

최 종
연구보고서

GA0348-

전통식품업체형 국내산 홍화유 제조 기술 개발

Processing Technology of Safflower Oil

Using Domestic Safflower Seed for

Traditional Oil Factory

2002. 11. 23

연구기관

한국식품개발연구원

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “전통식품업체형 국내산 홍화유 제조 기술 개발”
과제의 최종 보고서로 제출합니다.

2002. 11. 23

주관연구기관명 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 이영철

참여연구원 : 김상희

참여연구원 : 오세욱

참여연구원 : 김영언

참여연구원 : 김인호

참여연구원 : 이영경

참여연구원 : 장재현

요 약 문

1. 제목

전통식품업체형 국내산 홍화유 제조 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

국내에서 재배되는 홍화를 이용하여 압착유를 생산하는 전통식품업체에서 이용할 수 있는 착유 기술 개발 및 홍화유 제조 기술 개발

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 홍화의 용도 등 홍화의 일반적인 이용
2. 일반성분, 아미노산, 무기질, 유리당 조성, 비타민류, 지방산 등 홍화의 성분 특성
3. 볶음 조건에 따른 압착식 홍화유의 특성 및 산화 안정성
4. Expeller 착유 홍화유의 특성 및 산화 안정성
5. 홍화유의 산가 저감화 기술 개발
6. 홍화유의 저장 안정성 및 유통기한 예측
7. 전통식품업체의 주요 착유 시설

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 홍화의 용도 등 홍화의 일반적인 이용
홍화는 오랜 재배역사를 갖고 있는 식물이지만 이에 대한 효능을

연구한 결과는 많지 않다. 홍화유를 단순압착법으로 착유시 산가가 규정보다 높아 영업 허가 번호없이 재래시장을 중심으로 제조한 홍화유가 불법으로 유통되고 있는 실정이다. 따라서 홍화의 약리학적 인 면과 생리활성적인 면을 보다 심도있게 연구하여 이에 대한 보완책을 제시할 필요가 있으며, 이런 일련의 연구를 통하여 홍화의 효능을 밝힘으로써 홍화 재배농가 및 소비자를 보호할 필요가 있을 것으로 생각된다.

2. 일반성분, 아미노산, 무기질, 유리당 조성, 비타민류, 지방산 등 홍화의 성분 특성

일반성분은 수분 4.40~8.14%, 조단백질 16.53~19.50%, 조회분 2.78~3.38%, 조섬유 38.54~43.83%, 조지방 16.6~24.5% 이었으며, 주요 아미노산으로는 Glutamic acid, Aspartic acid, Arginine 으로 각각 2587.4~3143.5mg/100g, 1315.8~1691.1mg/100g, 1296.3~1484.2mg/100g이었다. 주요 무기질로는 K, P, Ca, Mg으로 각각 611.55~886.30mg/100g, 501.47~596.56mg/100g, 429.82~641.19mg/100g, 208.48~628.07mg/100g이었다. 유리당은 raffinose, sucrose, glucose, fructose 등이 분리 확인되었고, 그 중 sucrose와 raffinose가 각각 469.16~673.29mg/100g, 423.83~991.66mg/100g의 함량을 보였다. 주요 토크페롤로는 α -토크페롤이었으며, 0.04~3.82mg/100g 함량을 보였다.

3. 볶음 조건에 따른 압착식 홍화유의 특성 및 산화 안정성

볶음 온도 140-180℃로 볶아서 제조한 홍화유는 80%의 linoleic acid을 함유하고 있으며, 주요 인지질은 PI였다. 그러나 PI는 볶음온

도가 증가함에 따라 현저하게 증가하였다. α -, β -, γ -tocopherols 및 γ -와 δ -tocotrienols가 확인되었고, 반면 δ -tocopherols 및 α -와 β -tocotrienols는 검출되지 않았다. 산화 안정성은 볶음 온도가 증가함에 따라 안정성이 증가하였다. 홍화유의 볶음과 착유 조건에 따른 성분 특성 외에 관능검사 결과 전반적으로 140°C와 180°C보다 160°C에서 볶은 것이 관능적 기호도가 좋았다.

4. Expeller 착유 홍화유의 특성 및 산화 안정성

볶음 온도 140-180°C에서 볶아서 expeller 110, 130, 150°C에서 제조한 홍화유중 관능특성상 160°C에서 볶은 후 expeller 착유온도 130°C에서 착유하는 것이 기호도가 가장 좋았다. 볶은 후 압착식으로 착유한 홍화유보다 볶은 후 expeller로 착유한 홍화유의 산가가 낮았다.

5. 홍화유의 산가 저감화 기술 개발

탈산 매체중 실리케이트를 함유하는 SA-3이 가장 산가를 저감화 하였으며, 180°C에서 볶은 후 expeller온도 110 - 130°C에서 착유하여 탈산 매체인 SA-3을 농도 7.5%로 처리한 것이 기호도에서 우수하게 나타났다. 산가를 저감화 시킨 홍화유는 산화가 빨랐으며, 천연항산화제를 사용시 유도기간을 증가시키는 순서는 α -tocopherol < δ -tocopherol < rosemary 추출물 순이었다. 합성 항산화제를 응용하여 산가 저감화 홍화유의 산화 안정성은 BHA < BHT < TBHQ순이었다

6. 홍화유의 저장 안정성 및 유통기한 예측

홍화유 제조시 관능 특성이 가장 우수하게 나타난 조건인 볶음온도 160°C와 Expeller온도(130°C)에서 착유한 압착 홍화유의 이화학적 특성과 저장중 산화안정성을 유통상태인 갈색병에 주입한 후 10, 20, 30, 40, 50°C에서 저장하면서 산가, 과산화물가와 관능검사를 측정하여 산화 안정성을 예측한 결과 홍화유의 유통기한은 9개월 이상으로 예측되었다.

7. 전통식품업체의 주요 착유 시설

기름을 생산하는 전통식품업체들의 기계 장치는 주로 정선·세척기, 볶음기, 착유기, 침전탱크, 여과기, 충전기, 캠핑기, 라벨기들을 보유하고 있었다.

SUMMARY

I. Title

Development of Processing Technology of Safflower Oil
Using Domestic Safflower Seed for Traditional Oil Factory

II. Purpose and Significant

This study was investigated to develop processing technology of safflower oil using domestic safflower seed for traditional oil factory.

III. Scope and Content

1. Use of safflower as foodstuff
2. Physicochemical properties of safflower seed
3. Composition and oxidative stability of safflower oil prepared from the seed roasted with different roasting temperatures
4. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared with expeller using safflower seed roasted with different temperatures
5. Technology for reduction of acid value in safflower oil
6. Stability of safflower oil and prediction of shelf-life
7. Major processing unit of traditional oil factory

IV. Results and Recommendation

1. Use of safflower as foodstuff

Safflower was used as one of medicinal plants and functional foods for many centuries. However, safflower oil was distributed illegal at domestic traditional market in Korea.

2. Physicochemical properties of safflower seed

Proximate compositions of safflower seed were moisture, 4.40~8.14%, crude protein 16.53~19.50%, crude ash 2.78~3.38%, crude fiber 38.54~43.83%, and crude fat 16.6~24.5%, respectively. Major amino acids were glutamic acid, aspartic acid and arginine and their contents were 2587.4~3143.5mg/100g, 1315.8~1691.1mg/100g, and 1296.3~1484.2mg/100g. Major minerals were K, P, Ca, and Mg, and their contents were 611.55~886.30 mg/100g, 501.47~596.56mg/100g, 429.82~641.19mg/100g, and 208.48~628.07mg/100g, respectively. Free sugars were identified as raffinose, sucrose, glucose, and fructose. Content of α -tocopherol was 0.04~3.82mg/100g.

3. Composition and oxidative stability of safflower oil prepared from the seed roasted with different roasting temperatures

The chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from the seed roasted with different roasting temperatures (140~180°C) were evaluated and compared with that of unroasted safflower oil. The color development and phosphorus

content of oils increased significantly as roasting temperature increased. The major fatty acid were linoleic acid, ca 80%. Four phospholipid classes, i.e., PE, PI, PA and PC, were identified. The proportion of PI in the safflower oil increased significantly as roasting temperature increased. The major tocopherol in safflower oil was alpha-tocopherol. The oxidative stability showed that, as the roasting temperature increased, the oxidative stability of safflower oil increased.

4. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared with expeller using safflower seed roasted with different temperatures

In the sensory evaluation test, safflower oil prepared with expeller(130°C) using safflower seed roasted at 160°C. The oxidative stability showed that, as the roasting temperature increased, the oxidative stability of safflower oil increased. The color development and phosphorus content of oils increased significantly as roasting and expelling temperatures increased. The proportion of PI in the safflower oil increased significantly as roasting and expelling temperatures increased.

5. Technology for reduction of acid value in safflower oil

For reduction of acid value in safflower oil, Silicate-3 showed the effective for reduction of acid value in safflower oil. In the sensory evaluation test, safflower oil prepared with expeller(110-1

30°C) using safflower seed roasted at 180°C. The oxidative stability showed that, as the acid value reduced, the oxidative stability of safflower oil decreased. In the natural antioxidants, antioxidant activity showed, in order, α -tocopherol < δ -tocopherol < rosemary. In the natural antioxidants, antioxidant activity showed, in order, BHA < BHT < TBHQ.

6. Stability of safflower oil and prediction of shelf-life

Safflower oil was stored in brown bottle at 10, 20, 30, 40, and 50°C kept incubator. The oils were measured acid and peroxide, sensory values. Shelf-life of safflower oil(roasting temperature : 160°C and expeller temperature : 130°C) showed above 9 months

7. Major processing unit of traditional oil factory

Major machinery of traditional oil factory were sand and dust separator gets rid of dust, sand, grits etc from raw material, roaster. It is roasted at 100-250°C in the Roaster. Expeller was extracted oil from seed .The oil is filtered by filter press and settled in the settling Tank. Finally, the oil from the settling tank is transferred to the Packing line for commercial goods.

CONTENTS

Summary in Korean	2
Summary in English	6
Chapter I. What is safflower	27
1. Properties of safflower	27
2. Properties of safflower seed	27
3. Constituent of safflower seed	28
4. Safflower oil	29
5. Utilization of safflower	31
1) Safflower as medicinal plants	31
2) Safflower as cosmetics and food	32
Chapter II. Physicochemical properties of safflower	35
1. Introduction	35
2. Material and method	38
.1). Materials	38
.2). Reagents	39
3). Methods	39
a.. Proximate composition	39
b.. amino acids	39
c. Minerals	40
d. Free sugars	42
e. Vitamins	43
a) Vitamin C	43
b) Tocopherol	44
c) Carotene	45
f. Fatty acid	46
g. Statistical analysis	46

3. Results and discussion	48
1) Proximate composition	48
2) Amino acid	50
3) Minerals	54
4) Free sugars	56
5) Vitamins	57
6) Fatty acids	58
4. Summary	60
5. References	61
Chapter III. Properties of pressed safflower oil	65
I. Introduction	65
2. Material and Methods	67
1) Materials	67
a. Properties of acid value in safflower seed during storage	67
b. Determination of activity of lipoxygenase	67
c. Condition of inactivation of lipoxygenase	68
d. Preparation of safflower oil	68
e. Browning index	69
f. Fatty acid composition	69
g. Phospholipids	69
h. Tocopherols and tocotrienols contents	70
I. Oxidative stability of safflower oil prepared from the roasted or unroasted safflower seed	71
a) Sensory evaluation of safflower oil	72
b) Extractive properties by length of expeller screw	72
j. Stastical analysis	72
3. Results and discussion	74

1) Properties of acid value in safflower seed during storage	74
a.. Properties of acid value in safflower seed during storage	74
b. Determination of activity of lipoxygenase	74
c. Condition of inactivation of lipoxygenase	75
d. Properties of acid value in oils prepared from safflower seed with different acid value	76
a) Browning index	76
b) Fatty acid composition	78
c) Phospholipid composition	79
d) Tocopherols and tocotrienols contents	81
f Stability of safflower oil	83
g. Sensory evaluation of safflower oils	86
4. Summary	90
5. References	91
Chapter IV. Stability of Safflower Oil Prepared with Expeller Using Safflower Seed Roasted with Different Temperatures	
1. Introduction	95
2. Materials and Methods	96
1). Safflower and reagents	97
2). Preparation of safflower oil	97
3) Determination of color development	98
4) Fatty acid composition	98
5) Phospholipid analysis	98
6) Tocopherol and tocotrienol contents	99
7) Oxidative Stability of Un- or roasted safflower seed oils	100
8) Statistical analysis	101
3. Results and discussion	102

1) Color development	102
2) Fatty acid(FA) composition	103
3) Phospholipid contents	106
4) Tocopherol and tocotrienol contents	108
5) Oxidative Stability of safflower oils	110
4. Abstract	119
5. References	120
Chapter V.Technology for reduction of acid value in safflower oil	124
1. Introduction	124
2. Materials and methods	126
a. Materials	126
b. Methods	126
c. Reduction of acid value with some materials	126
d. Treatment of concnetration of some materials for reduction of acid values	127
e. Changes of constituents in safflower oil with reduction of acid values	127
a) Iodine value	1127
b) Saponification value	128
c) Fatty acid composition	129
f. Sensory evaluation	129
a)Sensory evaluation by reduction of acid value	129
g. Oxidative stability of safflower oil reduced acid values	129
3. Results and discussion	130
a. Changes of acid values with different roasting and expellering temperatures.	130
b. Reduction of acid values in safflower oil	131

c. Changes of constituents in safflower oils treated by SA-3	133
a) Changes of acid values	133
b) Changes of Iodine values	133
c) Changes of saponification values	134
d) Changes of fatty acid compositions	135
d. Sensory evaluation	136
e. Oxidative stability of safflower oil reduced acid values	138
f. Prolong of Oxidative stability of safflower oil reduced acid values	139
a) Prolong of Oxidative stability of safflower oil reduced acid values by natural antioxidants	139
b) Prolong of Oxidative stability of safflower oil reduced acid values by synthetic antioxidants	141
4. References	143
Chapter VI Stability of safflower oils and prediction of shelf-life	145
1. Introduction	145
2. Materials and method	148
1) Materials	148
2) Condition of storage of safflower oil	148
3) Methods	148
a. Acid values	148
b. Peroxide values	149
c. Sensory evaluation	150
3. Results and discussion	152
1) Changes of acid values under storage conditions	152
2) Changes of peroxides values under storage conditions	153
3) Sensory evaluation	155

4) Prediction of shelf-life of safflower oil	156
a. Reactive rate constant by acid values	156
b. Realtionship of reactive rate constant by acid values and storage temperatures	160
c. Shelf-life of safflower oils	162
4. Summary	164
5. Recommendation	164
6. References	165
Chapter VII. Major preocesing unit of traditional oil factory	167
1. Main machanary of traditional oil factory	167
2. System of advanced oil processing	170

목 차

요 약 문	2
SUMMARY	6
제 1 장 홍화에 대하여	27
제 1 절. 홍화의 특성	27
제 2 절. 홍화씨의 특성	27
제 3 절. 홍화씨의 성분	28
제 4 절. 홍화유	29
제 5 절. 홍화의 용도	31
1. 의약품의 원료로의 홍화	31
2. 화장품과 식품 원료로의 홍화	32
제 2 장 홍화의 성분 특성	35
제 I 절. 서론	35
제 2 절. 재료 및 방법	38
1. 실험재료	38
2. 시약	39
3. 실험방법	39
가. 일반성분 분석	39
나. 이미노산 조성분석	39
다. 무기질	40
라. 유리당	42
마. 비타민	43
1) 비타민 C	43
2) 토코페롤	44
3) 카로틴	45
사. 지방산 분석	46
아. 통계처리	46

제 3 절 결과 및 고찰	48
1. 일반성분	48
2. 아미노산 조성	50
3. 무기질 조성	54
4. 유리당	56
5. 비타민	57
6. 지방산 분석	58
제 4 절. 요약	60
제 5절. 참고문헌	61
제 3 장. 압착식 홍화유의 특성	65
제 I 절. 서론	65
제 2 절. 재료 및 방법	67
1. 실험재료	67
가. 원료 홍화씨의 저장에 따른 산가 특성	67
나. Lipoxxygenase 활성 측정	67
다. Lipoxxygenase 불활성화 조건 조사	68
라. 홍화유의 제조	68
마. 갈색도 측정	69
바. 지방산 조성	69
사. 인지질	69
아. tocopherols와 tocotrienols 함량	70
아. 볶은 홍화씨 기름과 볶지 않은 홍화씨 기름의 산화 안정성	71
1) 홍화유의 관능 특성	72
2) Expeller의 screw 길이별 착유 특성	72
자. 통계 분석	72
제 3 절. 결과 및 고찰	74
1. 원료 홍화씨의 저장에 따른 산가 특성	74
가. 원료 홍화씨의 저장 온도와 시간에 따른 산가 특성	74
나. Lipoxxygenase 활성 측정	74

다. Lipoxygenase 불활성화 조건 조사	75
라. 원료의 산가에 따른 홍화유의 산가에 미치는 영향	76
1) 갈색도	76
2) 지방산 조성	78
3) 인지질 함량	79
4) Tocopherols와 tocotrienols 함량	81
5) 홍화유의 산화 안정성	83
6) 홍화유의 온도별 관능 특성	86
제 4 절. 요약	90
제 5 절. 참고문헌	91
Chapter 4. Chemical Composition and Oxidative Stability of Safflower Oil Prepared with Expeller Using Safflower Seed Roasted with Different Temperatures	95
1. Introduction	95
2. Materials and Methods	97
2.1. Safflower and reagents	97
2.2. Preparation of safflower oil	97
2.3. Determination of color development	98
2.4. Fatty acid composition	98
2.5. Phospholipid analysis	98
2.6. Tocopherol and tocotrienol contents	99
2.7. Oxidative Stability of Un- and roasted safflower Oils	100
2.8. Statistical analysis	101
3. Results and discussion	102
3.1. Color development	102
3.2. Fatty acid composition	103
3.3. Phospholipid contents	106

3.4. Tocopherol and tocotrienol contents	108
3.5. Oxidative Stability of safflower oils	110
4. Abstract	119
5. References	120
제 5 장 홍화유의 산가 저감화 기술 개발	124
제 1 절 서론	124
제 2 절 재료 및 방법	126
1. 재료	126
2. 실험 방법	126
3. 탈산 매체에 따른 산가 저감화	126
4. 농도별 처리	127
5. 산가 저감화에 따른 유용성분의 변화	127
가) 요오드가	127
나. 비누화가	128
다. 지방산	128
7. 관능특성 변화	129
가. 산가 저감화에 따른 관능 특성	129
8. 저산가 홍화유의 산화 안정성 비교	129
제 3절. 결과 및 고찰	130
1. 볶음 및 착유 온도에 따른 산가	130
2. 산가 저감화	131
3. SA-3 처리에 따른 홍화유의 성분의 변화	133
가. 산가의 변화	133
나. 요오드의 변화	133
다. 검화가	134
라. 지방산 조성	135
4. 탈산 매체 처리에 따른 관능 특성	136
5. 산가 저감화 홍화유의 저장 안정성	138

저 산가 홍화유의 산화 안정성 연장 기술	139
(1) 천연 항산화제를 응용한 산화 안정성 연장	139
(2) 합성 항산화제를 응용한 산화 안정성 연장	141
제 4절. 참고문헌	143
제 6 장 홍화유의 저장 안정성 및 유통기한	145
제 1 절. 서론	145
제 2 절. 실험 방법	148
1. 재 료	148
2. 홍화유의 저장조건	148
3. 측정방법	148
가. 산가	148
나. 과산화물가	149
다. 관능검사	150
제 3 절. 결과 및 고찰	152
1. 저장조건에 따른 산가의 변화	152
2. 저장조건에 따른 과산화물가의 변화	153
3. 관능검사	155
4. 유통기한 예측	156
가. 저장 중 산가의 변화에 대한 반응속도방정식	156
나. 저장온도와 산가의 변화속도와의 관계	160
다. 홍화유의 유통기한	162
제 4절. 요약	164
제 5 절. 기타 사항	164
제 6 절. 참고문헌	165
제 7 장 전통식품업체의 주요 착유 시설	167
주요 기기	167
제 2 절. 최신식 자동 착유 system	170

<Table List >

Table 1. A safflower seed by each area of cultivation	38
Table 2. Operatig conditions for amino acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC	41
Table 3. Operating conditions for mineral analysis of safflower seeds by each area of cultivation by ICP	42
Table 4. Operatig conditions for amino acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC	43
Table 5. Operatig conditions for amino acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC	44
Table 6. Operatig conditions for tocopherol analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC	45
Table 7. Operatig conditions for fatty acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by GC	47
Table 8. Proximate compositions of safflower seeds by each area of cultivation	51
Table 9. The hull and kernel's composition of safflower seeds by each area of cultivation	52
Table 10. Contents of total-amino acids in a safflower seed by each area of cultivation	53
Table 11. Content of minerals in a safflower seed by each area of cultivation	55
Table 12. Contents of free-sugars in a Safflower seed by each area of cultivation	57
Table 13. Contents of vitamins in a safflower seed by each area of cultivation	59
Table 14. Fatty acid composition analysis of Safflower seed	60

Table 16. Instrument and working conditions for preparative gas chromatography	69
Table 17. Operating conditions for tocopherol analysis of a safflower oil by HPLC	71
Table 18. Properties of acid value in safflower seed for time	74
Table 19. Properties of lipoxygenase in safflower seed	75
Table 20. Changes of lipoxygenase activity in safflower seed treated at different temperatures	75
Table 21. Changes of acid value in safflower oils by acid value of safflower seed	76
Table 22. Fatty acid composition of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160 and 180°C in electric oven	79
Table 23. Changes in phospholipid composition and phosphorus contents of safflower oil prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160 and 180°C in electric oven	81
Table 24. Changes in tocopherol and tocotrienol compositions of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160 and 180°C in electric oven	83
Table 25. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures	87
Table 26. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures	88
Table 27. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures	88
Table 28. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures	89

Table 29 . Fatty acid compositions of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures	105
Table 30 . Chemical characteristics of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures	106
Table 31. Changes in phosphorous contents and phospholipid composition of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures	108
Table 32. Changes in tocopherol and tocotrienol compositions of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures	110
Table 33. Changes in acid value of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures	131
Table 34. Reduction of acid value of the safflower oil treated by some active carbons, perlite, and silicates powders	132
Table 35. Changes of acid value and yields of the high acid-safflower oil treated by various concentrations of SA-3	133
Table 36. Reduction of acid value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3	134
Table 37. Changes of Iodine value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3	134
Table 38. Changes of saponification value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3	135
Table 39. Changes of fatty acid compositions in safflower oils	137
Table 40. The results of sensory evaluation of lowering-acid value of safflower oils	138
Table 41. Reduction of acid value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3	139

Table 42. Induction period of the safflower oils non-treated and treated by SA-3	140
Table 43. Induction period of acid-lowering safflower oil containing α -tocopherol, δ -tocopherol and rosemary extract	142
Table 44. Induction period of acid-lowering safflower oil containing BHA, BHT and TBHQ	153
Table 45. Changes in acid values of safflower oils stored at different temperature	155
Table 45. Changes in peroxide values of safflower oils stored at different temperature	155
Table 47. Sensory evaluation of safflower oils stored at different temperatures	156
Table 48. Corelation coefficient for acid values of safflower oil stored at different temperature	159
Table 49. Reactive rate constant, activation energy and Q10 value of safflower oil based on acid values	162
Table 50. Shelf-life of safflower oils prepared from safflower seed roasted at 160oC and expellered at 130oC	163
Table 51. Main machanary of traditional oil factory	167
Table 52. Characteristics of unit in oil processing	173

< Figure list >

Fig 1. Changes in absorbance(color) of safflower oils prepared from safflower seed un- or roasted at 140, 160, 180°C electric oven	77
Fig 2. Changes in peroxide values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, 180°C in electric oven during storage.	85
Fig 3. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, 180°C in electric oven during storage.	86
Fig 4. Changes in absorbance(color index) of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures	103
Fig. 5. Changes in peroxide values for storage of safflower oils prepared by expeller from safflower seed roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven(expeller Temp 110°C)	113
Fig. 6. Changes in peroxide values for storage of safflower oils prepared by expeller from safflower seed roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven(expeller Temp 130°C)	114
Fig. 7. Changes in peroxide values for storage of safflower oils prepared by expeller from safflower seed roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven (expeller Temp 150°C)	115
Fig. 8. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven during storage days(expeller Temp 110°C)	116
Fig. 9. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven during storage days(expeller Temp 130°C)	117

Fig. 10. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven during storage days(expeller Temp 150°C) 118

Fig. 11. Sheet for sensory evaluation of safflower oils 115

Fig. 12. Flow sheet for system of advanced oil preparation 171

제 1 장 홍화에 대하여

제 1 절. 홍화의 특성

홍화(Safflower)는 국화과(Compositae)에 속하는 일년생 초목으로 학명은 *Carthamus tinctorius* L.이다. 줄기의 길이가 1m정도이며, 꽃은 7 - 8월경에 피며, 적색이 있는 황색 꽃으로 길이 2.5cm, 지름 2.5 - 4cm정도이며, 모양은 엉겅퀴와 같다. 홍화는 오랜 재배 역사를 갖고 있는 세계의 고대 작물중의 하나로 4000년전부터 이집트에서 재배하였다는 기록이 있다. 아시아로의 전래는 터키를 거쳐 이란, 아프카니스탄, 인디아로 전파되었다. 아프카니스탄에서 중국으로 전래된 것은 2000년전이며, 일본으로 전래된 것은 AD3세기경이므로 우리나라에 전래된 시기도 이때 썸이라고 추측할 수 있다.

홍화는 여러나라에서 재배하고 있기 때문에 다양한 이름을 갖고 있는데 azafrancillo, bastard saffron, benihana, caramo, cnikos, false saffron, ghutrom, hung hua, kafsha, kahil, kajireh, kardi, khardam, kusumba, onickus, safflor, thistle saffron, ssuff 등으로 나라마다 다르게 부르고 있다. 홍화부위중 식용으로 주로 사용하는 것은 홍화씨이며, 꽃잎은 색소의 원료로 사용하고 있어, 이들의 성분 특성을 살펴보고자 한다.

제 2 절. 홍화씨의 특성

홍화씨는 단단한 섬유성 껍질로 이루어져 있어, 홍화씨 안에 있는

2개의 자엽(子葉, cotyledons)과 배아(胚芽, embryo)를 보호하고 있다. 품종에 따라 홍화씨의 무게와 껍질은 다른데, 무게는 홍화씨 1000개의 무게가 14 - 105g, 껍질은 홍화씨의 18 - 59%, 기름 함량은 11.48 - 47.45% 정도이다. 홍화씨의 색은 원래 크림색에서 흰색이었으나, 1960년대 이후 육종법의 발달로 회색, 적자색, 갈색줄 무늬를 가진 씨들도 있다. 미국에서는 홍화씨를 주요한 유지 작물의 하나로 생각하여 유지함량을 높이면서 얇은 껍질을 가진 홍화씨를 개발하고자 하는 노력이 있다.

제 3 절. 홍화씨의 성분

홍화씨의 특이 성분을 알기에 앞서 홍화의 일반성분중 국내에서 생산되는 홍화는 지방함량이 많은 품종과 적은 품종 2종류가 재배되고 있음을 알 수 있으며, 중국산과 비교시 지방함량이 높은 품종은 중국산과 유사하나, 지방 함량이 낮은 품종은 상대적으로 단백질과 탄수화물 함량이 높음을 알 수 있다.

한편 홍화씨가 구전으로 뼈의 강화나 접골에 좋다고 전해 내려오고 있어 홍화씨의 무기질의 함량은 홍화 품질의 중요한 인자라고 생각된다. 국내산과 외국산 홍화씨의 회분과 일부 무기질 성분은 재배지역 및 재배환경에 따라 달라지겠지만 국내산 홍화씨의 무기질 성분중 인함량은 외국산 홍화씨에 비하여 1.5 - 1.7배정도 많으나, 칼슘 함량은 가장 낮게 나타났다. 또한 참깨와 비교시 칼슘함량은 약 1/6수준으로 낮았다. 따라서 홍화씨는 뼈의 성장이나 강화에 주요 역할을 하는 칼슘의 공급원이라 할 수 없을 것으로 생각되었다.

한편 단백질은 몸을 이루는 구성성분으로 약 16%를 차지하는 중요한 물질로 생명현상에 관여하고, 생명유지에 필수적인 물질이다. 단백질을 구성하고 있는 물질은 아미노산으로 약 20여종이 체내 구성에 관여한다. 또한 체내에서 합성되지 않거나, 충분히 합성되지 않는 것을 필수 아미노산이라고 하며, 섭취량 이외에도 구성하고 있는 필수아미노산의 균형이 중요하다. 따라서 홍화씨를 구성하고 있는 아미노산의 조성도 홍화씨의 품질을 평가하는 데 주요 척도가 될 수 있다. 홍화씨의 총아미노산 조성중 사람에게 필요한 필수아미노산은 로이신, 페닐알라닌, 메티오닌, 라이신, 발린, 이소로이신, 트레오닌, 트립토판이다. 이들 필수아미노산의 함량은 국내산보다 중국산이 약 155 μ g/100g 정도 많으며, 구성아미노산의 함량은 336.6 μ g/100g정도가 국내산이 많다. 이외에 홍화에는 토코페롤이 10.5mg/100g, 비타민 B1 130.7 μ g/100g, 비타민 B2 48.2 μ g/100g, 비타민 A의 전구체인 카로티노이드는 215.0 μ g/100g 정도 들어 있어 토코페롤 함량이 많은 것을 알 수 있다.

