

마요네즈 제조시 들기름 혼합유의 산화안정성

김재욱 · 니시자와 유끼오* · 차가성 · 최춘언

오뚜기 중앙연구소, *일본유지(주) 쓰꾸바연구소

Oxidative Stability of Perilla Blended Oils in Mayonnaise Preparation

Jae-Wook Kim, Yukio Nishizawa*, Ga-Seong Cha and Chun-Un Choi

Ottogi Research Center, *Nippon Oil and Fats Co., Japan

Abstract

This study was designed to select the most stable oil among vegetable oils for mayonnaise preparation on lipid oxidation when blended with perilla oil. Oxidative stabilities of perilla oil, soybean oil, rapeseed oil, corn oil, sunflower oil and perilla blended oils (blended perilla oil with other vegetable oil in a equal weight rate) were tested. Among the perilla blended oils, perilla blended soybean oil was the most effective on oxidative stability. This may be concerned with the fact that the content of natural antioxidant, tocopherol, is higher than that of other oils. Mayonnaise was prepared by using both perilla oil and perilla blended soybean oil. Variations of POV and tocopherol content of mayonnaise during storage at 37°C were compared. The changes in POV and tocopherol content in the mayonnaise of perilla blended soybean oil were less than those of perilla oil. This result suggested that the usage of perilla blended soybean oil instead of perilla oil itself is possible in the manufacturing of mayonnaise.

Key words: perilla oil, perilla blended oil, mayonnaise preparation, oxidative stability

서 론

우리나라에서 오래 전부터 식용으로 사용하고 있는 들기름에는 많은 양의 알파-리놀렌산을 함유하고 있는데, 최근 국내외에서 알파-리놀렌산의 여러가지 생리기능이 보고 되면서 들기름은 새롭게 주목을 빙고 있다^(1,2).

그러나, 식용유로서의 들기름의 문제점은 고도불포화 지방산인 리놀렌산이 주성분이기 때문에 산패되기 쉽다는 점이며, 따라서 들기름을 식품에 이용하기 위해서는 산화안정성에 대한 검토가 선행되어야 한다^(3, 5). 산화안정성의 향상을 위한 여러가지 방법이 있지만 안전성, 경제성 및 실용성 등을 고려할 때, 산화안정성이 비교적 높은 다른 식물유와 혼합유의 형태로서 사용이 바람직할 것으로 생각된다⁽⁶⁾.

본 연구에서는, 여러가지 생리기능이 알려진 알파-리놀렌산을 다량 함유하는 들기름을 마요네즈에 이용하기 위하여, 마요네즈 제조시 일반적으로 사용되는 식물유 중에서 들기름과 혼합하여 사용시 산화안정성에서 가장 효과적인 식물유를 선발하고, 들기름 단독 및 들기름 혼합유가 사용된 마요네즈의 보존 중 변화를 비교 측정하여 그 결과를 보고하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용된 식물유는 산화방지제가 첨가되지 않은 것으로서, 들기름은 정제 들기름(太田油脂주식회사, 일본)을 수증기 증류법(210°C)⁽³⁾에 의해 재탈취하여 사용하였다. 또, 마요네즈 제조시에 일반적으로 사용되는 식물유인⁽⁷⁾ 대두유와 채종유(日清製油주식회사, 일본), 옥배유(日本食品化工주식회사) 및 해바라기유(サミント製油주식회사)는 제조 후 1주일 이내의 시판 정제유를 입수하여 4°C의 냉장고에 보관하면서 시료로 사용하였고, 이들 식물유에 대한 실험 적전의 일부 특성값⁽⁸⁾ 및 지방산 조성을 측정하여, Table 1 및 Table 2에 나타내었다. 지방산 조성은 Morrison 등의 방법⁽⁹⁾에 따라 methyl ester화하여 가스크로마토그래피(GC)로 안 등⁽⁴⁾의 조건으로 측정하였다.

