

## 잣 지방질의 산화 안정성에 관한 연구

김 명 · 이숙희 · 유정희\* · 최홍식

부산대학교 식품영양학과, \*숙명여자대학교 식품영양학과

### Studies on the Oxidative Stability of Pinenut Oil

Myung Kim, Sook-Hee Rhee, Jung-Hee Ryu\* and Hong-Sik Cheigh

Department of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan  
Department of Food Science and Nutrition, Sookmyung Women's University, Seoul

#### Abstract

The oxidation behaviour of Pinenut(*Pinus Koraiensis* S & Z) oil during storage were studied. And the oxidative stability of different oil samples by refining stage were also measured. The oil in whole pinenut or mashed pinenut was very stable during the storage at 35°C for 10 weeks however, the oxidation rate was enhanced when pinenut oil was extracted and isolated from nut cake. On the other hand, crude oil was most stable and the highly purified pinenut oil was least stable, with other samples being intermediate in stability. The changes of fatty acid composition of various pinenut oil samples during storage were also discussed.

Key words: pinenut oil, oxidative stability, refining effect on stability

#### 서 론

독특한 풍미를 가진 잣은 전통식품의 재료로써 옛부터 사용되어져 왔고, 잣에 지방함량이 대단히 많다는 사실이 알려진 이래 잣의 일반성분 조성에 대한 연구<sup>(1)</sup>와 잣 지방질 및 지방산 조성에 대한 연구<sup>(2-4)</sup>가 행해진 바 있다. 또한 잣 지방질의 triglyceride 조성이 분석되어 졌고<sup>(5)</sup>, 잣 지방질의 구성성분의 정량 및 각 획분의 지방산 조성에 대한 체계적인 연구<sup>(6)</sup>가 행해진 바 있다. 잣에는 지방질이 65% 이상 함유되어 있으며, 그 지방질의 80% 정도가 불포화 지방산이고 그 중에서도 특히 리놀레산의 함량이 대단히 높다. 따라서 성분상으로 보면 잣 지방질은 저장중 공기중의 산소와 쉽게 반응할 것으로 생각된다.

한편 이와는 반대로 잣 지방질의 산화반응에 억제기능을 가지고 있는 각종 천연 항산화제가 함유되어 있을 수도 있어, 잣 지방질의 산화속도는 크게 지연될 수도 있을 것으로 사료된다. 그러나 이와같은 특성을 갖는 잣 지방질의 저장중 일어나는 산화양상이나 동지방질의 산화 안정성에 관한 연구는 아직 없는 듯하다. 따라서 본 연구에서는 잣을 저장조건을 달리하여 산화양상을 살펴 봄과 아울러 조지방질이 갖는 높은 산화 안정성에 대해 그 산화

기전을 규명해 보기 위해 먼저 정제 단계별 잣 지방질의 산화양상을 살펴보았기에 그 결과를 보고하고자 한다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

본 실험에 사용한 잣(*Pinus Koraiensis* S & Z)은 1986년 12월 홍천지역에서 수확된 것을 산지에서 직접 구입하여 -20°C를 유지하는 냉동고에서 보관하면서 분석 시료로 사용하였다. 동시료의 조지방질 함량은 69.2%이고 수분함량은 5.5%였다.

##### 지방질의 분석

지방질의 산값은 AOCS cd 3a-63<sup>(7)</sup>, 과산화물 값은 AOCS cd 8-53<sup>(7)</sup>, 카보닐 값은 ansidine test<sup>(8)</sup>에 의하였으며 tocopherol 정량에는 Emmerie-Engel 변법에 의한 비색정량법<sup>(9)</sup>에 준하여 분석하였으며 흡광도 측정에 사용한 분광광도계는 Cecil CE 292, England였다. 또한 조지방질 및 정제지방질은 1.0N-KOH 95% ethanol로 비누화한 다음 14% BF<sub>3</sub>-methanol 3mL를 가하여 지방산 methyl ester로 만든 다음 GLC(Shimadzu GLC-7AG, Japan)로써 지방산 조성을 분석하였다. 이때의 분석조건은 컬럼: 15% DEGS on shimalite AW(60-80 mesh) 유리컬럼(3.1m×3.2mm

Corresponding author: Hong-Sik Cheigh, Department of Food Science and Nutrition, Pusan National University, 30 Jangjun-dong, Kumjung-gu, Pusan 609-735

i.d.), carrier gas: 질소(유속 40ml/min), 컬럼온도: 195°C, 검출기 온도: 250°C, 검출기: FID를 사용하였다.