제 4 절. 홍화유

홍화유는 홍화씨에서 추출한 기름으로 재배지역 및 품종에 따라 홍화 기름 함량은 11.48 - 47.45% 정도 존재한다고 알려져 있다. 홍화유는 옅은 노란색에서 황금색을 띄고 있으며, 특유의 견과류의 냄새가 있다. 홍화유는 필수지방산의 일종인 리놀레산(linoleic) 함량이 70% 이상인 것이 특징이다. 리놀레산은 고혈압과 동맥경화 유발의 원인이 되는 콜레스테롤 농도저하에 효과가 큰 것으로 알려져 있다.

콜레스테롤을 낮추는 작용외에 체내에서 합성이 안되는 필수지방산인 리놀레산 함량이 높은 것은 홍화유가 영양학적으로 우수하다고 평가받을 수 있으나, 이와 반대로 리놀레산 함량이 높기 때문에 쉽게 산화될 수 있어 체내에서 발암 등 여러 病因이 되는 과산화 지질을 쉽게 생성할 수 있다는 식품가공 측면에서의 단점도 있다. 따라서 홍화씨를 섭취시 신선한 홍화씨를 섭취해야 한다. 또한 이들 리놀레산 때문에 홍화유는 대두유보다 저장 안정성이 낮으며, 튀김유로 사용시 산화 속도가 빠르다. 이러한 단점을 보완하고자 육종학적으로 리놀레산 함량을 낮추면서 올레인산 함량을 높인 홍화씨도 생산되고 있다. 올레인산 함량을 높인 홍화씨에서 착유한 홍화유는 고올레인산 홍화유(high oleic safflower oil)라고 하여 따로 분류하고 있으며, 국내의 식품공전에서 별도로 품질지표를 제시하고 있다.

일반적으로 홍화유의 주요 제조 공정은 탈검, 탈산, 탈색, 탈취 공정을 거쳐 제조한다. 탈검 공정에서는 왁스 및 인지질 같은 성분을 제거하며, 탈산 공정에서는 유리지방산을 제거한다. 탈색 공정에서는 카로티노이드나 클로로필 같은 색소 물질을 제거하며, 탈취공정에서는 이취의 원인 물질 등을 제거하게 된다. 이러한 공정을 거치면서 제조한 홍화유는 맑고 투명한 제품을 얻을 수 있으나 토코페롤, 카로티노이드, 인지질 같은 여러 유용물질이 손실된다. 따라서 일반 튀김유로 사용할 경우 이와 같은 정제공정을 거쳐야 하나, 조미유나 건강유지로 생각하여 홍화유를 섭취할 경우 참기름, 들기름, 고추씨 기름처럼 단순 압착법으로 착유하여 섭취할 수 있도록 정제공정을 생략할 필요도 있다. 그러나 국내에서는 식품공전에 언급된 규정중 홍화유의 산가가 0.15 - 0.2이하로 규정되어 있어 단순 압착

법으로 착유시 산가가 이보다 높게 나와 재래시장을 중심으로 제조한 홍화유가 불법으로 유통되고 있는 실정이므로 이에 대한 보완책이 필요하다. 한 예로 단순 압착법으로 착유한 참기름, 들기름, 고추씨 기름의 산가는 4.0이하, 5.0이하, 3.0이하로 각각 규정하고 있어 홍화씨를 단순 압착법으로 착유하였을 경우 참기름 처럼 산가의 기준을 높일 필요가 있다. 최근에는 신양현미유에서 홍화유와 미강유를 혼합한 기름을 생산한 신제품도 선보이고 있다.

제 5 절. 홍화의 용도

홍화의 용도는 주로 의약품의 원료, 화장품의 원료 및 색소로 사용하여 왔다. 따라서 의약품의 원료로의 홍화와 화장품과 식품의 원료로의 홍화에 대한 용도를 살펴보고자 한다.

1. 의약품의 원료로의 홍화

Pliny는 16세기 서구 의학교재라고 불리우는 De Materia Medica에서 AD 1세기경 변을 잘 나오게하는 완화제로 홍화유를 사용하며, 연고와 내복약에 색소의 용도로 사용했다고 기록하고 있다. 또한 아랍지역에서는 해독제나 해열제로 홍화를 사용하여 왔으며, 인도와 아프리카에서는 홍화유를 변비 치료제로 사용하기도 했다. 이외에 염증이나 류마티즘 치료에 인도에서 홍화를 사용했으며, 이뇨제로도 사용하기도 했다. 중국에서는 홍화를 여러 약용 식물과 같이 사용하고 있으며, 적색인 홍화꽃은 혈소판 응고를 억제하고 출혈시간을 지

연시키는 효과가 있어 통경약으로 많이 사용하여 왔다. 최근 아데시논이 홍화에 존재하는 혈소판 응집물질이라는 것이 밝혀졌다. 또한 홍화유는 페니실린과 혼합한 제제와 포도당을 정맥내 투여하기 위한 투약제에 병용하거나, 남성 호르몬의 주사매체로도 사용한 기록도 있다. 최근 일본에서 연구된 결과를 보면 홍화를 섭취하면 혈관 확장에 의해 혈류량이 증가하며, 암컷쥐에게 투여한 결과 젖의 분비가 늘어나는 효과와 항염작용, 진통·진정작용이 보고되어 홍화의 약리효과를 계속 연구중이라고 한다. 따라서 홍화는 세계 여러나라에서 의약품의 소재로 사용하여 왔다는 것을 알 수 있다. 국내에서는 홍화를 이용한 예는 동의보감에서 찾아 볼 수 있다. 동의보감에서는 가미귀비탕, 홍화당귀산, 활혈통경탕 등 여성들의 통경약이나 어혈을 푸는 약재로 한방에서 널리 사용하여 왔다. 최근에는 홍화가 뼈질환에 뛰어난 효과가 있음이 민간에게 알려지기 시작하였으나 이에 대한 작용기작은 정확히 밝혀져 있지 않았다. 그러나 최근 국내에서 토종홍화씨를 늑골이 골절된 실험동물인 쥐에게 급여하여 골조직에 미치는 영향을 조사한 결과, 골절의 치유과정에서 골조직의 회복속도를 빠르게 하여 치유시간을 단축한다는 보고도 있다. 그러나 뼈의 재형성시 필요한 영양인자로는 칼슘, 비타민 D, 비타민 A, 단백질 등이 관여하며, 파라티로이드 호르몬(parathyroid hormone)과 칼시토닌(calcitonin)이 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 이에 대한 보다 자세한 연구가 필요한 듯 하다.

2. 화장품과 식품 원료로의 홍화

홍화의 꽃잎은 노란색 혹은 적색의 색소 원료로 화장품과 식품

에 이용되기도 한다. 홍화에 존재하는 적색색소는 물에 녹지 않는 카르타민(carthamin, $C_{43}H_{42}O_{22}$)색소이며, 노란색 색소는 $C_{16}H_{20}O_{11}$ 의 구조식을 갖는 yellow B라는 색소이다. 노란색 색소는 적색 색소를 제거하면 얻어진다. 고대 히브리지역에서는 홍화 꽃잎을 입술 연지로 사용하였으며, 영국과 프랑스에서도 같은 용도로 사용하기도 했다. 최근까지 이집트 여인들은 눈주위를 화장하는 화장품으로 사용하며, 인도에서는 홍화유를 머릿기름과 비누의 원료로 사용한다. 1981년 J. Am. College Toxicol.에서 홍화유는 화장품의 성분으로 안전하다고 하여 화장품 소재로 널리 응용중에 있다. 현재 국내에서는 홍화 꽃잎은 식용으로 허가 되어 있지 않다.

식품의 원료로 홍화씨는 주요한 유지작물의 하나인 것은 앞에서 언급하였다. 중국에서는 홍화를 차로 사용하기도 하며, 내몽고지역에서는 홍화에서 분리한 단백질을 아미노산 영양공급원으로 사용하기도 한다. 여러나라에서 홍화꽃잎에서 추출한 색소를 소프트 드링크 등 다양한 가공식품과 치즈에 적용하고자 하고 있으나 아직은 일반화 되어 있지 않은 듯 하다. 다. 최근 국내에서는 홍화가 뼈에 좋다는 이야기가 전해지면서 홍화씨를 곱게 갈은 분말과 홍화씨와 한약제를 혼합한 엑기스 제품이 시판되고 있으나 이에 대한 효능은 명확하지 않다.

결론적으로 홍화는 오랜 재배역사를 갖고 있는 식물이지만 이에 대한 효능을 연구한 결과는 많지 않다. 최근 홍화의 효능이 입에서 입으로 전해지면서 그효능이 과장되고 있는 면도 있을 것이다. 또한 국내에서 홍화 꽃잎은 식용으로 허가 되어 있지 않아 식품으로의 사용할 수 없으며, 홍화유를 단순압착법으로 착유시 산가가 규정보다 높아 영업 허가 번호없이 재래시장을 중심으로 제조한 홍화유가

불법으로 유통되고 있는 실정이다. 따라서 홍화의 약리학적인 면과 생리활성적인 면을 보다 심도있게 연구하여 이에 대한 보완책을 제시할 필요가 있으며, 이런 일련의 연구를 통하여 홍화의 효능을 밝힘으로써 홍화 재배농가 및 소비자를 보호할 필요가 있을 것으로 생각된다.

제 2 장 홍화의 성분 특성

제 I 절. 서론

홍화는 우리 나라 각처에서 재배하는 일년생 초목으로 국화과에 속하며 학명은 *Carthamus tinctorius* L.이다.¹⁾ 이집트가 원산지인 홍화는 높이 1m 가량이며, 꽃은 황색으로 7~8월에 피고, 모양이 엉겅퀴와 비슷하나 시간이 지나면서 적색으로 된다.²⁾

홍화꽃은 자궁, 장관, 기관지의 평활근과 심근을 흥분시켜 수축시키는 작용이 있고 혈액 응고 저지 작용²⁾과 혈장 콜레스테롤 저하기능, 중성지방 저하기능³⁾이 있어 무월경, 복중 경결, 난산, 어혈에 의한 통증, 응종, 타박상을 치료하는데 사용되어 왔다. 뿐만 아니라 활혈, 통경, 화담, 지통의 효능이 있다. 또한 불용성의 적색물질인 carthamin 화합물과 수용성의 황색색소인 safflower yellow 화합물 등의 색소 물질을 함유하고 있어 오래 전부터 염료로 사용되어왔다.²⁾

홍화씨에는 지방이 다량으로 함유되어 있는데, 이 중 필수지방산의 일종인 linoleic acid의 함량이 높아 혈중 지질과 콜레스테롤 농도를 저하시켜 동맥경화, 고지혈증, 고혈압 등의 순환기질환의 치료에 탁월한 효과를 보이며, 골다공증, 관절염, 진경약, 콜레스테롤 저하제의 원료로 사용되기도 하였다.

홍화씨 분말이 골조직에 미치는 영향에 관한 연구로 Jeon등⁴⁾은 늑골골절을 유도한 흰쥐에게 한국산 토종 홍화씨 분말을 보충하였을 때 홍화씨 분말이 골절치유과정에서 전반적인 골대사지표에 미치는

영향의 결과를 보고하였고, Seo등⁵⁾은 홍화씨를 분말, 에탄올 추출물 및 열수 추출물로 가공하여 이들 성분이 녹골 골절된 흰쥐의 골절 치유에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하고 그 효과를 검정하였으며, 홍화씨의 기능성 분석을 확인한 결과로 홍화씨 분말과 물 분석이 골절 치유에 유효한 것으로 보고하였다. Kim등⁶⁾은 한국산 토종 홍화씨 분말의 급여가 흰쥐의 녹골골절상 치유에 미치는 영향을 조사한 결과로 골절의 치유과정에서 골조직의 회복속도를 빠르게 하여 치유에 걸리는 시간을 단축시키는 효과가 있는 것으로 보고하였다. 홍화씨 분말이 혈중 콜레스테롤에 미치는 영향에 관한 연구로 Kim등⁷⁾은 홍화종실분말 식이가 고지방-고콜레스테롤섭취 흰쥐의 지질대사에 미치는 영향을 조사한 결과로 혈중 중성지방과 콜레스테롤 저하의 효과가 있음을 보고하였다. 홍화로부터 황색소 추출에 관한 연구로 Han등⁸⁾은 초임계 이산화탄소 추출법이 홍화로부터 황색소의 추출에 적합하다고 보고하였다.

또한, 홍화씨에는 식품의 천연 항산화제로서 유용한 α -Tocopherol 과 항산화 효과가 뛰어난 serotonin 화합물 등을 함유하고 있다고 보고되었다.

serotonin는 혈액이 응고할 때 혈소판으로부터 혈청 속으로 방출되는 혈관수축작용을 하는 물질로, 혈관뿐만 아니라 자궁, 기관지 등의 민무늬근도 수축시키는 작용이 있다. 최근에는 척추동물과 무척추동물에서 신경 전달물질이나 신경 호르몬으로 작용하는 것으로 알려져 있으며, 천연 항산화제인 α -tocopherol, 합성 항산화제인 BHT, BHA보다 높은 활성을 나타내고 있다고 보고되었다.⁹⁾

항산화제는 주로 유지의 산화반응에서 유도기간을 지연시키는 것으로, 합성 항산화제와 천연 항산화제가 있는데¹⁰⁾, 가장 널리 이용되

고 있는 항산화제는 phenolic compound로서 인공 합성물인 butylated hydroxyanisole (BHA), butylhydroquinone hydroxytoluene (BHT), 그리고 tiary butylhydroquinone (TBHQ) 등이 알려져 있다.¹¹⁾ 근래에는 항산화제가 유지의 산화억제 혹은 지연이라는 제한된 의미에서 생체 내에서도 발현될 수 있음이 알려지면서 여러 가지 생리적 장애를 억제하는데 관여 할 것으로 보고 있다. 즉, 생체 내에서는 에너지 공급을 위하여 끊임없이 산화 작용이 일어나고 여기에서 생성되는 free radical의 생성과 소멸의 균형이 깨어질 때 생체 내에서 각종 질환이 나타난다고 알려지고 있으며,¹²⁾ 이들 질병의 발생을 천연 항산화제가 감소시킨다고 Her 등¹³⁾은 보고하고 있다. 따라서 항산화제는 식품의 유지 산패 억제나 품질 변화의 억제 차원을 넘어 인체 내 생리적 활성에까지 영향을 고려한 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 탁월한 항산화 효과와 경제성 때문에 많이 이용되었던 합성 항산화제의 안전성 논란과 소비자의 거부감이 날로 심해짐에 따라 항산화성 비타민과 함께 천연 항산화제에 대한 관심이 고조되고 있다.¹⁴⁾

이상과 같이 홍화씨의 효능과 홍화씨 내에 존재하는 천연 항산화제에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으나, 국내산 홍화 종실에 대한 성분 조사와 이를 비교한 연구는 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 산청(경남), 영광(전남), 상주(경북), 칠곡(경북), 김천(경북), 문경(경북), 화순(전남), 의성(경북), 함양(경북), 제천(충북)등에서 구입한 홍화 종실 10종의 일반성분, 지방산, 아미노산, 무기질, 비타민류, 유리당 등의 성분을 비교 분석하였다.

제 2 절. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 (*Carthamus tinctorius* L.) 종실은 2002년에 각 산지별에서 재배, 생산된 시료 10종을 사용하였다. 홍화 종실의 산지는 Table 1과 같다. 분말 상태인 것은 그대로 사용하였으며, 씨는 작은 입자 상태로 마쇄하여 18mesh의 체를 통과시켜 사용하였다, 분말 시료는 질소 gas 충전 후 4℃에 보관하면서 실험 재료로 사용하였다.

Table 1. A safflower seed by each area of cultivation

cultivation area	state(seed, powder)
Gyeongsangnam-do Sancheong	Seed
Jeollanam-do Yeonggwang	Powder
Gyeongsangbuk-do Sangju	Seed
Gyeongsangbuk-do Chilgok	Seed
Gyeongsangbuk-do Gimcheon	Powder
Gyeongsangbuk-do Mungyeong	Seed
Jeollanam-do Hwasun	Seed
Gyeongsangbuk-do Uiseong	Seed
Gyeongsangnam-do Hamyang	Seed
Chungcheongbuk-do Jecheon	Seed

2. 시약

Diethyl ether, Sodium hydroxide, Sodium carbonate, Hydrochloric acid는 Junsei chemical사 제품을, Boric acid는 Avondale Laboratories사를, Methyl red는 Showa chemical사를, Bromacresol green는 BDH Laboratory사를, Ascorbic acid, Sigma사를 사용하였으며, Tocopherol isomers는 Merk(Darmstadt, Germany)사를, Tocotrienol isomers는 Calbiochem (Calbiochem-Novabiochem Co., San Diego, CA)사 제품을 구입하였다. Hydrochloric acid는 1급시약을, Ascorbic acid는 ACS시약을 사용하였으며, 나머지는 모두 특급시약을 사용하였다.

3. 실험방법

가. 일반성분 분석

홍화 종실의 수분, 조단백질, 조지방, 조회분, 조섬유 등 일반성분은 AOAC법¹⁵⁾에 따라 정량하였다. 즉, 수분함량은 105℃ 상압가열 건조법으로, 조지방은 Soxhlet법으로, 조회분은 건식회화법으로 측정하였다. 조단백질은 Kelltec Auto Analyzer(Tecator社)를 이용하여 Semimicro-Kjeldahl법으로, 조섬유는 Fibertec System M-1020(Tecator社)을 이용하여 Hemmeberg-Stohmann을 개량한 AOAC법으로 정량하였고, 가용성 무질소물은 전술한 성분들의 양을 차감한 값으로 계산하였다.

나. 이미노산 조성분석

아미노산은 Henrikson과 Meredith¹⁶⁾의 방법에 준하여 분석하였다. 홍화씨 분말 약 1g을 정확히 칭량하여 ampule에 넣은 후 6N HCl 15 ml를 가한 다음 150°C dry oven에서 1시간 동안 가수분해시킨 뒤 방냉한 분해액을 50 ml volumetric flask로 정용한 후 Whatman No 2 여과지로 여과하였다. 이 용액 2 ml을 25 ml로 희석한 다음 0.45 µm membrane filter(Millipore Co., USA)로 여과한 후 AccQ·FluorTM reagent kit(Waters, USA)를 사용하여 AccQ·Tag 방법¹⁷⁾에 따라 형광성 유도체를 만들어 아미노산 조성을 분석하였다. 즉, 여과된 유리 아미노산 시료 10 µl를 취하여 시료 tube에 조심스럽게 담고 AccQ·Fluor Reagent Kit의 제 1용액(borate buffer) 70 µl를 넣고 vortex mixer로 혼합한 후 미리 55°C에서 반응시킨 제 2A 용액(6-aminoquinolyo-N-hydroxy succinimidly carbamate(AQC)) 10 µl를 넣어 재혼합하였다. 이를 실온에서 1분간 방치한 후 55°C에서 10분간 유도체화 시킨 다음 HPLC로 아미노산을 측정하였다. 분석에 사용한 아미노산 표준물질은 amino acid standard H(Pierce사, USA) 이었고, 컬럼은 Nova-pak column(Waters, USA)이었으며 자세한 기기 조건은 Table 2에 나타내었다.

다. 무기질

홍화씨 분말의 무기질 9종의 함량은 AOAC법¹⁸⁾에 준하여 고주파 플라즈마법(Inductively Coupled Plasma, Jobin Yvon Co., France)으로 정량하였다. 도가니에 시료 4 g을 담고 500°C에서 건식회화하여 얻은 회분에 10방울의 탈이온수를 첨가하여 적시고 3~4 ml의 HNO₃용액(HNO₃:H₂O=1:1)을 가한 후 100~120°C hot plate에서 증

발, 건조시켰다. 이를 다시 500℃에서 1시간 동안 회화하고 10 ml의 HCl용액(HCl:H₂O=1:1)에 완전히 용해시켜 50 ml로 정용한 후 ICP atomic emission spectrophotometer로 정량 분석하였으며, 이때의 기기 조건은 Table 3과 같다.

Table 2. Operatig conditions for amino acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC

Column	Nova-pak column		
Detector	fluorescence detector(λ_{ex} : 250 nm, λ_{em} : 395 nm)		
Injection volume	10 μ l		
Column temp.	37℃		
Time (min)	Flow rate (ml/min)	% A ¹⁾	%B ²⁾
Initial	1.0	100	0
0.5	1.0	98	2
15.0	1.0	93	7
19.0	1.0	90	10
32.0	1.0	67	33
33.0	1.0	67	33
34.0	1.0	0	100
37.0	1.0	0	100
38.0	1.0	100	0
49.0	1.0	100	0

¹⁾ %A: 0.05% triethylamine in 0.14 M sodium acetate trihydrate adjusted to pH 5.1 by phosphoric acid

²⁾ %B: 60% acetonitrile solution

Table 3. Operating conditions for mineral analysis of safflower seeds by each area of cultivation by ICP

Instrument	Jovin Yvon 138 Ultrace Im Czerny-Turner monochrometer Grating : 2400 grooves/mm
Nebulizer	Glass concentric
Frequency	40.68 MHz
Power	1 KW
Cooling gas (Ar)	14 L/min
Aerosol flow rate (Ar)	0.3 L/min
Sheath gas (Ar)	0.3~0.6 L/min
Wave lengths (nm)	
K	766.490
Ca	393.366
Na	588.995
Mg	279.553
Fe	238.204
Al	
Cu	
Zn	
P	

라. 유리당

유리당의 분석은 Wilson과 Work의 방법¹⁹⁾에 준하여 diethyl ether로 탈지한 시료 10 g에 70% ethanol 100 ml를 가하여 80°C water bath에서 2시간 환류냉각 추출하였다. 추출액을 Whatman No. 1로 여과하고 그 여액을 40°C이하에서 감압농축하여 증류수로 10 ml에 정용하였다. 이 액을 활성탄 칼럼에 통과시켜 색을 제거, 여과한 후 Sepak C₁₈(Waters Co.)에 통과시킨 용출액을 0.45 μm membrane filter에 통과시켜 HPLC(high performance liquid chromatography)로 분석하였다. HPLC는 Jasco PU-980(Jasco Co.)를 사용하였고, 기기 조건은 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Operatig conditions for amino acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC

Column	Waters Carbohydrate analysis column (125Å, 3.9×300 mm)
Detector	RI-930(Jasco, USA)
Injection volume	10 μl
Column temp.	30°C
Mobile phase	H ₂ O:CH ₃ CN (25:75 v/v)
Time	30min
Flow rate	1.4 ml/min

마. 비타민

1) 비타민 C

비타민 C 함량은 Ikegaya²⁰⁾ 등의 방법에 준하여 산화형과 환원형의 ascorbic acid를 측정하여 이를 합하여 구하였다.

산화형은 홍화 분말 5 g에 2% 메타인산 용액 50 ml을 가해 실온

에서 30분간 추출하여 여과한 후 정용하였다. 이 여액을 0.45 μm membrane filter(Millex-LCR 13MM, PIFE, Millipore Co, Bedford, MS, USA)로 여과한 후 HPLC로 분석하였다.

환원형은 위의 여액 5ml에 Dithiothreitol용액(Dithiothreitol 200 mg 을 0.066M KH_2PO_4 28 ml와 0.066M Na_2HPO_4 12 ml에 용해) 1ml와 중화제(NaOH 2.86 g, KH_2PO_4 3.27 g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5.73 g을 증류수 100 ml에 용해) 1ml를 혼합하여 15분간 방치 후 0.45 μm syringe filter로 여과 후 HPLC로 분석하였다. HPLC는 Jasco PU-980(Jasco Co.)를 사용하였고, 기기 조건은 Table 5에 나타내었다. 아미노산 표준물질은 amino acid standard H(Pierce사, USA)를 사용하였다.

Table 5. Operatig conditions for amino acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC

Column	ODS-SIL(TSKgel-120A : 10 μm) fluorescence detector
Detector	(λ_{ex} : 242 nm, λ_{em} : 395 nm)
Injection volume	10 μl
Column temp.	room temp.
Mobile phase	1% meta phosphoric acid
Time	10min
Flow rate	1.0 ml/min

2) 토코페롤

120 ml 둥근 바닥 플라스크에 홍화유 1 g과 5% pyrogallol 알콜 용액 4 ml을 끓임쪽과 함께 넣고 환류냉각기를 장치하고 hot plate

에서 가열하였다. 혼합물이 끓기 시작할 때 냉각관을 분리하고 50% 수산화칼륨용액 1 ml를 넣은 후에 5분간 검화시켰다. 검화 후에 플라스크를 ice bath에 넣고 증류수와 diethyl ether 20 ml을 첨가하였다. 이 혼합액을 250 ml 분액 깔때기에 옮긴 후에 30 ml의 diethyl ether로 2회 추출하였다. diethyl ether층은 20 ml의 증류수로 3회 세척하고 무수황산나트륨으로 탈수하였다. 탈수 후 여과하여 30℃에서 농축하였다. 남은 시료는 10 ml의 n-hexane으로 희석하고 Milipore 0.45 μ m FH membrane으로 여과하여 liquid chromatography(LC)로 분석하였다. HPLC는 Jasco PU-1580(Jasco Co.)를 사용하였으며, 기기 조건은 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Operatig conditions for tocopherol analysis of safflower seeds by each area of cultivation by HPLC

Column	Lichrospher Si-60 column(250×4.6 mm i.d.;Merck Co.)
Detector	fluorescence detector(FP-1520;JASCO, (λ_{ex} :298nm, λ_{em} :325nm)
Injection volume	5 μ l
Column temp.	room temp.
Mobile phase	n-hexane/2-propanol(99:1 by vol.)
Time	10min
Flow rate	1.0 ml/min

3) 카로틴

홍화씨 분말 3 g과 20 ml acetone, 30 ml hexane, 0.05 g MgCO₃를 100 ml Beaker에 취해 밀봉한 후 10분 동안 교반한다. 교반 후 감압 여과(Whatman No 42)하여 잔사는 다시 12.5 ml acetone으로 2회,

12.5 ml hexane으로 1회 재추출하여 감압여과한다. 추출액과 재추출액을 분액 여두에 넣고 50 ml H₂O로 5회 세척하여 아세톤을 제거한다. 상층부를 acetone 4.5 ml가 들어있는 50 ml 정용 플라스크에 옮겨 hexane으로 정용하고 436nm에서 흡광도를 측정하여 다음과 같은 식에 의해 계산하였다.

$$C = (A \times 454) \div (196 \times L \times W)$$

C : concentration carotene (mg/lb) in original sample

L : cell length in cm

W : g sample/ml final dilution

C : mg β -carotene/lb

사. 지방산 분석

산지별 홍화 종실에서 유지는 AOAC¹⁵⁾의 Soxhlet법을 사용하여 추출하였다. 추출된 유지는 AOCS법²¹⁾에 따라 에스테르화시켰으며, 지방산의 메틸 에스테르는 hexane으로 추출하였다. 상기 추출물을 GC에 주입하여 분석하였다. GC는 Varian 3800 (Varian Inc.)을 사용하였으며, 기기 조건은 Table 7과 같다.

아. 통계처리

실험결과는 ANOVA test를 이용하여 $p < 0.05$ 수준에서 Duncan's Multiple range test로 유의성을 검증하였다.

Table 7. Operatig conditions for fatty acid analysis of safflower seeds by each area of cultivation by GC

Instrument	Varian 3800 (Varian Inc., Walnut Creek, CA)
Column	Supelcowax 10 fused-silica capillary column (30 m×0.32 mm i.d. ; Supelco, Bellefonte, PA)
Carrier gas	He
Oven temperature	190°C
Injection temperature	240°C
Detector temperature	260°C
Gas Flow rate	20 ml/min
Detector	FID

제 3 절 결과 및 고찰

1. 일반성분

국내 산지별 홍화 종실의 수분함량은 산지별 간에 유의적인 함량 차이($P < 0.05$)를 나타내었다. 즉, 함양산 홍화 종실은 $8.14 \pm 0.05\%$ 로 유의적으로 가장 높은 함량을 보였으며, 다음으로는 화순산과 제천산이 각각 $7.91 \pm 0.08\%$ 와 $7.97 \pm 0.02\%$ 로 높았다. 다음으로 상주산 $7.50 \pm 0.14\%$, 칠곡산 $6.90 \pm 0.03\%$, 문경산과 산청산이 $6.55 \pm 0.12\%$ 와 $6.52 \pm 0.07\%$, 의성산 $4.40 \pm 0.03\%$ 순으로 유의적인 차이를 보였다. 이는 김 등²²⁾이 경북 의성군 소재의 홍화 종실을 사용하여 분석한 수분함량 8.73%, 노 등²³⁾이 강원도 원주 소재 홍화 종실을 사용하여 분석한 7.2%, Latha 등²⁴⁾이 보고한 5.3%와 일치하는 결과를 보였다. 시료 구입 시 분말 상태였던 영광산과 김천산 홍화 종실의 수분함량은 각각 $2.32 \pm 0.03\%$, $1.96 \pm 0.03\%$ 로 유의적으로 가장 낮은 함량을 보였다. 이것은 분말 상태로 만들 때 볶음 과정에서 수분이 제거되었던 것으로 사료되며, 산지별 간에 수분함량의 유의적인 차이는 홍화 종실의 수확 후 건조 방법에 따라 차이가 난 것으로 사료된다. 나머지 일반성분 함량은 Table 8에 나타내었다.

