

들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 산화방지 작용

안태회 · 김종수 · 박성준 · 김현위 · 박기문 · 최춘언

오뚜기 중앙연구소

Antioxidative Effect of Commercial Lecithin on the Oxidative Stability of Perilla Oil

Tae-Hoe Ahn, Jong-Soo Kim, Seong-Joon Park, Hyeon-Wee Kim,

Ki-Moon Park and Chun-Un Choi

Ottogi Research Center

Abstract

The antioxidative effects of the six commercial lecithins, tocopherols, citric acid and ascorbyl palmitate on refined perilla oil were investigated by active oxygen method (AOM, hrs at 97.8°C) and oven test. Except for the lecithin I (acetone insoluble content 55%), the induction time on perilla oil treated with commercial lecithins at 5% level was longer than that of refined soybean oil. When the concentration of lecithin (0.5, 1, 2.5, 4 and 5%) in perilla oil was increased, enhanced the antioxidative effect at AOM and oven test. Lecithin also showed synergistic effect with the mixtures of tocopherol, citric acid and ascorbyl palmitate. The antioxidative effect of γ -rich-tocopherol on perilla was higher than that of δ -rich-tocopherol or mixed tocopherol.

Key words: perilla oil, antioxidative effect, lecithin, tocopherol.

서 론

최근 지방산이 영양학적으로 재평가되면서, 알파 리놀렌산(α -linolenic acid)의 새로운 생리기능에 관한 보고가 계속 발표되고 있다. 리놀산이 성장 및 피부의 정상유지에 필요하다는 것은 오래전부터 알려진 사실이지만 rat에 리놀산을 투여하면 알파 리놀렌산 없이도 정상적으로 2세대까지 사육된다는 점 등에서 리놀렌산은 동물에 필수적이 아니라고 생각되고 하였다. 그러나 알파 리놀렌산 유래의 에이코사펜타엔산(EPA), 도코사헥사엔산(DHA)이 뇌, 신경, 망막 등의 구성 성분이라는 것이 밝혀짐에 따라 이들 조직의 기능에 알파 리놀렌산이 필수적이라고 여겨져 왔다. 어류 및 해산동물에 많이 함유되어 있는 EPA의 연구와 더불어 같은 ω -3계 지방산인 알파 리놀렌산에 관한 연구가 행해지면서 들기름 식이를 이용한 동물실험을 통해 알파 리놀렌산이 혈청 지질의 변화⁽¹⁾, 암·암전이의 억제⁽²⁾, 알레르기 체질의 개선⁽³⁾, 학습 능력향상⁽⁴⁾, 망막의 발달⁽⁵⁾, 수명 연장 등⁽⁶⁾과 깊은 관련이 있는 것으로 발표되어 새롭게 주목되고 있다. 이러한 알파 리놀렌산의 생리기능과 관련하여, 55~65% 이상 알파 리놀렌산이 함유되어 있는 알파

리놀렌산의 보고라고 할 수 있는 들기름을 섭취하는 것이 더욱 중요하다고 생각되어 지지만, 알파 리놀렌산은 화학 구조상 3개의 이중결합을 갖고 있는 고도불포화지방으로서 극히 산화되기 쉬운 단점이 있으므로 이에 적절한 항산화제를 첨가하지 않으면 보존성이 문제가 된다.

유지의 보존성을 연장시키기 위한 수단으로서 free radical inhibitor, peroxide decomposer, metal scavenger, synergist, O₂ 결합 억제제(superoxide dismutase, SOD) 등에 관련된 여러 종류의 항산화제 및 상승제가 이용되고 있지만⁽⁷⁾ 유지의 종류, 보관조건 등에 따라 항산화제의 선택을 달리해야 된다는 것은 이미 알려진 사실이다. 그러나 지금까지 들기름의 산화안정성 향상을 위해 비타민 C, 토코페롤의 항산화 효과를 검토한 이 등⁽⁸⁾, 차 등⁽⁹⁾의 연구를 제외하면 별로 많지 않다. 따라서, 본 연구에서는 알파 리놀렌산의 함량이 높고 국내에서 연간 6000톤 정도 생산되는⁽¹⁰⁾ 중요한 유지급원의 하나인 들기름의 산화안정성을 향상시키기 위해 유지의 항산화제⁽¹¹⁾라기 보다는 산화방지 상승제⁽¹²⁾로 유효하다고 알려지고 있고, 또한 과산화물, 카르보닐화합물의 분해제로 작용하기 때문에 과산화물, 카르보닐가의 상승을 억제한다고 보고^(13,14)되어 있으며, 다양한 생리기능⁽¹⁵⁾이 있는 것으로 알려진 레시틴을 첨가하여 항산화성을 검토하였다. 즉 들기름에 용이하게 이용할 수 있는 몇 가지 상업용 레시틴을 첨가하여 가장 우수한 primary antioxidant를 AOM(active oxygen method) 시험으로 스크린

