냉동 보관하면서 분석시료로 사용하였다.

② 들기름의 메탄올 추출물 제조

각각의 들기름 50g씩을 250ml 삼각 플라스크에 분취한 후, 중량비 5배량의 메탄올을 250ml을 첨가한 뒤 1시간 동안 교반하였다. 분액 깔대기로 옮겨 잘 흔들어준 뒤, 2시간 동안 방치 시키고, 분리된 두 층을 각각 플라스크에 옮겨 4℃의 저장고에 하룻밤 동안 방치하였다. 같은 방법으로 3회 추출을 하였으며, 추출한 메탄올층은 합하여 40℃에서 감압농축하여 메탄올 추출물의 항산화 효과 조사하는데 사용하였고, 메탄올 용해물질이 제거된 기름층은 따로 모아 감압농축하여 용매를 제거시킨후 비교 시료로 사용하였다.

③ 메탄올 추출물로부터 메탄올 분획과 헥산 분획의 제조

볶지 않은 들기름과 5, 15, 30 및 50분 볶은후 착유한 들기름의 메탄올 추출물 2g을 헥산 : 메탄올(1 : 1) 100ml로 용해시킨 후, 분액깔대기에 옮겨 층분리를 한뒤 용매 각 층을 40°C에서 감압농축하여 메탄올 가용성 분획(Fr 1)과 헥산 가용성 분획(Fr 2)을 제조하였다. Fr 1과 Fr 2의 제조 공정은 Fig. 1에 나타내었다.

(나) 들기름의 성분

들기름의 요오드가는 AOCS⁽²³⁾의 방법에 따라, 비누화가는 AOCS⁽²⁴⁾의 방법에 따라, 산가는 AOCS⁽²⁵⁾의 방법에 따라, 지방산 조성은 AOAC⁽²⁶⁾의 방법에 따라 methylation 한 후, capillary column을 이용하여 gas chromatograph(Hewlett Packard 5890, USA)로 분석하였다. 분석 조건은 Table 3과 같고, 지방산 조성은 integrator에 나타난 각 peak의 면적을 상대적인 백분율로 나타내었다. 과산화물가는 들기름 2g을 250ml 삼각 플라스크에 취한 후, acetic acid : chloroform (3 : 2, v/v) 용액 30ml로 용해하고 포화 potassium iodide(KI) 0.5ml을 가했다. 30초간 혼든 뒤, 50ml의 증류수를 가하고 1% 전분용액을 지시약으로 사용하여 0.01N sodium thiosulfate 용액으로 적정하여 과산화물가(meq/kg)를 산출하였다⁽²⁰⁾.

(다) 들기름의 저장실험

① 들기름과 메탄올 가용성 획분을 제거한 들기름의 저장실험

각각의 들기름을 높이 6cm, 지름 1.5cm의 vial에 3g씩 분취하여 50°C의 항온기(Vision Scientific Co., LTD)에 저장하면서 AOCS⁽²⁰⁾의 방법에 따라 일정간격으로 시료를 취해 과산화물가를 측정하여 산화안정성을 비교하였다.

② 메탄을 분획(Fr 1)과 헥산 분획(Fr 2)을 첨가한 들기름의 저장실험

삼각 플라스크 안에 메탄을 분획(Fr 1)과 헥산 분획(Fr 2) 각각을 1.0% 농도로 볶지 않은후 착유한 들기름과 합한 후, 마그네틱 바를 넣고 1시간 동안 섞어준다. 충분히 혼합한뒤, Fr 1과 Fr 2가 1.0%로 첨가된 들기름을 높이 6cm, 지름 1.5cm의 vial에 3g씩 분취하여 50℃를 유지하는 항온기에 저장하면서 2일 간격으로 과산화물가를 측정하였다.

(라) 추출물의 특성

① 갈색도

각 기름의 메탄을 추출물, Fr 1과 Fr 2를 0.1g 취하여 메탄을 5ml로 용해 시킨후 분광광도계(BECKMAN, DU-7 Spectrophotometer, USA)로 420nm에서 갈색도를 측정하였다.

② Fluorescence

각 기름의 메탄을 추출물, Fr 1, Fr 2를 0.1g 취하여 메탄을 5ml로 용해시킨후 여기서 1ml을 취해 메탄을 15ml을 혼합한후 Park 등⁽²⁷⁾의 방법에 따라 Spectrofluorometer (JASCO FP550, Japan)로 fluorescence를 측정하였다. 이때의 excitation은 352nm로 고정하였으며 emission은 300~600nm로 하였다. 표준용액은 1 μ g quinine sulfate/ml 0.01N H₂SO₄를 사용하였으며, 이것의 값을 100으로하여 시료의 fluorescence를 계산하였다.

③ 페놀 함량

각 기름의 메탄을 추출물, Fr 1과 Fr 2의 total polyphenol 함량은 木村進⁽²⁸⁾등의 방법에 따라 Folin-Denis 시약을 제조한 후, tannic acid로

표준곡선을 작성하고 시료중의 total polyphenol 함량을 측정하였다. 100 ml로 정용한 각 시료에서 5ml을 취한 후 Folin-Denis 시약 5ml과 반응시키고, 3분 뒤에 10% Na₂CO₃ 용액 5ml을 첨가한 후, 1시간 후에 분광광도계(BECKMAN, DU-7 Spectrophotometer, USA)로 760nm에서 흡광도를 측정하였다.

④ 전자공여능

각 기름의 메탄올 추출물, Fr 1과 Fr 2의 전자공여 작용은 1,1-diphenyl -2-picrylhydrazyl(DPPH)를 이용하여 측정하였다. 즉, 추출물 10mg을 ethyl acetate 1ml에 용해시킨후 0.5ml을 취해 3×10^{-4} M DPPH 용액 1.5ml을 가하여 실온에서 30분동안 반응시킨 후 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 DPPH 용액을 시료에 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 흡광도를 백분율로 계산하였다.

Electron donating ability(%)

$$= [1 - (\text{Absorbance of sample} / \text{Absorbance of blank})] \times 100$$

Table 3. GC conditions for fatty acid composition of perilla oil

Instrument	Hewlett Packard 5890
Column	Supelco wax 10 capillary column (0.32mm ID, 30m length, 0.25 μ m thickness)
Carrier gas	Helium
Temperature program	Initial temp. : 180 $^{\circ}$ C Final temp. 230 $^{\circ}$ C Initial time : 5 min. Final time : 2 min. Rate 1 : 2 $^{\circ}$ C/min. Rate 2 : 20 $^{\circ}$ C/min.
Detector	Flame Ionization Detector(FID)
Split ratio	100 : 1
Injector temperature	220 $^{\circ}$ C
Detector temperature	250 $^{\circ}$ C
Injection volume	0.4 μ l

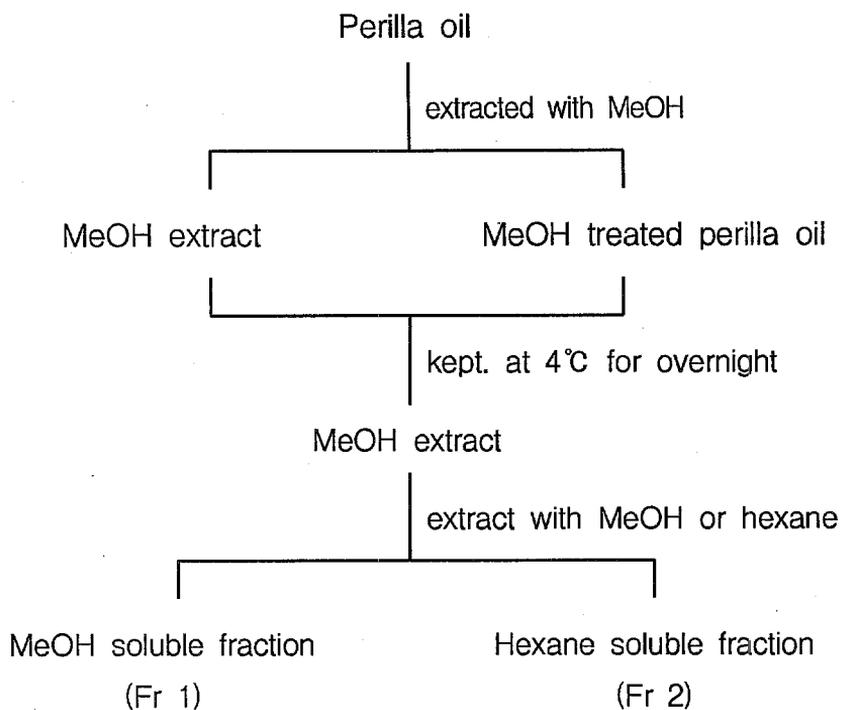


Fig. 1. The schematic diagram of the extraction of the antioxidative substances

나. 결과 및 고찰

(1) 볶음 시간에 따른 들기름의 수율 변화

볶음 시간을 달리하여 볶은 들깨로 부터 착유시, 들기름의 수율 변화는 Table 4와 같다. 볶음 시간이 길어질수록 착유율은 증가하는 경향을 보였는데, 볶지 않고 착유한 들기름의 수율은 27.8% 였고, 190℃에서 50분 볶아서 착유한 들기름의 수율은 32.3%로 약 5.0%의 차이를 보였다.

Table 4. Changes in extraction yield of the oil extracted from perilla seed by roasting time

Roasting Time(min)	Yields(%)
0	27.8
5	28.5
10	28.2
15	29.3
20	30.4
30	30.9
40	32.4
50	32.3

(2) 볶음 시간에 따른 들기름의 성분변화

(가) 화학적 성분 변화

볶음 시간에 따라 착유한 들기름의 화학적 성분 결과는 Table 5와 같다. 들기름의 요오드가는 볶지 않고 착유한 들기름이 196.8, 190℃에서 50분간 볶아서 착유한 들기름이 199.4로서 거의 차이가 없었고, 검화가는 볶지 않고 착유한 들기름이 186.9, 190℃에서 50분 볶아서 착유한 들기름이 188.8로서 큰 차이가 없었으며, 산가 역시 볶지 않고 착유한 들기름이 0.43, 190℃에서 50분 볶아서 착유한 들기름이 0.66 이었다. 이는 식품공전⁽²⁹⁾의 성분규격에 적합한 수치로서 볶음시간에 의해 들기름의 화학적 성분이 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다.

Table 5. Physicochemical properties of the oils extracted from perilla seed roasted by different time

Roasting Time(min)	Iodine Value	Saponifiable Value	Acid Value
0	196.8	186.9	0.43
5	198.0	186.5	0.76
10	196.6	188.3	0.76
15	195.0	191.7	0.68
20	197.3	190.9	0.68
30	197.2	188.3	0.61
40	196.1	188.1	0.76
50	199.4	188.8	0.66

(나) 지방산 조성 변화

볶음 시간에 따라 착유한 들기름의 지방산 조성 결과는 Table 6과 같다. 즉, 들기름의 지방산은 palmitic acid(C_{16:0}), stearic acid(C_{18:0}), oleic acid(C_{18:1}), linoleic acid(C_{18:2}), linolenic acid(C_{18:3}) 등으로 구성되어 있고, linolenic acid 함량이 58.6~61.1%로서 주된 지방산임을 확인 할수 있었다. 또한, 포화지방산은 전체지방산의 9.5~11.2%를 차지하고, 불포화지방산은 88~90.6%를 차지하여 들기름의 불포화도가 높은 것을 알수 있었다. 이는 Shin⁽³⁰⁾ 등의 지방산 보고와도 거의 일치하는 수치이어서 볶음 시간에 따라 볶은 들깨로 부터 착유한 들깨의 지방산 함량변화에는 차이를 나타내지 않음을 확인 할수 있었다.