조단백질 함량은 대체로 $16.53 \pm 0.21 \sim 19.50 \pm 0.26\%$ 로 산지별 간에 유의적인 차이($P < 0.05$)가 없었으며, 김 등²²⁾이 경북 의성군 소재의 홍화 종실을 사용하여 분석한 조단백질함량 19.74%, 노 등²³⁾이 강원도 원주 소재 홍화 종실을 사용하여 분석한 18.2%, Spanevello 등²⁵⁾이 보고한 16.44%, Latha 등²⁴⁾이 보고한 14.9%, Salazar Zazueta

등²⁶⁾이 보고한 17.30%와 일치하는 결과를 보였다.

조회분은 상주산 홍화 종실이 $3.38 \pm 0.04\%$ 로 유의적으로 가장 높은 함량을 보였으며, 다음으로는 의성산이 $3.03 \pm 0.01\%$ 였다. 반면, 칠곡산 홍화 종실은 $2.78 \pm 0.04\%$ 로 유의적으로 가장 낮은 함량을 나타냈고, 이 밖의 산지별 간에는 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 산지별 홍화 종실의 조회분함량은 김 등²²⁾이 경북 의성군 소재의 홍화 종실을 사용하여 분석한 조회분 함량 3.78%와 Spanevello 등²⁵⁾이 보고한 2.68%, Latha 등²⁴⁾이 보고한 2.3%, Salazar Zazueta 등²⁶⁾이 보고한 2.68%와 유사한 결과를 나타내었으나, 노 등²³⁾이 강원도 원주 소재 홍화 종실을 사용하여 분석한 조회분함량 5.3%와는 차이를 나타내었다.

조섬유 함량은 $41.02 \pm 0.13 \sim 43.83 \pm 1.61\%$ 로 산지별 간에 유의적으로 차이를 나타내지 않았으나, 영광산과 문경산, 산청산 홍화 종실은 $39.23 \pm 0.32 \sim 38.55 \pm 0.48\%$ 로 유의적으로 낮은 함량을 나타내었다. 본 실험 결과는 Latha 등²⁴⁾이 조섬유함량을 40.6%로 보고한 것과 일치하였으나, 김 등¹⁴⁾이 경북 의성군 소재의 홍화 종실을 사용하여 분석한 14.53%, Spanevello 등²⁵⁾이 보고한 21.94%, Salazar Zazueta 등²⁶⁾이 보고한 조섬유함량 21.70%와는 큰 차이를 보였다. 이러한 함량 차이는 홍화 종실에서 hull이 차지하는 비율에 따른 차이로 사료된다. 즉, Latha 등²⁴⁾과 Spenevello 등²⁵⁾이 hull과 kernel의 조섬유 함량을 각각 61.6%, 3.7%와 49.38%, 2.74%로 보고하였다. 이는 조섬유가 대부분 hull에 존재하며, 종실에서 hull이 차지하는 함량이 높을 때 조섬유 함량이 높은 것으로 사료된다. 국내 산지별 홍화 종실의 hull과 kernel의 함량(Table 8)은 대략 1:1로 hull이 차지하는 함량이 높아 조섬유의 함량이 높은 것으로 보인다.

조지방은 문경산 홍화 종실이 $24.45 \pm 0.26\%$ 로 유의적으로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 김천산이 $7.85 \pm 0.34\%$ 로 다른 시료에 비해 유의적으로 가장 낮은 함량을 나타내었다. 나머지 홍화 종실의 조지방은 $16.60 \pm 0.20 \sim 19.22 \pm 0.10\%$ 로 산지별 간에 유의적인 차이를 보였다. 본 실험 결과는 김 등²²⁾이 경북 의성군 소재의 홍화 종실을 사용하여 분석한 조지방함량 19.74% , 노 등²³⁾이 강원도 원주 소재 홍화 종실을 사용하여 분석한 조지방함량 34.8% , Spanevello 등²⁵⁾이 보고한 44.23% , Latha 등²⁴⁾이 보고한 27.5% , Salazar Zazueta 등²⁶⁾이 보고한 39.80% 와도 큰 차이를 보이고 있다. 이는 조지방의 경우 재배조건과 재배특성에 따라 많은 차이를 나타내는 것으로 사료된다.

2. 아미노산 조성

국내 산지별 홍화 종실의 아미노산 조성을 HPLC로 분석 결과는 Table 10에 나타내었다. 각 산지별 홍화 종실에 함유된 아미노산은 모두 17종이었으며 leusine, lysine, valine 등 필수 아미노산 함량은 $2970.6 \sim 3700.4 \text{ mg}/100\text{g}$ 으로 전체 아미노산의 $27.02 \sim 29.15\%$ 를 차지하였다. 이 중 valine과 leusine이 각각 $604.3 \sim 789.9 \text{ mg}/100\text{g}$, $731.1 \sim 883.8 \text{ mg}/100\text{g}$ 으로 높게 함유하였다. 이는 Latha 등²⁴⁾이 홍화 종실의 필수 아미노산 함량을 전체 아미노산의 30.8% 차지하며 이중 valine과 leucine이 각각 $1057.9 \text{ mg}/100\text{g}$, $1013.2 \text{ mg}/100\text{g}$ 으로 높게 함유하고 있다고 보고한 것과 유사한 결과를 보였다. 총 아미노산 함량은 $10668.7 \sim 13155.6 \text{ mg}/100\text{g}$ 으로 산지별 간에 유의적인 차이($P < 0.05$)를 나타내지 않았으며, 전반적으로 glutamic acid, aspartic

acid, arginine이 각각 2587.4~3143.5 mg/100g, 1315.8~1691.1 mg/100g, 1296.3~1484.2 mg/100g으로 비교적 높은 함량을 보였다. 이는 Latha 등²⁴⁾이 총아미노산 함량을 1339.5 mg/100g과 이중 aspartic acid, glutamic acid이 각각 1832.7 mg/100g과 3918.7 mg/100g으로 보고한 것과 유사한 결과를 보였다.

Table 8. Proximate compositions of safflower seeds by each area of cultivation

(unit : %, dry basis)

Samples	crude fiber	crude fat	crude ash	crude protein	N-free extract
Yeonggwang *	39.17±0.56 ^{d1)}	17.34±0.07 ^d	2.86±0.01	17.64±0.04	22.99
Gimcheon *	43.83±1.61	7.85±0.34 ^f	2.94±0.06	18.02±0.20	27.36
Hamyang	41.81±0.56	16.83±0.01 ^e	2.93±0.02	16.53±0.21	21.90
Mungyong	39.23±0.32 ^d	24.45±0.26 ^a	2.92±0.03	19.10±0.20	14.30
Sanju	43.40±0.17	16.77±0.39 ^e	3.38±0.04 ^a	18.28±0.90	18.17
Sancheong	38.54±0.48 ^d	18.53±0.03	2.86±0.03	16.61±0.11	23.46
Uiseong	42.73±0.38	16.60±0.20 ^e	3.03±0.01 ^b	18.32±0.38	19.32
Hwasun	41.02±0.13	18.84±0.04	2.89±0.07	19.50±0.26	17.75
Chilgok	42.82±0.39	19.22±0.10	2.78±0.04 ^e	17.81±0.27	17.37
Jecheon	41.11±0.90	18.91±0.15	2.86±0.03	17.03±0.57	20.09

¹⁾Means of triplicated measurements(Means±S.E.)

Means with the different letters in an column are significantly different (Duncan's multiple range test, p=0.05)

*The state of sample is powder at purchasing

Table 9. The hull and kernel's composition of safflower seeds by each area of cultivation

(unit : %, dry basis)

	hull	kernel
Hamyang	50.04	49.96
Mungyong	50.14	49.86
Sanju	50.59	49.41
Sancheong	50.36	49.64
Uiseong	50.22	49.78
Hwasun	50.05	49.95
Chilgok	50.60	49.40
Jecheon	50.17	49.83

산지별로 보았을 때 methionine은 화순산 홍화 종실이 117.2 mg/100g으로 유의적으로 가장 높은 함량을 보였고, 다음으로 의성산과 영광산이 유의적으로 높았다. tyrosine은 문경산 홍화 종실이 290.5 mg/100g으로 다른 산지의 홍화 종실보다 유의적으로 높은 함량을 보였으며, histidine과 lysine은 제천산 홍화 종실이 296.0 mg/100g과 339.8 mg/100g으로 다른 산지의 홍화 종실보다 유의적으로 낮은 함량을 보였다. 나머지 아미노산 조성에 있어서의 산지별 간에는 유의적으로 차이가 나타나지 않았다.

Table 10. Contents of total-amino acids in a safflower seed by each area of cultivation

(unit : mg/100 g seed, dry basis)

Amino acid	Yeong gwang*	Gim cheon*	Ham yang	Mun gyong	Sang ju	San cheong	Ui seong	Hwa sun	Chil gok	Je cheon
Asp	1691.1	1568.8	1524.5	1464.5	1384.0	1516.3	1521.0	1654.8	1463.2	1315.8
Ser	481.4	495.6	421.1	524.2	469.0	435.7	467.0	511.2	509.2	427.9
Glu	3118.8	2817.1	2732.0	3078.3	2651.3	2808.1	2908.6	3143.5	2853.2	2587.4
Gly	880.1	798.0	739.6	811.9	719.1	789.9	795.7	828.5	808.1	699.6
His	390.3	382.9	337.3	395.9	335.2	367.0	362.2	359.5	358.9	296.0 ^c
Thr	406.2	403.0	356.8	417.4	371.9	369.2	387.9	399.0	398.6	344.9
Arg	1438.6	1386.4	1296.3	1348.8	1246.7	1337.7	1328.1	1484.2	1325.1	1171.9
Ala	602.2	589.2	510.5	603.2	536.0	537.8	537.9	575.6	585.9	479.2
Pro	601.2	605.4	510.8	635.3	534.5	553.8	556.1	584.0	566.3	497.3
Cys	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
Tyr	251.6	213.5	224.1	290.5 ^a	206.5	239.4	229.6	253.6	251.9	223.2
Val	783.7	755.7	660.1	789.9	701.9	699.4	683.2	693.0	755.8	604.3
Met	80.5 ^b	35.1	30.2	42.3	41.3	38.2	87.8 ^b	117.2 ^a	29.5	31.0
Lys	411.6	434.5	400.9	402.7	394.8	414.5	429.9	410.0	434.2	339.8 ^b
Isoleu	536.4	522.2	459.4	546.9	483.6	481.5	473.5	482.4	525.0	427.8
Leu	875.4	853.4	751.8	883.8	795.4	781.5	787.7	824.7	858.5	731.1
Phe	606.6	580.7	513.0	610.2	536.7	540.0	538.7	552.0	582.1	491.7
Total	13155.6	12441.7	11468.6	12846.0	11407.9	11910.1	12094.9	12873.0	12305.6	10668.7
E.A ¹⁾	3700.4	3584.6	3172.2	3693.2	3325.6	3324.3	3388.7	3478.3	3583.7	2970.6

1) E.A : Essential Amino Acid

2) Means of triplicated measurements

Means with the different letters in an column are significantly different (Duncan's multiple range test, $p=0.05$)

*The state of sample is powder at purchasing

3. 무기질 조성

산지별 홍화 종실의 무기질 함량을 ICP로 분석한 결과는 Table 11에 나타내었다. 각 산지별 홍화 종실의 총 무기질 함량은 2134.05~2694.55 mg/100g으로 Na, Al, Cu, Ca, Fe, Zn, K, Mg, P 등이 함유하였고, 그 중 K, P, Ca, Mg 등이 주된 무기질로서 각각 611.55~886.30 mg/100g, 501.47~596.56 mg/100g, 429.82~641.19 mg/100g, 208.48~628.07 mg/100g으로 높은 비중을 차지하였다. 이는 김 등²²⁾이 경북 의성군 소재의 홍화 종실을 사용하여 분석한 무기질 중 주요 무기질이 K, P, Ca, Mg 등으로 각각 565 mg/100g, 576 mg/100g, 208 mg/100g, 17.20 mg/100g였다고 보고한 것과는 다소 함량 차이를 보였으나 같은 경향을 나타내었다.

산지별로 보았을 때, Al, Fe, P는 산지별 간에 유의적인 차이를 나타내지는 않았으나, Na은 문경산과 산청산 홍화 종실이 각각 48.94 mg/100g, 49.48 mg/100g으로 다른 산지의 홍화 종실보다 유의적으로 높은 함량을 보였다. Cu는 영광산과 김천산, 산청산이 다른 산지의 홍화 종실보다 유의적으로 낮은 함량을 보였으며 화순산이 0.69 mg/100g으로 유의적으로 가장 낮은 함량을 나타내었다. Ca은 의성산과 제천산이 각각 641.19 mg/100g과 628.07 mg/100g으로 유의적으로 가

장 높은 함량으로 유의적으로 가장 낮은 함양산보다 대략 3배 정도 높았다.

Table 11. Content of minerals in a safflower seed by each area of cultivation

(unit : mg/100 g seed, dry basis)

	Yeong gwang*	Gim cheon*	Ham yang	Mun gyong	Sang ju	San cheong	Ui seong	Hwa sun	Chil gok	Je cheon
Na	27.25	24.12	24.27	48.94 ^a	25.18	49.48 ^a	37.44	34.61	30.48	19.68
Al	2.23	1.70	1.61	2.25	2.42	2.90	1.73	2.52	2.56	2.41
Cu	1.04 ^a	0.97 ^c	1.56	1.71	1.54	1.01 ^c	1.46	0.69 ^d	1.38	1.47
Ca	438.22	554.30 ^b	208.48 ^d	431.08	449.97	439.99	641.19 ^a	454.40	429.82	628.07 ^a
Fe	7.46	8.68	5.55	7.15	6.47	5.38	7.78	5.43	5.68	6.89
Zn	5.02	5.22	4.78	9.38 ^a	5.42	4.12 ^e	6.71 ^b	6.02	5.18	5.15
K	850.36 ^{ab}	831.85 ^b	706.47	678.8	886.30 ^a	729.52	882.02	750.00	744.64	611.55 ^f
Mg	566.36	573.69	584.77	639.52 ^a	603.54	530.55 ^a	578.16	586.54	569.05	597.67
P	519.33	544.30	596.56	581.79	558.39	535.05	538.06	596.72	539.87	501.47
Total	2417.27	2544.83	2134.05	2400.62	2539.23	2298.00	2694.55	2436.93	2328.66	2374.36

¹⁾Means of triplicated measurements

Means with the different letters in an column are significantly different (Duncan's multiple range test, p=0.05)

*The state of sample is powder at purchasing

Zn은 문경산이 9.38 mg/100 g 으로 유의적으로 가장 높은 함량을 보였으며, 가장 낮은 유의적 함량을 보인 산청산보다 2배 정도 높았다. 다음으로 김천산이 554.30 mg/100g으로 높았다. K과 Mg은 산지별 간에 유의적 차이를 보였으나 큰 차이를 나타내지 않았다.

4. 유리당

산지별 홍화 종실의 유리당 조성과 함량을 HPLC로 측정된 결과는 Table 12과 같다. 홍화 종실에는 raffinose, sucrose, glucose, fructose 등이 분리 확인되었다. 그 중 sucrose와 raffinose의 함량이 대부분이었으며, 각각 469.16~673.29 mg/100g과 423.83~991.66 mg/100g이 함유되어 있었다. fructose와 glucose는 각각 0.26~1.82 mg/100g, 16.09~83.02 mg/100g이었다. 이는 김 등²²⁾이 경북 의성군 소재의 시료를 사용하여 분석한 유리당에서 sucrose와 raffinose가 각각 216.5 mg/100g과 117.5 mg/100g으로 대부분을 함유하고 있다고 보고하여 다소 함량 차이를 보였으나, 본 실험과 같은 경향을 나타내었다.

산지별로 볼 때 sucrose와 fructose의 경우는 산지별 간에 유의적인 함량 차이를 나타내지 않았다. 그러나 raffinose의 경우는 의성산이 991.66 ± 8.21 mg/100g으로 유의적으로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 문경산과 제천산이 423.83 ± 0.00 mg/100g과 445.08 ± 95.59 mg/100g으로 유의적으로 가장 낮은 함량을 보였다. glucose의 경우는 제천산이 83.02 ± 12.18 mg/100g으로 유의적으로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 다음으로는 상주산, 산청산, 칠곡산이, 그 다음으로는 김천산과 화순산이 높았다. 의성산은 16.09 ± 0.66 mg/100g으로 유의적

으로 가장 낮은 함량을 나타내었다. 영광산과 문경산에는 분석되지 않았다.

Table 12. Contents of free-sugars in a Safflower seed by each area of cultivation

(mg/100g seed, dry basis)

	Fructose	Glucose	Sucrose	Raffinose	total
Yeonggwang*	0.26±0.00	-	601.03±88.26	590.30±14.19	1,191.6002
Gimcheon*	1.19±0.22	34.16±1.59	673.29±1.45	787.94±1.65 ^d	1,496.583
Hamyang	0.77±0.02	31.93±0.70	571.38±0.67	689.54±125.33	1,293.62125
Mungyong	0.29±0.00	-	469.16±2.97	423.83±0.00 ^d	893.282
Sangju	1.04±0.04	62.49±0.25 ^b	544.48±52.67	700.44±7.75	1,308.4622
Sancheong	1.82±0.67	65.11±4.61 ^b	528.69±0.74	625.29±6.47	1,220.92
Uiseong	0.66±0.03	16.09±0.66 ^e	649.89±4.37	991.66±8.21 ^a	1,658.312
Hwasun	1.80±0.02	44.08±0.10	542.39±0.83	712.99±1.77	1,301.261
Chilgok	0.87±0.67	59.25±1.00 ^b	545.23±4.75	770.58±43.71	1,375.9393
Jecheon	0.94±0.16	83.02±12.18 ^a	494.60±73.45	445.08±95.59 ^d	1,023.658

¹⁾Means of triplicated measurements(Means±S.E.)

Means with the different letters in an column are significantly different (Duncan's multiple range test, p=0.05)

*The state of sample is powder at purchasing

5. 비타민

산지별 홍화 종실의 vitamin C와 tocopherols를 HPLC로 분석한 결과와 carotenes를 UV/Vis spectrophotometer로 분석한 결과는

Table 13과 같다. 산지별 홍화 종실에는 2종의 tocopherol isomers와 3종의 tocotrienol isomers가 검출되었다. 즉, α -tocopherol, γ -tocopherol과 α -tocotrienol, β -tocotrienol, γ -tocotrienol이 검출되었으며, 각각 0.04~2.82 mg/100g, 0.04~0.22 mg/100g, 0.01~0.12 mg/100g, 0.01~0.11 mg/100g, 0.03~0.17 mg/100g을 함유하였다. 그러나 β -tocopherol과 δ -tocopherol 및 δ -tocotrienol은 검출되지 않았다. 김 등²²⁾이 α -tocopherol 함량을 10.5 mg/100g으로 보고하고 있어 본 실험과는 다소 차이를 나타내었다.

Vitamin C 함량은 산지별 간에 유의적인 차이를 나타내었다. 즉, 함양산 홍화 종실이 3.39 mg/100g으로 유의적으로 가장 높은 함량을 보였으며 다음으로 화순산, 제천산, 칠곡산과 영광산, 의성산, 김천산, 상주산 순으로 유의적으로 높았다. 산청산은 0.43 mg/100g으로 유의적으로 가장 낮은 함량을 보였다.

Carotenes 함량은 산청산과 의성산 홍화 종실이 각각 0.22 mg/100g, 0.21 mg/100g으로 유의적으로 높은 함량을 나타냈으며, 영광산이 0.12 mg/100g으로 유의적으로 가장 낮은 함량을 나타내었다.

6. 지방산 분석

산지별 홍화 종실의 지방산 조성을 HPLC로 분석한 결과는 Table 14에 나타내었다.

Table 13. Contents of vitamins in a safflower seed by each area of cultivation

(mg/100g seed, dry base)

Sample	α -T	γ -T	α -T3	β -T3	γ -T3	T.T ¹⁾	vitamin C	carotenes
Yeonggwang*	0.14	0.06	0.07	0.02	0.03	0.31	1.19	0.12
Gimcheon*	0.04	0.04	0.01	0.01	0.17	0.26	0.81	0.14
Hamyang	1.16	0.22	0.04	0.11	0.06	1.58	3.39	0.18
Mungyong	0.34	0.14	0.12	0.04	0.10	0.73	-	0.15
Sangju	0.25	0.10	0.08	0.04	0.03	0.50	0.58	0.16
Sancheong	0.14	0.14	0.06	0.05	0.05	0.43	0.43	0.22
Uiseng	0.14	0.12	0.04	0.05	0.06	0.41	0.95	0.21
Hwasun	3.82	0.20	0.05	0.11	0.05	4.24	2.40	0.17
Chilgok	0.12	0.04	0.10	0.02	0.03	0.31	1.29	0.18
Jecheon	0.35	0.18	0.10	0.06	0.05	0.74	1.50	0.18

¹⁾ T.T : Total tocopherols

*The state of sample is powder at purchasing

홍화 종실의 지질을 구성하고 있는 지방산 조성은 산지별 간에 같은 경향을 보였다. 즉, 포화지방산인 palmitic acid(16:0)와 stearic acid(18:0), 불포화지방산인 oleic acid(18:1), linoleic acid(18:2), linolenic acid(18:3) 등을 함유하였다. 이중 linoleic acid가 74.83~82.87%로 가장 많이 들어 있어 홍화 종실의 주요 지방산임을 확인하였다.

Table 14. Fatty acid composition analysis of Safflower sample

Sample	Fatty acid ethyl ester (%)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Yeonggwang*	5.45	2.09	13.02	79.29	0.16
Gimcheon*	5.75	2.14	12.13	79.78	0.20
Hamyang	4.75	2.07	12.30	80.71	0.17
Mungyong	4.82	1.93	13.67	79.49	0.09
Sangju	5.31	2.34	11.44	80.76	0.15
Sancheong	5.00	1.96	10.03	82.85	0.16
Uiseng	6.30	2.50	16.23	74.83	0.14
Hwasun	4.70	2.18	10.65	82.33	0.14
Chilgok	5.46	2.33	14.44	77.64	0.13
Jecheon	5.27	2.41	11.24	80.96	0.13

*The state of sample is powder at purchasing

제 4 절. 요약

심혈관계 질환, 발암, 노화를 억제하는 생리활성물질로써, 그리고 골절 및 골다공증 등 뼈질환에 뛰어난 효과로써 크게 각광을 받고 있는 홍화씨를 국내 산지별로 일반성분, 지방산, 아미노산, 무기질, 비타민류, 유리당 등의 성분을 비교 분석하였다. 산지별 홍화 종실의 일반성분은 수분 4.40~8.14%, 조단백질 16.53~19.50%, 조회분

2.78~3.38%, 조섬유 38.54~43.83%, 조지방 16.6~24.5% 이었다. 주요 아미노산으로는 Glutamic acid, Aspartic acid, Arginine으로 각각 2587.4~3143.5mg/100g, 1315.8~1691.1mg/100g, 1296.3~1484.2 mg/100g이었다. 주요 무기질로는 K, P, Ca, Mg으로 각각 611.55~886.30mg/100g, 501.47~596.56mg/100g, 429.82~641.19mg/100g, 208.48~628.07mg/100g이었다. 유리당은 raffinose, sucrose, glucose, fructose 등이 분리 확인되었고, 그 중 sucrose와 raffinose가 각각 469.16~673.29mg/100g, 423.83~991.66mg/100g의 함량을 보였다. 주요 토크페롤로는 α -토크페롤이었으며, 0.04~3.82mg/100g 함량을 보였다.

제 5절. 참고문헌

1. 이영노, 한국식물도감, 교학사, pp. 860 (1998)
2. 배기환, 한국의 약용식물, 교학사, pp. 499 (2000)
3. Kee, C.H. The Pharmacology of Chinese Herbs. CRC Press. : 249~250 (1993)
4. Jeon, s.m., Kim, J.H., Lee, H.J., Lee, I.K., Moon, K.D and Choi, M.S. The Effects of Korean Safflower(*Carthamus tinctorious L.*) Seed Powder Supplementation Diet on Bone Metabolism Indices in Rats during the Recovery of Rib Fracture. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 31(6) : 1049~1056 (1998)
5. Seo, H.J., Kim, J.H., Kwak, D.Y., Jeon, S.M., Ku, S.K., Lee, J.H., Moon, K.D and Choi, M.S. The Effects of Safflower Seed Powder and Its Fraction on Bone Tissue in Rib-fractured Rats

- during the Recovery. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 33(4) : 411~420 (2000)
6. Kim, J.H., Jeon, S.M., An, M.Y., Ku, S.K., Lee, J.H., Choi, M.S and Moon, K.D. Effects of Diet of Dorean Safflower(*Catthamus tinctorious L.*) Seed Powder on Bone Tissue in Rats during the Recovery of Rib Fracture. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 27(4) : 698~704 (1998)
 7. Kim, J.H., Jeon, S.M., Park, Y.A., Choi, M.S and Moon, K.D. Effects of Safflower(*Catthamus tinctorious L.*) Powder on Lipid Metabolism in High Fat and High Cholesterol-Fed Rats. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28(3) : 625~631 (1990)
 8. 한병석, 김공환, 정인식. 초임계 이산화탄소를 이용한 홍화로부터 황색소 추출. Agricultural Chemistry and Biotechnology. 41(5) : 363~366 (1998)
 9. Baek, N. -I., Bang, M. -H., Song, J. -C., Lee, S. -Y. and Park, N. -K. N-feruloylserotonin, Antioxidative Component from the Seed of *Carthamus tinctorius L.* J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 42(4) : 366~368 (1999)
 10. 한명규 : 지방질의 산화반응기구와 항산화제의 역할. 용인대학교. 논문지. 제 15호 (1998)
 11. Giese, J. : Antioxidants : Tools for Preventing Lipid Oxidation. Food Tech, 50(11) : 73 (1996)
 12. Frankel, E.N. : Antioxidants in Lipid foods and Their on Food Quality. Food Chemistry. 57(1) : 51 (1996)
 13. 허은실, 이경혜 : 심혈관계 질환과 천연 항산화제. 생활과학연구.

- 5 : 19~35 (2001)
14. 신동화. 천연 향산화제의 연구동향과 방향. 식품과학과 산업. 30(1) : 14~21 (1997)
 15. AOAC. Official Methods of Analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1990)
 16. Heinrikson, R.L. and Meredith, S.C. Amino acid analysis by reverse phase high performance liquid chromatography precolumn derivatization with phenylisocyanate. Anal. Chem. 136 : 65 (1984)
 17. Waters AccQ · Tag Amino Acid Analysis System: Operator's Manual, (1993)
 18. AOAC. Official Methods fo Analysis, 985.01, p. 723, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C, USA(1990)
 19. Wilson, A.M. and Work, T.M. HPLC determination of fructose, glucose and sucrose in potatoes. J. Food Sci. 46 : 300 (1981)
 20. Ikegaya, K., Takayanagi, H. and Anan, T. Quantitative analysis of tea constituents. Bull. Natl. Res. Tea 71 : 43~74 (1990)
 21. AOCS. Official Method Ce 2-66. : 487~488 (1990)
 22. Kim, J,H., Kwak, D.Y., Choi, M.S. and Moon, K.D. Comparison of the Chemical Compositions of Korean and Chinese Safflower (*Carthamus tinctorious* L.) Seed. Korean J. Food Sci. Technol. 31(4) : 912-918 (1999)

23. 노완섭, 박종선. 한국산 재래종 잇꽃 종실의 지질 성분. J. Korean Agric. Chem. Soc, 35(2) : 110~114 (1992)
24. Latha, T. S. and Prakash, V. Studies on the Proteins from Safflower Seed (*Carthamus tinctorius* L.). J. Agric. Food Chem. 32 : 1412~1416 (1964)
25. Spanevello, D. E., Allis, M. E and Richards, L. V. Factors Influencing the Extractability of Safflower Protein (*Carthamus tinctorius* L.). J. of Food Science 40 : 1010~1013 (1975)
26. Salszlr Zazueta, A. J. and Price, R. L. Solubility and Electrophoretic Properties of Processed Safflower Seed (*Carthamus tinctorius* L.) Proteins. J. Agric. Food Chem. 37 : 308~312 (1989)

제 3 장. 압착식 홍화유의 특성

제 I 절. 서론

홍화유는 한국에서 참기름, 고추씨 기름, 들깨 기름과 함께 조미료용 기름으로 사용되고 있다. 전통적으로, 이들 조미료용 기름은 적당한 온도에서 씨를 굽고, 이렇게 구워진 씨를 기계적인 압착 또는 Expeller로 추출하여 얻는다(Yoshida & Takagi,1997; Kim, Kim & Lee, 1998). 볶음 과정 동안, 기름으로 전달되는 향긋한 향기 또는 풍미(견과와 유사한 또는 땅콩 버터와 유사한)가 발생한다. 참기름, 고추씨 기름, 들깨 기름과 같은 조미료용 기름의 이런 통상적인 제조 방법에는 손질, 볶음, 압착은 포함되지만 정제는 포함되지 않는다(Kim et al., 2002). 볶기 과정은 조미료용 기름을 제조하기 위한 핵심 단계인데, 그 이유는 기름의 색깔, 향기, 조성, 품질이 모두 볶음 과정의 조건에 의해 영향을 받기 때문이다. 최근 보고(Yen, 1990; Jung, B^ock, Baik, Lee & Lee, 1999; Kim et al., 2002, Yoshida & Takagi,1997)에 의하면 기름의 화학적 조성이 이를 제조하는데 이용된 볶음 온도와 무관하다고 보고하였다. 하지만, 홍화유의 화학적 조성과 산화 안정성에 대한 볶기의 효과와 관련된 연구는 거의 진행되지 않고 있다. 최근 한국에서 볶은 홍화씨가 꿀 형성을 위한 의학 식품으로 주목을 받았다. 볶은 홍화씨의 분말은 쥐에서 꿀 회복 과정을 가속화시켜 꿀절의 회복에 영향을 주었다(Kim et al. 1998).

