

## 고추 Oleoresin의 가열조리중 지질성분의 변화

최옥수<sup>†</sup> · 하봉석

경상대학교 식품영양학과

## Changes in Lipid Components of Oleoresin Red Pepper during Cooking

Ok-Soo Choi<sup>†</sup> and Bong-Seuk Ha

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660 - 701, Korea

### Abstract

Changes of lipid components in modified oleoresin during cooking at high temperature were investigated. In preparation of the modified oleoresin, dried red pepper was milled to 100mesh of size particle and extracted oily compounds by reduced pressure steam distillation. The rest part was reextracted and concentrated. The extracts were combined. The same volume of water and 4% of polyglycerol condensed ricinoleate (PGDR) were added to the combined extract, and emulsified to make oleoresin red pepper. Non-polar lipid components were quantified 3 times higher in the oleoresin than polar lipid components. The component of non-polar lipid was mainly triglyceride comprising 75.8%. The level of phosphatidyl choline and phosphatidyl ethanolamine were 38.6 and 26.1%, respectively. Linoleic acid was distinctively abundant (63.1%) and followed by palmitic acid, oleic acid, linolenic acid and stearic acid in the oleoresin. Oxidation of lipid at high temperature was principally affected by temperature rather than oxygen existence. With the result of oxidation, palmitic acid and myristic acid increased, however, oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid decreased.

Key words : oleoresin, red pepper, lipid

### 서 론

분말고추보다 사용 및 보관이 간편한 고추 oleoresin은 현재 상업적으로 3종류가 생산된다. 즉 oleoresin capsicum은 매운 맛 성분이 가장 강한 chilli고추로부터 추출한 것으로 주로 의약용으로 쓰이며 일부 가공식품 및 ginger ale 같은 음료에 사용된다. 이것은 전조고추 기준으로 수율은 5% 정도이며 색택은 매우 연하다. Oleoresin red pepper는 매운 맛이 보통이고 주로 아시아 지역에서 재배된 걸고 얇은 고추를 이용하여 추출한 것으로 가공식품에 이용되며 수율은 10% 정도이다. 또한 oleoresin paprika는 매운 맛이 거의 없거나 약한 고추를 이용하여 추출한 것으로 진한색을 가지며 salad dressing, oleomargarine의 발색제로 이용되고 수율은 8% 정도이며, 이러한 oleoresin은 주로 육가공품, gravy soup, hot sauce, dressing, snack 등의 가공식품에 주

로 사용된다.

본 연구에서는 향신료로서 분말고추의 대용으로 고추 oleoresin을 고온에서 조리를 하였을 때 일어나는 지질 및 지방산의 변화를 검토하였다.

### 재료 및 방법

#### 시료

시료고추 (*Capsicum annuum L.*)는 경남 창녕 지역에서 재배, 수확하여 햅볕에서 건조시킨 것을 1992년 11월경에 구입하여 꺾지를 제거, 분쇄시키고 100mesh 체를 통과시켜 폴리에틸렌 필름으로 이중밀봉한 뒤 -25°C 정도의 동결고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

#### 고추 oleoresin의 제조

전보<sup>2</sup>에 따라 고추 oleoresin을 추출, 제조하였다.

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

### 가열 조리 실험

전보<sup>2)</sup>에 따라 고추 oleoresin의 가열조리 실험을 행하였다.

### 지질성분의 분석

#### 총지질의 추출 및 분획

고추 및 고추 oleoresin의 총지질은 Bligh 및 Dyer법<sup>3)</sup>에 의해 추출하였다. 추출한 총지질 100mg을 chloroform : methanol (98 : 2, v/v) 혼합용매 0.5ml에 용해시켜 silica sep-pak cartridge (water chromatography division, Millipore Corporation, USA)에 넣은 후 chloroform : methanol (98 : 2, v/v) 혼액 30ml를 sep-pak cartridge<sup>4)</sup>에 흘려 (유속 5~10ml/min) 비극성지질을 분획하였다. 다음, methanol 30ml를 흘려 극성지질을 분획시켜 중량법에 의해 각 회분의 함량을 구하였다. 분획된 비극성지질과 극성지질의 조성은 TLC에 의해 분리, 동정하였으며, 동정은 각 표준품과의 R<sub>f</sub>값과 비교하였고, TLC scanner (Shimadzu CS-900)에 의하여 각기 분획된 지질성분의 상대함량(%)을 계산하였다.

#### 지방산 조성의 분석

총지질 및 분획된 비극성 및 극성지질의 지방산 조성의 분석은 GLC (HP 5890 II)로 분석하였으며 시료의 methyl ester화는 Metcalf의 방법<sup>5)</sup>을 사용하였다. 즉 총지질, 비극성지질, 극성지질을 10mg/ml의 농도가 되도록 회석하여 reactive vial관에 BF<sub>3</sub> 1ml, dichloromethane 0.5ml를 넣고 질소가스를 채워 반응상자에서 ester화 (100°C, 1h) 시킨 후 여기에 n-hexane 1ml, 포화식염수 0.5ml를 넣어 상층의 지방산을 petroleum ehter : ether (95 : 5, v/v)로 정제, 농축 후 n-hexane에 녹여 GLC의 분석시료로 하였으며 이 때 GLC의 분석조건으로 column은 ultra 2 (crosslinked 5% Ph Me silicone, 25m × 0.32mm, 0.52μm film thickness), FID detector temp. 300°C, split ratio 1 : 60, flow rate N<sub>2</sub> 1.4ml/min, column temp. 165~250°C 이었다.