Table 6. Fatty acid compositions of the oil extracted from perilla seed roasted by different time

Roasting Time(min)	Fatty Acid(%)					U/S	EFA*
	Saturates		Unsaturates				
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}		
0	7.7	1.8	16.0	13.0	61.1	9.5	74.1
5	7.9	1.9	17.0	12.4	60.3	9.2	72.7
10	8.2	1.9	16.8	12.6	60.0	8.9	72.6
15	9.0	1.9	16.5	12.8	59.2	8.1	72.0
20	8.4	1.9	16.2	12.8	59.9	8.6	72.7
30	9.3	1.9	16.4	13.0	58.6	7.9	71.6
40	8.6	1.9	17.0	12.8	59.2	8.5	72.0
50	8.9	1.9	16.7	12.8	58.9	8.2	71.7

EFA : Essential Fatty Acid

(3) 볶음 시간에 따른 들기름의 산화안정성

(가) 들기름의 산화안정성

볶음 시간별로 볶은후 착유한 들기름을 50℃의 항온기에 저장하면서 산화안정성을 살펴보았다. Fig. 2는 190℃에서 5, 10, 15, 20, 30, 40 및 50 분간 들깨를 볶은 후 착유한 들기름의 과산화물가 변화를 나타낸 것으로 볶지 않고 착유한 들기름보다 과산화물가가 더 낮아, 들깨의 볶음시간이 길어질수록 산화안정성이 증가 하였다. Fig. 3은 각 들기름을 메탄올에 용해시켜 메탄올 가용성 획분을 제거하고 각각의 불용성 획분을 50℃ 항

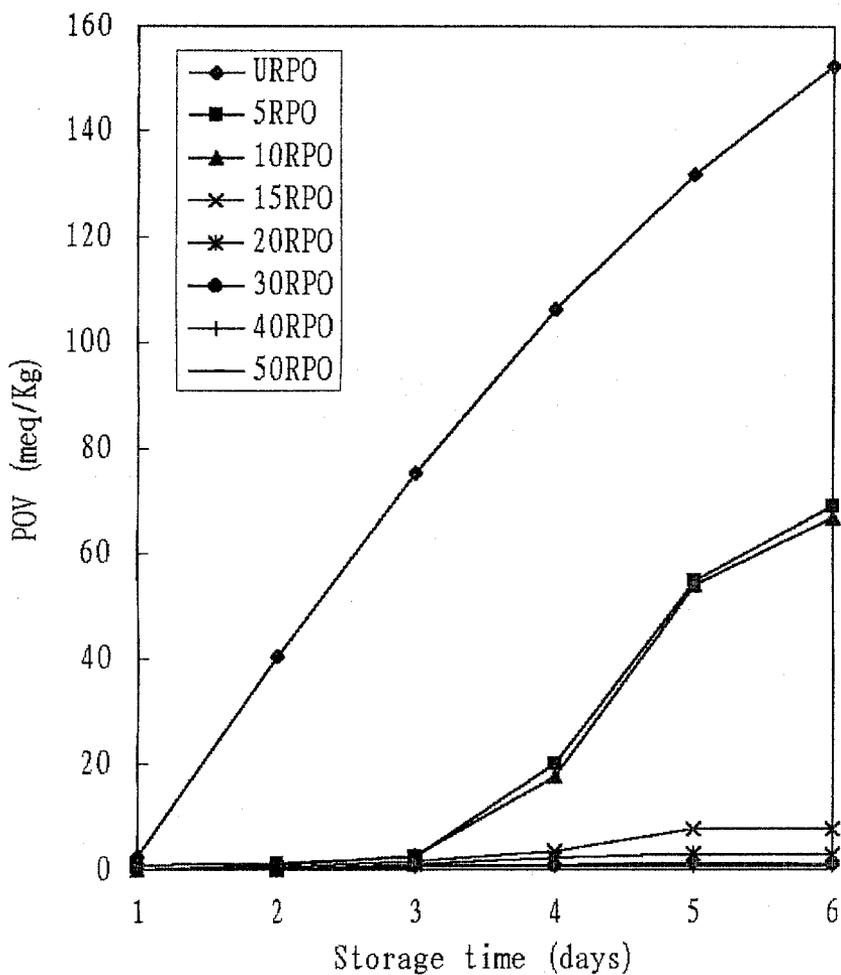


Fig. 2. Changes of the peroxide values of the oils from perilla seeds roasted at different time

- 1) URPO : oils from the unroasted perilla seed
- 5RPO : oils from the perilla seed roasted for 5 min at 190°C
- 10RPO : oils from the perilla seed roasted for 10 min at 190°C
- 15RPO : oils from the perilla seed roasted for 15 min at 190°C
- 20RPO : oils from the perilla seed roasted for 20 min at 190°C
- 30RPO : oils from the perilla seed roasted for 30 min at 190°C
- 40RPO : oils from the perilla seed roasted for 40 min at 190°C
- 50RPO : oils from the perilla seed roasted for 50 min at 190°C

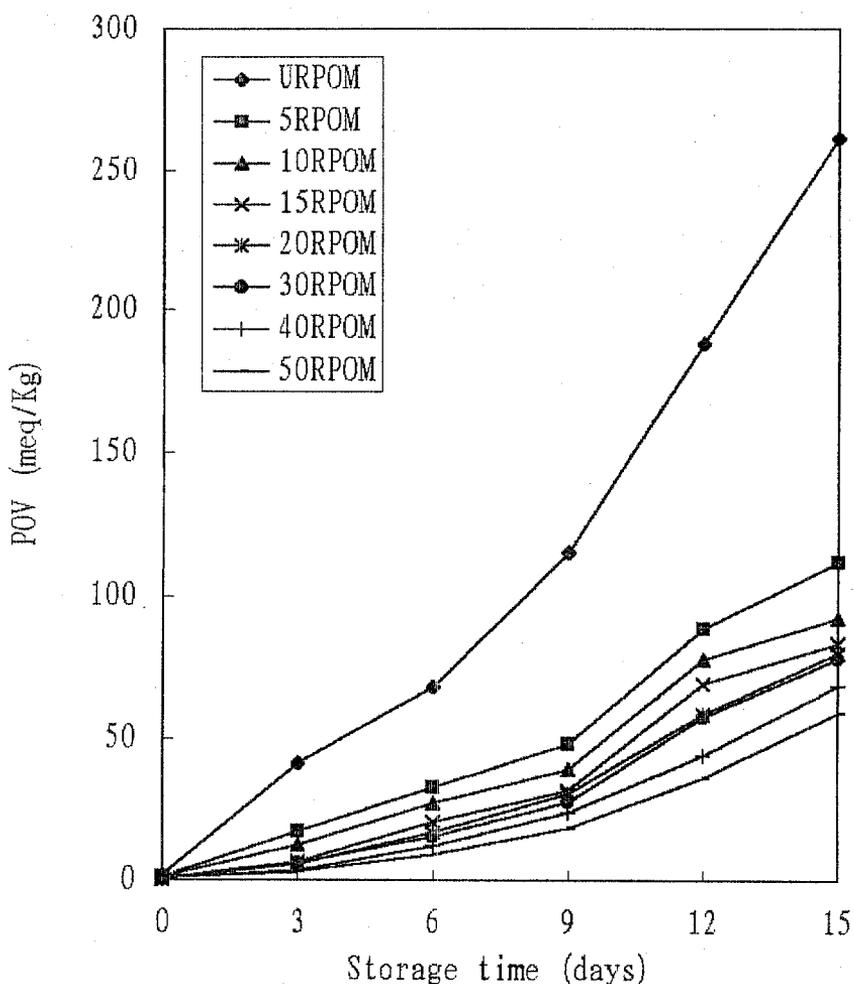


Fig. 3. Changes of the peroxide values of the oils without methanol soluble components during autoxidation at 50°C

- 1) URPOM : URPO removed soluble components by methanol
- 5RPOM : 5RPO removed soluble components by methanol
- 10RPOM : 10RPO removed soluble components by methanol
- 15RPOM : 15RPO removed soluble components by methanol
- 20RPOM : 20RPO removed soluble components by methanol
- 30RPOM : 30RPO removed soluble components by methanol
- 40RPOM : 40RPO removed soluble components by methanol
- 50RPOM : 50RPO removed soluble components by methanol

온기에 유지하면서 과산화물가 변화를 측정한 결과이다. Fig. 2에서는 볶지 않은 후 착유한 들기름과 볶은 후 착유한 들기름, 특히 20분 이상 볶은 후 착유한 들기름의 과산화물가 사이에 큰 차이가 있었으나, Fig. 3에서는 볶지 않은 후 착유한 들기름과 볶은 후 착유한 들기름의 과산화물가 사이에 차이가 있지만, 볶음 시간별로는 차이가 크지 않았다. 즉, 들기름 자체의 과산화물가 변화는 볶음시간에 따라 큰 차이를 보여 50분 볶은 후 착유한 들기름의 경우에는 매우 안정된 양상을 띠었으나, 메탄올 가용성 물질을 제거한 들기름의 과산화물가는 볶음시간별로 약간의 차이를 보이면서 산화가 진행되어 50분 볶은 후 착유한 들기름의 경우에는 15일 저장 후에 과산화물가가 50meq/kg까지 증가하였다. 이로써, 볶음시간이 증가할수록 들기름의 산화안정성은 증가하고, 메탄올 가용성 물질을 제거하면, 볶음시간이 증가할수록 메탄올 가용성 물질을 제거하기 이전보다 산화안정성이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 들기름에 존재하는 항산화성 물질은 메탄올에 용해성이 강한 성분임을 추정할 수 있었다.

(나) 메탄올 분획(Fr 1)과 헥산 분획(Fr 2)을 첨가한 들기름의 산화안정성

메탄올 분획(Fr 1)과 헥산분획(Fr 2)을 볶지 않은 후 착유한 들기름에 1.0%로 저장하여 50°C의 항온기에 저장하면서 과산화물가를 측정한 결과는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 메탄올 가용성 획분(Fr 1)을 1.0%로 첨가하여 저장한 들기름의 과산화물가는 볶음 시간이 길어질수록 낮아서, 들기름의 항산화 성분이 메탄올 용해성이 강한 성분임을 추정했던 Fig. 3을 입증해 주고 있다.

한편, Fig. 4에서는 들기름에서 헥산 가용성 획분(Fr 2)을 추출해서

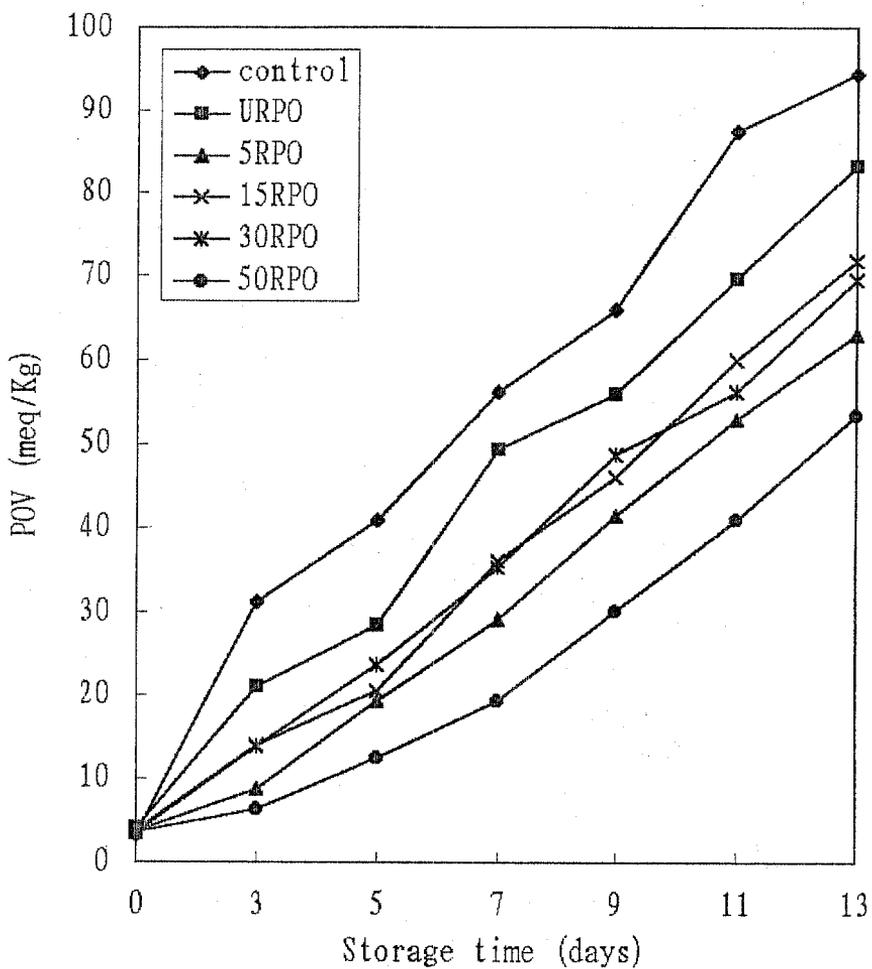


Fig. 4. Changes of the peroxide value of the perilla oil containing methanol fraction during autoxidation at 50°C

1) URPO, 5RPO, 15RPO, 30RPO and 50RPO refer to Fig. 2.