Corresponding author: Tae-Hoe Ahn, Ottogi Research Center, 166-4 Pyeongchon-dong, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea

하고 이를 60, 37°C의 오븐시험을 통해 항산화성을 확인한 다음, 여기에 상승제를 첨가하였을 때의 상승효과를 검토하였기에 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

재료

본 실험의 들기름은 원료 들깨를 볶은 후 착유, 탈갑, 탈산, 탈색, 탈취의 과정을 통해 정제한 것을 사용하였다. 탈취는 $200 \pm 2^\circ\text{C}$, 진공도 3~5 mmHg에서 2시간 동안 실시하였으며, 그 후 40°C까지 냉각하여 진공을 파괴하고 질소를 충전하여 4°C 냉장고에 보관하면서 시료로 하였다. 탈취한 제품의 과산화물가가 산가는 각각 0 meq/kg과 0.05이었다. 불포화지방산이 많이 함유된 들기름의 최적 탈취온도를 설정하기 위해 180, 200, 220, 260°C에서 위의 조건으로 시행한 결과, 구성 지방산 조성 중에 이성화 지방산이 180°C에서는 0%, 200°C에서는 0.2%, 220°C에서는 3.6%, 260°C에서는 32.5%씩 각각 생성되는 것을 capillary GLC 분석으로 확인하여 냄새 및 이성화 지방산의 문제점이 없는 것으로 판단되는 200°C를 탈취온도로 결정하였다.

지방산 조성은 Morisson과 Smith의 방법¹⁶⁾에 따라 methyl ester화하여 가스크로마토그래피(GC)로 분석하였다. 이 때 사용된 GC는 Hewlett Packard 5890(USA)였으며 사용된 column은 polyethyl glycol을 도포한 DB WAX capillary column(0.25 mm×30 m)이고, carrier gas는 Helium을 50 ml/min로 흘리고, split ratio는 100 : 1로 하고, 주입구 온도는 250°C, column 온도는 180°C, 검출기는 FID이고 온도는 250°C로 하였다. 실험에 사용한 들기름의 지방산 조성은 C16 : 0 : 6.2%, C18 : 0 : 1.8%, C18 : 1 : 17.6%, C18 : 2 : 13.0%, C18 : 3 : 61.4% 이었다.

토코페롤 함량은 Tanabe 등¹⁷⁾의 방법을 변경하여 HPLC로 분석하였다. 이 때 HPLC는 Waters 510(USA)였으며, UV detector(295 nm), μ -Porasil column(4 mm×30 cm, Waters사)을 사용하였고 이동상은 n-Hexane : isopropyl alcohol : acetic acid(100 : 0.5 : 0.5, v/v/v), 유속 1.2 ml/min, chart speed 30 cm/hr의 조건하에서 분석하였다.

실험에 사용한 정제 들기름의 토코페롤 함량은 α -toc가 35 ppm, β -toc가 1 ppm, γ -toc가 351 ppm, δ -toc가 7 ppm 이었다.

또한 본 실험에서 사용한 항산화제 및 synergist는 lecithin류¹⁸⁾製油(株) 제품 : 아세톤 불용물 55%(I), 아세톤 불용물 60%(II), 豊年製油(株) 제품 : 아세톤 불용물 65%(III), 아세톤 불용물 60%(V), Ajinomoto(株) 제품 : 아세톤 불용물 60%(IV), 日清製油(株) 제품 : 아세톤 불용물 90%(VI), 일본, tocopherol¹⁹⁾理研 비타민 제품 : δ -rich-tocopherol(T. I), γ -rich-tocopherol(T. III) 제품, II

本油脂 제품 : mixed tocopherol(T. II), 일본, ascorbyl palmitate(F. Hoffman-La Roche Co. Ltd., 스위스)와 구연산(식품첨가용) 이었고, 구연산은 에탄올에 용해시켜 기름에 분산 후 가열, 질소로 치환하면서 에탄올을 제거하였다.