본 연구의 목적은 electric roaster를 이용하여 상이한 온도에서

볶아진 홍화씨로부터 만들어진 기름의 지방산 조성, 색깔 형태, 미량 구성성분(예, tocopherols, tocotrienols, phospholipid), 산화 안정성을 평가하는 것이다.

제 2 절. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 홍화 종실은 경북 농협(Kyungbook Agricultural Cooperative Federation, Kyungbook, Korea)으로부터 구입하였다. Tocopherol isomers는 Merk(Darmstadt, Germany)에서 구입하고, Tocotrienol isomers는 Calbiochem(Calbiochem-Novabiochem Co., San Diego, CA)에서 구입하였다. Phospholipid standards는 Sigma Chemical Company(St. Louis, MO)에서 구입하였다. 본 연구에 사용된 다른 시약은 모두 특급 시약을 사용하였다.

가. 원료 홍화씨의 저장에 따른 산가 특성

원료 홍화씨의 저장에 따른 산가 특성을 조사하고자 5°C와 25°C에서 저장하여 저장 기간에 따른 산가와 lipoxygenase 활성을 측정하였다.

나. Lipoxygenase 활성 측정

Lipoxygenase 활성 측정을 위해 Boyes 방법(1)에 준하여 시료를 조제한 후 Surrey 방법(2)으로 측정하였다. 요약하면 홍화씨를 액체 질소에서 모타르에서 분쇄한 후 분쇄물에 차거운 buffer 90 mL를 넣었다. 표준 buffer는 50 mM Tris pH 7 buffer로 10mM diethyldithiocarbamate, 1% Triton X-1, 5g PVPP와 5g dowex-1 resin을 함유하고 있는 buffer 였다. buffer와 혼합한 홍화 분쇄물을

20분 동안 교반기에서 교반한 후 여과하여 냉동원심분리기로 6000 xg에서 60분간 원심분리하였다. 원심분리 후 상등액을 C18 reverse-phase 카트리지로 여과하였다. Stock solution은 linoleic acid를 Triton X-100 160 ug/ mL을 함유하는 알카라인 용액으로 제조하였으며, 234 nm에서의 흡광도를 측정하여 lipoxygenase 활성을 구하였다.

다. Lipoxygenase 불활성화 조건 조사

온도가 조절되는 볶음기에서 홍화씨를 140, 160, 180, 200°C로 볶은 후 압착식으로 착유하여 남은 탈지박을 시료로 사용하여 볶음 온도에 따른 Lipoxygenase 활성 정도를 측정하여 볶음온도가 Lipoxygenase 불활성화에 미치는 영향을 조사하였다.

라. 홍화유의 제조

홍화씨 1kg을 세척한 후 일정 시간 방치하여 물기를 제거한 것을 교반기와 온도 조절기가 장착된 electric roaster에 넣어 홍화씨의 온도가 각각 140°C, 160°C, 180°C에 도달할 때까지 계속 교반하면서 볶았다. 이때 최대 140°C, 160°C, 180°C까지 도달하는 시간은 각각 16.05±0.30분, 19.36±0.32분, 24.08±1.02분이었다. electric roaster에서 볶은 홍화씨는 압착기(Dongkwnag Oil Co, Seoul, Korea)로 즉시 옮기고, 이후 20분 동안 600 kg/cm²로 압착하여 홍화유를 착유하였다. 볶지 않은 홍화유는 볶기를 제외하고 전술한 바와 동일한 과정으로 착유하였다. 추출된 홍화유는 불순물을 제거하기 위하여 진공 하에서 가제로 여과하였다.

마. 갈색도 측정

갈색도의 지표(Yoshida, Takagi & Mitsuhashi, 1999)로서 클로로포름에 녹인 홍화유의 5.0%(wt/vol) 용액을 420nm에서 흡광도를 spectrophotometer(UV-900; JASCO, Tokyo, Japan)로 측정하였다.

바. 지방산 조성

홍화유는 AOCS standard method Ce 2-66(1990)에 따라 에스테르화시켰다. 지방산(FA)의 methyl esters는 hexane으로 추출하여 FID를 검출기로 사용한 Gas chromatography에 1 μ l 주입하여 분석하였다. GC의 조건은 Table 16에 나타내었다.

Table 16. Instrument and working conditions for preparative gas chromatography

Instrument	Varian 3800 (Varian Inc., Walnut Creek, CA)
Column	Supelcowax 10 fused-silica capillary column (30m×0.32mm i.d. ; Supelco, Bellefonte, PA)
Carrier gas	He
Oven temperature	190 °C
Injection temperature	240 °C
Detector temperature	260 °C
Gas Flow rate	20 ml/min
Detector	FID

사. 인지질

HPLC 방법(Kim et al., 2002)으로 인지질을 분석하기 위하여, 홍화유로부터 인지질을 다음과 같이 분리하였다. 홍화유 20g을 silicic acid column(100 - 200 mesh, Sigma)에서 200 ml chloroform, 100 ml acetone, 200 ml methanol로 순차적으로 용출하여 분별된 홍화유를 2 g씩 3회 반복하여 담았다. methanol은 35°C에서 rotary evaporator로 제거하였다. 남은 시료는 -60°C로 동결하여 분석할 때 사용하였다. 인지질 분석은 20 μ l sample loop와 ELSD(Shedex 55; Richard Scientific, Novata, CA)가 갖추어진 Rheodyne injector에 연결된 HPLC(PU-1580;JASCO)로 분석하였다. silicic acid column으로 분리된 인지질은 normal-phase column인 Lichrospher Si-60(250 x 4.6 mm i.d.; Merck Co.)에서 분석하였고, 30분 동안 0.5 ml/min으로 chloroform / tertiary-butyl-methyl ether (75:15, vol/vol)에서 (B)methanol/ammonium hydroxide / chloroform (92:7:1, by vol)으로 직선 구배 용출하고 10 min 동안 (B)에 유지시킨다. 이후, 10분동안 0.5 ml/min으로 출발 용매(A)로 역행 직선 구배하였다.

아. tocopherols와 tocotrienols 함량

Tocopherols와 tocotrienols 함량은 Kim et al.(2002)의 방법에 따라 측정하였다. 1 g의 홍화유와 에탄올 용매에 녹인 5% pyrogallol 용액 4 ml를 수개의 비등석과 같이 환류 냉각관을 갖춘 120 ml 둥근-바닥 플라스크에 넣고 hot plate에서 가열하였다. 혼합물이 끓기 시작하면, 냉각관을 떼어내고 50% aqueous potassium hydroxide 용액 1 ml를 첨가하여 5분 동안 검화시켰다. 검화 후, 플라스크는 ice bath에 넣고, 20 ml H₂O와 diethyl ether를 첨가하였다. 혼합물은

250 ml 분별 깔때기로 옮기고 30 ml diethyl ether로 2회 추출하였다. diethyl ether 층은 20 ml 증류수로 3회 세척하고 무수 황산나트륨으로 탈수 한 후 여과하여 30°C에서 증발시켰다. 남은 시료는 10 ml n-hexane으로 희석하고 Millipore 0.45 μ m FH membrane으로 여과하여 Liquid chromatography(LC)에 주입하여 분석하였다. 기기 조건은 Table 17에 나타내었다.

Table 17. Operating conditions for tocopherol analysis of a safflower oil by HPLC

Column	Lichrospher Si-60 column(250×4.6 mm i.d.;Merck Co.)
Detector	fluorescence detector(FP-1520;JASCO, (λ_{ex} :298nm, λ_{em} :325nm))
Injection volume	5 μ l
Column temp.	room temp.
Mobile phase	n-hexane/2-propanol(99:1 by vol.)
Time	10min
Flow rate	1.0 ml/min

아. 볏은 홍화씨 기름과 볏지 않은 홍화씨 기름의 산화 안정성
 볏은 홍화씨 기름과 볏지 않은 홍화씨 기름의 산화 안정성을 조사하기 위하여, 시료 60 g을 100 ml 용량의 beaker에 옮겨 26일 동안 60°C forced-draft air oven에서 저장 실험하였다. 기름의 산화 안정성은 AOCS 표준 방법 Cd 8-53(1990)에 따라 과산화물 함량 증가와 기름에서 conjugated diene 함량의 증가(Jung et al. 1999)를 측정하여 조사하였다. conjugated diene을 측정하기 위하여 시료는

2,2,4-trimethylpentane으로 회석하여 233 nm에서 흡광도를 측정하였다. conjugated diene 함량은 2,2,4-trimethylpentane에서 1% 홍화씨 기름의 233nm에서 흡광도로 표시하였다.

1) 홍화유의 관능 특성

140, 160, 180°C로 볶은 후 expeller온도 110, 130, 150°C에서 착유한 홍화유를 볶음과 착유조건에 따른 관능특성은 냄새와 맛으로 구분하여 실시하였다. 냄새의 경우 풀냄새(비린냄새), 고소한 냄새, 탄냄새, 산패 냄새와 냄새의 기호도로 구분하여 실시하였으며, 맛의 경우 풀 맛(비린 맛), 고소한 맛, 탄맛, 쓴맛과 맛의 기호도로 구분하여 실시하였다. 이때 기호도의 척도는 1:느낄수 없다, 2:약간느낄수 있다, 3: 보통으로 느낄수 있다, 4: 강하게 느낄수 있다, 5:매우 강하게 느낄수 있다로 구분하여 5점 척도법으로 조사하였다. 시료의 제공은 50mL vial에 홍화유 5g을 담은 후 30°C에서 30분간 평형시킨 후 제공하여 맛과 냄새를 평가하였다. 기호도인 경우 1: 매우 나쁘다, 2: 나쁘다, 3: 보통이다, 4: 좋다, 5:매우 좋다로 구분하여 조사하였다. 조사결과는 분산분석과 Duncan test를 통한 다범위검정을 실시하였다.

2) Expeller의 screw 길이별 착유 특성

140, 160, 180°C로 볶은 후 expeller온도 150°C에서 일반적으로 들기름과 참기름 착유시 사용하는 11 pitch짜리의 expeller와 고추씨 기름을 착유하는 6pitch 짜리 expeller로 착유를 실시하였다.

자. 통계 분석

각 수치는 각각의 볏음 조건에서 만들어진 시료의 측정을 3회 반복한 값의 평균이고, data는 ANOVA 및 Duncan's multiple range test로 분석하였다. 통계학적 유의성은 $P < 0.05$ 수준으로 판단하였다(1996).

제 3 절. 결과 및 고찰

1. 원료 홍화씨의 저장에 따른 산가 특성

가. 원료 홍화씨의 저장 온도와 시간에 따른 산가 특성

원료 홍화씨의 저장에 따른 산가 특성을 조사하고자 5°C와 25°C에서 저장하였을 때 산가의 변화를 20일 간격으로 측정된 결과는 Table 18에 나타내었다. 저장전 산가는 1.25였으나 저장하면서 산가는 약간 증가하였으나 급격한 증가는 없었다.

Table 18. Properties of acid value in safflower seed for storage time

Storage days							
Storage temperature(°C)	0	20	40	60	80	100	120
5	1.25	1.25	1.25	1.27	1.30	1.35	1.40
25	1.25	1.26	1.25	1.28	1.32	1.38	1.45

나. Lipoxygenase 활성 측정

Boyes 방법(1)에 준하여 시료를 조제한 후 Surrey 방법(2)으로 Lipoxygenase 활성을 측정한 결과는 Table 19에 나타내었다. 저장 기간에 따른 Lipoxygenase 활성 변화는 산가처럼 큰 변화가 없는 것으로 나타나 홍화 원료의 산가 상승에는 크게 기여하지 않는 것으로 나타났다.

Table 19. Properties of lipoxygenase in safflower seed for storage time

(unit : $\mu\text{moles diene} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

Storage days temperature($^{\circ}\text{C}$)	0	20	40	60	80	100	120
5	170.2	170.5	170.2	173.2	175.0	168.5	176.4
25	172.5	170.2	170.5	175.8	180.2	169.3	176.2

다. Lipoxygenase 불활성화 조건 조사

온도가 조절되는 볶음기에서 홍화를 140, 160, 180, 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 볶은 탈지박을 시료로 사용하여 볶음 온도에 따른 Lipoxygenase 활성 정도를 측정하여 볶음온도가 Lipoxygenase 불활성화에 미치는 영향을 조사한 결과는 Table 20에 나타내었다. 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 볶았을 때 lipoxygenase 활성은 10.2 - 10.5 $\mu\text{moles diene} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 로 볶기 전 170.2 - 170.5 $\mu\text{moles diene} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 에 비해 활성이 거의 없는 것으로 나타나 홍화씨의 볶음조건에서는 lipoxygenase 불활성화 되는 것을 알 수 있었다.

Table 20. Changes of lipoxygenase activity in safflower seed treated at different temperatures

(unit : $\mu\text{moles diene} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

Storage day Storage temperature($^{\circ}\text{C}$)	140	160	180	200
5	10.2	9.5	10.3	10.7
25	10.5	10.6	10.5	10.8

라. 원료의 산가에 따른 홍화유의 산가에 미치는 영향

원료 홍화씨의 저장에 따른 산가 특성을 조사하고자 5°C와 25°C에서 저장하여 산가를 1.25, 1.30, 1.35, 1.40과 1.45를 갖는 홍화유로 착유하였을 때 산가의 변화는 Table 21에 나타내었다. 착유시 산가의 변화는 원료의 산가와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 산가는 원료의 산가가 낮을수록 산가도 낮게 나타날 수 있는 것을 의미한다.

Table 21. Changes of acid value in safflower oils by acid value of safflower seed

Acid value in seed	1.25	1.30	1.35	1.40
Acid value in oil	1.26	1.26	1.27	1.28

1) 갈색도

각각의 볶음 온도에서 만들어진 홍화유의 발색은 Fig 1에 나타내었다. 볶음 온도가 증가함에 따라 갈색 물질이 생성되었는데, 이는 420 nm에서 흡광도의 유의한 증가를 유발하였다($P < 0.05$). 홍화씨 기름의 색은 볶기전 밝은-황색(흡수도;0.093)에서 140°C와 160°C에서 갈색(흡수도; 0.202와 0.239)으로 점진적으로 변화되고 최종적으로 180°C에서 진한-갈색 (흡수도; 0.332)으로 변화되었다. 따라서, 기름에서 색 형성은 볶음 온도의 영향을 받았다. 몇몇 열 처리된 식품에서 갈색 물질의 생성은 환원당과 free amide acid 또는 amide간의

Maillard-형 비-효소적 반응에 기인하였다(Koechler & Odell, 1970). 볶음 온도가 증가함에 따른 기름 색의 짙어짐은 상승된 볶음 온도에서 비-효소적 갈색화에 따른 것으로 보인다. 기존의 연구논문(Kim et al., 2002, Yen, 1990, Yosida, 1994)에서 현미 배아와 참깨 씨 같은 씨의 볶음 온도가 증가하면 기름의 색이 현저하게 짙어진다고 보고하였는데, 이는 본 연구의 결과와 일치한다.

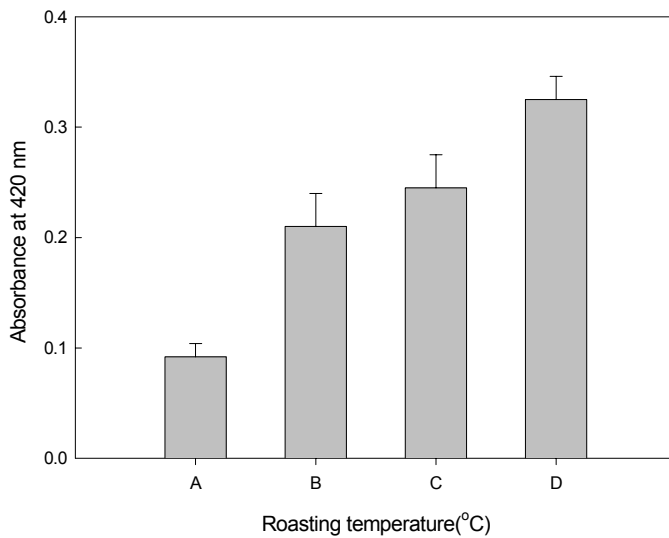


Fig 1. Changes in absorbance(color) of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, 180°C in electric oven

2) 지방산 조성

기름의 지방산 조성은 안정성, 물리적 특성, 영양가를 지표 할 수 있다. 각각의 볶음 온도(140~180℃)에서 착유한 홍화유의 지방산 조성은 Table 22에 나타내었다. 각각의 볶음 온도에서 착유한 홍화유의 지방산 조성은 차이가 거의 없었다. 볶지 않은 홍화유는 palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid로 구성되어 있으며, 각각 5.53%, 1.62%, 11.00%, 81.45%, 0.40%이었다. 180℃에서 볶은 씨로부터 얻은 홍화유는 palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid가 각각 4.99%, 1.69%, 10.87%, 82.04%, 0.41%로 구성되었다.

기존의 연구논문(Kim et al., 2002, Yen, 1990, Yosida, 1994)에서 상이한 볶음 온도와 시간에서 만들어진 현미 배아와 참깨씨 기름의 지방산 조성에서 차이가 없음을 보고하였다. 기름에 대략 80%의 linoleic acid를 함유하고 있는 홍화 품종이 가장 많이 재배되고 있으며, 미국에서도 재배되고 있는 홍화 중 대략 80%가 이 품종이다 (Knowles, Bell & Ruckman, 1965). 기름에서 대략 80%의 oleic acid를 함유하는 다른 품종의 홍화는 단일불포화지방산이라는 점에서 관심이 증대되고 있다(Knowles et al. 1965). 하지만, 본 연구의 결과에 따르면 기름에서 80%의 linoleic acid를 함유하는 홍화 품종이 한국에서 가장 많이 재배되고 있다.

Table 22. Fatty acid composition of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160 and 180°C in electric oven

Fatty acid (%)	Roasting temperature(°C)			
	Unroasted	140	160	180
C16:0	5.5±0.1 ^c	5.3±0.1 ^c	5.8±0.4 ^c	5.0±0.3 ^c
C18:0	1.6±0.3 ^d	1.7±0.1 ^d	1.6±0.3 ^d	1.7±0.2 ^d
C18:1	11.1±1.3 ^e	11.5±0.6 ^e	10.9±0.3 ^e	10.8±0.9 ^e
C18:2	81.4±3.7 ^f	81.0±3.9 ^f	81.1±4.3 ^f	82.0±2.3 ^f
C18:3	0.4±0.1 ^g	0.5±0.0 ^g	0.6±0.3 ^g	0.5±0.1 ^g

^aMean values ±SD of determinations for triplicate samples

^bValue of the unroasted samples and values in the same line(within the same subgroup) with different superscript letters(c-g) are significantly different($p < 0.05$) as measured by Duncan's test

3) 인지질 함량

각각의 볶음 온도에서 착유한 홍화유에 대하여 HPLC-ELSD로 확인된 인 함량과 인지질 조성은 Table 23에 나타내었다. 각각의 볶음 온도에서 착유한 기름의 인 함량에는 유의한 차이가 존재하였다 ($p < 0.05$). 즉, 볶음 온도가 증가함에 따라 인 함량이 현저하게 증가하였다. 140°C, 160°C, 180°C에서 볶은 홍화씨로부터 착유한 기름

의 인 함량은 각각 100 ppm, 140 ppm, 175 ppm이었고, 반면 볶지 않은 홍화씨로부터 착유한 기름의 인 함량은 19 ppm이었다.

Veldsink et al.(1999)은 평지씨와 해바라기 기름의 인 함량이 이들의 예열 온도가 증가함에 따라 현저하게 증가한다고 보고하였다. Clark과 Snyder(1991) 역시 좀더 높은 열처리 온도에서 다량의 인이 추출된다고 보고하였다. 따라서 본 연구의 결과는 이들 관찰 결과를 뒷받침하였다.

4종의 인지질 즉, phosphatidylethanolamine (PE), phosphatidylinositol(PI), phosphatidic acid(PA), phosphatidylcholine (PC)이 확인되었다. 홍화 기름의 주요 인지질 구성성분은 PI이다. 그런데, 볶음 온도가 증가함에 따라 홍화 기름에서 PI가 현저하게 증가하였다($p < 0.05$). Kim et al.(2002) 역시 현미 배아에서 볶음 온도와 시간이 증가함에 따라 현미 배아의 PI 함량이 현저하게 증가한다고 보고하였다. 하지만, 홍화유에서 PE는 볶음 온도가 증가함에 따라 현저하게($P < 0.05$) 감소하였다. 따라서, PE는 홍화유의 인지질 중에서 가장 낮은 안정성을 보유한다. 기존의 연구논문(Yoshida et al. 1995, Yoshida et al. 1999)에서 참깨와 대두와 같은 씨에서 볶음 시간의 증가는 PE의 현저한 감소를 유발한다고 보고하였는데, 이는 본 연구의 결과와 일치한다.

Table 23. Changes in phospholipid composition and phosphorus contents of safflower oil prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160 and 180°C in electric oven

Roasting Temperature (°C)	Phosphorus content (ppm)	Phospholipid classes(%)			
		PE	PI	PA	PC
Unroasted	19.4±1.2 ^b	59.9±2.1 ^b	32.6±2.2 ^b	4.9±0.1 ^b	2.6±0.2 ^b
140	110.5±2.3 ^c	22.1±3.2 ^c	60.8±1.3 ^c	1.5±0.2 ^c	15.6±0.9 ^c
160	140.9±2.4 ^d	17.8±1.2 ^d	64.5±1.3 ^d	1.9±0.3 ^c	15.8±1.1 ^c
180	175.3±4.3 ^e	12.4±0.6 ^e	70.9±2.2 ^e	1.3±0.2 ^c	15.4±1.4 ^c

^aMean values ±SD of determinations for triplicate samples

Value of the unroasted samples and values in the same column(within the same subgroup) with different superscript letters(b-e) are significantly different($p < 0.05$) as measured by Duncan's test.

4) Tocopherols와 tocotrienols 함량

다양한 볶음 온도에서 착유한 기름에서 tocopherols와 tocotrienols의 각각의 함량은 Table 24에 나타내었다. 3종의 tocopherol isomers 즉, α -, β -, γ -tocopherols 및 2종의 tocotrienol isomers 즉, γ -와 δ -tocotrienols가 확인되었다. 반면 δ -tocopherols 및 α -와 β -tocotrienols는 검출되지 않았다. 홍화유

에서 주요 tocopherols는 α -tocopherols이었다. 홍화유에서 α -tocopherols 함량은 볶음 온도가 증가함에 따라 점진적으로($p < 0.05$) 증가하였다. 가령, 140°C, 160°C, 180°C에서 볶은 홍화유에서 α -tocopherols 함량은 441.29±12.6 mg/kg, 476.94±10.1 mg/kg, 520.32±12.3 mg/kg이었다. 유사한 경향이 β -와 γ -tocopherols에서도 관찰되었다. 하지만, tocotrienols 함량에서 현저한 차이는 없었다. Yoshida et al.(1995)은 microwave oven 가열로 만들어진 참깨 기름에서 tocopherols 함량이 시간의 추이에 따라 감소한다고 보고하였다. 한편, Yen(1990)은 microwave oven 가열로 만들어진 참깨 기름에서 tocopherols 수준이 최대 200°C까지 볶음 온도에 의해 증가한다고 보고하였다. Lane, Quereshi & Salsler(1997) 역시 대류식 가스 오븐에 의한 열 전처리(100-175°C)가 미강유에서 tocopherols의 수준과 수율을 증가시킨다고 보고하였다. Kim et al.(2002) 역시 현미 배아 기름에서 α -tocopherols 함량이 볶음 온도와 시간이 증가함에 따라 증가한다고 보고하였다. Moreau, Hicks & Powell(1999)은 옥수수 껍질에서 γ -tocopherols의 증가가 유도된 열의 증가에 대해 가능성 있는 원인을 제시하였는데, 이는 상당한 함량의 γ -tocopherols가 단백질에 결합하거나 또는 인산염이나 인지질에 연결되고 열에 의해 이들 결합이 파괴된다는 것이다. 유사한 현상이 홍화씨에서도 일어나는데, 여기서 tocopherols와 인산염 또는 인지질을 연결하는 결합이 볶음 과정에 의해 파괴된다.

Table 24. Changes in tocopherol and tocotrienol compositions of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160 and 180°C in electric oven

Tocopherol isomers (mg/kg oil)	Roasting temperature(°C)			
	0	140	160	180
α-Tocopherol	385.9±12.7 ^b	441.2±12.6 ^c	476.9±10.1	520.3±12.3 ^e
β-Tocopherol	8.9±1.1 ^b	8.6±1.4 ^b	11.8±0.2 ^c	12.4±0.9 ^c
γ-Tocopherol	2.4±0.5 ^b	4.0±1.8 ^b	6.5±0.1 ^{bc}	7.7±0.5 ^c
δ-Tocopherol	ND ^c	ND ^c	ND	ND ^c
α-Tocotrienol	ND ^c	ND ^c	ND	ND ^c
β-Tocotrienol	ND ^c	ND ^c	ND	ND ^c
γ-Tocotrienol	5.2±0.6 ^c	3.8±1.5 ^c	7.0±0.1	5.8±0.6 ^c
δ-Tocotrienol	8.4±0.8 ^c	7.8±1.3 ^c	7.5±0.6	7.5±0.1 ^c

^aMean values ±SD of determinations for triplicate samples

^bValue of the unroasted samples and values in the same line(within the same subgroup) with different superscript letters(b-e) are significantly different(p<0.05) as measured by Duncan's test.

5) 홍화유의 산화 안정성

산화 안정성 검사는 볶음 온도가 증가함에 따라 홍화유의 산화 안정성이 증가한다는 것을 확인하였다. Fig 2는 60°C에서 저장 동안 볶은 홍화유와 볶지 않은 홍화유에서 과산화물 수치의 변화를 나타

낸다. 볶지 않은 홍화유에서 과산화물 수치는 증가하여($P < 0.05$), 60°C 에서 15일간 저장한 이후에 241.11 ± 7.84 meq/oil kg에 도달하였다. 하지만, 180°C 에서 볶은 홍화씨에서 얻은 기름의 과산화물 수치는 서서히 증가하여 60°C 에서 15일간 저장한 이후에 64.20 ± 3.23 meq/oil kg에 미치지 못했다. 15일간 저장한 이후, 볶지 않은 홍화씨 및 140°C , 160°C , 180°C 에서 볶은 홍화씨에서 얻은 기름의 과산화물 수치는 각각 241.11 ± 7.84 meq/oil kg, 169.30 ± 6.20 meq/oil kg, 122.79 ± 5.37 meq/oil kg, 64.20 ± 3.23 meq/oil kg이었다. Fig 3은 60°C 에서 저장 동안 홍화유에서 conjugated diene 함량의 변화를 나타낸다. 홍화유의 conjugated diene 함량은 저장 시간이 증가함에 따라 점진적으로($P < 0.05$) 증가하였다. conjugated diene 함량의 변화에 기초한 홍화유의 산화 안정성은 과산화물 수치로 평가한 산화 안정성과 일치하였다. 따라서, 좀더 높은 온도에서 볶은 홍화씨에서 얻은 기름은 볶지 않은 또는 좀더 낮은 온도에서 볶은 홍화씨에서 얻은 기름보다 훨씬 더 높은 산화 안정성을 보였다. 본 연구의 이런 결과는 참깨씨 기름의 산화 안정성이 볶음 온도가 증가함에 따라 증가한다는 것을 보인 기존의 참깨 기름에 대한 결과(Yen & Shyu, 1989)와 일치하였다. 좀더 높은 온도에서 볶은 홍화씨로부터 만들어진 홍화유의 좀더 큰 항산화 안정성은 볶음 과정 동안 생성되는 비-효소적 반응 산물에 기인할 가능성이 높다. Fig 1에 도시한 바와 같이, 볶음 온도가 높을수록 기름이 좀더 짙어졌다. 다시 말하면 볶음 온도가 높을수록 비-효소적 반응 산물이 좀더 많이 생성되었다. 단백질과 환원 당의 상호작용을 통하여 형성된 Maillard 반응 산물은 강한 항산화 활성을 보이는 것으로 보고되었다(Beckel & Waller, 1983, Elizade, Rosa & Lericci, 1991, Lee, 1992, Elizade, Bressa &

Rosa, 1992, Jung. et al. 1999).