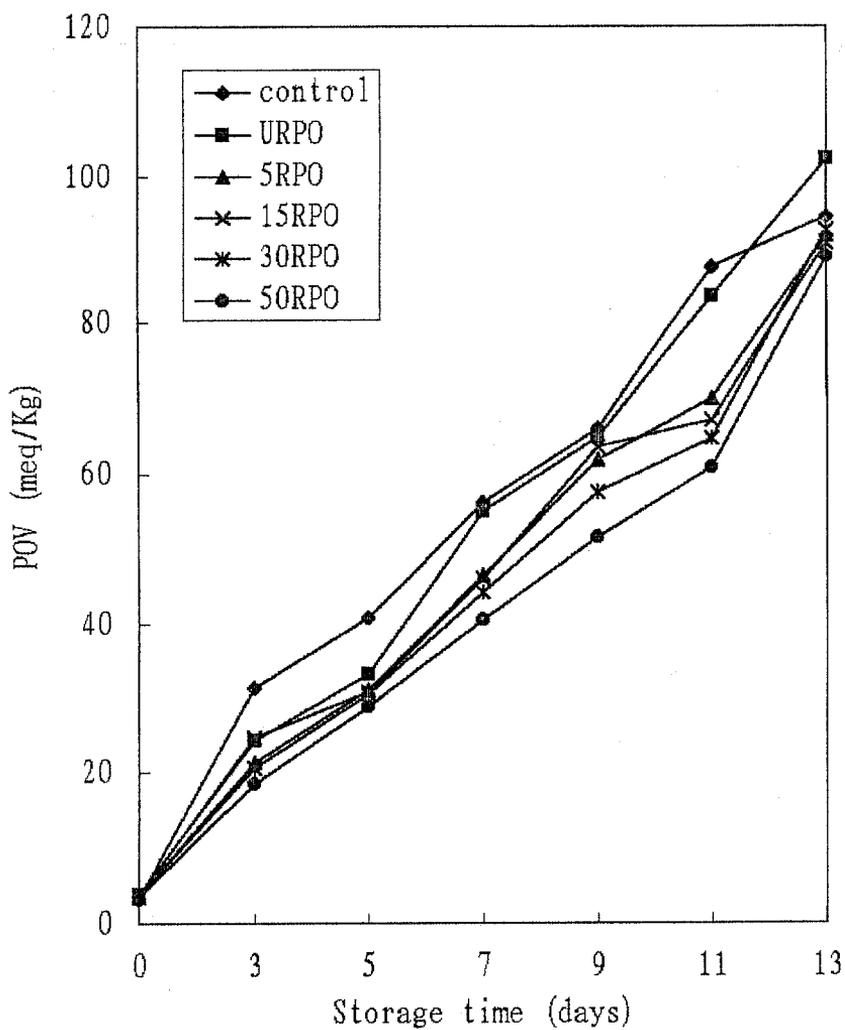


Fig. 5. Changes of the peroxide values of the perilla oils containing hexane fraction during autoxidation at 50°C

1) URPO, 5RPO, 15RPO, 30RPO, and 50RPO refer to Fig. 2.

1.0%로 첨가하여 저장한 들기름의 과산화물가 변화도 헥산 가용성 획분을 첨가할수록 안정하였으나, 볶음시간에 따라 정비례 하지는 않았으며, 헥산 획분의 항산화성은 메탄올 획분의 항산화성보다 강하지 않았다. 따라서, 들기름의 헥산 가용성 획분에는 항산화성 물질이 미량으로 존재한다고 추정할수 있다. 결론적으로, 들기름에 존재하는 항산화 물질은 비극성인 헥산보다 극성인 메탄올에 쉽게 용해되는 물질임을 알 수 있었다.

(4) 추출물의 특성

(가) 메탄올추출물, 메탄올분획(Fr 1) 및 헥산분획(Fr 2)의 수율

볶음시간별로 볶은후 착유한 들기름으로부터 추출한 메탄올 추출물과 이 추출물로부터 분리한 메탄올 분획(Fr 1) 및 헥산 분획(Fr 2)의 수율은 Table 7과 같다. 볶음시간이 길어질수록 메탄올 추출물과 Fr 1의 수율이 증가 하였으나, Fr 2의 수율은 감소하였다. 즉, 볶음시간이 증가할수록 극성을 띤 물질이 많이 생성됨을 알 수 있었다.

Table 7. Yields of Me-OH extract, Me-OH fraction(Fr 1), and hexane fraction(Fr 2) from the perilla oil by roasting time

Roasting Time (min)	Yield of Me-OH Extract(%)	Yield of Fr 1(%)	Yield of Fr 2(%)
0	3.9	2.21	1.65
5	4.6	2.99	1.45
10	4.6		
15	4.4	3.08	1.11
20	4.5		
30	5.0	3.89	0.89
40	5.3		
50	5.5	4.49	0.81

(나) 갈색도

각 들기름으로 부터 추출한 메탄올 추출물, 메탄올 분획(Fr 1) 및 헥산 분획(Fr 2)의 420nm에서 측정된 갈색도는 Table 8과 같다. 메탄올 추출물의 경우, 볶지 않은 추출물은 0.3에 불과 했으나, 50분 볶은 추출물은 2.3으로 8배나 높은 수치였고, Fr 1의 경우에도 볶지않은 분획은 0.65에 불과했으나 50분 볶은 추출물은 3.36으로 5배 정도의 큰 값을 나타내어, 볶음시간이 길어질수록 갈색도가 증가함을 알 수 있었다. Fr 2는 전체적으로 매우 낮은 수치를 보였으나 볶음시간이 길어질수록 갈색도가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 갈색도의 순서는 Fr 2가 제일 낮고, Fr 1이 제일

높았으며, 본 실험에서 수행한 산화안정성 실험에서도 같은 순서를 나타내어, 이같은 결과로 갈색도와 항산화 효과가 서로 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Table 8. Changes in browning intensity of the Me-OH extract, Me-OH fraction(Fr 1), and hexane fraction(Fr 2) from the perilla oil

Roasting Time(min)	Absorbance at 420nm		
	Me-OH Extract	Fr 1	Fr 2
0	0.3255	0.6508	0.0397
5	0.4694	0.6252	0.0780
15	1.1694	1.8535	0.1315
30	1.6688	2.5626	0.2163
50	2.3040	3.3606	0.3731

(다) Fluorescence

볶음시간에 따라 착유한 들기름의 메탄올 추출물, 메탄올 가용성 획분(Fr 1) 및 헥산 가용성 획분(Fr 2)의 형광성 변화는 Table 9에 나타내었다. 이때, excitation 최대값은 352nm에서 측정되었고, emission은 300~600nm로 하였으며, emission 442nm에서 최대값을 나타내었고, quinine sulfate 표준용액($1\mu\text{g} / \text{ml}$ 0.01N H_2SO_4)의 값을 100으로 하여 시료의 형광성을 계산하였다. 전체적으로 볶음시간이 길수록 fluorescence 값은 증가하였고, Fr 2보다는 메탄올 추출물이, 메탄올 추출물 보다는 Fr 1이 더 높은 수치를 보였다. 즉, 메탄올 추출물 중에서 볶지 않은 경우는 0.0 이

였으나 50분 볶은 경우는 172.4의 값을 보여 볶음시간이 증가할수록 형광 물질이 많이 생성됨을 알 수 있었다. Fr 1과 Fr 2도 메탄올 추출물과 같은 경향으로 증가하였으며, Fr 1이 가장 높은 수치를 보였는데 이는 메탄올 추출물에서도 메탄올 가용성 물질에 더 많은 형광물질이 이행됨으로써 앞에서 언급한 갈색도, 형광성과 항산화력 증가와는 관계가 있다고 볼 수 있었다.

Table 9. Changes in fluorescence of the Me-OH extract, Me-OH fraction(Fr 1), and hexane fraction(Fr 2) from the perilla oil

Roasting Time(min)	Fluorescence*		
	Me-OH Extract	Fr 1	Fr 2
0	0.0	1.1	0.0
5	3.5	6.8	0.0
15	75.3	92.7	16.6
30	136.3	152.7	39.4
50	172.4	167.1	62.8

* Fluorescence at the emission maximum of 442nm (excitation maximum =352nm) was expressed as relative fluorescence to that of the quinine sulfate standard solution(1 μ g/ml 0.1N H₂SO₄=100) at room temperature

(라) 페놀 함량

각 들기름으로 부터 추출한 메탄올 추출물, Fr 1 및 Fr 2의 페놀함량 (mg/g)은 Table 10과 같았다. 메탄올 추출물의 경우 볶지 않은 추출물은 2.3mg 이지만, 50분 볶은 추출물은 11.0mg으로서 볶음 시간이 길어질수록 전체적 폴리페놀함량은 증가하는 경향을 볼 수 있고, Fr 1과 Fr 2도 볶

음시간에 따라 함량이 증가하는 같은 경향을 보이고 있다.

한편, Fr 2는 매우 적은 함량을 보이는데, 이는 Fr 2가 항산화효과를 적게 보였던 점과도 일치하는 결과이다. 결과적으로, Fr 1이 가장 많은 페놀함량을 가짐으로써 가장 높은 산화안정성에 기여하며, 볶음시간이 길어질수록 그 함량의 증가에 영향을 미친다는 것을 확인할수 있다.

Table 10. Changes in total polyphenolic content of the Me-OH extract, Me-OH fraction(Fr 1), and hexane fraction(Fr 2) from the perilla oil

Roasting Time(min)	Polyphenol content(mg/g)		
	Me-OH Extract	Fr 1	Fr 2
0	2.329	2.664	0.423
5	4.644	6.018	1.211
15	8.606	12.285	2.016
30	8.840	12.392	2.004
50	11.014	14.713	2.412

(마) 전자공여능

볶음시간에 따라 볶은 후 착유한 들기름의 메탄올 추출물, 메탄올 획분(Fr 1) 및 헥산 획분(Fr 2)의 DPPH에 대한 전자공여 작용은 Table 11에 나타내었다. 들기름의 메탄올 추출물은 볶음 시간이 길어질수록 전자공여 능이 증가하였으나 30분이상 볶을시에는 오히려 약간 감소하는 경향을 보였고, Fr 1도 같은 경향으로 증가하였다. 그러나 Fr 2는 볶음 시간이

길어질수록 전자공여능이 감소하는 경향을 보여 Fr 1과는 반대 경향을 나타내었다. 메탄올 추출물보다 Fr 1에서 전자공여능의 값이 더 크므로 항산화 활성이 강한 성분이 Fr 1에 더 많이 존재함을 알수 있었다. 이와는 반대로, Fr 2는 메탄올 추출물 보다도 더 낮은 전자공여능을 가지므로 항산화 활성이 강한 성분이 적게 존재함을 확인할수 있었다.

Table 11. Changes in electron donating ability of the Me-OH extract, Me-OH fraction(Fr 1), and hexane fraction(Fr 2) from the perilla oil

Roasting Time(min)	Electron donating ability(%)*		
	Me-OH Extract	Fr 1	Fr 2
0	60.2	75.1	43.9
5	60.3	77.5	36.5
15	75.2	89.2	34.7
30	71.0	84.0	36.3
50	71.7	82.6	38.6

Electron donating ability(%)
 $= [1 - (\text{Absorbance of sample} / \text{Absorbance of blank})] \times 100$

3. 들깨박에 잔존하는 기름성분의 이용도 조사 와 시판 들기름의 산화안정성 비교

가. 재료 및 방법

(1) 재 료

들깨를 190℃에서 20분동안 볶아서 압착기로 700kg/cm²까지 올린 후 10분간 압착하여 들기름을 제거한 후 얻어진 들깨박을 시료로 사용하였다.