AOM 시험

POV가 100에 이르는 AOM 시험은 Rancimat 679 (Metrohm, 스위스)를 사용하여 공기량 3 l/hr, 시료 2.5g, 온도 $97.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 조건에서 유도시간(induction time, IT)을 측정²⁰⁾하였고 상대시간(relative time, RT)은 유도시간을 항산화제를 첨가하지 않은 유도시간으로 나누어 계산하였다.

Oven 시험

항산화제 첨가 및 무첨가 시료유 20g를 각각 50 ml 칭량병에 취하여 37, 60°C로 조정된 전기항온기에 보존하면서 일본 기준 유지분석법 2.4.12~71에 따라 과산화물가(POV)를 측정하였다.

결과 및 고찰

레시틴의 항산화 효과

상업용 레시틴을 제조회사별 및 농도별로 첨가하고 AOM 시험으로 유도시간을 측정하여 산화안정성을 비교한 결과는 Table 1과 같다. 표에서 나타난 것처럼 레시틴을 첨가하지 않은 시료구와 비교하여 상업용 레시틴을 첨가한 경우 제품별 항산화 효과는 뚜렷한 차이를 나타내었으며 제조회사에 관계없이 첨가량이 증가할 수록 유도시간이 증가되었다. 레시틴 5%를 첨가한 경우 유도시간은 레시틴 I이 8시간, II가 18시간, III이 24시간, IV가 21시간, V가 19시간, VI이 17시간인 것으로 나타나 레시틴 I 제품을 제외하고는 AOM 시험방법과 동일하게 시행한 대두유(권장 유통기한 1년)의 유도시간인 16시간보다 길었으며, 특히 豊年製油社(III) 제품은 상대시간이 12배 정도의 큰 효과가 있었다. 이는 레시틴이 단순히 항산화 상승제로서 작용한다¹²⁾는 견해와는 크게 상반되는 결과이다. 이와 같은 항산화성은 레시틴의 과산화물(hydroperoxide)의 분해작용^{13,14)}에서 비롯되었거나 또는 AOM 시험시료가 갈변화되는 것으로 보아, 레시틴에 함유된 아미노기와 과산화반응물의 2차 생성물인 카르보닐(carbonyl)화합물 및 phosphatidyl inositol에 함유된 당질과의 maillard 반응으로 생긴 생성물이 자동산화물을 억제하였기 때문인 것으로 추정되어지지만 항산화 기작을 규명하기 위해서는 좀더 많은 연구가 필요하다.

Oven 시험

일반적으로 AOM 시험과 같은 Rancimat 법은 고온

Table 1. Changes of the induction time of perilla oil depending on the lecithin products and concentrations

Lecithin	0.5%		1%		5%		10%	
	IT ¹⁾	RT ²⁾	IT	RT	IT	RT	IT	RT
Control	2							
I ³⁾	1.6	0.8	4	2	8	4	17	8.5
II	3.1	1.6	5	2.5	18	9		
III	4	2	6	3	24	12		
IV	4	2	6.9	3.5	21	10.5		
V	4.2	2.1	5	2.5	19	9.5		
VI	4.2	2.1	6.1	3.1	17	8.5		

¹⁾IT: induction time, ²⁾RT: relative time, ³⁾: see the text.

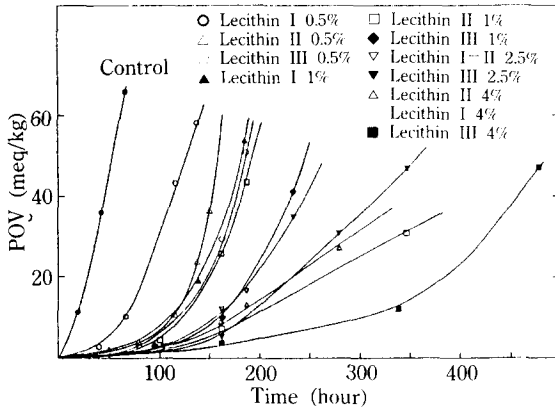


Fig. 1. Effect of lecithin products and concentrations on the oxidation of perilla oil by the oven test at 60°C