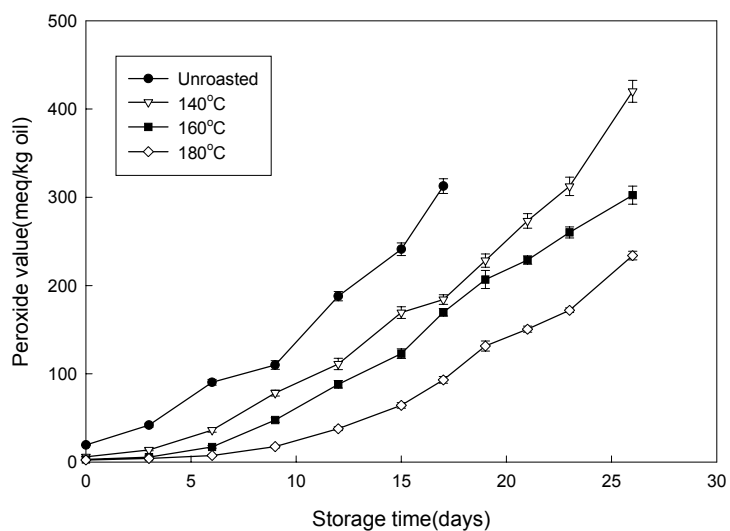


Fig 2. Changes in peroxide values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, 180°C in electric oven during storage.

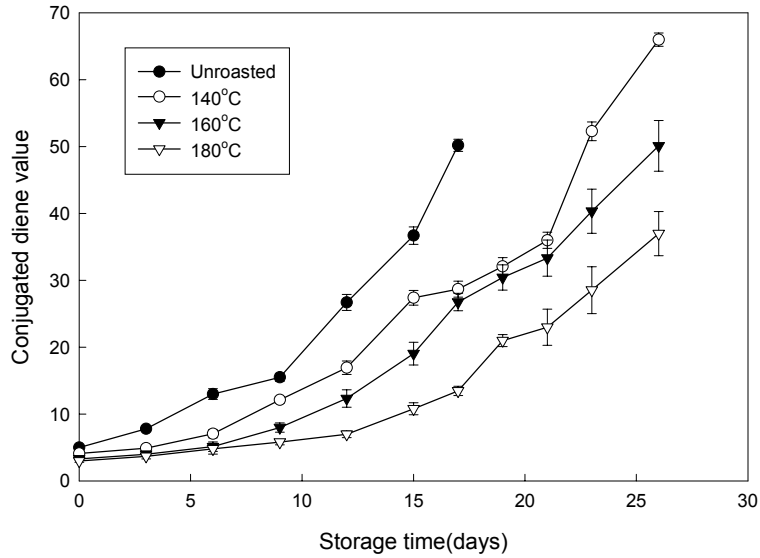


Fig 3. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, 180°C in electric oven during storage.

6) 홍화유의 온도별 관능 특성

초음파곡물세척기로 세척한 후 젖은 상태에서 볶음기에 넣어 140, 160, 180, 200°C로 볶은 후 110°C를 유지하는 expeller로 착유한 홍화유의 관능검사 결과는 Table 25에 나타내었다. 전반적으로 110°C에서 착유시 160°C에서 볶은 것이 향과 맛에서 우수하게 나타났다.

Table 25. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures

볶음온도/착유온도	140/110	160/110	180/110	200/110
냄새				
폴비린냄새	2.4	1.7	1.7	1.7
고소한 냄새	2.7	3.2	2.8	3.0
탄냄새	2.4	2.5	3.3	3.5
산패냄새	1.8	1.8	2.4	2.2
냄새 기호도	2.9	3.5	2.4	2.8
맛				
폴비린맛	2.2	1.5	1.3	1.5
고소한 맛	2.6	2.9	2.5	2.5
탄맛	1.8	2.8	3.7	3.9
쓴맛	1.9	2.4	3.1	3.7
기호도	2.8	2.8	2.3	2.2

볶음온도 140, 160, 180, 200°C로 볶은 후 110°C를 유지하는 expeller로 착유하였을 때 160°C에서 볶아서 착유한 것이 향과 맛에서 우수하게 나타났다. 그러나 볶음온도에 따라 expeller 온도가 달라질 것으로 예상되어 볶음온도를 140, 160, 180, 200°C로 하여 착유 온도를 130, 150°C로 하여 착유시 관능검사한 결과는 Table 26과 Table 27에 나타내었다.

Table 26. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures

볶음온도/착유온도	140/130	160/130	180/130	200/130
냄새				
폴비린냄새	2.4	1.9	1.8	1.9
고소한 냄새	2.6	3.4	2.9	2.5
탄냄새	1.9	1.9	2.6	3.4
산패냄새	1.6	1.2	1.5	1.5
냄새 기호도	2.6	3.4	1.8	2.8
맛				
폴비린맛	1.8	1.5	1.4	1.4
고소한 맛	2.5	3.2	2.9	2.7
탄맛	2.3	2.4	3.4	4.1
쓴맛	1.8	2.3	3.2	3.9
기호도	2.6	3.4	2.3	1.5

Table 27. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures

볶음온도/착유온도	140/150	160/150	180/150	200/150
냄새				
폴비린냄새	2.4	2.0	1.6	1.7
고소한 냄새	2.7	3.7	3.8	3.2
탄냄새	1.9	2.1	2.8	3.2
산패냄새	2.0	1.8	1.5	1.6
냄새 기호도	2.7	3.3	2.9	2.7
맛				
폴비린맛	2.0	1.8	1.3	1.4
고소한 맛	2.3	2.9	2.7	2.6
탄맛	2.4	2.3	3.7	3.5
쓴맛	2.4	2.2	3.4	3.8
기호도	2.8	3.0	2.6	2.5

전반적으로 160°C에서 볶아서 130, 150°C에서 착유한 것이 140, 180, 200°C에서 볶아서 착유한 것 보다 향과 맛에서 우수하게 나타났습니다. 140°C에서 볶아서 착유한 것은 160°C에 비해서 기호도가 떨어졌으며, 200°C에서 볶아서 착유한 것은 냄새에서 쓴냄새와 탄냄새가 강하였고, 맛에서는 쓴맛과 탄맛이 강하게 나타났습니다. 따라서 관능검사 결과 160°C에서 볶아서 110, 130, 150°C에서 착유한 것이 향과 맛에서 우수하게 나타나 이 3가지 처리구에 대한 관능검사를 표시한 결과는 Table 28에 나타내었다.

Table 28. Sensory evaluation of safflower oils prepared by different roasting and expelling temperatures

볶음온도/착유온도	160/110	160/130	160/150
냄새			
폴비린냄새	1.9	2.1	2.4
고소한 냄새	3.4	1.8	2.3
탄냄새	2.5	1.8	1.6
산패냄새	1.6	1.6	1.4
냄새 기호도	2.9	2.9	2.4
맛			
폴비린맛	1.6	1.7	2.4
고소한 맛	2.7	2.9	2.6
탄맛	3.1	2.1	1.6
쓴맛	2.9	2.1	2.5
기호도	2.3	2.9	2.8

전반적으로 160°C에서 볶아서 110, 130, 150°C에서 착유한 것중 130°C에서 착유한 홍화유가 110과 150°C에서 착유한 것에 비해 향

과 맛에서 우수하게 나타나 본 조건에서 홍화유를 착유시 160°C에서 볶아서 130°C에서 착유하는 것이 가장 좋은 것으로 판단되었다.

제 4 절. 요약

볶음 온도(140-180°C)를 달리하여 볶은 씨로부터 만들어진 홍화유의 화학적 조성과 산화 안정성은 볶지 않은 홍화유의 산화 안정성과 비교 분석하였다. 기름의 색, 인, 인지질, 토코페롤, 토코트리에놀 함량은 볶음 온도에 따라 변하였다. 하지만, 홍화유의 지방산 조성은 볶음 온도와 무관하였다.

기름에서 대략 80%의 linoleic acid을 함유하는 홍화 품종이 한국에서 가장 많이 재배되고 있다.

홍화유의 주요 인지질 구성 성분은 PI이다. 그런데, 홍화유에서 PI 비율은 볶음 온도가 증가함에 따라 현저하게 증가하였다($P < 0.05$).

Tocopherol와 tocotrienol isomers, 다시 말하면 α -, β -, γ -tocopherols 및 γ -와 δ -tocotrienols가 확인되었고, 반면 δ -tocopherols 및 α -와 β -tocotrienols는 검출되지 않았다.

이런 산화 안정성은 볶음 온도가 증가함에 따라 홍화유의 산화 안정성이 증가한다는 것을 입증하였다.

홍화유의 볶음과 착유 조건에 따른 성분 특성 외에 관능검사 결과 전반적으로 140°C와 180°C보다 160°C에서 볶은 것이 관능적 기호도가 좋았고, expeller 온도 110, 130, 150°C에서 착유한 것중 130°C에서 착유한 홍화유가 110과 150°C에서 착유한 것에 비해 향과 맛에서 우수하게 나타나 본 조건에서 홍화유를 착유시 160°C에서 볶아

서 130°C에서 착유하는 것이 가장 좋은 것으로 판단되었다.

제 5 절. 참고문헌

1. American Oil Chemists' Society. (1990). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th edn., edited by D. Firestone, American Oil Chemists' Society, Champaign.
2. Beckel, R. W., & Waller, G. R. (1983). Antioxidative arginine-xylose Maillard reaction products:condition for synthesis. *Journal of Food Science*, 48, 996-997.
3. Clark, P. K., & Snyder, H. E. (1991). Effect of moisture and temperature on the phosphorus content of crude soybean oil extracted from fine flour. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 68, 814-817
4. Elizade, B. E., Rosa, M. D., & Lericci, C. R. (1991). Effects of Maillard reaction volitiles products on lipid oxidation. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 68, 758-762
5. Elizade, B. E., Bressa, F., & Rosa, M. D. (1992). Antioxidative action of Maillard reaction volitiles: Influence of Maillard solution browning level. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 69, 331-334
6. Jung, M.Y., Bock, J. Y., Baik, S. O., Lee, J. H., & Lee, T. K.

- (1999). Effects of roasting on pyrazine contents and oxidative stability of red pepper seed oil prior to its extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1700-1704
7. Kim, I. H., Kim, M. H., & Lee, Y. C. (1998). Oxidative stability and extraction of perilla seed oil with supercritical carbon dioxide. *Food Science and Biotechnology*, 7, 177-180
 8. Kim, J-H., Jeon, S-M., An, M-Y., Ku, S-K., Lee, J-H., Choi, M-S, & Moon, K-D. (1998). Effects of diet of Korean safflower(*Carthamus tinctorious* L.) seed powder on bone tissue in rats during the recovery of rib fracture. *Journal of Korean Society Food Science & Nutrition*, 27, 698-704
 9. Kim, I-H., Kim, C-J., You, J-M., Lee, K-W., Kim, C-T., Chung, S-H., & Tae, B-S. (2002). Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 79, 413-418
 10. Knowles, P. F., Bill, A. B., & Ruckman, J. E. (1965). High oleic acid content in new safflower, UC-1. *California Agriculture*, 19, 15
 11. Koechler, P. F., & Odell. G. V. (1970). Factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 18, 895-898
 12. Lane, R. H., Quereshi, A. A., & Salsler, W. A. (1997). Tocotrienols and tocotrienol-like compounds and methods for their use. *U.S. Patent*, 5,591,772

13. Lee, H. S. (1992). Antioxidative activity of browning reaction products isolated from storage-aged orange juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 550-552
14. Moreau, R. A., Hicks, K. B., & Powell, M. J. (1999). Effects of heat pretreatment on the yield and composition of oil extracted from corn fiber. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 2867-2871
15. SAS Institute Inc.,(1996). SAS User's Guide : Basic, Version 5. SAS Institute Inc., Cary. NC.
16. Veldsink, J. W., Muuse, B. G., Meijer, M. M. T., Cuperus, F. P., Van de Sande, R. L. K. M., & van Putte, K. P. A. M. (1999). Heat pretreatment of oilseeds: Effect on oil quality. *Fette/Lipid*, 7, 244-248.
17. Yen, G. C.(1990). Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame(*Sesame indicum*) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 50. 563-570
18. Yen, G. C. & Shyu, S. L.(1989). Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures. *Food Chemistry*, 31. 215-224
19. Yosida H. (1994). Composition and quality characteristic of sesame seed(*Sesame indicum*) oil roasted at different temperature in an electric oven. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65. 331-336
20. Yoshida, H., Shiegezaki, J., Takagi, S., & Kajimoto, G. (1995).

Variations in the composition of various acyl lipid, tocopherols and lignans in sesame seed oils roasted in a microwave oven.

Journal of the Science of Food and Agriculture, 68, 407-415

21. Yoshida, H & Takagi, S. (1997). Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame(*Sesamum indicum*) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75, 19-26
22. Yoshida, H., Takagi, S., & Mitsuhashi, S. (1999). Tocopherol distribution and oxidative stability of oils prepared from the hypocotyl of soybeans roasted in microwave oven. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 76, 915-920

Chapter 4. Chemical Composition and Oxidative Stability of Safflower Oil Prepared with Expeller Using Safflower Seed Roasted with Different Temperatures

1. INTRODUCTION

Safflower oil is used as the condiment oil along with sesame, red pepper and perillar oils in korea. Traditionally, these condiment oils are prepared by extracting the roasted seed with a mechanical press or expeller after the seeds have been roasted at the appropriate temperatures(Yoshida & Takagi,1997; Kim, Kim & Lee, 1998). During the roasting process, pleasant aroma or taste(nut-like or peanut butter-like) that transfers to the oil during extraction is developed. This conventional method for the preparation of condiment oils such as sesame, red pepper and perillar oils involves cleaning, roasting and pressing but not refining(Kim et al., 2002). The roasting process is the key step for making condiment oil since the color, flavor, composition and quality of the oil are all influenced by the conditions of the

process. Some researches (Yen & Shyu, 1989; Jung, Bock, Baik, Lee & Lee, 1999; Kim et al., 2002, Yoshida & Takagi,1997) reported that chemical composition of an oil is independent on the roasting temperature used for preparing it. However, little investigation has been conducted on the effects of roasting on the chemical composition and oxidative stability of safflower oil. Recently, the roasted safflower seed was concerned to as medicinal foods for bone formation in Korea. The powder of a roasted safflower seed influenced in the recovery of bone fracture by accelerating the process of bone repair in rat(Kim et al. 1998)

The objective of this study was to investigate the changes in fatty acid composition, color formation and minor components, such as tocopherol, tocotrienol, and phospholipids, and oxidative stability of the oil prepared from safflower seed roasted at different temperature using electric roaster.

2. Materials and Methods

2.1. Safflower and reagents

Safflower used in this study, which was purchased from Kyungbook Agricultural Cooperative Federation(Kyungbook, Korea). Tocopherol isomers were purchased from Merk(Darmstadt, Germany) and tocotrienol isomers purchased from Calbiochem(Calbiochem–Novabiochem Co., San Diego, CA). Phospholipid standards were purchased from Sigma Chemical Company(St. Louis, MO). Other chemicals used in this study were of analytical grade.

2.2. Preparation of safflower oil

Safflower seeds(1kg) were roasted in the electric roaster equipped with a stirrer and a temperature controller. Safflower seeds were roasted by electric roaster with constant stirring up to reach 140 oC, 160 C and 180 C. Times reached up to 140, 160, 180oC were 17.05+, 19.36+ and 24.08+ mins, respectively. The roasted safflower seeds were immediatly trnasfered to the mechanical pressmechanical press(Dongkwnag Oil Co, Seoul, Korea) and then pressed at 600 kg/cm² for 20min to obtain the safflower oil. Unroasted safflower oil was prepared by the same

procedure as described above but without roasting. The extracted safflower oil were filtered with cheese cloth under vacuum to remove a particles.

2.3. Determination of color development

As an index of color development (Yoshida, Takagi & Mitsuhashi, 1999), the absorbance at 420 nm of 5.0% (wt/vol) solution of oils in chloroform was determined with a spectrophotometer(UV-900; JASCO, Tokyo, Japan).

2.4. Fatty acid composition

Oils were esterified with according to AOCS standard method Ce 2-66(1990). Methyl esters of fatty acid(FA) were extracted with hexane. Then 1 uL aliquots of the extracts were injected into a gas chromatography(Varian 3800; Varian Inc., Walnut Creek, CA) equipped with a FID. The column used was a supelcowax 10 fused-silica capillary column(30 m x 0.32 mm i.d.; Supelco, Bellefonte, PA). The carrier gas was helium, and the total gas flow rate was 20 mL/min. The injector, oven, and detector temperatures were 240, 190, and 260°C, respectively.

2.5. Phospholipid analysis

To analyze phospholipids by HPLC method(Kim et al., 2002), phospholipids were isolate from the oils as follows. Triplicate samples of 2 g oil were fractionated on a 20 g column of silicic acid (100 - 200 mesh, Sigma) with sequential elution by 200 mL chloroform, 100 mL acetone, and 200 mL methanol. The methanol was removed in a rotary evaporator at 35 C; the sample residues were then frozen(-60oC) until analysis. Phospholipid analysis were performed with HPLC(PU-1580;JASCO) connected to a Rheodyne injector with a 20 uL sample loop and an ELSD(Shedex 55; Richard Scientific, Novata, CA).Phospholipids isolated by silicic acid column were analyzed on a normal-phase column, Lichrospher Si-60(250 x 4.6 mm i.d.; Merck Co.), and a linear gradient elution from (A) chloroform/tertiary-butyl-methyl ether (75:15, vol/vol) to (B) methanol/ammonium hydroxide/chloroform (92:7:1, by vol) at 0.5 mL/min for 30 min and held at (B) for 10 min. This was followed by a reverse linear gradient to the starting solvent (A) at 0.5 mL/min for 10 min.

2.6. Tocopherol and tocotrienol contents

Tocopherol and tocotrienol contents were measured according to the method of Kim et al.(2002). 1 g of the safflower oil, 4 mL 5% pyrogallol solution in ethanol, and a few boiling chips were placed in a 120 mL round-bottomed flask fitted with a reflux

condenser and heated on a hot plat. When the mixture started boiling, the condenser was removed and 1 mL 50% aqueous potassium hydroxide solution was added. The sample was saponified for 5 min. After saponification, the flask was placed in an ice bath, and 20 mL water and diethyl ether were added. The mixture was transferred to a 250 mL separatory funnel. Extraction of sample with 30 mL diethyl ether were repeated twice. The pooled diethyl ether layer was washed three times with 20 mL distilled water, filtered through anhydrous sodium sulfate, and then evaporated at 30°C. The remaining sample was diluted with 10 mL *n*-hexane and filtered through a Millipore 0.45 µm FH membrane and injected into the liquid chromatograph(LC). The LC system consisted of a HPLC(PU-1580; JASCO) connected to a Rheodyne(Rohnert Park, CA) injector with a 20 µL sample loop and a fluorescence detector(FP-1520; JASCO) with excitation set at 298 nm and emission set at 325 nm. Lichrospher Si-60 column(250 x 4.6 i.d.; Merck Co.) was used. The mobile phase was *n*-hexane/2-propanol(99:1) at 1.0 mL/min.

2.7. Oxidative Stability of Unroasted and Roasted Safflower Seed Oils

To study the oxidative stability of unroasted and roasted safflower seed oils, 60g of oil was transferred, in triplicate, to a 100 mL capacity glass beaker. The samples were stored in

forced-draft air oven at 60°C for 31 days. The oxidative stabilities of oils were studied by measuring the increase in peroxide content with according to AOCS standard method Cd 8-53(1990) and conjugated diene content in the oils(Jung et al. 1999). For the determination of conjugated diene, samples were diluted with 2,2,4-trimethylpentane. The absorptivities of the prepared samples were then measured at 233nm, and the contents of the conjugated diene were expressed as absorptivities of the 1% safflower seed oils in 2,2,4-trimethylpentane at 233nm.

2.8. Statistical analysis

Each reported value is the mean of determinations for triplicate samples prepared from each roasting condition, and the data are analyzed by ANOVA and Duncan's multiple range test(Duncan's test). Statistical significance was accepted at a level of $P < 0.05$ (1996)

3. Results and discussion

3.1. Color development

The color development of safflower oil prepared at different roasting temperatures is shown in Figure 4. With increasing the roasting temperature, browning substance were developed, resulting in significant ($P < 0.05$) increase of the absorbance at 420 nm. The color of oils from safflower seed changed gradually from light-yellow (absorbance; 0.093) before roasting to brown (absorbance; 0.202 and 0.239) at 140 and 160 °C and to finally deep-brown (absorbance; 0.332) at 180°C. Therefore, the color formation in the oil was influenced by roasting temperatures. The formation of browning substances in several thermally processed foods results from Maillard-type non-enzymatic reactions between reducing sugars and free amino acid or amide (Koechler & Odell, 1970). The increase in color of oils with increasing roasting temperature seemed to be due to non-enzymatic browning at the elevated roasting temperatures. Previous studies (Kim et al., 2002, Yen, 1990, Yosida, 1994) have reported that an increase in the roasting temperature of seeds, such as rice germ and sesame seed, resulted in significant increase in color of oils, which is consistent with our results.

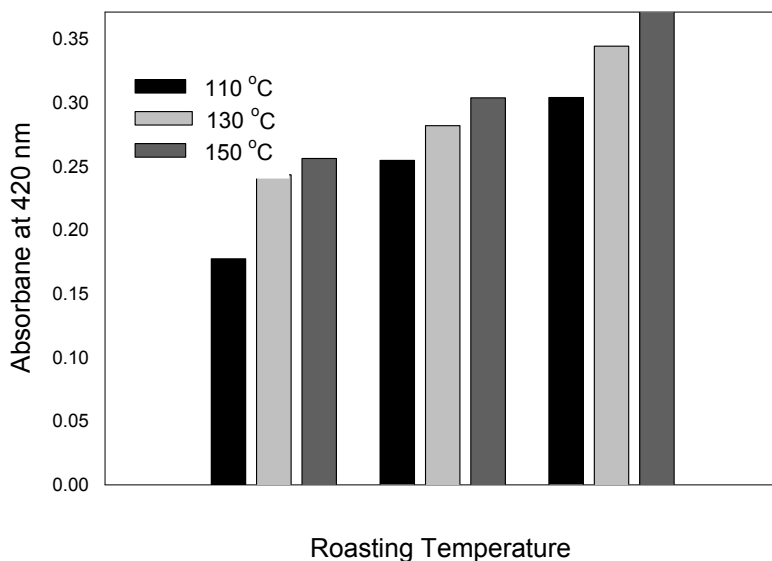


Fig 4. Changes in absorbance(color index) of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures

3.2. Fatty acid(FA) composition

FA composition of an oil can be an indicator of its stability, physical properties, and nutritional value. There were almost no differences in FA composition of safflower oils prepared at different roasting temperature. Safflower oil(unroasted) consisted of 5.53 palmitic, 1.62 stearic, 11.00 oleic, 81.45 linoleic, and

0.40% linolenic acids. Safflower oil from seed roasted at 180°C consisted of 4.99 palmitic, 1.69 stearic, 10.87 oleic, 82.04 linoleic, and 0.41% linolenic acids. Previous studies (Kim et al., 2002, Yen, 1990, Yosida, 1994) have reported that no differences in FA compositions of rice germ and sesame seed oils prepared at different roasting temperature and time. Common commercial safflower with oil containing about 80% linoleic acid (high linoleic acid) is leading type of safflower grown; about 80% of all safflower grown in the United States is this type (Knowles et al., 1965). Another type of safflower (high oleate), with oil containing about 80% oleic acid, may be of increasing interest because it is monounsaturated (Knowles et al. 1965). However, commercial safflower with oil containing about 80% linoleic acid (high linoleic acid) is leading type of safflower grown in the Korea from our this results.

Table 29 . Fatty acid compositions of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures

Roasting temperature (°C)	Expeller temperature (°C)	Fatty acid methyl ester (%)				
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
140	110	5.0	1.6	10.8	82.1	0.5
140	130	5.2	1.6	11.5	81.4	0.3
140	150	5.6	1.8	11.9	80.5	0.2
160	110	5.3	1.6	10.7	82.1	0.3
160	130	5.4	1.6	10.5	82.1	0.4
160	150	5.4	1.6	10.5	82.3	0.2
180	110	5.2	1.7	11.0	81.8	0.3
180	130	5.7	1.6	11.0	81.5	0.2
180	150	5.8	1.5	10.6	81.8	0.3

Table 30 . Chemical characteristics of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures

Roasting temperature (°C)	Expeller temperature (°C)	Acid value	Iodine vlaue	SV ¹⁾	Peroxide value	Conjugated diene value
140	110	1.6	146.6	193.1	3.8	0.1
140	130	1.9	146.1	193.9	3.5	3.8
140	150	1.7	146.8	190.9	2.7	3.0
160	110	1.6	146.2	190.9	3.0	3.3
160	130	1.7	147.8	192.1	2.5	3.5
160	150	1.9	147.5	193.5	3.0	3.4
180	110	1.7	148.4	191.0	2.1	4.2
180	130	1.7	147.3	190.0	1.6	4.6
180	150	1.7	147.4	189.4	1.6	3.4

3.3. Phospholipid contents

The phosphorus contents and phospholipid distributions determined by HPLC-ELSD for safflower germ oils prepared at different roasting temperature are presented in Table 31. There were significant ($p < 0.05$) differences in the phosphorous content of oils prepared at different roasting temperatures. With increasing roasting temperature, phosphorous contents significantly increased. Phosphorous contents of oils prepared from safflower seeds roasted at 140, 160, and 180oC were 100, 140 and 175 ppm, respectively, whereas that of oil prepared from unroasted

safflower seed was 19 ppm. Veldsink et al(1999) reported that the phosphorus content of rapeseed and sunflower oils significantly increased as the preheating temperature of the oilseeds increased.. Clark and Snyder(1991) also reported that at a higher pretreatment temperature, a large amount of phosphorus was extracted. Our results confirmed these observations. Four phospholipid classes such as phosphatidylethanolamine(PE), phosphatidylinositol(PI), phosphatidic acid(PA) and phosphatidylcholine(PC) were identified. The major phospholipid component of safflower seed oil is PI. However, the proportion of PI in the safflower oil increased significantly($p < 0.05$) as roasting temperature increased. Kim et al(2002) also reported that the PI content of rice germ oils significantly increased as the roasting temperature and time of rice germ increased.. However, PE in safflower oil decreased significantly as roasting temperature increased ($P < 0.05$). Therefore, PE has the lowest stability among phospholipids in safflower seed oil. Previous studies (Yoshida et al. 1995, Yoshida et al. 1999) have reported that an increase in the roasting time of seed, such as sesame and soybean, resulted in a significant reduction in PE, which is consistent with our results.

Table 31. Changes in phosphorous contents and phospholipid composition of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures

Roasting temperature (°C)	Expeller temperature (°C)	Phosphorus content (ppm)	Phospholipid classes(%)			
			PE	PI	PA	PC
140	110	121.5	21.0	61.9	1.2	15.9
	130	130.0	20.8	62.5	1.9	14.8
	150	132.0	21.3	68.0	1.3	9.4
160	110	152.5	16.6	68.6	1.6	13.2
	130	155.3	17.6	70.3	2.1	10.0
	150	162.5	16.7	78.4	1.7	3.2
180	110	175.3	13.7	79.0	1.6	5.7
	130	172.0	11.6	85.0	1.2	2.2
	150	170.1	7.5	90.0	1.2	1.3

3.4. Tocopherol and tocotrienol contents

The contents of the individual tocopherols and tocotrienols in oils prepared at various roasting temperatures are given in Table 32. Three tocopherol isomers, i.e., α -, β -, and γ -tocopherols, and two tocotrienol isomers, i.e., γ - and δ -tocotrienols were identified, whereas no δ -tocopherol, α -, and β -tocotrienols were detected. The major tocopherol in safflower oil was α

-tocopherol. The content of α -tocopherol in safflower oil gradually ($p < 0.05$) increased as roasting temperature increased. For example, the contents of α -tocopherol in safflower oils roasted 140, 160, 180 C were 441.29 ± 12.6 , 476.94 ± 10.1 , and 520.32 ± 12.3 mg/ kg. A similar trends were observed in β -, and γ -tocopherols. However, there were no significant differences in the content of tocotrienols. Yoshida(1995) reported that the content of tocopherol in sesame oils prepared by microwave oven heating decreased when over time. On the other hand, Yen et al.(1990) reported that the level of tocopherol in sesame oils prepared by electric oven heating increased by roasting temperatures up to 200 C. Lane et al(1997) also reported that a heat pretreatment(over range of 100 - 175 C) by a convection oven caused an increase in level and yield of tocopherol in rice bran oil. Kim et al.(2002) also reported that the content of alpha-tocopherol in rice germ oil increased as roasting temperature and time increased. Moreau et al.(1999) offered a possible explanation for the heat-induced increase in the levels of γ -tocopherol in corn hull, suggesting that a significant amount of γ -tocopherol is bound to proteins or linked to phosphate or phospholipid and that heat breaks these bond. It is possible that a similar phenomenon occurs in safflower seed, in which bonds linking a tocopherols with phosphate or phospholipid are broken by roasting.