(2) 착유박에 잔존하는 기름성분의 추출

들깨박 100g에 헥산 1L를 가하여 12시간 동안 어두운 곳에서 stirrer로 stirring하면서 추출하였다. 같은 방법으로 3회 추출하여, 합한 추출물을 40℃에서 감압농축하여 헥산 추출물의 효과 조사하는데 사용하였다. 착유한 들깨박에는 약 10%의 기름성분이 존재하였다.

(3) 착유박 유래 기름성분의 첨가

착유박 유래 기름 성분을 10mL의 hexane에 3, 6과 9%가 되도록 녹였다. 이 용액을 190℃에서 20분 볶아 착유한 들기름 100g에 첨가하여 질소기류하에서 stirrer로 2분동안 혼합한 후, 40℃에서 rotary evaporater로 용매를 제거하여 저장시료로 사용하였다.

(4) 착유박 유래 기름이 첨가된 들기름의 산화안정성

착유박 유래 기름이 첨가된 들기름을 크기가 일정한 100ml 비이커에

10g씩 분취하여 50℃의 항온기에 저장하면서 AOCS의 방법⁽²⁰⁾에 따라 3일 혹은 4일 간격으로 과산화물가를 측정하였다. 또한 들깨를 190℃에서 20분간 볶아 착유한 들기름을 각각 대조구로 사용하였다.

(5) 시판되고 있는 들기름의 산화안정성 비교시험

전통식품가공업체에서 막 제조한 들기름을 수거하여 크기가 일정한 100ml 비이커에 10g씩 분취하여 50℃의 항온기에 저장하면서 AOCS의 방법⁽²⁰⁾에 따라 3일 혹은 4일 간격으로 과산화물가를 측정하여, 각 제조업체마다 들기름의 저장안정성을 비교하였다.

(6) 시판되고 있는 착유박에 잔존하는 기름함량 측정

시판되고 있는 착유박을 각 생산업체를 방문하여 수거한 후 실험실로 옮겨 soxhlet법으로 기름을 추출하여 잔존하는 기름함량을 측정하였다.

나. 결과 및 고찰

(1) 착유박 유래 기름이 첨가된 들기름의 산화안정성

착유박 유래 기름이 3, 6, 9% 첨가된 들기름을 50℃의 항온기에 저장하면서 일정한 간격으로 과산화물가를 측정 한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 들깨를 190℃에서 20분간 볶아 착유한 대조구보다 착유박 유래 기름 성분을 들기름에 첨가하였을 때, 착유박 성분의 첨가량이 증가할수록 저장안정성이 낮아져 산화촉진제로 작용하였다. 이러한 이유는 착유박에 존재하는 항산화 물질의 효과보다 산화속도가 빠른 linolenic acid 같은 들기름 성분 때문으로 추정되었다. 그러나 초임계로 추출한 추출박에 존재하는 지용성 물질이 항산화 작용을 보이며, 헥산으로 추출한 정제전 식용유가 정제유보다 산화안정성이 우수하다는 보고에 비추어 추출방법과 기름 특유의 특성에 따라 지용성 물질의 효과가 달라질 것으로 생각되었다. 따라서 들깨박에 존재하는 기름성분은 산화촉진작용으로 인해 재이용에는 문제가 있을 것으로 판단되었다.

(2) 시판 들기름의 산화안정성 연구

전통식품가공업체에서 생산되는 막 제조한 들기름을 수거하여 50℃의 항온기에 저장하면서 일정한 간격으로 과산화물가와 산가를 측정하여 저장안정성을 비교한 결과는 Fig. 7과 8에 나타내었다. 각 제조업체마다 저장안정성의 차이가 매우 컸었다(과산화물가 20 meq/kg oil 기준시 약 2-4개월 차이가 있음). 이는 착유방법과 볶음조건에 따라 다른 것으로 생각되었으며, 이들 업체의 공정을 개선하여 표준화할 필요성이 있었다. 이러한 결과에 따라 이들 결과를 업체마다 통보하여 제조공정의 개선점을

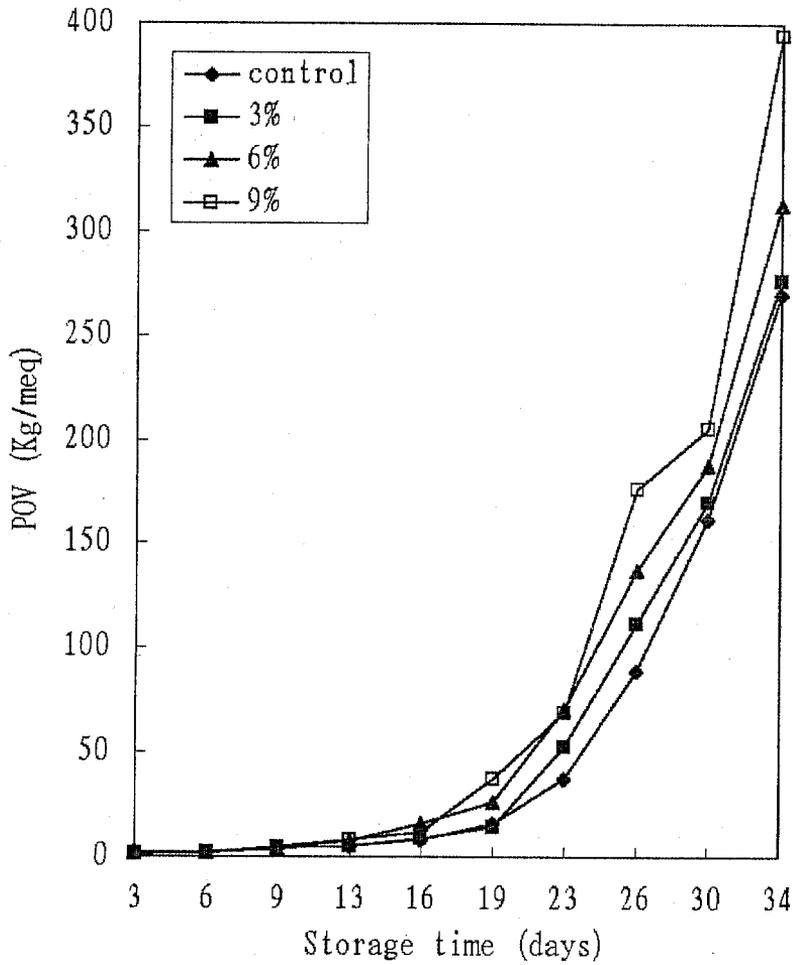


Fig. 6. Changes of the peroxide values of the perilla oil containing the residual oils from the defatted perilla meal during autoxidation at 50°C

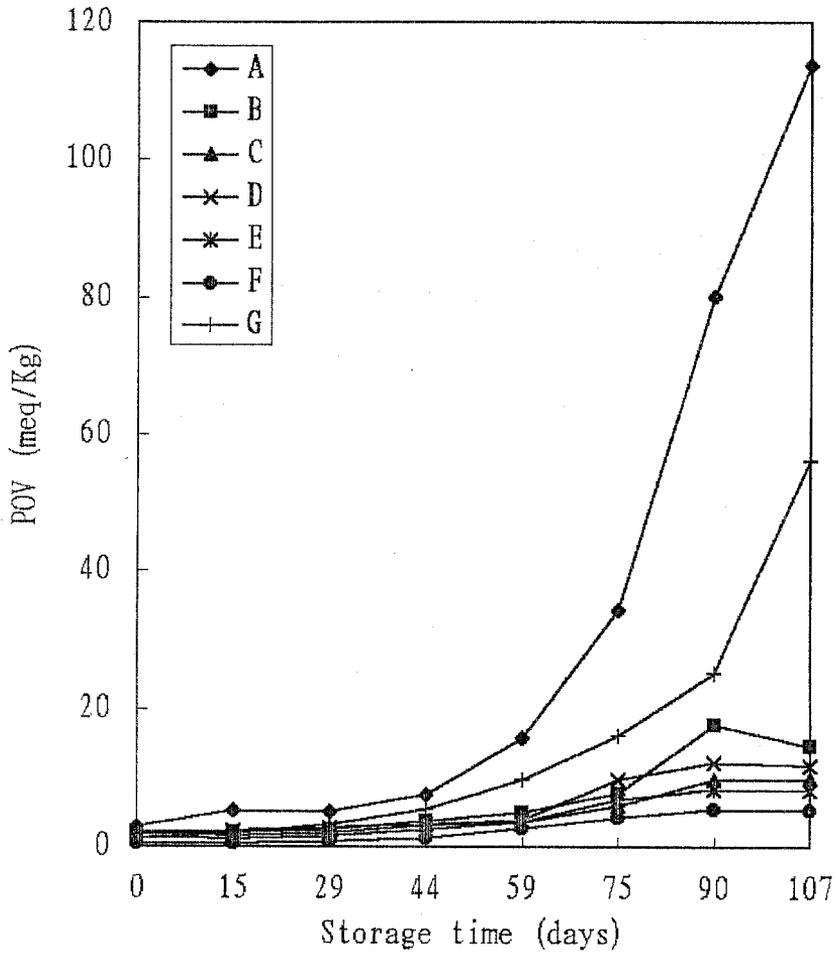


Fig. 7. Changes of the peroxide value of the seven commercial perilla oils during autoxidation at 50°C

1) A, B, C, D, F, F and G indicate seven companies.

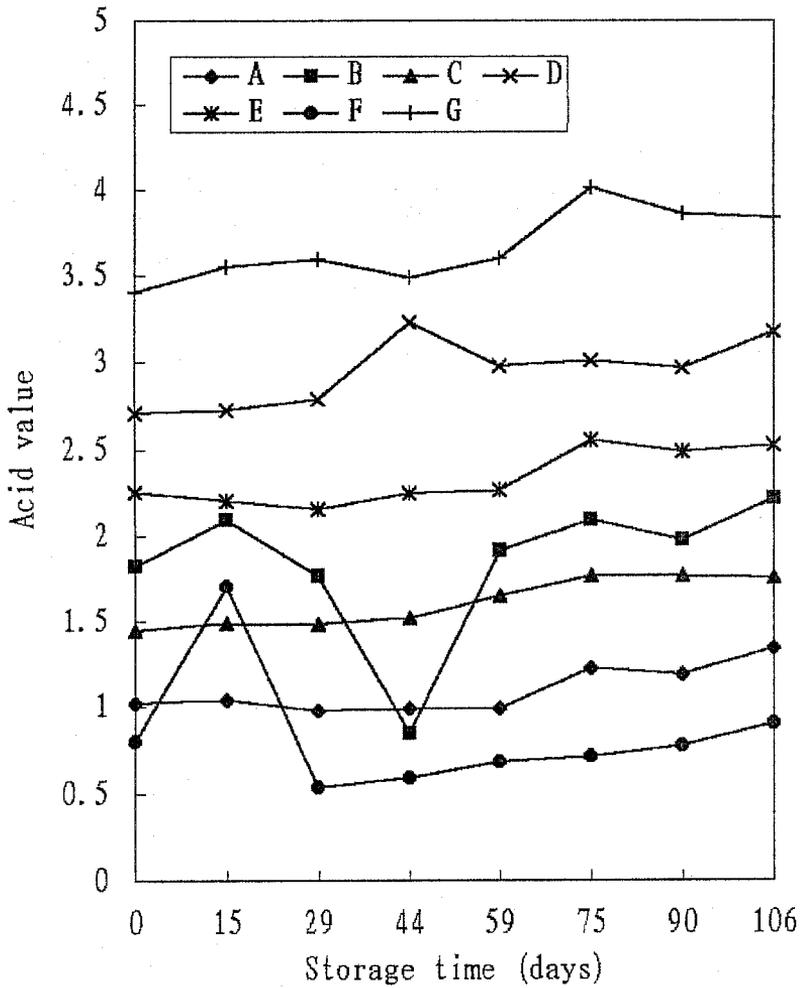


Fig. 8. Changes of the acid values of the seven commercial perilla oils during autoxidation at 50°C

1) A, B, C, D, E, F and G indicate seven companies.