혼합유의 조제 및 산화안정성 측정

재탈취 정제 들기름과 대두유, 채종유, 옥배유 및 해바라기유 그리고 들기름과 대두유, 채종유, 옥배유 및 해바라기유를 동일 중량비로 섞은 혼합유를 조제하였다. 이들 식물유에 대해 Rancimat 법⁽³⁾에 의한 유도기간을 측정하고, 스크류 캡이 있는 용량 200 ml의 갈색 플라스틱병에 100 g씩 충전하여 37.0±0.5°C로 유지되는 항온기에 보존하면서 일정기간마다 꺼내어 경시적인 과산화물가의 변화를 측정하여 산화안정성을 비교하였다⁽¹⁰⁾.

Corresponding author: Jae-Wook Kim, Ottogi Research Center, 166-4, Pyeongchon-Dong, Anyang, Kyeonggi-Do 430-070, Korea

Table 1. Some characteristics of oils used in this study

	Perilla oil	Soybean oil	Rapeseed oil	Corn oil	Sunflower oil
Peroxide value(meq/kg)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
Acid value	0.04	0.05	0.03	0.06	0.04
Iodine value	188.0	137.0	115.2	114.3	88.6

Table 2. Fatty acid composition of perilla, soybean, rapeseed, corn and sunflower oils

Fatty acid composition	Perilla oil	Soybean oil	Rapeseed oil	Corn oil	Sunflower oil
C16 : 0	6.1	11.3	4.0	11.7	3.4
C18 : 0	1.9	3.6	1.6	2.5	3.5
C18 : 1	17.7	22.0	59.7	38.5	83.1
C18 : 2	12.9	55.0	21.6	46.2	9.7
C18 : 3	59.4	6.4	9.2	0.6	—
C20 : 0	1.3	0.8	1.1	0.5	0.3
C22 : 1	—	—	1.2	—	—

마요네즈 제조시 산화안정성

들기름 단독유 사용 마요네즈와 들기름 혼합유 사용 마요네즈의 보존 중의 산화안정성의 변화를 비교하기 위하여, 이들 식물유를 사용한 마요네즈를 제조하여 앞서의 식물유의 경우와 동일한 방법으로 이들을 보존하면서 경시적인 과산화물가 및 토코페롤 함량의 변화를 측정하였다. 마요네즈의 제조는 김 등⁽¹¹⁾의 방법에 따랐으며, 마요네즈에서 유를 분리하여⁽¹⁰⁾ HPLC에 의해 Tanabe 등의 방법⁽¹²⁾으로 토코페롤을 분석하였다.

결과 및 고찰

들기름과 대두유, 채종유, 옥배유 및 해바라기유 그리고 들기름과 이들 식물유의 혼합유에 대한 Rancimat 시험 결과를 Table 3에 나타내었다. Rancimat 조건(95°C)에서의 각 식물유의 유도기간은 해바라기유가 53시간으로 가장 길었으며, 대두유(27시간), 채종유(22.8시간), 옥배유(20.3시간)의 순으로 짧아졌고, 들기름은 3.2시간으로 산화안정성이 매우 약한 것으로 나타났다. 들기름이 혼합된 식물유의 유도기간은 대두유(9.8시간), 채종유(9.2시간), 옥배유(8.7시간) 및 해바라기유(8.6시간)의 순이었다. 이 결과에서, 마요네즈 제조시에 일반적으로 사용되는 식물유와 들기름을 혼합하므로써, 들기름 단독유보다 유도기간의 연장이 가능하였으며, 그 중에서 대두유가 가장 효과적임을 알 수 있었다. 그러나, 해바라기유의 경우, 단독유의 유도기간(53시간)은 가장 길었지만 들기름과 혼합시의 유도기간(8.6시간)은 시험한 식물유 중에서 가장 짧은 것으로 나타나 특이하였다.