Table 32. Changes in tocopherol and tocotrienol compositions of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures

Roasting temperature	Expeller temperature	al-T	B-T	G-T	D-T3	G-T3
140	110	503.3±18.3	12.1±2.6	3.4±0.2	5.4±0.6	6.1±0.2
	130	504.7±16.9	13.5±1.8	2.9±0.6	0.4±0.1	6.3±0.1
	150	488.0±19.5	13.4±0.9	2.6±0.1		6.0±0.3
160	110	614.6±18.7	13.6±1.1	5.2±0.9	0.3±0.0	8.5±0.3
	130	604.9±8.6	13.6±1.3	5.6±0.8		8.6±0.1
	150	589.5±15.8	11.7±0.9	5.6±0.8		6.9±0.6
180	110	555.9±14.2	13.6±0.4	4.9±0.7	0.1±0.0	9.4±1.1
	130	531.3±19.8	13.3±1.8	4.6±0.4		9.1±0.9
	150	488.9±14.3	13.5±1.3	4.6±0.3		8.8±0.8

3.5. Oxidative Stability of safflower oils

The oxidative stability tests clearly showed that, as the roasting temperature increased, the oxidative stability of safflower oil increased. Fig. 5, 6, and 7 shows the changes in peroxide values in unroasted and roasted safflower oils during storage at 60°C. Peroxide value in unroasted safflower oil increased (P < 0.05), resulting in meq/kg oil after 15 days of storage at 60°C. Peroxide values of the oils obtained from roasted safflower seeds, however, increased slowly, resulting in less than meq/kg oil after

15days of storage at 60°C. After 15days of storage, peroxide values of the oils from safflower seeds unroasted and roasted at 140, 160, 180°C were meq/kg oil, respectively. Fig. 8, 9 and 10 shows the changes in the conjugated diene contents in safflower oils during storage at 60°C. Conjugated diene contents of safflower oils increased gradually ($P < 0.05$) as the storage time increased. Oxidative stability of safflower oils based on the changes of conjugated diene contents were in an agreement with those estimated by peroxide value development. Therefore, the oils from safflower seeds roasted at higher temperature had a much greater oxidative stability than oils from safflower seeds unroasted or roasted at lower temperature. Our present results were in accordance with previously reported results for sesame oils (Yen & Shyu, 1989), showing that oxidative stability of sesame seed oil increased with increasing roasting temperature. Probably the greater antioxidative stability of safflower oil prepared from safflower seeds roasted at higher temperature was due to non-enzymatic reaction products formed during the roasting process. As seen in the Fig. , the higher the roasting temperature, the darker the oil; i.e. the higher the roasting temperature, the greater the formation of non-enzymatic reaction products. Maillard reaction products, formed through the interaction of proteins and reducing sugars, reportedly showed strong antioxidant activities. (Beckel & Waller, 1983, Elizade, et al. 1991, Lee, H. S. 1992, Elizade et al. 1992, Jung. et al. 1999)

In summary, the chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from the seed roasted with different roasting temperatures (140–180°C) were evaluated and compared with that of unroasted safflower oil. Color phosphorus, phospholipid, tocopherol, and tocotrienol contents of oils varied with the roasting temperature. However, fatty acid compositions of safflower oils did not change with roasting temperature. The major phospholipid component of safflower seed oil is PI. However, the proportion of PI in the safflower oil increased significantly as roasting temperature increased ($P < 0.05$). Tocopherol and tocotrienol isomers were identified, i.e., α -, β -, and γ -tocopherols, and γ - and δ -tocotrienols, but no δ -tocopherol, and α -, and β -tocotrienols were detectable. The oxidative stability showed that, as the roasting temperature increased, the oxidative stability of safflower oil increased.

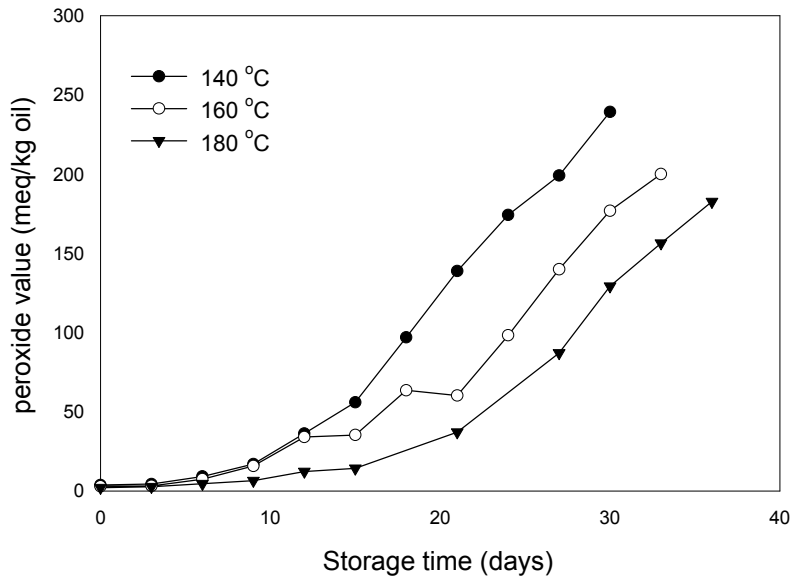


Fig. 5. Changes in peroxide values for storage of safflower oils prepared by expeller from safflower seed roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven(expeller Temp 110°C)

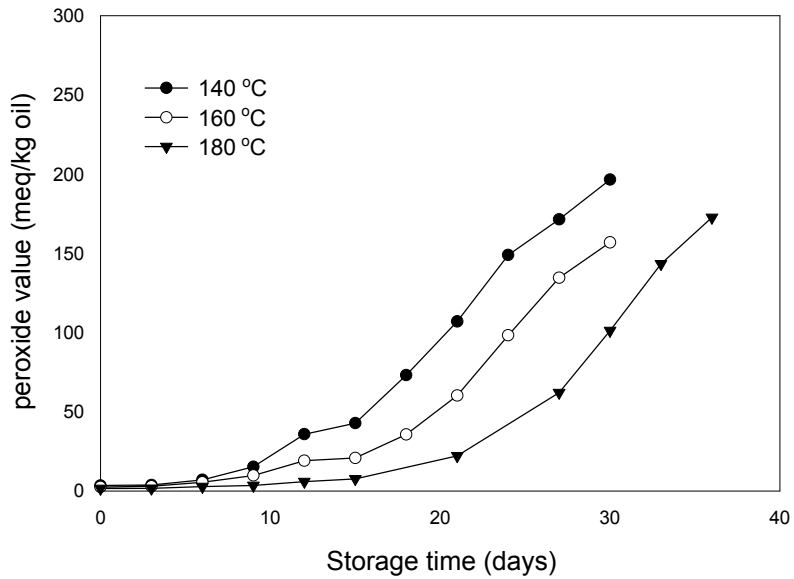


Fig. 6. Changes in peroxide values for storage of safflower oils prepared by expeller from safflower seed roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven(expeller Temp 130°C)

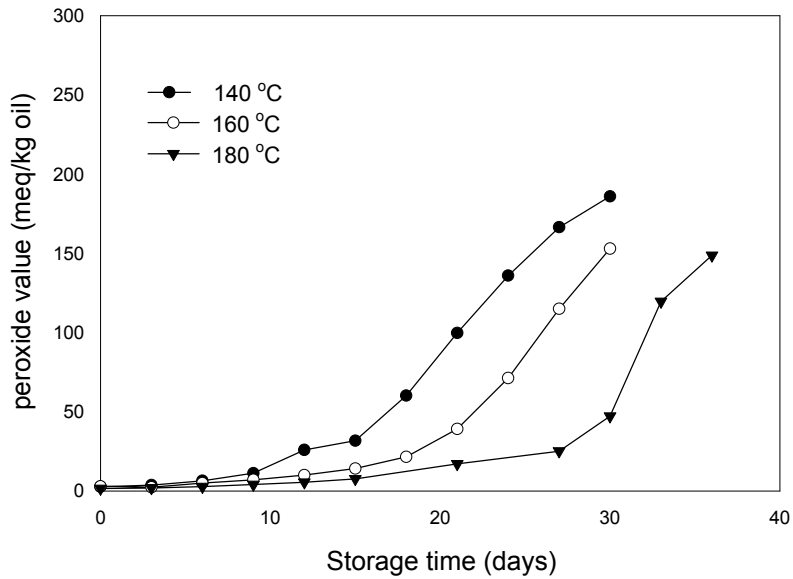


Fig. 7. Changes in peroxide values for storage of safflower oils prepared by expeller from safflower seed roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven (expeller Temp 150°C)

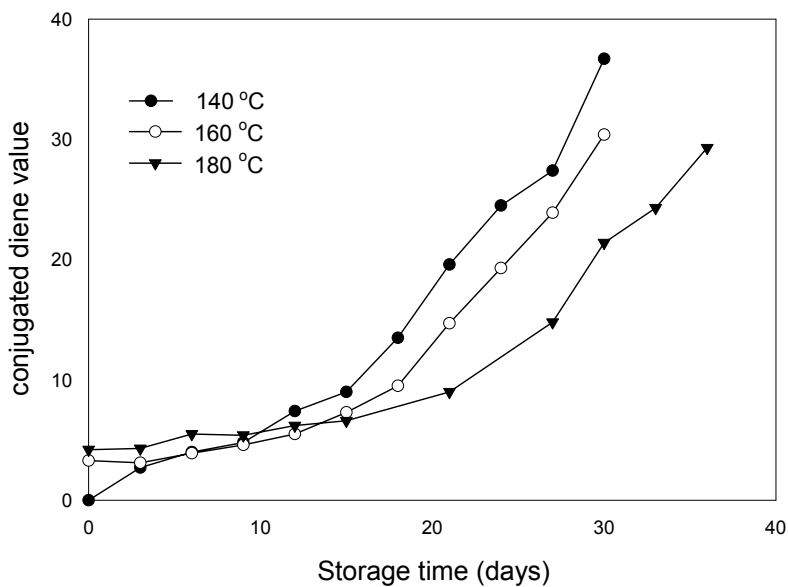


Fig. 8. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven during storage days(expeller Temp 110°C)

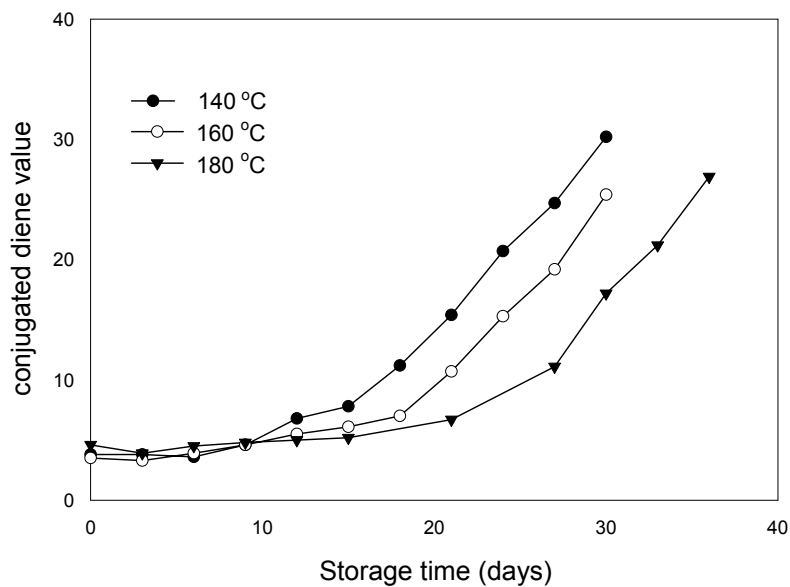


Fig. 9. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven during storage days (expeller Temp 130°C)

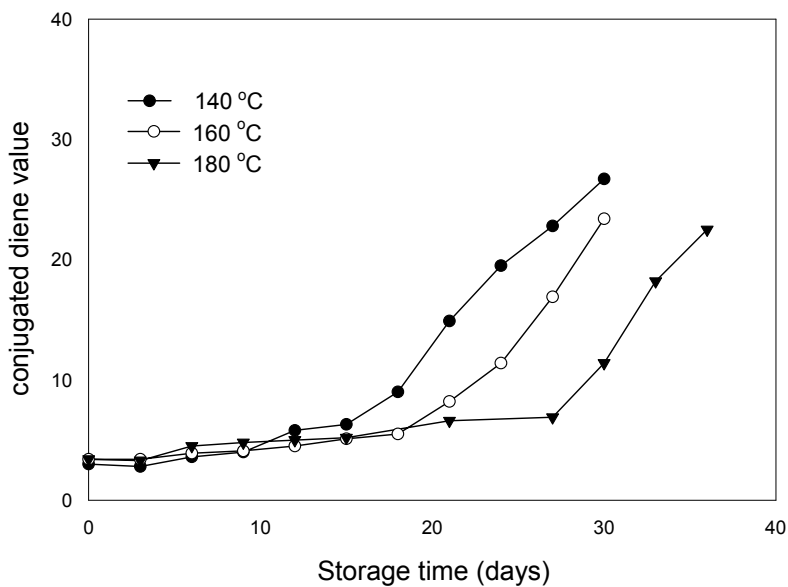


Fig. 10. Changes in conjugated diene values of safflower oils prepared from safflower seed unroasted or roasted at 140, 160, and 180°C in electric oven during storage days (expeller Temp 150°C)

4. ABSTRACT

The chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from the seed roasted with different roasting temperatures (140–180°C) were evaluated and compared with that of unroasted safflower oil. The color development and phosphorus content of oils increased significantly as roasting temperature increased. The fatty acid compositions of safflower oils did not change with roasting temperature. The major fatty acid was linoleic acid, ca 80%. Four phospholipid classes, i.e., PE, PI, PA and PC, were identified. The major phospholipid component of safflower seed oil is PI. However, the proportion of PI in the safflower oil increased significantly as roasting temperature increased ($P < 0.05$). However, PE in safflower oil decreased significantly as roasting temperature increased ($P < 0.05$). Tocopherol and tocotrienol isomers were identified, i.e., α -, β -, and γ -tocopherols, and γ - and δ -tocotrienols, whereas no δ -tocopherol, and α -, and β -tocotrienols were detected. The major tocopherol in safflower oil was alpha-tocopherol. The content of alpha-tocopherol in safflower oil gradually increased from 441.29 to 520.32 mg/kg as roasting temperature increased from 140 to 180°C. The oxidative stability showed that, as the roasting temperature increased, the oxidative stability of safflower oil increased.

5. References

1. American Oil Chemists' Society. (1990). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th edn., edited by D. Firestone, American Oil Chemists' Society, Champaign.
2. Beckel, R. W., & Waller, G. R. (1983). Antioxidative arginine-xylose Maillard reaction products: condition for synthesis. *Journal of Food Science*, *48*, 996-997.
3. Clark, P. K., & Snyder, H. E. (1991). Effect of moisture and temperature on the phosphorus content of crude soybean oil extracted from fine flour. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, *68*, 814-817
4. Elizade, B. E., Rosa, M. D., & Lericci, C. R. (1991). Effects of Maillard reaction volitiles products on lipid oxidation. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, *68*, 758-762
5. Elizade, B. E., Bressa, F., & Rosa, M. D. (1992). Antioxidative action of Maillard reaction volitiles: Influence of Maillard solution browning level. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, *69*, 331-334
6. Jung, M.Y., Bock, J. Y., Baik, S. O., Lee, J. H., & Lee, T. K. (1999). Effects of roasting on pyrazine contents and oxidative stability of red pepper seed oil prior to its extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*, 1700-1704
7. Kim, I. H., Kim, M. H., Kim, Y. E., & Lee, Y. C. (1998).

Oxidative stability and extraction of perilla seed oil with supercritical carbon dioxide. *Food Science and Biotechnology*, 7, 177-180

8. Kim, J-H., Jeon, S-M., An, M-Y., Ku, S-K., Lee, J-H., Choi, M-S, & Moon, K-D. (1998). Effects of diet of Korean safflower(*Carthamus tinctorious* L.) seed powder on bone tissue in rats during the recovery of rib fracture. *Journal of Korean Society Food Science & Nutrition*, 27, 698-704

9. Kim, I-H., Kim, C-J., You, J-M., Lee, K-W., Kim, C-T., Chung, S-H., & Tae, B-S. (2002). Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 79, 413-418

10. Knowles, P. F., Bill, A. B., & Ruckman, J. E. (1965). High oleic acid content in new safflower, UC-1. *California Agriculture*, 19, 15

11. Koechler, P. F., & Odell, G. V. (1970). Factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 18, 895-898

12. Lane, R. H., Quereshi, A. A., & Salser, W. A. (1997). Tocotrienols and tocotrienol-like compounds and methods for their use. *U.S. Patent*, 5,591,772

13. Lee, H. S. (1992). Antioxidative activity of browning reaction products isolated from storage-aged orange juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 550-552

14. Moreau, R. A., Hicks, K. B., & Powell, M. J. (1999). Effects

of heat pretreatment on the yield and composition of oil extracted from corn fiber. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 2867-2871

15. SAS Institute Inc.,(1996). SAS User's Guide : Basic, Version 5. SAS Institute Inc., Cary. NC.

16. Veldsink, J. W., Muuse, B. G., Meijer, M. M. T., Cuperus, F. P., Van de Sande, R. L. K. M., & van Putte, K. P. A. M. (1999). Heat pretreatment of oilseeds: Effect on oil quality. *Fette/Lipid*, 7, 244-248.

17. Yen, G. C.(1990). Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame(Sesame indicum) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 50. 563-570

18. Yosida H. (1994). Composition and quality characteristic of sesame seed(Sesame indicum) oil roasted at different temperature in an electric oven. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65. 331-336

19. Yoshida, H., Shiegezaki, J., Takagi, S., & Kajimoto, G. (1995). Variations in the composition of various acyl lipid, tocopherols and lignans in sesame seed oils roasted in a microwave oven. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 68, 407-415

20. Yoshida, H & Takagi, S. (1997). Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame(Sesamum indicum) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75, 19-26

21. Yoshida, H., Takagi, S., & Mitsuhashi, S. (1999). Tocopherol

distribution and oxidative stability of oils prepared from the hypocotyl of soybeans roasted in microwave oven. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 76, 915-920

제 5 장 홍화유의 산가 저감화 기술 개발

제 1 절 서론

홍화(Safflower, *Carthamus tinctorius* L.)는 엉겅퀴과에 속하는 일년생 초본으로 한국, 중국, 일본 등에서 오랜 역사를 가지고 재배하여 온 약용 식물의 하나이다. 홍화씨에는 지방질이 다량 함유되어 있으며 지방 함량은 35~40%이다. 홍화씨의 구성 지방산 중 cholesterol의 대사를 정상화 시켜 동맥 경화의 예방과 치료의 필요한 필수 지방산인 linoleic acid 함량이 약 70%로 높은 편이다. 홍화유의 비중은 0.922 - 0.927, 굴절율은 1.468 - 1.469, 발연점은 210°C, 융점은 -15°C이며, 요오드가는 140 - 152이다. 최근 홍화씨의 효능 중 골다공증, 골혈성부전증 등 뼈의 강화와 치료에 좋다는 구전에 따라 민간에서 홍화의 소비가 증가하고 있다. 동의보감에는 가미귀미탕(加味歸味湯)과 홍화당귀산(紅花當歸散)에 홍화를 사용하고 있다. 최근 쥐를 대상으로한 실험에서 홍화 10%를 함유한 사료를 급여한 흰쥐의 경우 골절된 늑골의 치유속도가 빠르다는 것이 보고되었다. 이에 따라 홍화씨를 이용한 홍화유와 홍화가루가 재래시장을 중심으로 유통 판매되고 있으나 법적규제에 묶여 불법으로 유통, 판매되고 있다. 즉 식공 공전상 홍화유의 규정이 산가 0.2이하로 규정하고 있으나, 전통적인 참기름이나 들기름의 산가는 각각 4.0과 5.0으로 전통 방식에 의한 착유 방법으로 홍화유를 착유시 법적 규정보다 산가가 높게 나오기 때문이다. 따라서 탈산매체를 이용한 산가를 낮출 수 있는 공정 개발이 필요하다. 압착 홍화유의 제

조 공정은 기존 전통식품업체에서 보유한 기기로 사용할 수 있는 것이 실용성이 높아 단순 공정을 확립하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 알카리로 산가를 낮추는 공정 대신에 숯, 활성탄, 펄라이트, 규조토, 실리케이트 함유소재를 사용하여 홍화유의 산가를 낮추고자 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 홍화씨는 경북 의성에 위치한 의성영농조합법인에서 구입하여 전통식품업체로 압착유를 주로 생산하는 유림식품(충남 논산)에서 홍화유를 착유하여 시료로 사용하였다. 산가 저감화 소재로 야자나무 유래의 활성탄(제품명 GAC, 4X8 mm, 신광화학사), 갈탄 유래의 활성탄(제품명 GAC, 8X12 mm)과 분말 활성탄(입자크기 : 200 mesh, 신광화학사), 규조토, 펄라이트, 실리케이트를 사용하였다.

2. 실험 방법

홍화 10 kg을 초음파극물세척기(태환자동화산업)로 세척한 후 10분동안 탈수 후 전기로 온도가 조절되는 볶음기에 넣어 140, 160, 180°C에 도달할 때 까지 볶아서 착유하였다. 착유방법은 압착식 착유법으로 들깨나 참깨의 착유시 사용하는 조건인 600kg/cm³의 압력으로 15분간 유지하면서 착유하여 압착식 홍화유를 제조하였다. 또한 140, 160, 180°C로 볶은 홍화를 익스펠러(expeller)로 착유하여 익스펠러 압착식 홍화유도 제조하였다. 이때 expeller온도는 110, 130, 150°C이었다.

3.탈산 매체에 따른 산가 저감화

야자 나무유래의 활성탄(제품명 GAC, 4X8 mm, 신광화학사), 갈

탄 유래의 활성탄(제품명 GAC, 8X12 mm)과 분말 활성탄(입자크기 : 200 mesh, 신광화학사), 규조토, 펄라이트, 실리케이트 각 5g을 산가가 4.71인 고산가 홍화유 100g에 넣어 교반기로 30분간 혼합한 후 10분간 방치후 진공여과하여 홍화유를 분리하여 산가를 측정하였다. 이때 사용한 홍화유는 150°C에서 볶은 후 expeller로 130°C에서 착유한 것을 실온에서 4개월 동안 산화시켜 산가가 4.71로 높게 만든 홍화유 였다.

4. 농도별 처리

산가를 낮추는 데 가장 효과가 좋았던 SA-3을 이용하여 산가의 저감화를 하는 데 적정 농도를 찾고자 SA-3 첨가량이 각각 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 15%되도록 홍화유에 넣어 교반기로 30분간 혼합한 후 10분간 방치후 진공여과하여 홍화유를 분리하여 산가를 측정하였다.

5. 산가 저감화에 따른 유용성분의 변화

가) 요오드가

각 홍화유의 요오드가는 위스범(Wij's)에 준하여 측정하였다. 홍화유 0.5g을 250ml 마개달린 삼각플라스크에 분취한 후, carbon tetrachloride 15ml과 wijs 용액 25ml을 일정한 속도로 첨가하고 30분 동안 암소에서 보관하였다. 1N potassium iodide(KI) 용액 20ml와 증류수 100ml을 가하여 흔들어 섞은 후, 1% 전분용액을 지시약으로 사용하여 0.1N sodium thiosulfate 용액으로 적정하여 요오드가를 계산하였으며 따로 같은 방법으로 공시험을 행하였다.

$$\text{Iodine Value} = [(B-S) \times N \times 12.69] / W$$

B : Blank에 대한 0.1N sodium thiosulfate의 소비 ml

S : Sample에 대한 0.1N sodium thiosulfate의 소비 ml

N : Normality of sodium thiosulfate solution

W : Sample의 무게

나. 비누화가

비누화가란 지질 1g중의 유리산의 중화 및 에스테르의 검화에 필요한 수산화칼륨의 mg수이다.

각 홍화유의 비누화는 식품공전의 방법에 따라 행하였다. 홍화유를 Erlenmeyer flask에 2.0g 정확히 취한 후, 0.5N alcoholic KOH 25ml을 첨가한 뒤, 가끔 흔들어 주면서 30분간 수욕상에서 가열하였다. 실온으로 식힌 후, 1% phenolphthalein을 지시약으로 사용하여 0.5N HCl 용액으로 과잉의 수산화칼륨을 적정하였다. 따로 검체를 사용하지 않고 공시험을 병행하였다.

$$\text{Saponification Value} = [(B-S) \times f \times 28.05] / W$$

B : Blank에 대한 0.5N HCl의 소비 ml

S : Sample에 대한 0.5N HCl의 소비 ml

f : Factor of HCl solution

W : 홍화유 시료의 무게

다. 지방산

지방산 조성은 AOAC의 방법(2)에 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.

7. 관능특성 변화

가. 산가 저감화에 따른 관능 특성

160와 180℃로 볶은 후 expeller온도 110, 130, 150℃에서 착유한 홍화유를 탈산매체 SA-3을 5, 7.5, 10%로 처리하여 관능검사 결과 자장 좋게 나타났던 홍화유의 볶음과 착유조건인 볶음온도 150℃와 착유 expeller 온도 130℃에서 착유한 홍화유를 표준시료 R로 정하여 다시료 비교 검사에 의한 종합적 기호도에 대한 관능특성을 실시하였다. R과 차이의 정도는 없다(5), 약간 있다. 보통이다, 많다, 극도로 많다고 나누어 실시하였다. 조사결과는 분산분석과 Duncan test를 통한 다범위검정(7)을 실시하였다.

8. 저산가 홍화유의 산화 안정성 비교

탈산매체로 처리된 저산가 홍화유와 상법으로 제조된 홍화유의 산화 안정성은 Rancimat 법으로 조사하였다. 즉 rancimat cell에 시료 5g을 넣어서 97oC를 유지하면서 2.33 mL/sec의 속도로 공기를 주입하면서 유도기간을 측정하였다.

제 3절. 결과 및 고찰

1. 볶음 및 착유 온도에 따른 산가

전기 볶음기에서 140, 160, 180°C로 볶은 후 압착식과 expellertlr으로 착유하여 볶음 온도 및 expeller 온도에 따른 산가의 차이를 비교한 결과는 Table 33에 나타내었다. 볶음 온도가 높을수록 산가가 약간 증가하였으나 유의적인 차이는 없었다. 그러나 expeller로 착유시 압착식으로 착유한 홍화유보다 산가가 낮았다. 이것은 볶은 후 expeller로 착유시 종실에 존재하는 유리지방산 등이 휘발되어 없어지는 것으로 추정되었으며, 볶은 후 압착식으로 착유하는 것보다 볶은 후 expeller로 착유하는 것이 산가를 낮출 수 있는 방법이라 판단되었다. 그러나 이들 산가는 식품공전에서 홍화유와 고올레산 홍화 샐러드유는 산가가 0.2 이하, 홍화 샐러드유와 고올레산 홍화유는 산가가 0.15 이하로 정하고 있는 법적 규정보다 높은 산가를 보이고 있어 압착 후 익스펠러로 착유하더라도 시판할 수 없어 산가를 저감화할 필요가 있었다.

Table 33. Changes in acid value of the oil extracted from safflower seed with different roasting and expeller temperatures

Roasting temperature(°C)	Expeller temperature(°C)	Acid values
0	0	1.1
140	0	3.0
	110	1.1
	130	1.2±
	150	1.2±
160	0	3.4
	110	1.2±
	130	1.4±
	150	1.4±
180	0	3.4
	110	1.2±
	130	1.3±
	150	1.3±

2. 산가 저감화

홍화유를 전통적인 방법으로 압착 후 익스펠러로 착유하더라도 식품공전에서 규정하는 산가보다 높게 나오므로 홍화유의 산가를 낮추기 위해 60°C를 유지하는 항온기에서 4개월 동안 산화시켜 산가를 4.71로 높게 만든 홍화유를 대나무숯 분말, 참숯 분말, 야자 유래의 활성탄 분말, 규조토, 퍼라이트, 실리케이트에 혼합·교반한 후 여과하여 홍화유의 산가를 측정된 결과는 Table 34에 나타내었다.

Table 34. Reduction of acid value of the safflower oil treated by some active carbons, perlite, and silicates powders

Materials	control	BAC	CAC	COAC	DA	PER	SA-1	SA-2	SA-3
Acid value	4.71	4.54	4.30	4.55	4.51	4.59	4.21	2.92	1.11

BAC; Baboo active carbon, CAC : COAC:Coconut active carbon,

분말 활성탄, 규조토, 펄라이트 처리시 산가는 0.2정도 감소하여, 홍화유의 산가 저감화에는 효과가 없었으나, Silicate를 함유하는 SA-1, SA-2, SA-3는 활성탄보다 산가 저감화에 효과가 있었다. Silicate를 함유하는 SA-1, SA-2, SA-3중 SA-2와 SA-3은 처리전 산가 4.71에서 처리후 산가가 1.79와 3.66 감소하여 2.92와 1.11를 나타내었으며, Silicate를 함유하는 SA-1, SA-2, SA-3중 SA-3이 산가를 줄이는데 가장 좋게 나타났다.