유도하도록 하였다.

(3) 시판되고 있는 착유박에 잔존하는 기름함량

시판되고 있는 착유박을 각 생산업체를 방문하여 수거한 후 실험실로 옮겨 soxhlet법으로 기름을 추출하여 잔존하는 기름함량을 측정한 결과는 Table 12에 나타내었다. 각 제조업체마다 생산된 들깨박의 기름함량은 약 10%에서 20%까지 제조업체마다 차이점이 있었으며, 착유수율면에서 중요한 점이라 생각되어 제조업체에 착유박에 잔존하는 들기름의 함량을 통보하여 착유공정을 개선토록 하였다. 일반적으로 압착기로 착유한 것보다 expeller로 착유한 박에서 잔존하는 기름 함량이 적었으며, 이외에 볶음조건에 따라서도 잔존하는 기름함량이 다를 것으로 생각되었다.

Table 12. The residual oil contents of commercial perilla meal obtained after oil extraction

Company	Crude oil content(%)
A ¹⁾	11.64
A ²⁾	10.00
B	12.41
C	21.42
D	19.25
E	10.25

¹⁾:Pressing extraction method, ²⁾:Expeller extraction method,

4. 참고문헌

1. 김인환, 김영언, 김홍만, 이영철 : 들깨의 종합적 이용에 관한 연구.
한국식품개발연구원 중간보고서 G 1091-0669(1985)
2. 磯田好弘, 최춘언 : α -리놀렌산의 생리기능, 식품과학과 산업, 23, 58 (1990)
3. 김혜경, 이양자, 이기열 : 저장조건이 들깨유 및 참깨유의 산패도에 미치는 영향. 한국영양학회지, 12(1), 51(1979)
4. 이옥숙, 신현경 : 역미셀계를 이용한 들깨기름의 산화안정성 향상에 관한 연구. 한국식품과학회지, 21(5), 706 (1989)
5. 차가성, 최춘언 : 랜시메트법에 의한 들기름의 산화안정성 측정, 한국식품과학회지, 22, 61 (1990)
6. 김재욱, 니시자와 유키오, 차가성, 최춘언 : 마요네즈 제조시 들기름 혼합유의 산화안정성, 한국식품과학회지, 23, 568 (1991)
7. 안태희, 김종수, 박성준, 김현위, 박기문, 최춘언 : 들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 산화방지 작용, 한국식품과학회지, 23, 251 (1991)
8. 김충기, 송근섭, 권용주, 김인숙, 이태규 : 들깨기름의 산화안정성에 미치는 들깨 종실 발아의 영향, 한국식품과학회지, 26, 178 (1994)
9. Naohiko Yamaguchi : Effects of 3-Deoxy-xylosone and Its Browning Reaction Product on the Stabilities of Fat and Oil, *J. Food Sci. Technol.*, 16, 94 (1969)
10. Yamaguchi, N. and Koyama, Y. : Studies on the Browning Reaction Products Yielded by Reducing Sugar Amino Acid, *J. Food Sci. Technol.*, 14, 106 (1967)

11. 윤석권, 김정한, 김재욱 : 탈지들깨박 Ethanol 추출물의 항산화 효과, 한국식품과학회지, 25, 160 (1993)
12. 윤석권, 최수임 : 들기름의 산패억제에 관한 연구 1. 들깨의 온도처리 및 들깨박의 ethanol 추출물이 들기름의 산패에 미치는 영향, 동대농촌, 16, 339 (1986)
13. 김은희, 김동훈 : 탈지 콩, 참깨 및 들깨박의 에탄올 추출물의 공기름-물 기질에서의 산화억제효과, 한국식품과학회지, 13, 283 (1981)
14. 김충기, 송근섭, 권용주 : 들기름의 산화방지 성분 분리에 관한 연구, 한국식품과학회지, 26, 690 (1994)
15. 이향희, 김동훈 : Glucose-Ammonia 및 Glucose-Glycine 갈색화 반응액에서 얻어진 Ethanol 추출물의 항산화효과의 비교, 한국식품과학회지, 10, 350 (1978)
16. 이동일, 허태련, 김동훈 : Maillard형 및 Caramelization형 갈색화 반응물에서 얻어진 알콜 추출물들의 항산화 효과의 비교, 한국식품과학회지, 7, 43 (1975)
17. 이성수, 이철, 김동훈 : Maillard형 갈색화 반응액에서 얻어진 Absolute Ethyl Alcohol과 90% Ethyl Alcohol 추출물의 항산화효과의 비교, 한국식품과학회지, 7, 37 (1975)
18. Rhee, C. and Kim, D. H. : Antioxidant Activity of Acetone Extracts Obtained from a Caramelization-type Browning Reaction, *J. Food Sci.*, 40, 460 (1975)
19. A. O. C. S. Official Method Ce 8-89, 4th ed. American Oil Chemists' Society (1990)
20. A. O. C. S. Official Method Cd 8-53, 4th ed. American Oil Chemists' Society (1990)

21. 황성자, 고영수 : 한국산 식물 식용유지의 성분에 관한 연구(제4보).
한국영양학회지 13(4), 177(1980)
22. 황성자, 고영수 : 한국산 식물 식용유지의 성분에 관한 연구(제6보).
한국영양학회지 15(1), 30(1982)
23. A. O. C. S. Official Method Cd 1-25, 4th ed. American Oil.
Chemists' Society (1990)
24. A. O. C. S. Official Method Cd 3b-76, 4th ed. American Oil.
Chemists' Society (1990)
25. A. O. C. S. Official Method Cd 3a-63, 4th ed. American Oil.
Chemists' Society (1990)
26. A. O. A. C. Official Method 969.33, 16th ed. Association of
Official Analytical Chemists (1995)
27. Park, C. K. and Kim, D. H. : Relationship between Fluorescence
and Antioxidant Activity of Ethanol Extracts of a Maillard
Browning Mixture, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 98 (1983)
28. 木村 進, 中林 , 加 博通 : 食品の變色の化學, *J. Food Sci. Technol.*,
17, 28 (1970)
29. 식품공전(I) : 한국식품공업협회, p.248 (1995)
30. Shin, H. S. and Kim, S. W. : Lipid Composition of Perilla Seed,
J. Am. Oil Chem. Soc., 71, 619 (1994)

제 3 장 파쇄들깨의 이용 분야

제 1 절 서 설

오래전부터 한국에서는 들깨 또는 들깨유를 이용해왔으며 들깨에 많은 양 함유된 linolenic acid가 혈압저하, 혈전증 개선, 암세포 증식억제 효과, 항콜레스테롤 효과가 있다고하여⁽¹⁾ 건강식으로서 이용에 대한 관심이 높아지고 있다. 들깨는 불포화지방산의 함량이 높아 ω 3-linolenic acid는 50-60% 이상으로 불포화지방산과 관련하여 들깨의 활용성에 대한 긍정적인 평가를 내릴 수 있으나 고도 불포화 지방산인 linolenic acid의 높은 함량에 기인하여 가공, 저장 또는 유통시 지방산패가 빠르게 진행되어 제품의 품질을 저하시키는 문제가 제기된다. 시중에 유통되고 있는 건강식품 중 아침식사용으로 여러가지 곡식을 갈아 혼합하여 만든 제품들은 대부분 들깨를 사용하고 있는데 지방산패 문제로 사용량이 매우 제한되고 있다. 외국에서는 보편화 되었으며 최근 한국에서도 간편한 식생활 추구 경향으로 그 소비가 증가하고 있는 아침식사용 압출성형된 cereal이나 snack에의 활용시 압출과 같은 공정에서 지방안정성이 크게 감소하여 사용에 제한을 받고 있다^(2,3). Cereal이나 snack의 소비는 꾸준히 증가하고 있는 경향이므로 들깨의 영양학적인 특징을 살린 압출성형된 제품을 제조하는 것은 들깨의 활용성을 높이는데 도움이 될것으로 사료되어 본실험을 실시하였다.

압출성형은 새로운 조직의 식품을 다양하게 제조할 수 있음은 물론 저이용 자원의 활용방법으로 그 이용범위가 날로 증가하고 있다. 압출성

형 과정시 높은 온도조건과 압력으로 지방의 안정성이 매우 감소되며 이것은 지방을 함유한 원료 사용에 커다란 제약으로 작용한다⁽⁴⁾. 압출성형시 온도, 수분, retention time이 증가할수록 저장중 과산화물가가 크게 증가하는데 Shin 등⁽⁵⁾에 의하면 생 보리가루가 압출성형된 보리보다 4달의 저장기간 후 지방산패도가 높았다. 이와 같은 현상은 지방산화과정에서 free lipids가 주로 관여되는데 압출성형과정에 의해 지방과 전분의 복합체 형성으로 free lipids 양이 감소하여 지방산패도가 감소되는 것이라고 볼 수 있으며, 또한 Betts & Uri⁽⁶⁾는 지방산화 촉진제로 알려진 전이금속양⁽⁷⁾이 hydroperoxide 양보다 많을 때 촉매제가 아닌 억제제로 작용한다고 보고하였다. 이와같은 현상을 뒷받침해주는 연구결과가 발표되어 왔으나 지방산화과정의 기작을 고려할 때 충분히 설명되기는 부족한 일면이 있다⁽⁸⁾.

특정조건에서 hydroperoxides와 작용하여 일련의 연속반응을 종결시키는 작용에 의하여 지방산화를 억제하는 것으로 알려진 전이금속중에서 철분은 전세계적으로 선, 후진국 모두에서 결핍증이 문제가되는 영양소⁽⁹⁻¹¹⁾로서, 영양학자들은 흡수도, 생이용도를 높이고, 흡수 mechanism을 규명하기위한 연구를 활발히 진행하고 있으며 식품과학자들은 철분을 효과적으로 가공식품에 강화하는 방법을 연구하고 있다. 영양학적인 측면에서 식품에 철분을 강화하여 충분한 양의 철분을 공급하는 것이 오래 전부터 보편적으로 실행되어 왔다⁽¹²⁻¹⁵⁾. 철분강화시 식품에서 발생될 수 있는 지방산패, 변색, 이취 등의 문제는 걸림돌로 작용하고 있다^(16,17). 철분을 강화하는 식품의 종류에 따라서 사용되는 철분을 복합체로 만들어 사용하거나 코팅을 하는 방법 등을 사용하여 철분으로 인한 제품의 품질변화를 최소화하는 방법을 이용하고, 또한 새로운 방법에 대한 연구도 계속

하고 있다.

들깨를 이용한 압출성형시 철분을 첨가하여 지방산화를 억제하는 것은 제품의 품질면이나 영양학적인 측면에서 바람직하다고 사료된다. 철분의 지방산화에 대한 효과는 수분함량이 낮은 환경, 철분의 함량 즉 hydroperoxides와 철분의 비율등이 잘 맞아야 한다는 전제조건이 있다. 이러한 조건이 맞지 않을 때는 철분에 의하여 지방산화가 촉진되는 현상이 발생된다. 따라서 본 연구에서는 파쇄들깨의 이용도를 높이는 가공방법 중 하나인 압출성형의 원료로 사용할 때 철분첨가로서 지방산화를 억제하는 철분첨가 수준과 효과를 관찰하고자 실시하였다.

제 2 절 재료 및 방법

(1) 재료

들깨는 물로 씻어 이물질을 제거한 다음 열풍건조시키고 압출성형 직전에 Roll mill로 분쇄하여 Hobart mixer를 사용하여 옥수수 전분과 혼합하였다. 이때 혼합비는 1kg의 혼합물에 옥수수전분 0.832kg, 분쇄된 들깨 0.168kg을 사용하였다. 혼합물의 조지방 함량은 6%였으며 수분 함량은 6.54%였다. 철분 첨가수준은 0, 50, 100, 150, 200, 300ppm의 ferrous acetate 또는 ferrous sulfate를 첨가하고 잘 혼합하여 압출성형에 사용하였다.