**부분 정제 지방질 및 정제 지방질의 조제**

Chloroform-methanol(2:1, v/v)로 10-12시간 추출한 조지방질을 탈검, 탈산, 탈색의 일련의 과정<sup>(10,11)</sup>을 거쳐 탈검된 잣지방질(D-PNO), 탈검 탈산된 잣지방질(DA-PNO), 탈검 탈산 탈색된 잣지방질(DAB-PNO)을 조제한 다음 DAB-PNO를 Mistry 등의 방법<sup>(12)</sup>에 따라 정제하였다. 즉, 활성화시킨 Silicic acid(100mesh, Mallinckrodt 2847, USA) 350g을 충전시킨 유리컬럼(96.52cm×4.57cm)에서 감압하에 지방질을 통과시킨 후 hexane 300ml로 컬럼을 용출시키고 무색의 지방질층과 hexane 층을 모두 모아 정제지방질(P-PNO)로 하였다.

**잣 저장상태별 함유 지방질의 자동산화 조건**

겉껍질과 속껍질을 제거하고 정선한 잣(W-PN)과 W-PN을 100°C 끓는 물에서 3분간 효소 불활성화 시킨 후 면포로 잘 닦고 진공 dry oven에서 수분함량이 W-PN과 거의 동일한 상태(5.5±0.3%)가 되게 한 잣(B-PN), W-PN을 마쇄한 잣가루(M-PN)를 각각 10g씩 100ml 삼각 flask에 담아 35°C 항온기에서 10주간 자동산화 시키면서 그 산화양상을 측정하였다. 또한 hexane으

로 추출한 조지방질(C-PNO)도 함께 비교하였으며, 이때 W-PN, B-PN 및 M-PN의 산화양상 측정을 위한 지방질 추출용매로는 hexane을 이용하였다.

**추출 잣 지방질의 자동산화 조건**

지방질의 무게변화 측정은 Kwon 등의 방법<sup>(13)</sup>에 따라 각각의 시료 0.5g씩을 향량이 된 직경 2.3cm의 향량병에 정확히 취하고 두경을 단지 않은 상태로 35°C 항온기에서 자동산화 시키면서 산소흡수에 의한 무게의 증가를 24시간 간격으로 ±0.1mg까지 정확히 측정하였다. 또한 각각의 시료 10g씩을 100ml 삼각 flask에 담아 두경을 단지 않은 상태로 35°C 항온기에서 10주간 자동산화 시키면서 과산화물값 및 카보닐값의 변화를 앞에서 설명한 방법으로 각각 분석하였다.

**결과 및 고찰**

**잣 저장 상태별 함유 지방질의 산화양상**

W-PN, B-PN, M-PN 및 C-PNO를 함께 자동산화 시키면서 산값, 과산화물값 및 카보닐값의 변화를 측정 한 결과는 Fig. 1과 같다. W-PN, B-PN에 비해 M-PN의 경우 조직의 파쇄로 인해 가수분해가 일어나, 다른 식물유<sup>(14)</sup>등에 비해 산값이 대단히 낮은 것으로 보아 효소에 의한 가수분해가 그다지 크지 않음을 알 수 있었다. 또한 C-PNO는 산값이 서서히 상승된 후 6주부터

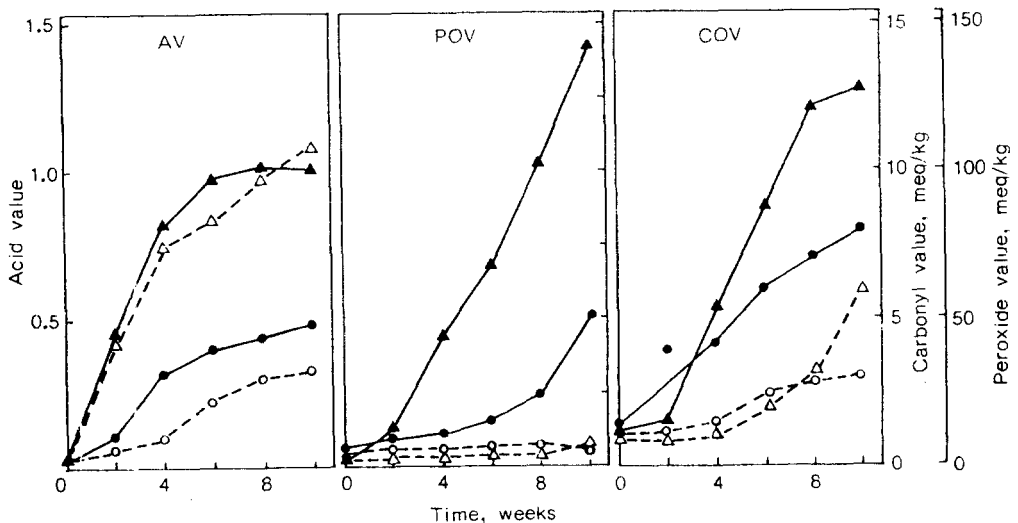


Fig. 1. Changes of acid value, peroxide value and carbonyl value in various pinenut samples (hexane extractable) during storage at 35°C.