에서 공기를 油脂 시료에 강제적으로 주입하는 방법이기 때문에 시간단축, 비용절감 등의 효과는 있지만, 기질 및 항산화제의 종류에 따라 상온에 저장할 때와 저장 안정성의 평가에 있어 차이가 우려된다. 이와 같은 배경에서 1차적으로 Table 1의 결과에서 primary antioxidant 효과가 강하게 나타난 것(III), 보통인 것으로 나타난 것(II), 미약하게 나타난(I) 레시틴을 들기름에 각각 첨가하여 37, 60°C 전기 항온기에서 저장하면서 과산화물가의 변화를 측정 한 결과는 Fig. 1, 2에 나타냈다. 그 결과 Rancimat 법 결과와 거의 같은 수준인 1製油社 I과 II제품, 豊年製油社 III 제품 순으로 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다. 60, 37°C 오븐시험에서 대조구가 각각 25시간, 3일만에 과산화물가가 20 meq/kg까지 상승한 반면, III 제품을 4% 첨가한 60°C 오븐시험과 0.5% 첨가한 37°C 오븐시험에서 각각 380시간, 40일만에 과산화물가가 20 meq/kg까지 상승하여 오븐시험에서도 레시틴은 강력한 항산화 효과가 있음을 보여주고 있다. 즉, 들기름에 첨가한 레시틴은 고온, 저온에서 모두 항산화 효과를 나타내어 BHA, BHT, TBHQ 등의 화학 합성품보다 생리 기능성면에서도 우수하므로 들기름의

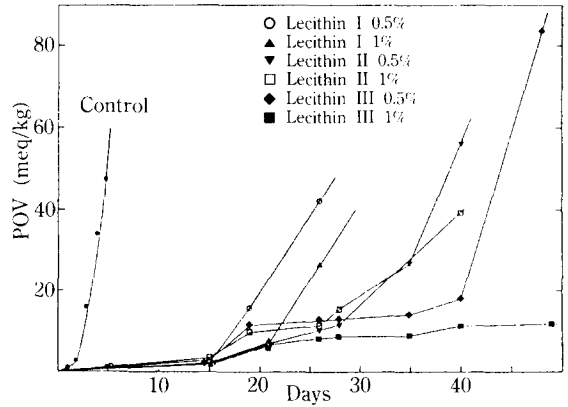


Fig. 2. Effect of lecithin products and concentrations on the oxidation of perilla oil by the oven test at 37°C

Table 2. Combined effect of induction time of tocopherol, lecithin, citric acid or ascorbyl palmitate on the perilla oil determined by AOM

	Tocopherol ^{a)}	Lecithin	Citric acid	Ascorbyl palmitate	IT	RT
	(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)		
	0	0	0	0	2	1
T.I	50	1.0	50	250	11.6	5.8
	100	1.0	50	250	11.0	5.5
	200	1.0	50	250	10.5	5.3
	400	1.0	50	250	10.2	5.1
T.II	50	1.0	50	250	9.2	4.6
	100	1.0	50	250	9.0	4.5
	150	1.0	50	250	8.3	4.2
	200	1.0	50	250	7.4	3.7
T.III	50	1.0	50	250	12.3	6.2
	100	1.0	50	250	12.3	6.2
	400	1.0	50	250	13.5	6.8
	600	1.0	50	250	13.4	6.7

^{a)}T.I(80%); α-toc: 0~3%, β-toc and γ-toc: 45~55%, δ-toc: 45~50%, T.II(40%); α-toc: 7~15%, β-toc and γ-toc: 60~70%, δ-toc: 20~30%, T.III(80%); α-toc: 0~3%, β-toc and γ-toc: 65~75%, δ-toc: 20~30%.

산화안정제로서 적절한 것으로 생각된다.

상승제 첨가효과

Table 1에서 알 수 있는 바와같이 첨가농도가 높을 수록 들기름에 대한 레시틴의 항산화력은 높은 것으로 나타났지만, 과량의 레시틴을 첨가할 경우 기포발생, 이취 등의 문제점이 대두된다. 그래서 이를 해결하기 위해 기포발생, 이취 등에 영향을 미치지 않는 수준인 1% 레시틴에 항산화제 및 상승제인 토코페롤, 구연산, 아스코빌 팔미테이트 등을 첨가하여 AOM 시험에 의한 유도시간을 시험한 결과는 Table 2 및 Table 3과 같다.