(2) 압출성형 조건

본 연구에 사용한 압출반응기는 동방향 완전 맞물림형 이축압출 반응기(corotating, intermeshing type twin-screw extruder, Biex-DNDL 44, Buhler brothers co., Switzerland)로서 L/D 의 비가 40:1이고 20kw의 직류전동기로 구동되며, 바렐부분과 본 실험에 사용한 여러가지 형태의 스크류를 Fig. 1에 나타내었다. 원료의 투입은 분말원료용 용적식 투입장치인 K-tron L-10을 사용하였고, 원료에 가해지는 수분은 powered valve와 flow meter를 통하여 바렐내부로 주입하여 조절하였다. 바렐의 외부는 열매체 가열순환장치(Regloplas temperature control unit, 250KL, Switzerland)를 사용하여 바렐부분을 원료 공급부로부터 90, 130, 150℃로 일정하게 유지하였다. 운전중의 스크류 회전속도, motor torque, 압출은도, 압출압력, 원료공급량, 가수량 및 기계적에너지 소모율 등의 자료는

LCD display panel에 표시됨과 동시에 interface를 이용하여 10초 간격으로 컴퓨터에 수록하였다. 실험에 사용된 압출기 사용조건은 Table 1과 같고, 실험에 사용한 스크류의 조합은 Fig. 1과 같으며 자세한 배열은 Table 2와 같다.



Fig. 1. Screw configuration

Table 1. Extrusion condition for perillar seed and corn starch processing

Feed rate (kg/hr)	Dough moisture (ℓ /hr)	Screw speed (rpm)	EXT ($^{\circ}$ C)	EXP (bar)	SME (kWh/ton)
30	5.2	320	155	9~20	134

Table 2. Screw configuration for extrusion of perilla meal

Element	Left screw elements*	Element	Left screw elements
1	Shaft collar	29	RS(R)44/27.2/14.67/44
2	CNVY,44/27.2/66/66	30	RS(L),44/27.2/14.67/44
3	CNVY,44/27.2/66/66	31	CNVY,44/27.2/44/44
4	CNVY,44/27.2/66/66	32	CNVY),44/27.2/44/44
5	CNVY,44/27.2/44/44	33	RS(L),44/27.2/44/44
6	KD(R),44/27.2/20/14.7	34	CNVY,44/27.2/44/44
7	KD(L),44/27.2/20/14.7	35	CNVY,44/27.2/33/33
8	CNVY,44/27.2/44/44	36	CNVY,44/27.2/33/33
9	CNVY,44/27.2/44/44	37	CNVY,44/27.2/33/33
10	CNVY,44/27.2/44/44	38	CNVY,44/27.2/33/33
11	CNVY,44/27.2/44/44	39	CNVY,44/27.2/33/33
12	CNVY,44/27.2/44/44	40	RS(L),44/27.2/114.69/44
13	CNVY,44/27.2/44/44	41	RS(L),44/27.2/14.67/44
14	KD(R),44/27.2/20/14.7	42	RS(L),44/27.2/14.67/44
15	KD(L),44/27.2/20/14.7	43	CNVY,44/27.2/66/66
16	KD(R),44/27.2/20/14.7	44	CNVY,44/27.2/44/44
17	CNVY,44/27.2/44/44	45	CNVY,44/27.2/44/44
18	CNVY,44/27.2/44/44	46	CNVY,44/27.2/44/44
19	CNVY,44/27.2/44/44	47	CNVY,44/27.2/44/44
20	CNVY,44/27.2/44/44	48	CNVY,44/27.2/33/33
21	RS(L),44/27.2/14.67/44	49	CNVY,44/27.2/33/33
22	RS(R),44/27.2/14.67/44	50	CNVY,44/27.2/33/33
23	RS(R),44/27.2/14.67/44	51	CNVY,44/27.2/33/33
24	CNVY,44/27.2/44/44	52	CNVY,44/27.2/33/33
25	CNVY,44/27.2/44/44	53	CNVY,44/27.2/33/33
26	CNVY, 44/27.2/44/44	54	CNVY,44/27.2/33/33
27	CNVY, 44/27.2/44/44	55	SCREW TIP
28	RS(L), 44/27.2/14.67/44		

* CNVY = Conveying screw element, KD = kneading disk element, RS = reverse screw element, (R) = right handed, (L) = left handed, A/B/C/D : A = screw diameter ; B = root diameter ; C = length ; D = pitch lead

(3) 저장실험조건

압출성형된 시료는 hammer mill (sieve I. D. 8mm)을 사용하여 갈아서 저장실험에 사용하였다. 선별된 시료는 headspace oxygen을 측정하기 위하여 serum vial에 20g씩 포장하였고, 과산화물가를 측정하기 위하여 polyethylene 포장지로 100g씩 포장하여 40°C, 22% RH 항온항습실에 저장하였다.

(4) 과산화물가 측정

과산화물가를 측정하기 위하여 저장된 시료 100g을 200ml hexane으로 2회 기름을 추출하여 AOCS의 방법⁽¹⁸⁾에 따라 과산화물가를 측정하였다.

(5) Headspace oxygen 측정

Serum vial(100ml)에 압출성형된 시료 20g을 담아 밀폐후 40°C 항온실에 저장하면서 실험에 사용하였다. Head space oxygen 변화는 GC(Shimadzu GC-14A, Japan)를 이용하여 분석하였으며, GC의 분석조건은 detector : TCD, column : Carbosieve S-II(80/100 mesh), column temp. : 50°C, carrier gas로는 He(35ml/min)를 사용하였다. Gas-tight syringe를 이용하여 채취한 공기를 200 μ l씩 주입한 다음 얻은 chromatogram으로 산소량 변화를 분석하였다.

(6) 철분정량

원료 및 저장에 사용된 시료를 2g씩 취하여 AOAC 방법⁽¹⁹⁾에 따라 건식회화시킨 다음 0.1N HCl로 적당히 희석하여 Atomic Absorption Spectrometer (Perkin Elmer, U.S.A.)로 측정하였다.

(7) 일반성분분석

일반성분 (수분, 조지방, 조회분)은 AOAC 방법⁽¹⁹⁾에 의해 실시하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

(1) 일반성분

압출성형에 사용한 원료의 일반성분은 Table 3과 같다. 사용된 원료의 조지방 함량을 기준으로 압출성형 제품의 조지방 함량을 6%로 조절하기 위하여 formular를 결정하였고 조지방 분석함량을 기준으로 원료 1 kg을 준비할 때 들깨 0.1466 kg, 옥수수 전분 0.8534 kg을 혼합하여 압출성형에 사용하였다. 옥수수전분의 조회분과 철분함량은 들깨보다 매우 적어서 조회분은 들깨의 약 3.7 %이고 철분은 13 %로 분석되었다 이와 같이 원료 자체에서 오는 철분량이 혼합된 원료에서 약 40 ppm이 존재하고 이에 다시 철분을 농도별로 첨가하여 압출성형에 사용하였다.

Table 3. Composition of perillar seed and corn starch

	moisture(%)	crude fat(%)	mineral(%)	Iron(ppm)
Perillar seed	4.62	40.40	2.68	158.3
Corn starch	6.93	0.09	0.10	20.6

압출성형에 사용한 원료의 수분함량은 모두 낮아서 10% 미만이었고, 압출성형 후 실온에 도달한 제품의 수분함량은 7.63%로 분석되었다.

(2) Headspace oxygen

압출성형 후 분쇄된 시료를 담은 serum vial의 head space내의 산소 함량을 측정된 결과는 Fig. 2, 3과 같다. Ferrous acetate를 첨가한 처리구에서는(Fig. 2) 철분 50ppm을 첨가한 처리구가 저장 전반에 걸쳐 산소량 감소속도가 대조구보다 완만한 것으로 나타났다. 또한 철분을 100 또는 150ppm 첨가한 처리구도 산소량 감소속도가 저장 15일까지는 대조구와 유사하였으나 그 이후부터는 감소속도가 다소 빨라진 것으로 나타났다. 철분을 200, 300ppm 첨가한 처리구는 저장 초기부터 산소량 감소속도가 대조구보다 빨랐으며 저장 후기에서는 그 경향이 뚜렷하였다. 전이금속인 철분을 사용한 system에서 50ppm을 첨가하였을 때 지방산화에 의한 산소량 감소속도 저해효과를 볼 수 있었다. 이러한 경향은 Rao & Artz⁽²⁰⁾의 결과와 일치하였으며 나아가서 지방함량이 6%인 조건에서 ferrous acetate 첨가수준이 약 150ppm까지에서도 철분에 의한 지방산화 억제효과를 볼 수 있었다. 200ppm 또는 300ppm과 같은 높은 철분함량에서는 지방산패가 촉진되어 Rao & Artz⁽²⁰⁾가 철분이 hydroperoxides양보다 많아서 과량의 free iron이 free radicals와 작용하므로 지방산화를 억제한다는 설명을 하였지만 본 연구결과로서 충분량의 철분에 대한 한계치가 있음을 제시하였다. 전이금속인 철분에 의한 지방억제 효과의 전제조건에서 수분함량이 매우 중요하여 수분함량이 높을 경우에는 전이금속에 의한 저해효과를 볼 수 없으므로⁽²¹⁾ 압출성형과 같은 특정공정에서만 이를 활용할 수 있다고 본다. Ferrous sulfate를 첨가한 처리구의 headspace 산소함량(Fig. 3)은 ferrous acetate를 첨가한 처리구와는 다른 경향으로 철분을 첨가한 모든 처리구가 저장기간 전반에서 산소량 감소속도가 대조구보다 빨랐다. 첨가된 철분 농도가 높을수록 산소량 감소속

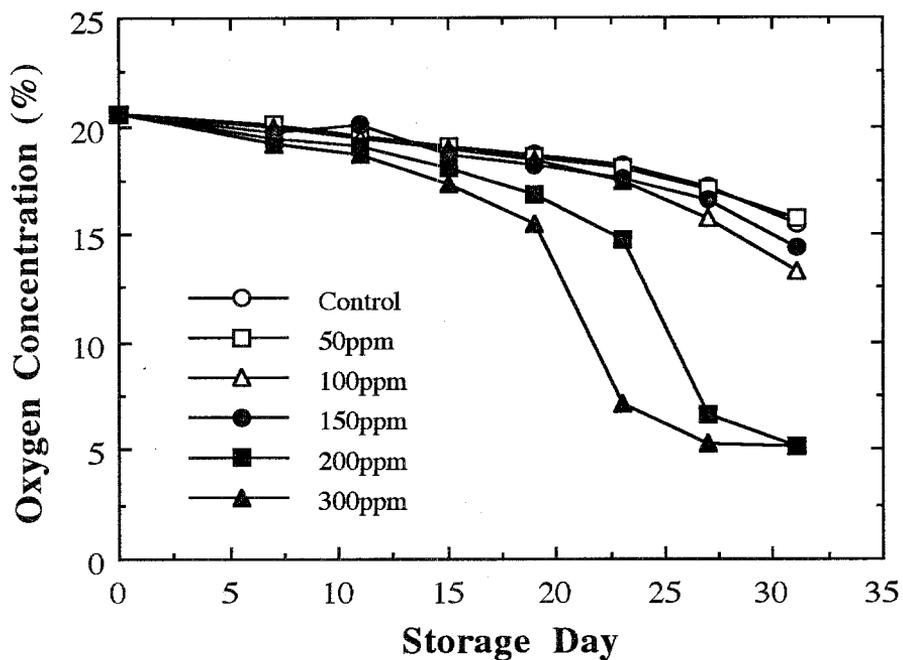


Fig. 2. Changes of the oxygen concentration in the headspace of the extrudate varied level of ferrous acetate during storage at 40°C.