○—○: whole pinenut, ●—●: blached pinenut, △—△: mashed pinenut, ▲—▲: crude pinenut oil

거의 일정 수준을 유지하는 것으로 나타났으며 이런 현상은 유리지방산의 생성과 2차 산물로의 분해가 함께 일어나기 때문이라고 여겨진다. 과산화물 값은 W-PN, M-PN에서는 10주까지 거의 증가되지 않았으며, B-PN에서는 자동산화중 서서히 증가됨을 볼 수 있었다. 이것은 blanching 처리에 기인된 초기 과산화물 값의 증가에서 오는 차이로 여겨지며 Angelo 등<sup>(15)</sup>은 생땅콩보다 water blanching 처리한 땅콩에서 오히려 산화가 촉진되며, spin blanching 처리한 땅콩의 경우 생땅콩과 비슷한 산화양상을 나타냄을 보고하고 있다. 또한 W-PN 및 B-PN의 경우 카보닐값의 변화가 서서히 진행되나 C-PNO에서는 4주 이후 급격한 증가를 보이고 있으며 이는 과산화물값의 변화와도 일치하였다. 따라서 10주간 저장할 때 추출지방에 비해 비록 조식을 파괴하여도 갖의 상태로 저장할 경우가 더욱 안정함을 알 수 있었다.

#### 조지방질 및 정제 지방질의 화학적 특성 및 안정성

Table 1에 나타난 바와 같이 DA-PNO의 경우 산값이 0.15로 유리지방산이 거의 제거되어졌으며 정제단계에 따라 산값, 과산화물값, 카보닐값 및 총 tocopherol의 함량이 점차 감소되었다. 그리고 449nm에서의 흡광도는 D-PNO는 0.95, DA-PNO는 0.85로 정제단계를 거칠 수록 낮아졌으며, 특히 P-PNO의 경우 산값 및 과산화물값은 거의 측정되지 않았으며 총 tocopherol의 함량 역시 0.82mg 이하로 나타났고 449nm에서의 특징적인 흡수대는 찾아볼 수 없었다. 한편 조지방질 및 각 단계의 정제과정을 거친 지방질을 자동산화시키면서 무게변화를 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 정제단계를 거칠 수록 안정성은 감소되었다. 특히 무게 증가율이 1%에 도달하는데 걸리는 시간을 기준으로 할 경우 P-PNO의 산화안정성은 C-PNO의 1/5.5에 해당되었다. 이런 경향

은 정제과정중 제거되어 버린 tocopherol 및 인지방질<sup>(6)</sup>이 산화안정성을 감소시키는 큰 요인으로 작용하기 때문이라고 여겨진다. Park 등<sup>(16)</sup>은 대두유의 산화안정성이 정제과정에 의해 크게 감소된다고 하였으며, Hildebrand 등<sup>(17)</sup>은 tocopherol에 인지방질이 첨가되었을 때 대두유의 산화안정성이 증가되었으며 특히 phosphatidylinositol 및 phosphatidyl ethanolamine이 phosphatidyl choline보다 효과적임을 보고한 바 있다. 그리고 탈색과정에서는 prooxidant로 작용하는 conjugated compound가 제거되며 off flavor stability를 가지게 된다고 보고<sup>(18)</sup>된 바 있음으로 보아 동일 조건에서는 DA-PNO보다 DAB-PNO에서 그 산화안정성이 높음을 알 수 있었으며 이들의 보고<sup>(16-18)</sup>는 본 실험의 결과와 일치하였다.

한편 C-PNO, D-PNO 및 DA-PNO를 각각 자동산화시키면서 그 산화양상을 살펴본 결과는 Fig. 3과 같다. C-PNO의 경우 10주간 저장에서도 과산화물값은 거의 안정하였으며 D-PNO는 10주 후에 110, DA-PNO는 150에 도달하였으며 이런 변화는 무게증가에서도 알 수 있듯이 C-PNO의 안정성을 나타내는 것으로 여겨진다. 카보닐값에서도 마찬가지로 DA-PNO, D-PNO 순으로 급격한 증가를 나타내었으나 C-PNO의 경우 10주 후에도 그값의 증가는 거의 찾아볼 수 없었다.