Table 3. Changes of induction time of perilla oil determined by AOM test at the varying concentration of lecithin, tocopherol, citric acid and ascorbyl palmitate

Lecithin (ppm)	Tocopherol (%)	Citric acid (ppm)	Ascorbyl palmitate (ppm)	IT	RT
0	0	0	0	2	1
0	0	50	0	2.5	1.3
0	0	0	250	6	3
0.5	0	50	250	12.6	6.3
0.5	200	50	250	13.5	6.8
1.0	200	50	250	15	7.5
1.5	200	50	250	16	8
2.0	200	50	250	21	10.5

Table 2에서와 같이 레시틴 1%, 구연산 50 ppm, ascorbyl palmitate 250 ppm에 토코페롤의 첨가량과 구성비를 각각 다르게 첨가한 결과, 유지에서의 항산화력은 일반적으로 $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ 순이라는 이론⁽¹⁹⁾과는 달리 토코페롤 중 γ -tocopherol의 구성 비율이 높은 제품에서 항산화 효과가 가장 높았다. 이는 식물의 종자유에는 각각의 유지를 보존하기 위해 필요한 항산화제를 갖고 있다는 사실을 상기해 볼 때 들기름에 가장 많이 함유되어 있는 γ -tocopherol이 항산화성이 높다는 것은 의미있는 결과라 생각된다. 한편 δ -rich-tocopherol(T. I)은 항산화 상승 효과가 거의 없었으며 α -tocopherol이 함유된 mixed tocopherol(T. II)은 항산화 작용이 감소되었다. 즉 들기름에서는 α -tocopherol은 오히려 항산화성을 감소시키는 것으로 사료된다. Table 3은 본 실험에 사용한 토코페롤 중 들기름에 가장 항산화력이 뛰어난 γ -rich-tocopherol (T. III) 200 ppm, 구연산 50 ppm, ascorbyl palmitate 250 ppm에 Table 1의 결과에서 들기름에 가장 항산화력이 좋았던 豊年製油社 III 製品를 농도별로 첨가한 결과이다. 레시틴의 양이 증가할 수록 항산화력은 증가하였으며, Table 1과 비교하여 유도시간이 크게 증가한 결과로 보아 토코페롤, 구연산, ascorbyl palmitate 등의 혼합물은 상업용 레시틴과 작용하여 상승효과가 있음을 알 수 있었다. 그러나 동물 체내에서 레시틴이 항산화성이 있는지 아직 확인되지 않았고 또한, tocopherol 중 체내에서 α -tocopherol이 다른 동족체보다 가장 항산화 효과가 강하다는 것을 고려해 볼 때 Horwitt 등⁽²⁰⁾의 이론과 같이 α -tocopherol은 *in vitro*에서의 항산화성과 관계없이 기본적으로 일정량을 첨가해야 체내에서 고도 불포화 지방산이 다량으로 함유된 들기름의 항산화력을 유지할 수 있으리라 생각된다.

요 약

들기름의 산화안정성 향상을 위해 primary antioxidant로 이용한 몇 가지 상업용 레시틴에 토코페롤, 구

연산, ascorbyl palmitate 등의 항산화제 및 상승제를 첨가하여 들기름의 산화방지 효과 및 상승효과를 AOM 시험과 OVEN 시험에 의하여 비교 연구하였다. AOM 시간이 2시간인 들기름에 5%의 상업용 레시틴을 첨가했을 때 辻製油社 I 제품만이 8시간인 것을 제외하고 AOM 시간이 16시간인 정제 대두유의 유도시간 보다 길었다. 레시틴의 종류 및 농도에 따른 AOM 시험 조건에서의 산화안정성과 60, 37°C OVEN 시험에서의 산화안정성은 유사한 실험결과를 나타냈다. 토코페롤은 일반 유지의 경우와는 다르게 γ -rich-tocopherol이 δ -rich-tocopherol과 mixed tocopherol를 첨가한 경우 보다 항산화 효과가 우수하였다. 또한 들기름에 레시틴의 첨가량을 증가할 수록 유도시간이 증가되었으며 레시틴에 대한 토코페롤, 구연산, ascorbyl palmitate의 혼합물은 상승효과가 인정되었다.