SA-3이 산가 저감화에 가장 효과가 크므로, SA-3을 농도별로 홍화유를 처리하였을 때 산가의 변화를 Table 35에 나타내었다. SA-3을 홍화유 대비 5% 처리시 산가가 4.71에서 2.44으로 감소하였고, 10% 처리시 산가는 0.97, 15% 처리시 0.43, 20%처리시 0.21까지 산가가 감소하였다. 따라서 SA-3를 사용시 홍화유 대비 SA-3 첨가량 10% 정도까지 탈산 효과가 컸으며, 산가가 높은 경우 15%정도까지 사용하면 될 것으로 판단되었다. 수율은 SA-3 첨가 농도가 높을수록 낮아져 SA-3을 5, 10, 15, 20% 처리시 79.3, 59.2, 47.1과 40.1%를 나타내었다. 그러므로 SA-3을 처리하면 산가를 감소시킬 수 있으나 수율이 너무 낮아 상업성이 없을 것으로 판단되었다. 따

라서 식품공전에 압착유인 참기름, 들기름, 고추씨 기름의 산가가 4.0, 5.0, 3.0으로 규정하고 있어 압착 홍화유의 산가에 대한 건의를 통해 산가를 참기름, 들기름, 고추씨 기름 수준으로 높일 필요가 있을 것이다.

Table 35. Changes of acid value and yields of the high acid-safflower oil treated by various concentrations of SA-3

Concentration(%)	0	5	10	15	20
Acid value	4.65	2.44	0.97	0.43	0.21
Yield	100	79.3	59.2	47.1	40.1

3. SA-3 처리에 따른 홍화유의 성분의 변화

가. 산가의 변화

160과 180°C에서 볶은 후 expeller온도 110, 130, 150°C에서 6개의 처리구를 착유하여 산가 저감화 매체로 선정된 SA-3을 5, 7.5와 10%의 농도별로 처리한 홍화유의 산가 변화는 Table 36에 나타내었다. 처리 농도가 증가함에 따라 산가는 감소하였으며, 10% 처리시 산가는 0.2로 나타나 정제 홍화유와 고올레산홍화 셀러드유의 규격 0.2이하에 적합하였다.

나. 요오드가의 변화

170와 180°C에서 볶은 후 expeller온도 110, 130, 150°C에서 착유하여 SA-3을 농도 5, 7.5, 10%로 처리한 홍화유의 요오드가 변화는 Table 37에 나타내었다. 처리 농도에 따라 요오드가는 큰 차이는 없었으며, 요오드가의 범위는 146 - 149 범위에 있었다.

Table 36. Reduction of acid value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3

Roasting-Expeller Temp.(°C)	탈산매체 농도(%)			
	0	5	7.5	10
Acid value				
160 - 110	1.2	0.5	0.2	0.1
160 - 130	1.4	0.6	0.3	0.2
160 - 150	1.4	0.7	0.3	0.2
180 - 110	1.2	0.6	0.2	0.1
180 - 130	1.3	0.5	0.2	0.1
180 - 150	1.3	0.6	0.3	0.2

Table 37. Changes of Iodine value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3

Roasting-Expeller Temp.(°C)	탈산매체 농도(%)			
	0	5	7.5	10
Iodine Value				
160 - 110	146.2	147.2	143.6	146.5
160 - 130	147.8	146.2	147.3	143.9
160 - 150	147.5	147.0	149.8	147.0
180 - 110	148.4	148.1	148.5	148.3
180 - 130	147.2	148.0	148.0	148.2
180 - 150	147.4	147.6	148.9	146.9

다. 검화가

170와 180°C에서 볶은 후 expeller 온도 110, 130, 150°C에서 착유하여 SA-3을 농도 5, 7.5, 10%로 처리한 홍화유의 검화가 변화는

Table 38에 나타내었다. 처리 농도에 따라 검화가는 큰 차이는 없었으며, 검화가의 범위는 179 - 199 범위에 있었다.

Table 38. Changes of saponification value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3

Roasting-Expeller Temp.(°C)	탈산매체 농도(%)			
	0	5	7.5	10
	Sap. Value			
control	194.21±3.12	192.11±3.16	192.51±5.15	193.81±7.16
160 - 110	193.81±6.16	193.80±6.60	194.81±4.56	197.89±8.11
160 - 130	188.88±3.28	193.81±6.90	195.84±4.16	192.81±6.61
160 - 150	179.92±1.75	192.12±1.16	192.11±8.61	193.67±7.21
180 - 110	194.43±3.47	194.76±7.16	183.61±10.1	188.81±8.23
180 - 130	199.46±2.18	195.84±3.61	194.63±8.16	194.92±6.16
180 - 150	189.39±0.96	193.34±7.66	193.98±9.09	194.00±7.77

라. 지방산 조성

160와 180°C에서 볶은 후 expeller온도 110, 130, 150°C에서 착유하여 SA-3을 농도 0, 5, 7.5, 10%로 처리한 홍화유의 지방산 변화는 Table 39에 나타내었다. 탈산 처리전 홍화유의 지방산을 분석한 결과 palmitic 6.5, stearic 2.3, oleic 10.6, linoleic 79.0, linolenic acid 1.0%로 나타났으며, 주요 지방산은 linoleic acid로 약 79%를 차지하였다. 탈산 매체 처리에 따른 주요 지방산의 변화는 거의 없었으며, linoleic acid가 주요 지방산으로 약 79%를 차지하였다.

Table 39. Changes of fatty acid compositions in safflower oils

Roasting -Expeller (°C)	SA-3 concentration (%)	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3
160-110	0	6.46	2.26	10.90	79.02	1.37
	5	6.56	2.27	10.45	80.90	1.45
	7.5	6.44	2.38	10.98	79.90	0.35
	10	6.72	2.10	11.34	78.99	1.46
160-130	0	6.41	2.15	10.44	79.86	1.14
	5	6.45	2.56	11.32	80.12	1.34
	7.5	6.78	2.39	10.34	79.92	0.23
	10	6.79	2.45	11.01	81.30	1.22
160-150	0	6.55	2.23	10.41	80.71	0.10
	5	6.67	2.24	10.98	81.33	1.23
	7.5	6.88	2.59	11.20	79.56	1.89
	10	6.89	2.56	9.99	79.46	1.20
180-110	0	6.78	2.30	10.39	78.97	1.57
	5	6.54	2.55	10.98	79.56	1.20
	7.5	6.78	2.45	11.00	79.90	1.34
	10	6.23	2.10	11.98	78.09	1.43
180-130	0	6.59	2.29	10.68	79.10	1.33
	5	6.89	2.30	10.90	78.49	1.09
	7.5	6.34	2.54	11.12	79.12	1.90
	10	6.78	2.20	11.45	80.12	1.81
180-150	0	6.29	2.19	10.29	79.98	1.25
	5	6.34	2.09	10.35	80.20	1.56
	7.5	6.20	2.90	10.23	81.33	1.09
	10	6.37	2.89	10.10	78.34	0.99

4. 탈산 매체 처리에 따른 관능 특성

160와 180°C에서 볶은 후 expeller온도 110, 130, 150°C에서 착유하여 SA-3을 농도 0, 5, 7.5, 10%로 처리한 홍화유의 관능검사 결과는 Table 40에 나타내었다. 전반적으로 180°C에서 볶은 후 expeller온도 110 - 130°C에서 착유하여 탈산 매체인 실리케이트 농도 7.5%로 처리한 것이 기호도에서 우수하게 나타났다.

Table 40. The results of sensory evaluation of lowering-acid value of safflower oils

Roasting-Expeller Temp.(°C)	탈산매체 농도(%)			
	0	5	7.5	10
control	5.0	5.0	5.0	5.0
160 - 110	2.40±0.28	2.37±0.11	2.43±0.26	2.42±0.38
160 - 130	3.88±0.21	2.88±0.21	2.34±0.25	2.42±0.18
160 - 150	3.92±0.75	3.97±0.50	4.00±0.35	4.10±0.82
180 - 110	5.43±0.47	5.29±0.15	5.92±0.75	5.49±0.28
180 - 130	5.46±0.18	5.76±0.82	5.98±0.21	5.40±0.45
180 - 150	3.90±0.96	3.82±0.62	3.56±0.56	2.40±0.28

180°C에서 볶아서 150°C착유하여 탈산처리한 것은 쓴맛과 탄맛이 강하게 나타났다. 따라서 관능검사 결과 180°C에서 볶아서 110, 130°C에서 착유하여 SA-3를 7.5%처리하여 산가를 낮춘 홍화유가 우수한 것으로 나타났다.

Table 41. Reduction of acid value of the safflower oil treated by various concentrations of SA-3

Roasting-Expeller Temp.(°C)	탈산매체 농도(%)			
	0	5	7.5	10
Acid value				
160 - 110	1.2	0.5	0.2	0.1
160 - 130	1.4	0.6	0.3	0.2
160 - 150	1.4	0.7	0.3	0.2
180 - 110	1.2	0.6	0.2	0.1
180 - 130	1.3	0.5	0.2	0.1
180 - 150	1.3	0.6	0.3	0.2

5. 산가 저감화 홍화유의 저장 안정성

180°C에서 볶은 후 expeller온도 110, 130°C에서 2개의 처리구를 착유하여 탈산 매체인 SA-3 농도 7.5%로 처리한 홍화유와 산가를 저감화 하기전 기호도가 우수한 것으로 나타난 조건인 160°C에서 볶은 후 expeller온도 130°C에서 착유한 홍화유를 랜시메트(Rancimat)로 조사한 유도기간은 Table 42에 나타내었다. 유도기간은 산가 저감화를 시킨 홍화유가 짧아졌으며, 이러한 경향은 탈산매체 처리시 홍화유에 존재하는 항산화 물질인 토코페롤과 갈색화 물질이 줄어들었기 때문으로 판단되었다.

Table 42. Induction period of the safflower oils non-treated and treated by SA-3

Roasting temperature(°C)	Expeller temperature(°C)	Induction period
160	130	1.00
180	110	0.75
	130	0.85

저 산가 홍화유의 산화 안정성 연장 기술

(1) 천연 항산화제를 응용한 산화 안정성 연장

천연항산화제로 알려진 α -, δ -tocopherol과 rosemary 추출물을 50, 100, 150, 200ppm 농도로 홍화유와 저산가 홍화유에 첨가하여 랜시메트(Rancimat)로 조사한 유도기간은 Tble 43에 나타내었다. 유도기간은 산가 저감화를 시킨 홍화유가 짧아졌으며, 이러한 경향은 탈산 매체 처리시 홍화유에 존재하는 항산화 물질인 토코페롤과 갈색화 물질이 줄어들었기 때문으로 판단되었다. 천연항산화제 유도기간을 증가시키는 순서는 α -tocopherol < δ -tocopherol < rosemary 추출물 순이었다. 또한 같은 농도에서 항산화력의 크기도 α -tocopherol < δ -tocopherol < rosemary 추출물 순이었다

Table 43. Induction period of acid-lowering safflower oil containing α -tocopherol, δ -tocopherol and rosemary extract

Roasting temperature (°C)	Expeller temperature (°C)	Antioxidant	Concentrations (ppm)	Induction period	
160	130	control	0	1.00	
		α -tocopherol	100	1.12	
			200	1.13	
		δ -tocopherol	100	1.33	
			200	1.35	
		Rosemary Ex	100	1.43	
	200		1.47		
	180	110	control	0	0.75
			α -tocopherol	100	0.80
				200	0.88
			δ -tocopherol	100	0.93
				200	0.95
Rosemary Ex			100	1.01	
	200	1.10			
180	130	control	0	0.85	
		α -tocopherol	100	0.87	
			200	0.89	
		δ -tocopherols	100	0.93	
			200	0.97	
		Rosemary Ex	100	1.08	
200	1.20				

(2) 합성 항산화제를 응용한 산화 안정성 연장

합성 항산화제로 알려진 BHA, BHT, TBHQ를 200ppm 농도로 산가를 저감화한 홍화유에 첨가하여 랜시메트(Rancimat)로 합성 항산화제가 홍화유의 산화 안정성에 미치는 영향을 조사한 결과는 Table 44에 나타내었다. 유도기간은 산가 저감화를 시킨 홍화유가 짧아졌으며, 이러한 경향은 탈산 매체 처리시 홍화유에 존재하는 항산화 물질인 토코페롤과 갈색화 물질이 줄어들었기 때문으로 판단되었다. 합성 항산화제 유도기간을 증가시키는 순서는 BHA < BHT < TBHQ 순이었다. 또한 같은 농도에서 항산화력의 크기도 BHA < BHT < TBHQ순이었다

Table 44. Induction period of acid-lowering safflower oil containing BHA, BHT and TBHQ

Roasting temperature (°C)	Expeller temperature (°C)	Antioxidant	Concentrations (ppm)	Induction period
160	130	control	0	1.00
		BHA	200	1.18
		BHT	200	1.30
		TBHQ	200	>3.75
180	110	control	0	0.75
		BHA	200	0.98
		BHT	200	1.19
		TBHQ	200	3.65 1.10
180	130	control	0	0.85
		BHA	200	0.98
		BHT	200	1.29
		TBHQ	200	>4.00

제 4절. 참고문헌

1. A. O. A. C. : Official methods of analysis, 15th ed. Association of official chemists, Washington D. C. (1990)
2. A. O. C. S. Official Method Ca 12-55, 4th ed. American Oil Chemists' Society (1990)
3. 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)
4. 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)
5. A. O. C. S. Official method Ce 8-89, 4th ed., American Oil Chemists' Society (1990)
6. A. O. C. S. Official method Ce 8-53, 4th ed., American Oil Chemists' Society (1990)
7. A. O. C. S. Official method Ti 1a-64, 4th ed., American Oil Chemists' Society (1990)
8. Pandey, B. : A comprative fatty acid profile of seeds rich in oleic and linoleic acid with corresponding calli, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63(4), 541(1986)
9. Vihakar, S. : Physico-chemical characteristics of safflower oil, *Indian Food Packer*, 35(1)11(1981)

10. Ranga, R.V. : An analysis of association of component of yield and oil in safflower, Theroretical & Applied Genetics, 50(4)185(1977)
11. Bratcher, S.S. : Oxidative stability of safflower oil, 46(3), 173(1969)
12. Maff. A. : Metals in cold pressed oils, Food Information

제 6 장 홍화유의 저장 안정성 및 유통기한

제 1 절. 서론

홍화는 우리나라에서 오래 전부터 식용으로 사용해 왔으며 뼈 관절의 치유 효과 등이 최근 발표됨에 따라 홍화에 대한 평가가 새로워지고 있다(1). 또한 홍화유의 생리적 기능에 관한 연구도 많이 보고되었는데, 홍화유에 많이 함유된 linoleic acid는 필수지방산으로 prostaglandin과 thromboxane의 전구체인 arachidonic acid함량에 영향을 주기도 한다. 홍화유는 이와 같은 여러가지 생리기능을 가진 유지이기는 하나 국내에서는 아직 압착유에 대한 법적 기준이 없어, 재래시장을 중심으로 불법 홍화유가 유통되고 있는 실정이다

최근까지 연구된 홍화유 산화안정성 연구는 전무하며, 압착유로 허가된 참기름과 들기름에 대한 산화 안정성 연구는 보고되어 있는데, 김 등(8)은 들기름의 저장조건을 달리하였을 때 들기름의 산패도의 변화를 조사하였는데 저장온도가 높을수록 과산화물가가 급격히 상승한다고 하였고 이때 일사광선의 영향도 크다고 하였다. 들깨의 볶음온도와 볶음시간에 따른 들기름의 산화안정성에 관한 김 등(9)의 연구 보고에서 볶음온도가 높고, 볶음시간이 길수록 착유한 들기름의 산화 안정성은 증가하며, 산화 안정성이 증가하는 이유는 갈색화 반응과 관련된 형광성을 가진 물질이라고 하였다. 또한 김 등(10)은 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), tertiarybutyl hydroquinon(TBHQ), tocopherol 각각을 들기름에 첨가하여 산화 안정성을 조사한 결과

BHA는 효과를 나타내지 않았으며, BHT는 미약한 항산화 효과를 보인 반면 TBHQ는 강한 산화방지 효과를 보였으나 tocopherol의 산화 안정성 효과는 나타나지 않았다고 하였다. 김 등(10)은 또한 TBHQ를 사용하면 기존 들기름의 산화 안정성은 4배이상 증가하며, 들깨를 볶기만 하더라도 볶지 않고 착유한 들기름에 비해 4배이상 산화안정성이 증가한다고 하여 볶음공정이 들기름의 산화 안정성에 미치는 요인중 아주 중요한 요소라 할 수 있다.

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

홍화의 경우에도 볶음과정을 거치는 동안 Maillard반응이 일어나게 되고 이로 인한 홍화유의 맛과 향에 영향을 미칠것으로 생각된다. 즉, 홍화를 볶아 압착하여 추출한 홍화유에 관능적으로 좋은 냄새와 맛을 최대한도로 주기 위해서는 적절한 볶음온도와 추출하는 expeller 온도가 중요하다. 이는 홍화유의 좋은 냄새와 맛이 홍화중에 있는 당과 단백질의 상호작용에 의한 갈색화반응에 의해서 크게 영향을 받으므로 홍화유의 제조 과정중 볶음온도와 시간은 향기성분의 생성에 중요한 인자로서 작용할 것으로 생각되기 때문이다. 홍화를 높은 온도에서 장시간 볶을 경우에는 홍화로부터 얻어진 홍화유가 냄새를 강하게 내고 낮은 온도에서 짧은 시간 볶은 경우는

홍화유의 수율을 저하시킬 뿐 아니라 충분한 향기성분이 생성되지 않으므로 적절한 볶음온도와 볶음시간을 결정하는 일은 기호성이 우수하면서도, 산화 안정성이 뛰어난 홍화유를 얻기 위한 중요한 요인이 된다고 생각된다.

위에 언급한 대로 기호성이 우수한 홍화유 생산을 위해서는 홍화의 볶음온도와 expeller 온도가 필수적인 요소이므로 여러 실험을 거쳐 적정 볶음온도 160°C와 expeller 온도 130°C를 설정하여 착유한 홍화유의 이화학적 특성과 저장중 산화안정성 변화를 조사하여 유통기한을 예측하고자 하였다.

제 2 절. 실험 방법

1. 재 료

본 실험에 사용된 홍화유는 2001년 11월 논산 소재 유림식품의 현지공장에서 볶음공정(홍화가 160℃에 도달할 때까지 볶음, 즉 홍화의 품온 160℃)을 거친 후 130℃를 유지하는 expeller로 착유하여 유통상태로 갈색병에 병입하여 저장시료로 사용하였다.

2. 홍화유의 저장조건

현지공장에서 제조하여 유통상태로 갈색병에 병입한 홍화유를 국내의 유통온도와 평균 외부 온도 등을 고려하여 10, 20, 30, 40, 50℃로 10℃의 간격으로 항온기에 저장하면서 산가, 과산화물가와 관능검사를 측정하여 산화 안정성을 예측하였다.

3. 측정방법

측정방법은 식품공전 일반성분시험법에 언급된 방법(11)에 준하여 측정하였다.

가. 산가

산가는 유리지방산가라고도 불리우며 1g유지중에 존재하는 유리지방산을 중화하는 데 필요한 KOH의 mg수로 표시한다.

각각의 온도에서 저장한 홍화유의 산가는 식품공전 일반성분시험

법(11)에 언급된 산가의 측정 방법에 따라 측정하였다. 즉 홍화유 5g을 중화된 ethyl alcohol : ether(1 : 2) 100ml로 용해 시킨후, 1% phenolphthalein 용액을 지시약으로 사용하여 0.1N KOH 용액으로 적정하여 산가를 다음식으로 계산하였다.

$$\text{Acid Value} = [(A-B) \times N \times 56.1] / W$$

A : Sample에 대한 0.1N KOH용액의 소비 ml

B : Blank에 대한 0.1N KOH 용액의 소비 ml

N : Normality of KOH solution

W : Sample 무게

나. 과산화물가

과산화물가란 유지 1kg에 의하여 요오드칼륨에서 유리되는 요오드의 밀리당량수로 표시한다.

홍화유 2g을 250ml 삼각 플라스크에 취한 후, acetic acid : chloroform (3 : 2, v/v) 용액 25ml로 용해하고 포화 potassium iodide(KI) 1ml을 가했다. 30초간 혼든 뒤, 어두운곳에 10분간 방치 후 30ml의 증류수를 가하여 세계 혼든 다음 1% 전분용액을 지시약으로 사용하여 0.01N sodium thiosulfate 용액으로 적정하여 과산화물가(meq/kg)를 다음식으로 산출하였으며 따로 공시험을 하여 보정하였다.

$$\text{과산화물가(meq/kg)} = (a-b) \times f / \text{시료무게(g)} \times 10$$

a : 0.01N sodium thiosulfate 용액으로 적정량(ml)

b : 공시험에서 0.01N sodium thiosulfate 용액으로 소비량(ml)

f : 0.01N sodium thiosulfate 용액의 역가

다. 관능검사

관능검사는 한국식품개발연구원에 근무하는 훈련된 관능검사 요원 14명으로 구성하여 저장전 신선한 홍화유와 인위적으로 산화시킨 홍화유(산가 5.0)을 제시하여 신선한 홍화유의 냄새와 산화된 홍화유 냄새가 인식되도록 훈련시킨 후 관능검사를 하였다. 시료를 제시하기 전에 평가시료를 60°C의 수욕상에서 5분동안 보관하여 홍화유 냄새 성분이 발휘하도록 하였으며, 한번 냄새를 맡은 후 1분동안 휴식한 후 다시 냄새를 맡도록 하였다. 관능검사는 9점 평가법으로 하여 신선한 홍화유는 5점으로, 산패된 홍화유는 9점으로 하였고, 제시한 관능검사용지는 그림 1에 나타내었다.

관 능 검 사 용 지

날 짜 : 2001년 월 일

이 름 : _____

다음은 저장중인 홍화유에 대한 산패취를 비교하기 위한 관능검사입니다.

아래의 기준에 따라 각 저장 중인 Sample의 산패취에 대해서 점수를 주시기 바랍니다.

S-1 = 신선한 홍화유. 5점 S-2 = 산패된 홍화유. 9점
 점수 6 : 신선한 홍화유와 유사하다.
 7 : 산패취를 조금 느낄 수 있다.
 8 : 산패취를 강하게 느낄 수 있다.

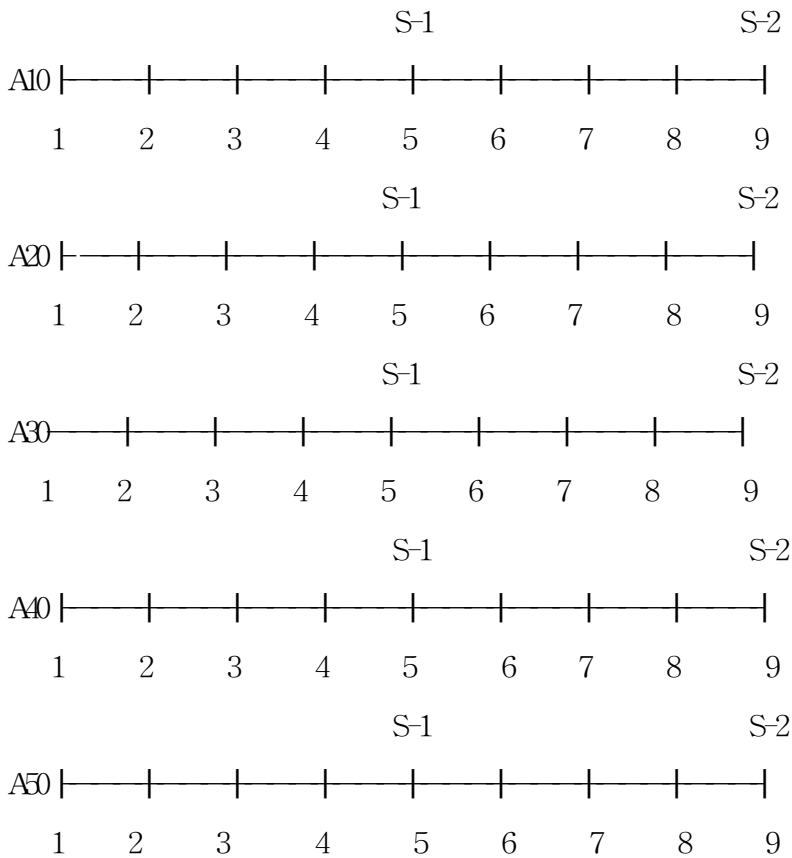


Fig. 11. Sheet for sensory evaluation of safflower oils

제 3 절. 결과 및 고찰

1. 저장조건에 따른 산가의 변화

산가는 정제상태가 불량한 유지나 오래 사용하거나, 오래 저장한 유지에서 높으며, 정제가 잘 된 유지에서는 낮기 때문에 유지의 품질을 표시하는 중요한 척도가 된다.

현지공장에서 제조하여 유통상태로 병입한 홍화유를 국내의 유통 온도와 평균 외부온도등을 고려하여 10, 20, 30, 40, 50℃로 10℃의 간격으로 저장하면서 15일 간격으로 측정된 산가의 변화는 Table 45에 나타내었다. 산가는 저장기간이 길어질수록 증가하였으며, 온도가 10℃씩 높아질수록 약간 증가하였으나 그 증가폭은 미미하여 온도에 의한 영향은 적었다.

10℃와 20℃의 경우 저장기한 150일(5개월)째 산가는 저장초기 1.02보다 높은 1.91과 2.06이었고, 30과 40℃에서는 2.21과 2.31로 나타났으며 50℃에서 저장한 경우에는 2.38이었다. 저장기간동안 저장 온도에 따른 산가는 10, 20, 30, 40, 50℃에서 각각 1.8, 2.0, 2.1, 2.2, 2.2배 증가하였다. 그러나 식품공전상에서 산가를 들기름 5.0, 참기름 4.0, 압착 고추씨 기름 3.0이하로 규정하고 있어 본 실험 결과 유통기한은 9개월 이상이 될 것으로 예측되었으며 자세한 내용은 뒤에 서술하였다.

Table 45. Changes in acid values of safflower oils stored at different temperature

일수(일)	저장온도	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
	산가	산가	산가	산가	산가	산가
0		1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
30		1.04	1.05	1.03	1.05	1.05
45		1.10	1.20	1.25	1.25	1.28
60		1.20	1.28	1.32	1.38	1.49
75		1.40	1.51	1.56	1.60	1.68
90		1.63	1.71	1.78	1.80	1.88
105		1.71	1.78	1.86	1.94	1.99
120		1.78	1.91	1.98	2.03	2.11
135		1.85	1.99	2.10	2.26	2.23
150		1.91	2.06	2.21	2.31	2.38

2. 저장조건에 따른 과산화물가의 변화

식용유지에 존재하는 과산화물을 측정함으로써 유지 산패의 발생을 검출하거나 유도기간의 길이를 측정하는 방법으로 오랫동안 사용하여 왔다. 즉 유지의 산화속도가 급증함에 따라 과산화물같은 산화생성물이 급증하여 유지의 물리화학적 성질이 변화하므로 결국

산패가 일어난다. 따라서 유도기간이란 산패가 발생할 때 까지의 기간으로 과산화물의 함량과 밀접한 관계가 있다.

10, 20, 30, 40, 50℃로 10℃의 간격으로 저장하면서 15일 간격으로 측정된 과산화물가의 변화는 Table 46에 나타내었다. 과산화물가는 저장기간이 길어질수록 증가하였으며, 온도가 10℃씩 높아질수록 약간 증가하였으나 병입이 된 상태에서는 그 증가폭은 미미하여 온도에 의한 영향은 적었다. 이것은 병의 상부공간에 있는 공기중의 산소가 홍화유가 산화되면서 고갈되어 온도가 높더라도 산화에 영향을 크게 주지 않는 것으로 추측되었다.

10℃와 20℃의 경우 저장기한 150일(5개월)째 과산화물가는 저장초기 0.91보다 높은 2.01과 2.24로 저장초기보다 1.1~1.3 meq/kg 증가하였다. 30, 40 및 50℃에서는 2.35, 2.43, 2.59로 나타나 저장초기에 비해 1.44~1.68 meq/kg 증가하였다. 본 실험에서 온도가 10℃ 증가함에 따라 과산화물가의 상승폭은 크지 않았다. 이러한 결과는 김 등(8)이 저장온도가 높아질수록 과산화물가가 급격히 상승한다는 보고와는 다른 결과로 이러한 차이는 본 실험에서는 홍화유를 유통상태인 병입한 제품을 뚜껑을 막은 상태로 저장하였기 때문에 산화에 영향을 주는 상부공간의 산소의 양이 절대적으로 부족하고, 산소와의 접촉면이 작았기 때문이라고 판단되었다. 식품공전상에서 과산화물가를 규정하고 있지 않으나 일반적으로 식물성유지의 경우 산화속도가 급속히 빨라지는 유도기간을 60meq/kg oil 이하로 보고 있으며, 동물성유지는 식물성유지보다 불포화지방산 함량이 적기 때문에 산화속도가 급속히 빨라지는 유도기간을 20meq/kg oil 이하로 보고 있다. Russell(12)은 정제 직후의 식용유지의 경우 그 과산화물가는 1meq/kg이어야 하며, 이런 정제 유지는 과산화물가가

10meq/kg까지는 별 문제없이 저장, 사용할 수 있다는 보고에 비추어 본 실험결과 유통기한은 9개월 이상이 되어도 문제가 없을 것으로 예측되었다.