이들 식물유에 대한 37°C 보존 중의 과산화물가의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 시료유의 과산화물가는 저장 기간의 경과에 따라 증가하며, 그 증가 속도는 유의 종류에 따라 서로 달랐다. 들기름을 제외한 단독유의 과산화물가 증가는 비교적 적었고, 특히 해바라기유의 경

Table 3. Variations in induction time of various vegetable oils at Rancimat test(95°C)

Oils	Induction time (hr)
Perilla oil (P)	3.2
Soybean oil (S _o)	27.0
Rapeseed oil (R)	22.8
Corn oil (C)	20.3
Sunflower oil (S)	53.0
P + S _o (1 : 1 w/w)	9.8
P + R (1 : 1 w/w)	9.2
P + C (1 : 1 w/w)	8.7
P + S (1 : 1 w/w)	8.6

우는 37°C에서 8주 보존시에도 과산화물가는 5정도로서 매우 안정하였는데, 이는 본 실험에 사용한 해바라기유가 산화안정성이 비교적 높은 고온레산 제품이기 때문이라 생각된다. 들기름 혼합유의 경우는 해바라기유, 옥배유, 채종유 및 대두유의 순으로 과산화물가의 상승이 빨랐다. 해바라기유의 경우 단독유에서는 산화안정성이 가장 좋았는데도 들기름과 혼합시는 시험한 식물유 중에서 가장 나빴는데, 이는 Rancimat 시험 결과와도 일치한다.

유지의 산화안정성을 좌우하는 요인으로는 여러가지가 있으나⁽¹³⁾, 구성지방산의 불포화도, 조성비율, 토코페롤 함량 등이 큰 요인으로 알려져 있다^(14,15). 본 실험에서 사용된 식물유에 존재하는 토코페롤 성분을 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이, 총 토코페롤 함량은 대두유(812 ppm), 채종유(575 ppm), 옥배유(530 ppm), 해바라기유(501 ppm) 및 들기름(430 ppm)의 순으로 많았다. 해바라기유의 경우, 다른 식물유와는 달리 알파-토코페롤이 대부분이었는데 이것이 해바라기유와 들기름의 혼합유가 들기름과 다른 식물유의 혼합유보다 산화안정성이 낮은 것과 관련있는 것으로 추정되었다. 즉 식물의 종자유에는 각각의 유지를 보존

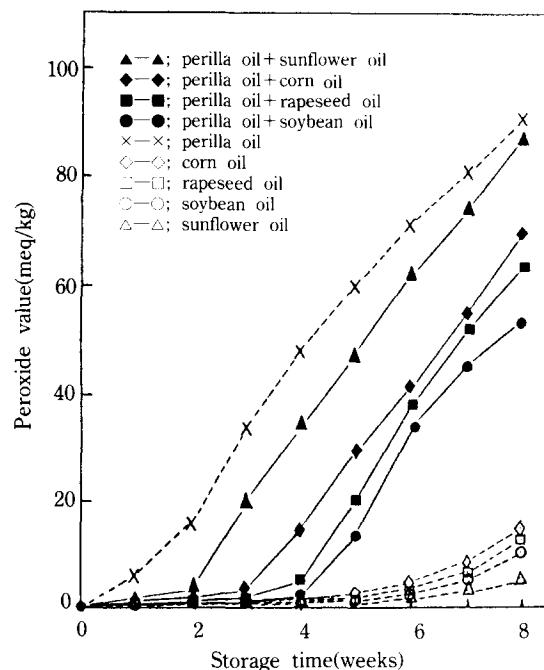


Fig. 1. Changes in POV of various vegetable oils during storage at 37°C

하기 위해 필요한 항산화제를 갖고 있으며, 들기름에 토코페롤 첨가량과 구성비를 다르게 첨가한 결과, 유지에서의 항산화력은 일반적으로 델타>감마>베타>알파의 순이라는 이론과는 달리 토코페롤 조성 중 감마-토코페롤의 구성비율이 높은 제품에서 항산화 효과가 가장 높고, 알파-토코페롤은 오히려 항산화성을 감소시킨다는