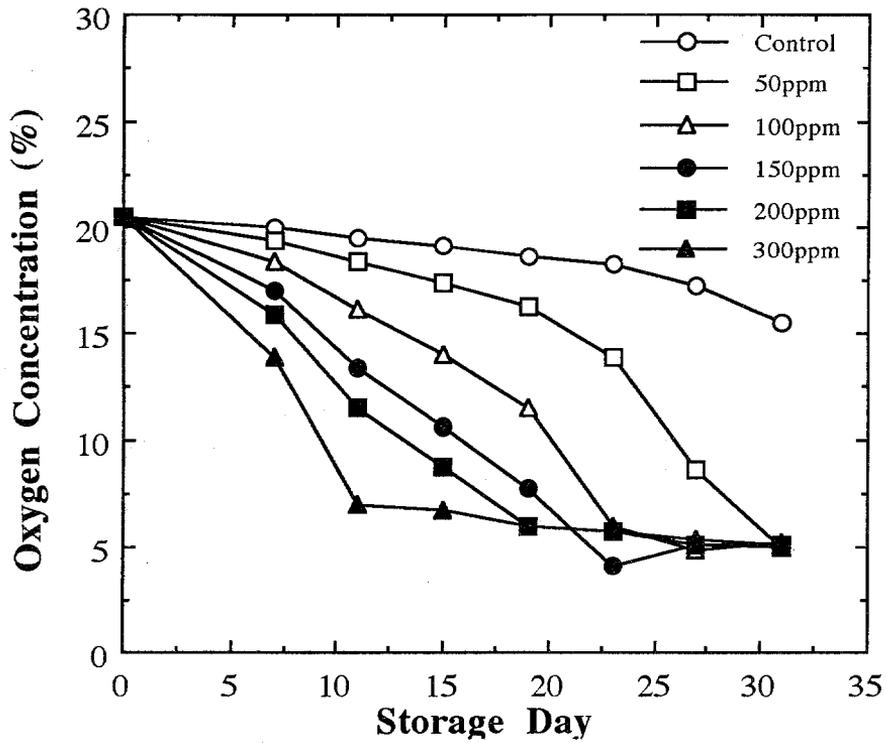


Fig. 3. Changes of the oxygen concentration in the headspace of the extrudate varied level of ferrous sulfate during storage at 40°C.

도가 빨라서 300ppm의 경우 저장 11일에는 산소농도가 6.96% 수준으로 낮아졌다. 압출성형시 지방산화 억제효과는 첨가된 철분의 농도뿐만 아니라 음이온기의 종류에 의해 차이가 큰 것으로 보여진다.

(3) Peroxide value

압출성형 시료를 40℃에 저장시키면서 과산화물가를 측정한 결과는 Fig. 4, 5와 같다. Ferrous acetate를 첨가한 시료는 산소량 감소 결과와 같은 경향으로 대조구의 과산화물가와 비교하여 철분을 50, 100, 150ppm 첨가한 처리구의 지방산화속도가 저하되었다. 철분을 200 또는 300ppm 첨가한 처리구는 철분함량과 비례하여 지방산화속도가 빨라졌다.

유도기간을 각각의 철분첨가 수준으로 비교하면 대조구 20일, 50ppm 22일, 100ppm 23일, 150ppm 23일, 200ppm 19일, 300ppm 16일로 나타났다. 이로서 ferrous acetate를 첨가한 경우 지방 원료를 사용한 압출성형제품에서 철분으로 인한 지방산화 저해효과를 확인 하였다. Ferrous sulfate를 첨가한 경우(Fig. 5)는 모든 철분 첨가량에서 대조구보다 저장 중 과산화물가가 높았다. 이와같은 결과는 headspace 산소량 측정에서와 일치하는 결과였다. 유도기간은 50ppm 18일, 100ppm 19일, 150ppm 15일, 200ppm 14일, 300ppm 10일로 나타났으며 모든 처리구가 대조구보다 유도기간이 짧았다. 이것은 첨가한 철분(ferrous sulfate)이 지방산패를 촉진시켰다고 사료되며, 이는 산소량 감소 측정결과와 일치하였다.

이상의 결과로서 들깨와 옥수수 전분을 이용한 압출성형제품 제조시 지방함량을 6%일 때 ferrous acetate를 50-150ppm 첨가할 경우 철분을 첨가하지 않은 것보다 지방산패속도가 느렸으며 이와는 대조적으로 ferrous sulfate를 첨가한 경우는 본 연구에서 적용한 모든 첨가수준에서 지방산

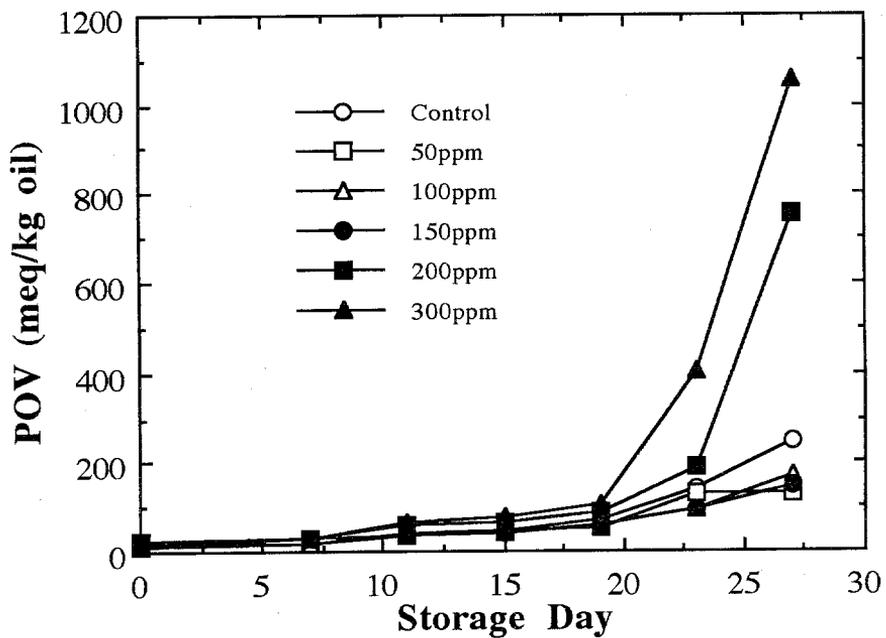


Fig. 4. Changes of the peroxide value of the oil extracted from extrudate varied level of ferrous acetate during storage at 40°C

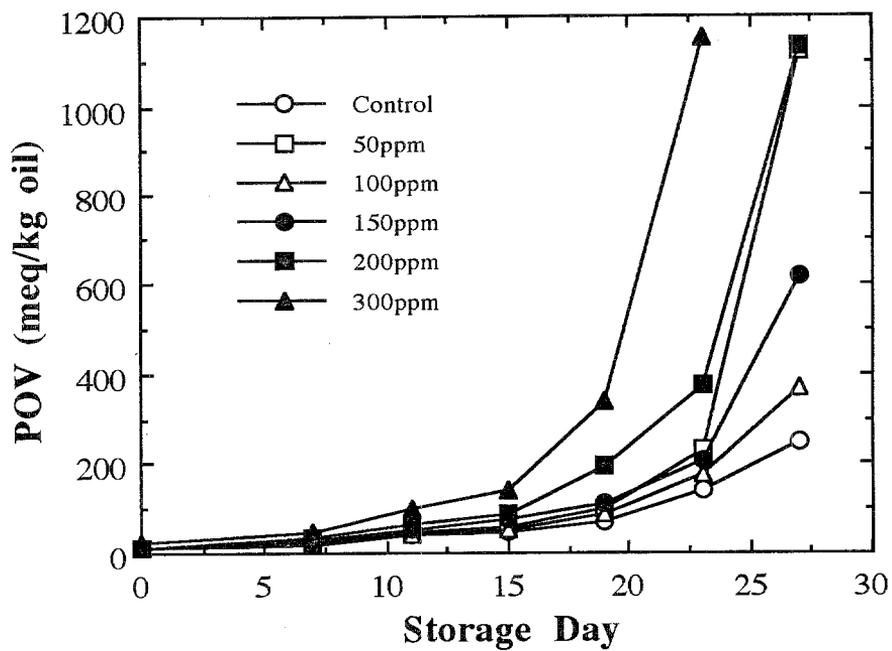


Fig. 5. Changes of the peroxide value of the oil extracted from extrudate varied level of ferrous sulfate during storage at 40°C

패가 촉진됨을 알 수 있었다. 들깨를 이용하여 다양한 용도의 압출성형제품 제조시 전이금속인 철분을 이용하여 철분영양개선 효과 및 제품의 지방안정성을 개선할 수 있다고 사료되며 이와같은 기술은 들깨를 이용한 고품질 압출성형제품을 개발하는 데 도움이 될 것으로 본다.

제 4 절 참고문헌

1. 磯田好弘, 최춘언 : α -리놀렌산의 생리기능, 식품과학과 산업 23(4), 58 (1990)
2. Mustakas, G. C., Albrecht, W. J., Bookwalter, G. N., McGhee, J. E., Kwolek, W. F. & Griffin, Jr. E. L. : Extruder-processing to improve nutritional quality of full-fat soy flour. Food Tech. 24, 1290 (1970)
3. Smith, O. B. : Why extrusion cooking? Am. Assoc. Cereal Chem. 21(1), 4 (1976)
4. Bjorck, I & Asp, N. G. : The effects of extrusion cooking on nutritional value—a literature review. J. Food Eng. 2, 281 (1983)
5. Shin, H. S. & Gray, J. I. : Physico-chemical assessment of quality characteristics of extruded barley under varied storage conditions. Korean J. Food Sci. Technol. 15, 189 (1983)
6. Betts, A. T. & Uri, N. : The conversion of metal catalysts into inhibitors of autoxidation. Die Makromol. Chem. 95, 22 (1968)
7. Schaich, K. M. : Metals and lipid oxidation. Contemporary issues. Lipids. 27(3) 209 (1992)
8. Black, J. F. : Metal-catalyzed autoxidation. The unrecognized consequences of metal-hydroperoxide complex formation. J. Am. Chem. Society. 100, 527 (1978)
9. Beard, J. & Borel, M. : Iron deficiency and thermoregulation.

- Nutrition today 23(5), 41 (1981)
10. Conrad, M. E. & Barton, J. C. : Factors affecting iron balance. Am. J. Hematol. 10, 199 (1981)
 11. Vieteri, F. E. : Influence of iron nutrition on work capacity and performance. In :Dietary iron ; British of two years, (Filler, L. J.), p. 141, Raven Press, New York (1989)
 12. Hallberg, L. : Iron nutrition and food iron fortification. Semin. Hematol. 19(1) 31 (1982)
 13. Layrisse, M., Martinez-Torres, C., & Renzi, M. : Sugar as a vehicle for iron fortification. Further studies. Am. J. Clin. Nutr. 29, 274 (1976)
 14. Rees, J. M. & Monsen, E. R. : Absorption of fortification iron by the rat : Comparison of type and level of iron incorporated into mixed grain cereal. J. Agric. Food Chem. 21, 913 (1973)
 15. Wood, R. J., Stake, P. E., Eiseman, J. H., Shippe, R. L., Wolski, K. E., & Koekn, U. : Effects of health and pressure processing on the relative biological value of selected dietary supplemental inorganic iron salts as determined by chick hemoglobin repletion assay. J. Nutr. 108, 1477 (1978)
 16. Lee, K., & Clydesdale, F. M. : Chemical changes of iron in food and drying processes. J. Food Sci. 45, 711 (1980)
 17. Lee, K., & Clydesdale, F. M. : Effect of thermal processing on endogenous and added iron in canned spinach. J. Food Sci. 46, 1064 (1981)

18. A.O.C.S. : Official Method Ca 12-55, 4th ed. American Oil. Chemists' Society (1990)
19. A.O.A.C. : Official methods of analysis, 15th ed. Association of official chemists, Washington D. C. (1990)
20. Rao, S. K. & Artz, W. E. : Effect of extrusion on lipid oxidation. J. Food Sci., 54(6) 1580 (1989)
21. Artz, W. E. & Rao, S. K. : Lipid oxidation in extruded products. Am. Chemical Society. (1994)