그리고 이들의 저장 초와 10주간 저장 후의 지방산 조성변화를 Table 2에 나타내었다. D-PNO 및 DA-PNO의 조성은 C-PNO의 조성에 비해 정제과정중 제거된 불순물 및 인지방질 등으로 인하여 다소 포화지방산이 감소되고 불포화지방산이 증가되는 경향을 나타내고 있었다. 그러나 10주의 후의 D-PNO 및 DA-PNO의 지방산 조성은 산화가 진행됨에 따라 리놀레산(18:2)의 함유율이 낮아진 반면 스테아르산(18:0), 올레산(18:

Table 1. Chemical characteristics of various pinenut oil samples each process of refining

Pinenut oils	AV	POV	COV	Total tocopherols	Absorbance (at 449nm)
Crude oil	0.69	2.23	1.30	55.51	0.99
Degummed oil	0.59	2.78	1.20	49.73	0.95
Degummed and alkali refined oil	0.15	1.83	1.00	49.45	0.85
Purified oil <sup>a</sup>	ND <sup>b</sup>	0.32	ND <sup>b</sup>	0.82	0.13

<sup>a</sup> Purified oil was prepared by the serial treatment of degumming, alkali refining, bleaching and silicic acid column refining.

<sup>b</sup> ND; Not detected.

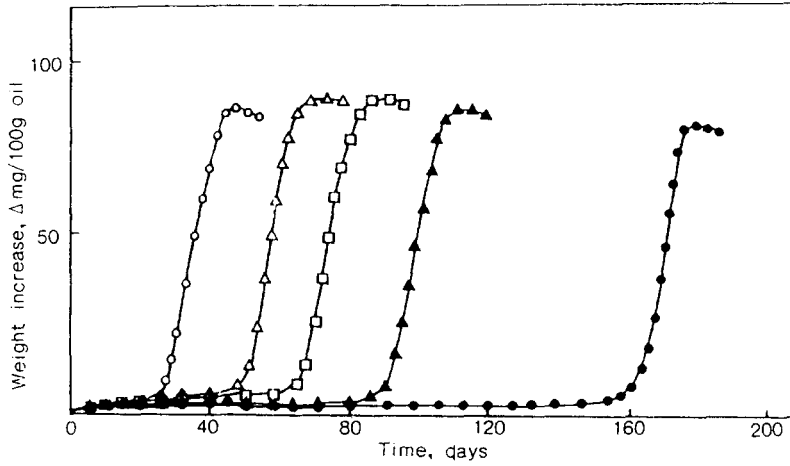


Fig. 2. Weight increase of various pinenut oil samples during autoxidation at 35°C.

○—○: purified pinenut oil, □—□: degummed and alkali refined and bleached pinenut oil, △—△: degummed and alkali refined pinenut oil, ▲—▲: degummed pinenut oil, ●—●: crude pinenut oil

Table 2. Fatty acid composition of various pinenut oil samples at initial and final day of storage (Area %)

Fatty acid	Initial day			Final day <sup>a</sup>		
	C-PNO <sup>b</sup>	D-PNO <sup>c</sup>	DA-PNO <sup>d</sup>	C-PNO	D-PNO	DA-PNO
12:0	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
14:0	Trace	0.1	Trace	Trace	Trace	Trace
16:0	5.1	5.3	5.2	5.4	5.5	5.5
18:0	1.9	1.8	1.8	2.1	2.1	2.1
18:1	25.3	25.4	25.6	26.5	27.4	27.8
18:2	43.7	43.8	45.4	43.4	42.2	42.9
20:0	17.6	16.7	15.7	17.4	16.8	15.9
18:3	2.3	2.3	2.0	1.8	2.1	2.0
20:1	0.9	1.0	1.0	0.6	1.0	0.9
20:2	0.9	0.7	0.8	0.6	0.5	0.6
20:3	2.3	2.9	2.9	2.2	2.4	2.4
20:4	0.1	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
SFA	24.6	23.9	22.5	23.9	24.4	23.5
MUFA	26.2	26.4	26.6	26.1	28.4	28.7
PUFA	49.3	49.7	51.1	48.0	47.2	48.0

<sup>a</sup> After storage 35°C for 10 weeks.

<sup>c</sup> D-PNO: Degummed pinenut oil,

<sup>b</sup> C-PNO: Crude pinenut oil,

<sup>d</sup> DA-PNO: Degummed and alkali refined pinenut oil,

SFA, saturated fatty acids; MUFA, monounsaturated fatty acids; PUFA, polyunsaturated fatty acids.