안 등의 보고⁽⁴⁾, 및 오메가-3계 고도불포화 지방산인 EPA와 DHA를 다량 함유(전지방산의 30~40%)하는 정제 정어리유에 알파-토코페롤을 첨가, 항산화성을 검토하여, 100 ppm 첨가시 가장 효과적이었고, 200 ppm 이상의 첨가는 오히려 항산화 효과가 감소했다는 이 등⁽¹⁷⁾의 보고, 그리고 리놀렌산의 자동산화 중 고농도(1.25×10^{-4} M)의 알파-토코페롤은 산화촉진 작용을 나타내었다는 Husain 등⁽¹⁸⁾의 결과 등을 미루어 볼 때, 본 연구에서 해바라기유의 경우, 해바라기유(단독)에서는 알파-토코페롤(474 ppm)이 항산화성을 나타내지만, 고도불포화 지방산(알파-리놀렌산)이 다량 함유(약 30%)된 들기름 혼합유에서는 알파-토코페롤(263 ppm)의 항산화 효과가 감소하기 때문으로 사료된다.

본 실험에 사용된 식물유의 경우, 들기름을 제외하면, 불포화도가 가장 큰 대두유가 채종유와 옥배유 보다도 산화안정성이 높으며, 특히 들기름 혼합유에 있어서 해바라기유의 산화안정성이 가장 낮은 것은, 유지의 산화안정성이 유지의 불포화도, 지방산 조성 뿐만 아니라 그 유지에 본래부터 존재하는 토코페롤의 함량 및 조성 등에 의해 크게 좌우됨을 나타내는 것으로서, 혼합들기름의 산화안정성에 대한 검토시에는 이들에 대해서도 고려되어야 할 것으로 사료된다.

이상의 결과에서, 본 실험에서 사용된 식물유 중 들기름과 혼용시 산화안정성에서 대두유가 가장 효과적임을 알 수 있었으므로, 마요네즈 제조시 들기름 단독유 및 들기름과 대두유를 섞은 들기름 혼합유의 산화안정성을 비교하기 위하여, 이들 식물유를 사용한 마요네즈를 제조하여 이들의 37°C 보존 중 경시적인 과산화물과 및 토코페롤 함량의 변화를 측정하였다. Table 5에 나타난 바와 같이, 보존기간의 증가에 따라 마요네즈의 과산화

Table 4. Tocopherol content (ppm)^a of vegetable oils

Tocopherols	Perilla oil	Soybean oil	Rapeseed oil	Corn oil	Sunflower oil
α	51±2	97±3	191±10	143±6	474±6
γ	361±10	561±9	363±4	370±7	28±2
δ	19±1	155±1	23±0	16±0	—
Total	430±7	812±7	575±5	530±6	501±3

^aValues are average of three replications (means± standard deviations)

Table 5. Changes in POV and tocopherol (T) content of mayonnaises made with perilla oil (A) and perilla blended soybean oil (B) during storage at 37°C

Sample	Test items	Storage time (weeks)				
		0	1	3	5	7
A	POV (meq/kg)	0.7	1.9	36.5	86.2	102.7
	total tocopherol (ppm)	442	437	370	260	196
	residual tocopherol (%)	100	98.9	83.7	58.8	44.3
B	POV (meq/kg)	0.7	1.8	13.8	37.0	63.6
	total tocopherol (ppm)	614	607	515	472	381
	residual tocopherol (%)	100	98.9	83.9	76.9	62.1

물가는 증가하고, 토코페롤 함량은 감소하였으며, 들기름과 대두유의 혼합유를 사용한 마요네즈가 들기름만을 사용한 마요네즈 보다 그 변화가 적었다. 즉 초기의 토코페롤 함량 뿐만 아니라 보존 후의 토코페롤 잔존율에 있어서도 들기름만 사용한 마요네즈 보다 들기름과 대두유의 혼합유를 사용한 마요네즈가 높게 나타나 보존 중의 토코페롤의 분해도 적었다. 본 연구에서는 과산화 물가가 매우 높았는데, 이는 본 실험에 사용된 마요네즈는 산화방지제가 사용되지 않고, 산소투과성의 플라스틱 용기에 헤드 스페이스가 많은 상태로 총전하여 보존하였기 때문으로 생각되며, 상업적인 마요네즈와는 많은 차이가 있다.