여 백

제 4 장 들깨잎을 이용한 가공제품의 개발

제 1 절 서 설

들깨잎은 옛부터 장아찌형태로 우리의 식생활과 밀접한 관계가 있어 왔으며, 최근에는 소득의 증가함에 따른 육류의 소비가 급증하고, 이에 따라 들깨잎의 수요도 급격히 증가하여 종실용 재배시 부산물로서 이용이 아니라 본격적인 채소의 하나로 계절에 관계없이 연중 재배되고 있다⁽¹⁻³⁾. 들깨는 잎과 종실을 동시에 이용하였을 경우 쌀보다 2배, 참깨보다 2.7배, 고추보다 4배, 엽연초보다 1.5배 정도의 소득이 높다는 분석이 있어 농가의 주요 소득원이 될 수 있다⁽⁴⁾. 들깨잎에는 anthocyanins, flavones, flavone glycosides와 같은 안토시안계 색소가 많이 함유되고 있어 일본에서는 식용 착색제로 이용되고 있으며, 이러한 잎의 색깔과 향기를 가지는 새로운 타잎의 음료도 개발되고 있다^(5,6). 들깨잎에는 정유성분으로 1-perillaldehyde와 1-limonene이 함유되어 있어서 이 성분들의 독특한 냄새가 육류의 생선의 비릿한 냄새나 느끼한 맛을 없애준다고 한다⁽⁷⁾. 최근 들깨잎의 항돌연변이 효과에 관한 보고에서 메탄올 추출물의 첨가시 아플라톡신 B₁에 의하여 유발되는 돌연변이가 억제되었으며, 이것을 클로로포름층과 수용성층으로 분획하여 실험한 결과 클로로포름층을 첨가하였을 때 돌연변이 억제효과를 나타내었다⁽⁸⁾. 또한 이러한 억제효과를 나타내는 획분에서 항돌연변이 물질로 phytol, methyl-11, 14, 17-eicosa

trienoate 등이 동정된바 있다. 들깨잎의 메탄올 추출물은 Salmonella typhimurium TA 98과 TA 100균주에서 AFB1, Trp-P-2 및 B(a)P의 돌연변이유발을 억제시키는 효과가 있었으며, 이들을 용매로 더 분획했을 때 물층에서는 효과가 없었지 만, 헥산획분과 부탄올 획분에서 항돌연변이가 있었으며, 부탄올 획분에서 2-propyl furan, ethanodioate, dibutyl ester, benzaldehyde, 2-methyl- 2-ethyl- 3-hydroxy -propanoic acid, octahydro -3a-methyl -2H-inden-2-one 등이 동정되었다⁹⁾. 이러한 좋은 효과가 보고되고 있지 만, 들깨의 식품학적 이용은 극히 미비하여 들깨잎의 경우 생으로 생식하거나, 장아찌 등 밑반찬으로 이용하는 실정에 그쳐 국내에서는 들깨잎을 이용한 다양한 가공제품이 없는 실정이다.

따라서 본실험에서는 특유의 들깨향을 갖는 조미소재와 음료를 제조하여 들깨잎의 고부가가치화를 유도하고자 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용된 들깨잎은 1996년 8월에 가락시장에서 구입하여 수세한 후 50°C에서 열풍건조기로 건조하여 시료로 사용하였다.

2. 들깨잎을 이용한 조미소재의 개발

가. 불고기 양념의 제조

열풍 건조한 들깨잎을 pine mill로 분말을 제조한 후 여기에 부재료를 혼합하여 제조하였다. 사용한 부재료는 매실과육, 버섯추출물, 고추가루, 물엿, 마늘, 생강, 간장으로 이들 비율을 예비실험을 통하여 설정하였다. 비율이 설정된 들깨잎 조미료의 염함량은 이온메타로 측정하였다.

나. 후리가깨형 조미료의 제조

열풍 건조한 들깨잎을 파쇄한 후, 볶은 깨, 김, 고추가루같은 부재료를 혼합하여 제조하였다. 이들 비율은 예비실험을 통하여 설정하였다.

다. 들깨잎을 이용한 조미소재의 관능검사

들깨잎을 이용하여 제조한 불고기 양념은 비교구로 시판중인 불고기 양념을 구입하여 대조구로하여 사용하였으며, 시판 불고기 양념의 염함량을 이온메타로 측정하여, paste형 조미소재의 염함량을 조절하였다. 관능검사는 전문관능요원 10명 이내로하여 시판중인 불고기 양념을 3점(보

통이다)으로하여 5점 평점법으로 5점(아주 좋다), 4점(좋다), 2점(나쁘다), 1점(아주 나쁘다)로하여 맛, 향, 전반적인 기호도를 조사하였다⁽¹⁰⁾.

또한 열풍 건조한 들깨잎을 파쇄한 후, 볶은 깨, 김, 고추가루를 혼합하여 제조한 후리가깨형 조미료는 쌀밥에 비벼서 관능검사를 실시하였다. 관능검사는 전문관능요원 10명 이내로하여 5점 평점법으로 5점(아주 좋다), 4점(좋다), 3점(보통이다), 2점(나쁘다), 1점(아주 나쁘다)로하여 맛, 향, 전반적인 기호도를 조사하였다⁽¹⁰⁾.

3. 들깨잎 음료의 개발

가. 들깨잎 음료의 제조

들깨잎을 세척하여 자연탈수를 한 후 1cm의 크기로 세절하였다. 이세절한 들깨잎 1kg을 40°brix 당액 1L에 침지하여 0°C를 유지하는 냉장실에서 7-10일간 침출한 후 음료소재로 사용하였다. 이때 침출액은 30°brix의 갈색을 띤 특성을 갖고 있었다. 사용한 부재료는 구연산, 사과산, 비타민 C 였다.

나. 들깨잎을 이용한 음료의 관능검사

예비시험에서 설정한 배합비로 제조한 들깨잎 음료를 5점 평점법으로 기호도를 조사하였다. 관능검사는 전문관능요원 10명 이내로하여 5점 평점법으로 5점(아주 좋다), 4점(좋다), 3점(보통이다), 2점(나쁘다), 1점(아주 나쁘다)로하여 맛, 향, 전반적인 기호도를 조사하였다⁽¹⁰⁾.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 들깨잎을 이용한 조미소재의 개발

가. 불고기 양념류의 제조

열풍건조하여 파쇄한 들깨잎에 부재료로 매실과육추출물, 표고버섯추출물, 고추가루, 물엿, 마늘가루, 물엿, 생강, 간장을 혼합하였다. 이들 부재료의 적정 혼합비율은 예비실험을 통하여 Table 1에 나타낸 비율로 설정하였다.

Table 1. Formula of seasoning sauce using perilla leaf

Materials	Ratio(g)
Dried perilla leaf	4
Mushroom extract	100
Ume extract	100
Red pepper	5
Garlic paste	10
Ginger paste	5
Soybean sauce	50
Sugar syrup	50

들깨잎을 이용하여 제조한 불고기 양념은 비교구로 시판중인 불고기 양념을 구입하여 대조구로하여 사용하여 실시한 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Sensory characteristics of seasoning sauce using perilla leaf

properties	Flavor	Taste	Platability
Perilla drink	4.0	3.0	3.2

5점(아주 좋다), 4점(좋다), 3점(보통이다), 2점(나쁘다), 1점(아주 나쁘다)

향에 있어서는 시판중인 불고기 양념류보다 좋게 나타났으나, 맛과 종합적인 기호도는 유사하게 나타났다. 따라서 들깨잎 향이 불고기에 어울리는 것으로 생각되며, 시판중인 불고기 양념류와 유사한 관능 특성을 갖고있다고 할 수 있다.

나. 분말 들깨잎을 이용한 후리가께조미료의 개발

열풍 건조한 들깨잎을 pine mill로 분말을 제조한 후 여기에 부재료를 혼합하여 제조하였다. 사용한 부재료는 고추가루, 김, 볶은 깨로 예비실험을 통하여 설정한 비율은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Formula of seasoning powder using perilla leaf

Materials	Ratio(g)
Dried perilla leaf	90
Roasted sesame	4
Dried laver	4
Red pepper	2

열풍 건조한 들깨잎을 파쇄한 후, 볶은 깨, 김, 고추가루를 혼합하여 제조한 후리가깨형 조미료는 쌀밥에 비벼서 실시한 관능검사의 결과는 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Sensory characteristics of seasoning powder using perilla leaf

Properties	Flavor	Taste	Platability
Perilla seasoning powder	3.3	3.0	3.2

5점(아주 좋다), 4점(좋다), 3점(보통이다), 2점(나쁘다), 1점(아주 나쁘다)

관능검사 결과 향, 맛과 종합적인 기호도는 보통으로 나타났으며, 일본의 경우 후리가깨형 조미소재가 다양하게 이용되고 있으나, 국내에서는 일식집을 중심으로 소량 사용되고 있는 점을 비추어 보면 감안 할 때, 이용도는 넓지 않으나 상품성은 있다고 할 수 있을 것이다. 또한 새로운 용도를 발굴한 다면 김밥 등에 이용가능성도 있을 것으로 판단되었다.

다. 들깨잎 음료의 제조

들깨잎을 세척하여 자연탈수를 한 후 1cm의 크기로 세절한 후 당액에 침지하여 냉장실에서 침출한 침출액을 이용하여 음료를 만들어본 결과 짙은 들깨잎 향을 갖는 음료를 제조할 수 있었다. 사용한 원부재료중 예비시험 결과 가장 좋게 나타난 배합비는 들깨잎 침출액 30%, 정수 60%, 구연산 0.18%, 사과산 0.20%, 비타민 C 0.09% 였다.

예비시험에서 설정한 배합비로 제조한 들깨잎 음료를 5점 평점법으로 기호도를 조사한 결과는 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Sensory characteristics of drink using perilla leaf

Properties	Flavor	Taste	Platability
Perilla drink	4.0	3.0	3.2

5점(아주 좋다), 4점(좋다), 3점(보통이다), 2점(나쁘다), 1점(아주 나쁘다)

관능검사 결과 향에서는 좋다고 평가되어 들깨향이 강하게 살아있는 특색있는 음료의 가능성이 있을 것으로 판단되었다. 또한 맛과 종합적인 기호도는 보통인 수준이어서 상품성은 있을 것으로 판단 되었으며, 대중적인 음료보다 특이계층을 대상으로한 음료로 개발하는 것이 좋을 듯 하였다.

제 4 절 참고문헌

1. 임채일, 박권우, 박상근 : 야채용 잎들깨의 주년 재배법 확립에 관한 연구, 농시논문집(원예편), 31(4), 1(1989)
2. 임채일, 박권우, 박상근 : 야채용 잎들깨의 주년 재배법 확립에 관한 연구, 농시논문집(원예편), 31(3), 23(1989)
3. 임채일, 박권우, 박상근 : 야채용 잎들깨의 주년 재배법 확립에 관한 연구, 농시논문집(원예편), 31(3), 31(1989)
4. 농촌진흥청 : 작물생산과 연구의 국내외 동향, 작물시험장 농업기술연구소(1990)
5. Lin, S. S. Chiang, B. H. and Hwang, L. S. : Recovery of perilla anthocyanins from spent brine by diafiltration and electro dialysis, J. Food Eng. 9, 21(1989)
6. Chung, M. Y., Hwang, L. S. and Chiang, B. H. : Concentration of perilla anthocyanins by ultrafiltration, J. Food Sci., 51, 1494(1986)
7. Tateba, H., Morita, K., Kameda, W. and Tada, M. : Photochemical reaction of perillaldehyde under various conditions, Biosci. Biotechnol. Biochem., 56, 614(1992)
8. Lee, K. I., Rhee, S. H., Park, K. Y. and Kim, J. O. : Antimutagenic compounds identified from perilla leaf, J. Korean Soc. Food Nutr., 21, 302(1992)
9. 이경임, 이숙희, 김정옥, 정해영, 박건영 : 들깨잎 추출물의 항돌연변이 및 항산화 효과, 한국식량영양학회지, 22, 175(1993)
10. M. Morten : Sensory evaluation techniques, vol. II, p.25, CRC press, Florida(1987)