감사의 말

본 연구를 위해 지도와 협조를 아끼지 않았던 日本油脂(株) 筑波研究所의 平野二郎, 磯田好弘 그리고 연구소의 모든분들께 감사드립니다.

문 헌

1. 박현서, 한선화 : 사람에서 n-3계 불포화지방산이 Serum Lipoprotein과 지질조성에 미치는 영향. 한국영양학회지, 21, 61(1988)
2. 成澤富雄, 高橋政弘, 目下尚志, 山崎好日兒, 小山裕文, 小棚木均, 西澤幸雄, 小番惠子, 磯田好弘, 平野二郎 : ω -3多價不飽和脂肪酸 α -リノレン酸 高度含有植物油脂, 시노유によるラツ(Rat)ト大腸發癌の抑制, 醫學のあゆみ, 153, 103(1990)
3. Hashimoto, A., Katagiri, M., Toril, S., Dainaka, J., Ichigawa, A. and Okuyama, H.: Effect of the dietary α -linolenate/linoleate balance on the leukotriene production and histamin release in rats. *Prostaglandins*, 36, 3(1988)
4. Coscina, D.V., Yehuda, S., Dixon, L.M., Kish, S.J. and Leprohon-GreenWood, C.E.: Learning is improved by a soybean oil diet in rats. *Life Sci.*, 38, 1789(1986)
5. Neuringer, M., Connor, W.E., Petten, C.V. and Bastard, L.: Dietary omega-3 fatty acid deficiency and visual loss in infant Rhesus Monkeys. *J. Clin. Invest.*, 73, 272(1984)
6. Shimokawa, T., Moriuchi, A., Hori, T., Saito, M., Naito, Y., Kabasawa, H., Nagae, Y. and Matsubara, M.: Effect of dietary α -linolenate/linoleate balance on mean survival time, incidence of stroke and blood pressure of spontaneously hypertensive rats. *Life Sci.*, 43, 2067(1988)
7. 五十風修, 金田尚志, 福腸博保, 美濃眞 : 過酸化脂質と營養, 光生堂, p.238(1986)
8. 이옥숙, 신현경 : 역 미셀계를 이용한 들기름의 산화안정성 향상에 관한 연구. 한국식품과학회지, 21, 706(1989)

9. 차가성, 최춘언: 랜시매트법에 의한 들기름의 산화안정성 측정. 한국식품과학회지, 22, 61(1990)
10. 한국농촌경제연구원: 식품수급표(1988)
11. Bhatia, I.S., Kaur, N. and Sukhija, P.S.: Role of seed phosphotides as antioxidant for ghee (butter fat). *J. Sci. Food Agric.*, 29, 747(1978)
12. Dziedzic, S.Z. and Hudson, B.J.F.: Phosphotidyl ethanolamine as a synergist for primary antioxidants in edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1042(1984)
13. Lee, J.H., Fujimoto, K. and Kanerta, T.: Peroxide-decomposing activities of antarctic Krill lipids and certain other oils. *Agric. Biol. Chem.*, 47, 2001(1983)
14. Miyazawa, T., Yamaguchi, M., Lee, J.H., Fujimoto, K. and Kaneta, T.: Decomposition of lipid hydroperoxide by choline and ethanolamine. *Agric. Biol. Chem.*, 48, 1375(1984)
15. 神津健一: IQ 食品, 레시틴 驚異, 日本幼児教育研究所 出版部, p.65(1984).
16. Morrison, W.R., and Smith, L.M.: Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipid with boron fluoride-methanol. *J. Lipid Res.*, 5, 600(1964)
17. Tanabe, K., Yamaoka M. and Kato, A.: High performance liquid chromatography and mass spectra of tocotrienols in rice bran oils. *油化學*, 30, 50 (1981)
18. Frank, J., Geil, J.V. and Freaso, R.: Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products. *Food Technol.*, 36, 71(1982)
19. 太田靜行: 油脂食品의 劣化とその 防止. 幸書房, p.120 (1977)
20. 美濃眞: Bioscience Series 老化. 化學同人, p.64 (1987)

(1990년 10월 30일 접수)