요 약

마요네즈 제조시 일반적으로 사용되는 식물유 중에서 들기름과 혼용시 산화안정성에서 가장 효과적인 식물유를 선별하고자 하였다. 들기름과 대두유, 채종유, 옥배유, 해바라기유 및 들기름과 이들 식물유를 동일 중량비로 섞은 들기름 혼합유에 대한 산화안정성을 비교하였다. 비교한 들기름 혼합유 중 대두유 혼합 들기름이 가장 효과적이었으며, 이것은 대두유의 천연 토코페롤 함량이 가장 많은 것과 관계가 있는 것으로 추정되었다. 들기름에 대두유를 같은 비율로 섞은 혼합유와 들기름만을 사용한 마요네즈를 제조해 이들의 37°C 보존 중 과산화 물가와 토코페롤 함량의 변화를 측정하여 비교하였다. 들기름과 대두유의 혼합유를 사용한 마요네즈가 들기름만을 단독으로 사용한 마요네즈 보다 과산화물과 토코페롤 함량의 변화도 적은 것으로 나타나 마요네즈 제조시에 들기름 혼합유 사용 가능성을 제시해 주었다.

감사의 말

이 연구를 위해 여러가지 지도와 협조를 아끼지 않은 日本油脂(株) 筑波研究所의 平野二郎所長님과 磯田好弘씨를 비롯한 분석 그룹의 여러분께 감사드립니다.

문 현

1. 이소다 요시히로, 최춘언 : 알파-리놀렌산의 생리기능.

- 식품과학과산업, 23, 58(1990)
- 鈴木俊久, 大関正直 : 機能性食品素林としてのリノール酸, リルン酸. *New Food Industry*, 31, 17(1989)
- 차가성, 최춘언 : 래시매트법에 의한 들기름의 산화안정성 측정. 한국식품과학회지, 22, 61(1990)
- 안태희, 김종수, 박성준, 김현위, 박기문, 최춘언 : 들기름의 산화안정성에 미치는 래시진의 산화방지 작용. 한국식품과학회지, 23, 251(1991)
- Kashima, M., Cha, G.S., Isoda, Y., Hirano, J. and Miyazawa, T.: The antioxidant effects of phospholipids on perilla oil. *JAOCS*, 68, 119(1991)
- 맹영선, 박혜경 : 참기름 혼합유의 산화안정성. 한국조리과학회지, 6, 51(1990)
- Imai, C.: Manufacture and problems of mayonnaise and its related products. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 28, 760(1979)
- 日本油化學協會編 : 日本基準油脂分析試驗法. 2.4.12-71, 2.4.1-83, 2.4.5.1-71
- 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)
- 今井忠平, 三田眞油美 : マヨネーズの衛生管理. 油脂, 42, 72(1989)
- 김재욱, 홍기주, 차가성, 최춘언 : 난백혼입률이 다른 가연난황의 냉동저장 중 물성 및 마요네즈 제조적성 변화. 한국식품과학회지, 22, 162(1990)
- Tanabe, K., Yamaoka, M., Tanaka, A., Kato, A. and Amemiya, J.: Determination of tocopherols in rice bran oils by high performance liquid chromatography. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 31, 205(1982)
- Kajimoto, G.: Deterioration of fats and oils and its preventive countermeasures. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 38, 545(1989)
- Timmermann, F.: Tocopherole-Antioxidative Wirkung bei Fetten und Olen. *Fut Sci. Technol.*, 92, 201(1990).
- 太田靜行 : 食用油脂. 學建書院, 東京. p.100(1974)
- Jung, M.Y. and David, B.M.: Effects of α -, γ -, and δ -tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, 55, 1464(1990)
- 이강호, 정인학, 유희희 : 정제 정어리유의 저장안정성에 관한 연구. 한국수산학회지, 22, 95(1989)
- Husain, S. R., Cillard, J. and Cillard, P.: α -Tocopherol peroxydant effect and malondialdehyde production. *JAOCS*, 64, 109(1987)

(1991년 6월 8일 접수)