Table 45. Changes in peroxide values of safflower oils stored at different temperature

저장온도 과산화물가 일수(일)	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
	과산화물가	과산화물가	과산화물가	과산화물가	과산화물가
0	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
30	1.37	1.43	1.40	1.38	1.53
45	1.38	1.45	1.39	1.48	1.58
60	1.40	1.41	1.42	1.55	1.65
75	1.47	1.45	1.50	1.70	1.81
90	1.50	1.51	1.60	1.74	1.87
105	1.61	1.63	1.68	1.82	1.95
120	1.70	1.79	1.90	1.99	2.13
135	1.87	2.00	2.14	2.20	2.35
150	2.01	2.24	2.35	2.43	2.59

3. 관능검사

각온도에서 저장전·후 홍화유를 60°C의 수욕상에서 5분동안 유지한 후 훈련된 14명의 관능검사요원에게 홍화유 시료를 제공하여 산패취를 측정하였다. 이때 대조구로 제공한 신선한 홍화유는 5점으로 하였고, 산패가 된 홍화유는 9점으로 하였다. Table 47에 나타낸 것처럼 관능검사 결과 온도가 높을수록 산패취를 조금 느낀다고 하였으며, 10°C의 경우 저장전 홍화유 시료와 유사하였고, 40 및 50°C의

$$-\frac{dA}{dt} = KA^n \text{-----(1)}$$

경우 산패취를 조금 느낀다고 하였다.

Table 47. Sensory evaluation of safflower oils stored at different temperatures

저장온도(°C)	10	20	30	40	50
점수	5.6±0.9	6.1±1.1	6.5±1.0	7.3±0.9	7.9±1.0

4. 유통기한 예측

가. 저장 중 산가의 변화에 대한 반응속도방정식

식품품질의 변화는 다음의 식(1)과 같이 일반화하여 나타낼 수 있으며 이 식으로부터 반응속도 상수인 K를 구할 수 있다.

A : 품질특성치

t : 시간

K : 반응속도상수

$$-\frac{dA}{dt} = K \text{ -----(2)}$$

n : 반응의 차수

dA/dt : 시간에 따른 품질특성(A)의 변화

여기서 반응의 차수에 따라 K값을 구하는 방법이 달라지게 되며 일반적으로 n=0일 때 0차 반응이라 하고 n=1일때를 1차 반응이라 한다.

n=0인 0차 반응이란 품질특성치의 변화속도가 품질특성(반응물질) 물질의 농도에 관계없이 일정한 반응으로 식품에 있어서는 효소적 분해 반응을 들 수 있으며 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

A : 품질특성치

t : 시간

K : 반응속도상수

dA/dt : 시간에 따른 품질특성(A)의 변화

위의 식(2)를 적분하면 식(3)을 얻을 수 있으며 이로부터 반응속도상수를 구할 수 있고 일정시간 후의 품질변화량을 예측가능하다. 즉 다시 말해서 기준이 되는 품질특성치를 나타내는 시간(유통기한)을 계산할 수가 있다.

A_0 : 초기 품질특성치

A_e : 유통기간에 이르렀을 시의 품질특성치

$$-\frac{dA}{dt} = KA \text{ -----(4)}$$

A : t 시간 후의 품질특성치

K : 반응속도상수

t : 시간

t_s : 유통기간

실제적으로 식품에 있어서의 품질변화는 대개 1차 반응이다. 그예로서는 비타민파괴, 색손실, 조직의 연화, 유지의 산패 등이 있으며

$$A_e = A_0 - K \cdot t_s \text{ (또는 } A = A_0 - K \cdot t \text{) -----(3)}$$

실제로 그 이상의 반응차수를 가진 반응은 그리 많이 보고되어 있지 않다. 1차 반응이란 시간에 따른 품질의 변화가 품질특성의 양에 정비례해서 일어나는 반응으로 반응식은 다음 식(4)와 같이 나타낼 수 있고 이를 적분하면 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

A : 품질특성치

t : 시간

K : 반응속도상수

dA/dt : 시간에 따른 품질특성(A)의 변화

A_0 : 초기 품질특성치

A_e : 유통기한에 이르렀을 때의 품질특성치

A : t시간 후의 품질특성치

K : 반응속도상수

t : 시간

ts : 유통기간

본 시험에서 품질지표로 선정된 산가의 각 저장온도별 반응속도식과 상관계수(r)값을 1차 식으로 구해 보면 Table 48과 같다.

저장기간에 따른 산가의 변화를 1차 반응에 적용시켜 반응속도상수(K)를 구하고 온도와 반응속도상수의 관계식으로부터 Q₁₀값과

$$\ln \frac{A}{A_0} = -K \cdot t \quad \text{또는} \quad \ln \frac{Ae}{A_0} = -K \cdot ts \quad \text{-----}(5)$$

활성화에너지 등을 구하였다.

Table 48. Corelation coefficient for acid values of safflower oil stored at different temperature

반응식 저장온도(℃)	1 차 반 응	
	반 응 식	상관계수(r)
10	y=0.005 x-0.0544	0.9381
20	y=0.0054x-0.0307	0.9588
30	y=0.0059x-0.0338	0.9594
40	y=0.0062x-0.0327	0.9690
50	y=0.0063x-0.0096	0.9582

1차 반응식 $y = a \times x + b$

y : ln 산가

$$K = Ae^{-Ea/RT} \text{-----}(6)$$

x : 저장기간

a : 반응상수(K)

b : Ln 초기치

나. 저장온도와 산가의 변화속도와의 관계

대부분의 화학반응속도는 온도에 크게 영향을 받으며 이러한 관계를 나타내는 방정식으로 Arrhenius equation(6)식이 널리 적용된다.

A : Arrhenius constants

Ea : 활성화에너지 (Cal/mol)

R : 기체상수 (1.986 cal/mol)

T : 절대온도 (°C +273)

K : 반응속도상수

식(6)에 ln를 취하면 식(7)과 같이 되며 ln K와 1/T를 plot하여 기울기로부터 활성화에너지를 유추할 수 있다.

또한 식(8)을 이용하면 실험하지 않은 특정온도에서의 반응속도상

$$ts(T_2) = ts(T_1) \times \frac{1}{Q_{10}^{(T_2-T_1)/10}} \text{-----}(9)$$

수도 구할 수 있다. 식품품질변화와 같은 생물학적인 반응이 대개 온도의 영향을 크게 받는다는 사실은 잘 알려져 있으며 온도가 반응속도에 미치는 영향을 흔히 Q_{10} 값으로 표시하기도 하는데 그 관계식은 식(8)과 같다.

또한 저장기간은 반응속도와 반비례하므로 T_1 에서의 저장기간($ts(T_1)$)과 Q_{10} 값을 알고 있을 때 임의 온도(T_2)에서 저장기간

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \text{-----}(7)$$

($ts(T_2)$)은 다음의 식(9)에 의해서 구할 수 있다.

본 시험에서 품질지표로 선정한 홍화유의 각 온도에서의 반응속도상수를 Table 49에서 구하고 각 저장온도와 반응속도상수의 관계식(식(7))을 이용해 활성화에너지(E_a)와 Q_{10} 값을 구했으며 그 결과

$$Q_{10} = \frac{\text{온도}(T + 10)^\circ\text{C에서의 반응속도}}{\text{온도 } T^\circ\text{C에서의 반응속도}} \text{-----}(8)$$

는 Table 50과 같다.

Table 49. Reactive rate constant, activation energy and Q_{10} value of safflower oil based on acid values

Storage temperature (K)	Reactive rate constant(K)(day ⁻¹)	Ea (Cal/mol)	Q_{10}
283	0.005064		
293	0.005413		
303	0.005761	1098.5	1.07
313	0.006107		
323	0.006451		

다. 홍화유의 유통기한

홍화유의 산가(Table 45)와 각 온도에서의 반응속도상수(Table 49) 및 식(5)를 이용하여 각 온도에서의 유통기한과 Q_{10} 값과 식(9)를 이용하여 우리나라의 연평균기온인 12.5℃와 여름의 더운 날씨를 고려한 25℃에서의 유통기한을 예측하였으며 그 결과는 Table 50과 같다.

따라서 홍화유는 연 평균 기온에서는 10개월 이상이며 25℃를 기준으로 하여도 9개월 이상인 것으로 예측되었다.

Table 50. Shelf-life of safflower oils prepared from safflower seed roasted at 160°C and expellered at 130°C

Storage temp.(°C)	Shelf-life(day)
10	332.8
20	303.7
30	278.5
40	264.9
50	257.0
12.5	327.3
25	293.8

제 4절. 요약

홍화유의 제조 과정에서 볶음온도와 시간은 기호성이 우수하면서도 산화 안정성이 뛰어난 홍화유를 얻기 위한 중요한 요인이다. 본 시험에서는 홍화유 제조시 관능 특성이 가장 우수하게 나타난 조건인 볶음온도 160°C와 Expeller온도(130°C)에서 착유한 압착 홍화유의 이화학적 특성과 저장중 산화안정성 변화를 조사하여 유통기한을 예측하고자 하였다.

본 실험에 사용된 홍화유는 논산 소재 유림식품의 현지공장에서 볶음 후 expeller로 착유하여 유통상태로 갈색병에 주입한 후 10, 20, 30, 40, 50°C에서 저장하면서 산가, 과산화물가와 관능검사를 측정하여 산화 안정성을 예측하였다.

그 결과 홍화유를 50°C에서 150일 동안 저장하면서 측정한 산가는 2.38이었고, 과산화물가는 2.59 meq/kg oil에 불과하여 유통기한은 9개월 이상으로 예측되었다.

따라서 본 실험의 공정을 준수하여 제조한 압착 홍화유의 유통기한은 9개월 이상으로 예측되었다.

제 5 절. 기타 사항

본 실험 결과 홍화유의 산화 안정성은 볶음조건에 따라 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 홍화의 볶음조건(홍화의 품온 160°C), expeller 온도 130°C 조절된 홍화유는 유통기한이 9개월 이상으로 예측되었으나 볶음 및 착유 공정을 다시 설정할 때는 유통기한이

달라질 수가 있다. 따라서 본 실험의 공정을 준수하여 제조한 홍화유의 유통기한은 9개월 정도로 예측된다. 또한 홍화유 제조에 사용하는 원재료의 홍화의 신선도는 홍화유의 안정성에 영향을 주므로 홍화의 보관에도 주의를 해야 할 것이며, 착유한 홍화유는 너무 오래 보관하지 않는 것이 좋다. 오래 보관하게 될 경우 10°C이하의 온도에서 보관하는 것이 바람직하다.

제 6 절. 참고문헌

1. 농촌진흥청 : 약용식물도감, p. 121 (1971)
2. 신호선 : 우리나라 식용유지 산업의 현황과 발전방향, 식품과학과산업, **23**, 3 (1990)
3. 磯田好弘, 최춘언 : α -리놀렌산의 생리기능, 식품과학과 산업, **23**, 58 (1990)
4. Bang, H.O. et al : The composition of the eskimos food in north western greenland, *Am. J. Clin. Nutr.*, **33**, 2657(1980)
5. Hori, T. et al : Effects of dietary essential fatty acids on pulmonary metastasis of ascites tumor cells in rats, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**(9), 3925(1987)
6. Dyerberg, J. : Linolenate-derived polyunsaturated fatty acids and prevention of atherosclerosis, *Nutr. Rev.*, **44**, 125(1986)
7. Yamamoto, N. et al : effect of dietary linolenate/linoleate balance on brain lipid compositions and learning ability of rats, *J. Lipid Research*, **28**, 144(1987)
8. 김혜경, 이양자, 이기열 : 들기름 및 참깨유의 산패도에 미치는 영향, 한국영양학회지 **12**(1), 51(1979)
9. 김영언, 김인환, 이영철, 정숙영, 조재선 : 들깨의 볶음 조건에

따른 홍화유의 산화 안정성 변화, 한국농화학회지, **39**(5),
374(1966)

10. 김영언, 김인환, 이영철 : 볶음공정과 산화방지제가 들기름의 산화 안정성에 미치는 영향, 한국식품과학회지, **29**(2)379(1997)
11. 한국식품공업협회 : 식품공전 II. p.651 - 659, 남형문화, 서울, (1995)

제 7 장 전통식품업체의 주요 착유 시설

제 1절 압착유를 생산하는 전통식품업체의

주요 기기

참기름, 들기름, 고추씨 기름을 생산하는 전통식품업체들의 기계 장치는 주로 정선·세척기, 볶음기, 착유기, 침전탱크, 여과기, 충전기, 캠핑기, 라벨기들을 보유하고 있으며, 참기름의 경우 한가마니(60kg)당 생산량은 수율 44%인 26.4kg을 생산할 수 있다.

Table 51. Main machinery of traditional oil factory

기기명	특징	사양
정선·세척기	<ul style="list-style-type: none"> - 정선기의 석발채가 전부 스텐레스로 제작하여 내구성이 길도록 한다. - 석발채가 3단으로 분리되어 석발상태가 양호토록 한다. - 석발채의 분해, 결합이 용이하여 청소 및 교체가 용이하도록 한다. - 별도로 사이즈론이 부착되어 있어 집진이 되도록 하여 이물 분리를 쉽도록 한다. - 시간당 200kg - 1000kg까지 작업할 수 있도록 한다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 가로 : 90cm, 세로 : 90cm, 높이 : 140cm 용량 : 200kg용 - 가로 : 140cm, 세로 : 120cm 높이: 210cm 용량 :500kg용 - 가로 : 200cm, 세로 : 160cm, 높이 : 240cm 용량 :1000kg용

< continued Table 51 >

기기명	특징	사양
자동볶음기	<ul style="list-style-type: none"> - 술 전체의 주물을, 바닥은 20mm 테두리는 10mm의 두께로 선반 가공한다. - 기어 모터를 사용하여 외부로 돌출되는 벨트나 풀리가 필요 없도록 하여 설치 장소를 적게 차지하도록 한다. - 술에 스테인레스 뚜껑을 하여 외부로 연기를 뽑아내어 내부로 연기가 나지 않도록 한다. - 전자 콘트롤을 하여 사용 간편하도록 하며, 원료가 원하는 품온에 도달하면 벨이 울려 원료가 타는것을 방지한다. - 볶여진 술의 개폐문을 열면 자동으로 원료가 밖으로 나오도록한다. - 시간당 50kg - 100kg 처리 용량 	<ul style="list-style-type: none"> - 가로 : 80cm, 세로 : 75cm, 높이 : 120cm 용량 : 50kg용 - 가로 : 115cm 세로 : 105cm 높이 : 150cm 용량 : 100kg용
연속식 자동볶음기	<ul style="list-style-type: none"> - 원료의 투입, 볶음, 배출이 완전 자동으로 조절되므로 인력 절감효과가 뛰어나다. - 착유설비가 입체적으로 설치되므로 설치 면적을 극대화 할 수 있다. - 원료의 투입과 볶여진 원료의 연속배출로 작업이 매우 안정적으로 이루어진다. - 연속적으로 볶아서 배출된 원료를 곧바로 착유하므로 공정이 연속적으로 이루어져 생산성이 뛰어나다. - 원료의 투입, 배출과 화력 조절을 자유롭게 할 수 있으므로 작업량을 시간당 80 -150kg으로 자유롭게 조절할 수 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 가로 : 2400cm 세로 : 3500cm 높이 : 3500cm 용량 : 80-150kg

< continued Table 51 >

기기명	특징	사양
자동 기름 착유기	<ul style="list-style-type: none"> - 원료의 투입과 착유 유박의 배출, 착유된 기름의 배출이 모두 자동으로 진행된다. - 착유구간을 기존보다 길게 연장하여 저속회전으로 착유율이 높고, 저온 착유가 가능하므로 착유된 기름의 맛과 향이 뛰어나다. - 소량을 착유하여도 착유율이 높다. - 기계의 설치 면적을 적게 차지한다. - 착유과정이 간단하므로 인력과 시간이 절약된다. - 착유과정이 위생적이며, 착유된 기름은 진공여과를 시키므로 기름에 찌꺼기가 적고 위생적이다. - 여과통은 투명한 특수유리로 제작되어 뚜껑을 열어보지 않고도 기름의 양을 확인할 수 있다. - 원료 및 기름과 접촉하는 부분은 모두 SUS304로 제작되어 위생적이며 외관상으로도 보기 좋다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 가로 : 80cm, 세로 : 60cm, 높이 : 95cm 용량 : 100kg용 - 가로 : 125cm, 세로 : 90cm, 높이 : 140cm 용량 : 550kg용 - 가로 : 150cm, 세로 : 105cm, 높이 : 150cm 용량 : 750kg용 - 가로 : 170cm, 세로 : 190cm, 높이 : 165cm 용량 : 950kg용
자동 착유기	<ul style="list-style-type: none"> - 볶을 수 없는 씨앗을 착유하는데 적합하다. - 착유율이 높다. - 볶음장치를 사용하지 않으므로 설치면적을 적게 차지하고 볶음장치를 가동하는데 드는 비용이 절감된다. - 모든 기능이 자동으로 작동되므로 운전이 쉽고, 인력과 시간이 절약된다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 가로 : 170cm, 세로 : 140cm, 높이 : 160cm 용량 : 800kg용

< continued Table 51 >

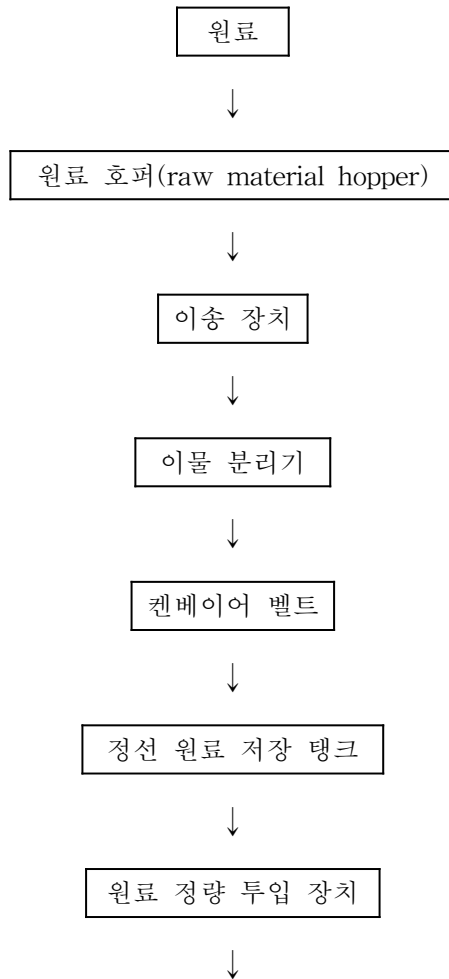
기기명	특징	사양
필터프레스	- 여과포의 교환이 용이토록 하다.	- 가로 : 210cm 세로 : 140cm 높이 : 130cm 용량 : 100- 300L/hr - 가로 : 300cm 세로 : 150cm 높이 : 210cm 용량 : 300- 500L/hr

제 2 절. 최신타 자동 착유 system

이 system은 시간당 400kg - 1000kg을 기준으로 고안한 공정이다. 원료를 원료 처리 호퍼(hopper)에 넣으면 자동으로 엘리베이터식으로 이물 분리기(separator)로 옮겨져 모래, 먼지와 금속조각, 종실 껍질 등을 제거하도록 한다. 이물을 제거한 원료를 원료 저장 탱크로 콘베이어로 이송한다. 원료 저장탱크에서 일정량이 공급될수 있도록 하여 볶음기로 원료를 투입한다. 이때 역시 콘베이어 등을 이용할 수 있다. 볶음기(roaster)는 온도가 100 - 250°C로 가열할 수 있도록 온도가 조절 되어야 하며, 원료의 종류에 따라 볶음온도를 달리한다. 볶은 원료는 보온되면서 expeller로 자동 착유 되도록 하며, expeller 역시 100 - 250°C로 가열할 수 있도록 온도가 조절 되어야 하며, 원료의 종류에 따라 screw의 속도 및 feeding 속도를 달리한다. 착유한 착유박은 착유박 탱크로 스크류 콘베이어를 통해 자동 이송 시킨다. 착유박은 비료나 사료로 사용할 수 있도록 한다.

착유한 기름은 기름 집유 탱크로 모은 후 정치 탱크로 이송한다. 정치 탱크에서 가압 여과기(filter press)로 기름을 여과하고, 여과박 및 침전물은 착유박 탱크로 이송한다. 여과한 기름은 파이프를 통하여 포장라인으로 옮겨 일정량이 충전 될 수 있도록 충전기를 통하여 병입시킨다. 병입후 라벨링하여 제품화 한다. 이것을 flow chart로 그리면 다음과 같다.

Fig. 12. Flow sheet for system of advanced oil preparation



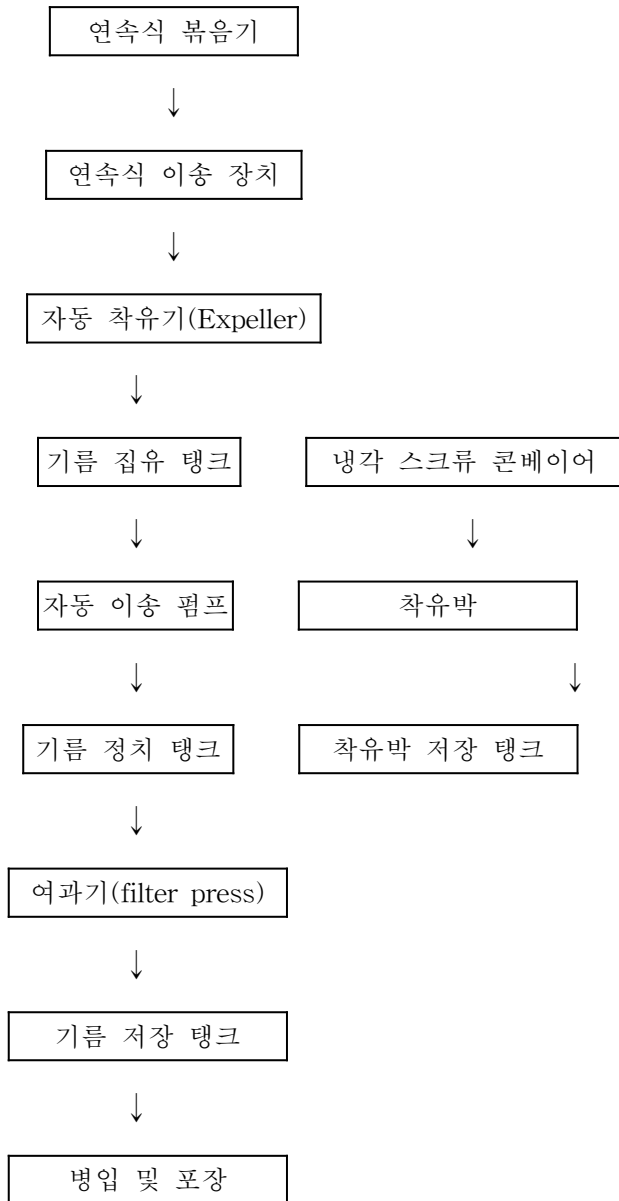


Table 52. Characteristics of unit in oil processing

기기명	특징
원료 호퍼	원료 투입 장치라 할 수 있다. 코니컬(conical) 형태가 있다.
스크류 콘베이어	고무 벨트로 구성한다. 모터(주로 1/30 geared motor)로 운전한다.
분리기	원료에서 모래, 먼지 등을 제거한다. 사이클론(cyclone)으로 집진하며, 이때 사용하는 모터는 주로 4 Pole, 3HP이다.
원료 저장탱크	이물을 제거한 원료를 운송하여 임시로 보관한다. 원료의 양을 알수 있도록 igh-low level 스위치가 있어야 하며, 자동으로 원료 이송을 할 수 있도록 잠금-열림 장치가 설치되어야 한다.
원료 투입장치	일정량을 볶음기에 들어갈 수 있도록 치인 컨베이어 형태로 만든다. 보통 3 HP, 1/30 geared motor를 사용한다.
볶음기	자동 온도 조절 장치가 부착되어 있어 원료의 품온이 원하는 온도에 도달하면 볶음 기능이 멈춰서 볶은 원료가 배출되도록 한다. 전기나 가솔린 버너로 온도를 조절할 수 있으며, 원료를 섞어주는 교반기가 부착되어 있어야 한다.
압착기	참깨 등을 착유시 사용한다. 압력은 700kg/cm2까지 사용할 수 있도록 유압실린더나 공기압실린더를 사용한다.
Expeller	익스펠러에 사용하는 모터는 6 Pole, 7.5HP, 1/10 gear 모터이다. 사용하는 원료에 따라 screw pitch의 길이가 달라지며, 전기로 expeller의 온도를 일정하게 조절
착유박 스크류 콘베이어	압착후 연속적으로 착유박(cake)를 제거하도록 한 것으로 모터는 5HP, 1/30 gear 모터를 사용한다.
착유박 탱크	일시적으로 착유박을 보관하는 탱크로 냉각수로 냉각할 수 있거나 찬공기로 냉각하여 착유박이 타지 않도록 한다.
집유장치	일시적으로 착유한 기름을 모으는 장치로 기름의 양을 알 수 있도록 high -low level 스위치를 부착하며, 자동 펌프와 모터를 부착하여 기름의 양을 조절할 수 있도록 하며, 기름 저장량이 적어지면 펌프가 작동하여 기름을 집유장치로 이송토록 하고 기름양이 많아지면 펌프가 멈추어 지도록 하여 기름 저장량을 일정하게 유지토록 한다.
여과기(FILTER PRESS)	형태는 H-beam형이며, 필터보드는 P/P재질, 여과포는 P/E를 사용한다. 이때 사용하는 펌프는 viking pump로 가압하면서 여과할 수 있도록 한다.

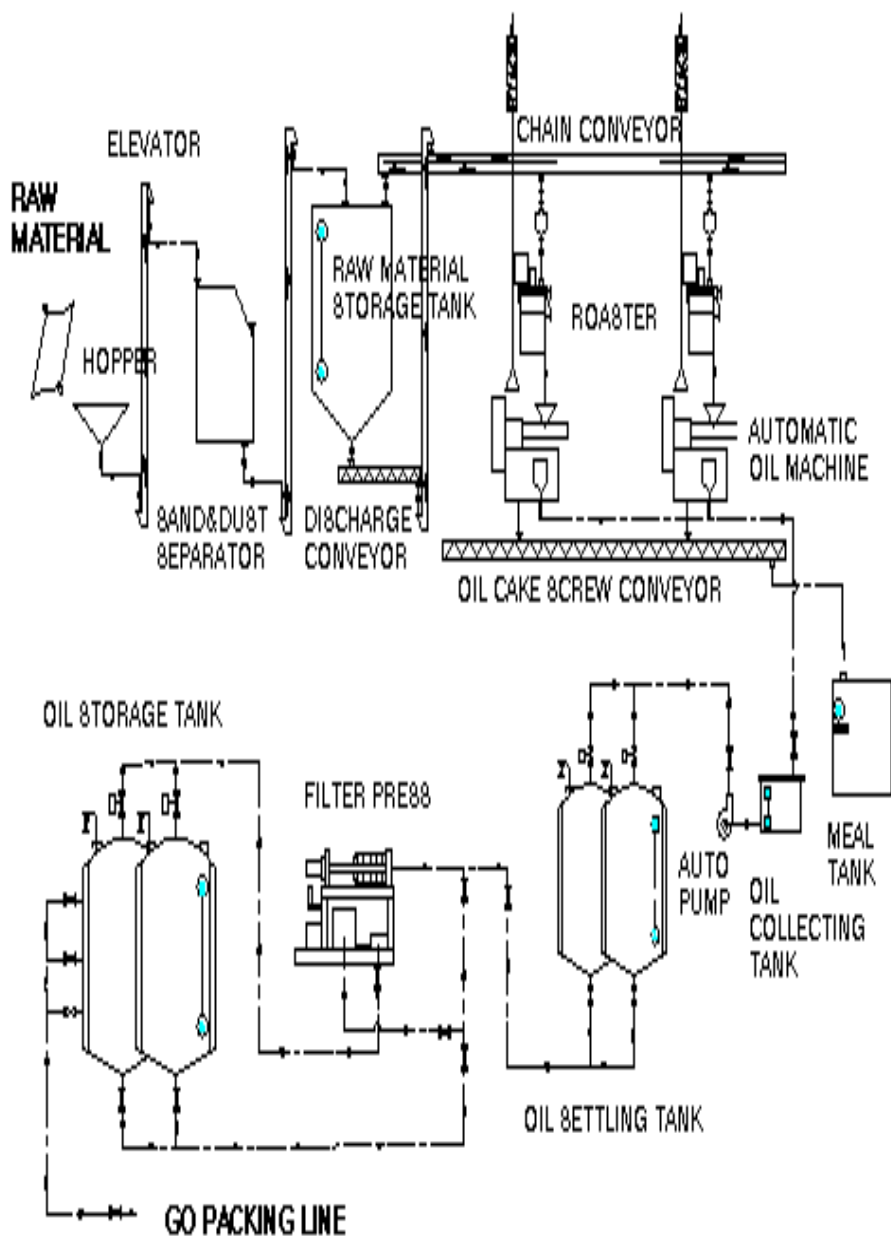


Fig. 13. Diagram of advanced oil extraction for traditional oil factory

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구 결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.