1) 등의 SFA, MUFA 의 함유율이 상대적으로 높아진 조성을 나타내었다. C-PNO 는 다른 지방질에 비해 그 변화의 폭이 적었으며 비교적 안정된 상태를 유지하였다.

요 약

잣을 저장조건을 달리하여 산화양상을 살펴보고 이어

정제단계별로 산화양상에 따른 변화를 살펴보고았다. 잣을 35°C에서 10주간 저장하면서 함유지방질의 산화양상을 살펴본 결과 잣 알갱이 상태는 조식을 마쇄하더라도 지방질로 추출한 상태보다 대단히 높은 산화안정성을 나타내었다. 또한 조지방질은 정제단계를 거칠 수록 그 산화안정성이 감소되었으며 정제지방질, 탈검 및 탈산된 지방질, 탈검 탈산 및 탈색된 지방질, 탈검된 지방질, 조지방질

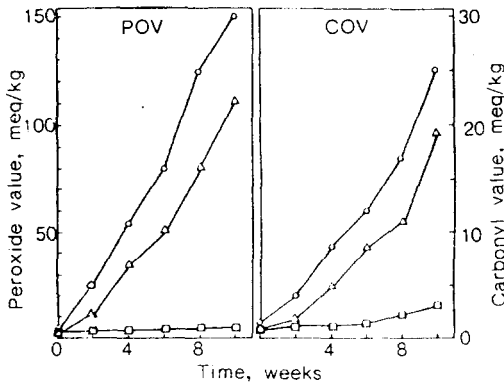


Fig. 3. Changes of peroxide value and carbonyl value in various pinenut oil samples (chloroform-methanol extractable) during autoxidation at 35°C.

□—□ : crude pinenut oil,  
 △—△ : degummed pinenut oil,  
 ○—○ : degummed and alkali refined pinenut oil

순으로 산화 안정성이 높아졌다. 이것은 정제단계에서 제거된 물질들이 산화 안정성을 증가시키는 요인으로 작용하는 것으로 여겨진다.

문 헌

- 백광옥 : 백자실 성분에 관한 영양학적 연구(1), 농화학회지, 9, 65(1968)
- 모수미 : 한국산 각종 종실유의 지방산에 관한 연구, 한국영양학회지, 8(2), 19(1975)
- 김지문, 윤한교 : 잣나무 종실의 지방산 및 아미노산 조성에 관한 연구, 충남대 농업기술연구보고, 2(2), 469(1975)
- 김중숙 : 잣의 지방질 성분에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문 (1987)
- 천석조 : 잣기름의 triglyceride 조성, 한국식품과학회지, 16(2), 179(1984)
- 김 명, 이숙희, 최홍식 : 잣지질 성분의 분획정량 및 각획분의 지방산 조성, 한국영양식량학회지, 13(4), 406(1984)
- AOCS : Official and Tentative Method of AOCS, 3rd ed., JAOCS, Champaign, (1973)
- Henick, A.S., Benca, M.F. and Michell, Jr. J.H. : Estimating carbonyl compounds in rancid fat and foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 88(1954)
- Tsen, C.C. : An improved spectrophotometric method of the determination of tocopherols using 4, 7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Anal. Chem.*, 33, 849(1961)
- 최홍식 : 식용유지 및 지용성 생리활성 물질의 개발 및 정제 기술연구. 과학기술처 보고서, M 200(1.2.3)-1988-5(1983)
- Swern, D. : Bailey's industrial oil and fat products. Vol. 2 Wiley Int. pub., New York, 269(1982)
- Mistry, B.C. and Min, D.B. : Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, 52, 786(1987)
- Kwon, T.W., Snyder, H.E. and Brown, H.G. : Oxidative stability of soybean oil at different storage of refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1843(1984)
- Aibara, S., Ismail, A., Yamashita, H., Ohta, H., Sekiyama, F. and Morita, Y. : Changes in rice bran lipids and free amino acids during storage. *Agric. Biol. Chem.*, 50(3), 665(1986)
- Angleo, A.J., Kuck, J.C., Hensarling, T.P. and Ory, R.L. : Effects of water and spin blanching on oxidative stability of peanuts. *J. Food Proc. Preserv.* 1, 249(1977)
- Park, D.K., Terao, J. and Matsushita, S. : The isomeric compound of hydroperoxide formed by autoxidation of unsaturated triglycerides and vegetable oils. *Agric. Biol. Chem.*, 45, 2071(1981)
- Hilderbrand, D.H., Terao, J. and Kito, M. : Phospholipids plus tocopherols increase soybean oil stability. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 552(1984)
- Cowan, J.C. : Key factors and recent advances in the flavor stability of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 300A (1966)

(1988년 9월 7일 접수)