#### TBA가의 측정

고추 oleoresin 30mg을 분액깔대기에 취하여 여기에 benzene 10ml와 0.335% TBA-용액 10ml를 차례로 가하여 4분간 격렬히 혼들 후 정치시켜 하층액을 시험관에 옮겨 끓는 water bath에서 30분간 반응시켰다. 다음 10분간 냉각시킨 뒤 530nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 산가의 측정

AOAC법<sup>6)</sup>에 따라 산가를 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 고추 oleoresin의 지질 및 지방산 조성

고추 및 고추 oleoresin의 총지질을 sep-pak cartridge를 이용하여 비극성지질과 극성지질의 함량을 측정한 후에 중량비로 Table 1에 나타내었다. 고추지질은 극성지질에 비하여 비극성지질의 함량이 약 3배정도 높게 나타나 주로 비극성지질로 구성되어 있었다. 고추 oleoresin의 지질도 고추지질과 거의 동일하게 나타났다.

고추 및 고추 oleoresin의 비극성지질 회분을 TLC에 의해 분리, 동정하고 TLC scanner에 의해 정량한 결과를 Table 2에 나타내었다. 고추의 비극성 지질은 triglyceride가 75.0%로 대부분을 차지하고 monoglyceride가 8.8%, diglyceride가 5.1% 순이며, free sterol과 free fatty acid는 2% 정도의 소량을 함유하였다. Oleoresin도 역시 triglyceride가 75.8%로 대부분을 차지하고 monoglyceride 7.3%, diglyceride 5.5%였으며, free sterol은 3.1%, free fatty acid는 2.1%로 소량 함유하여 고추의 비극성지질과 비슷하였다. 이 등<sup>7)</sup>은 고추종자의 중성지질을 분석한 결과, 다른 식물과 같이 주성분이 triglyceride로 함량이 76% 정도로 높았고, 다음 monoglyceride가 8.34%, sterol ester가 6.76%, diglyceride가 5.3% 정도였고 free fatty acid는 1.57%로 아주 소량이 함유되었다고 하였다. 고추의 경우 과피에는 지질 함량

Table 1. Contents of non-polar lipid and polar lipid fraction in total lipids from red pepper oil and oleoresin red pepper  
(wet. %)

	Non-polar lipid	Polar lipid
Red pepper oil	73.8	26.2
Oleoresin	72.3	27.7

Table 2. Lipid compositions of non-polar lipid fraction in red pepper oil and oleoresin red pepper  
(wet. %)

	MG	DG	FS	FFA	TG	ES & HC
Red pepper oil	8.8	5.1	2.1	2.4	75.0	6.1
Oleoresin	7.3	5.5	3.1	2.1	75.8	6.0

MG : monoglyceride, DG : diglyceride, FS : free sterol, FFA : free fatty acid, TG : triglyceride, ES & HC : esterified ester and hydrocarbon

이 낮고 씨에는 지질합량이 높으며(26.3~28.5%)<sup>8)</sup>, 고추 전체의 중량에 대해 씨가 50% 이상 차지한다. 본 연구에서 처럼 oleoresin의 지질조성은 원료인 고추를 씨까지 포함하여 통채로 마쇄하였기 때문에 높은 지질합량을 가지는 씨중의 지질조성에 크게 영향을 받은 것으로 생각되어진다.

고추 및 고추 oleoresin의 극성지질 획분을 분리, 동정하여 정량한 결과를 Table 3에 나타내었다. 각 시료에서 공통으로 가장 많이 함유된 성분은 phosphatidyl choline으로서 고추에는 42.4%, 고추 oleoresin에는 38.6%였고 다음이 phosphatidyl ethanolamine으로 고추에는 22.4%, 고추 oleoresin에는 26.1%였고, sphingomyelin은 고추에 16.0%, 고추 oleoresin에 16.8%였다. 이처럼 고추 및 고추 oleoresin 극성지질의 주성분은 phosphatidyl choline과 phosphatidyl ethanolamine인 것을 확인하였다.

고추 및 고추 oleoresin의 지방산 조성을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 처럼 고추 총지질의 지방산은 12종이 동정되었으며, 그 중에서 linoleic acid(62.25%),

Table 3. Lipid compositions of polar lipid fraction in red pepper oil and oleoresin red pepper (wet. %)

	SM	PC	PE	UK
Red pepper	16.0	42.4	22.4	19.2
Oleoresin	16.8	38.6	26.1	18.5

SM : sphingomyelin, PC : phosphatidyl choline, PE : phosphatidyl ethanolamine, UK : unknown

palmitic acid(16.32%), oleic acid(12.43%), linolenic acid(4.13%) 및 stearic acid(2.03%)의 순으로 구성지방산의 주성분을 이루고 있으며, polyene산(66.38%), 포화산(20.94%) 및 monoene산(13.31%)의 순으로 불포화지방산이 거의 80% 정도 차지하였다. 포화산에는 palmitic acid, monoene산에는 oleic acid, 그리고 polyene산은 linoleic acid가 각각 주체를 이루고 있었다. 고추지질중 비극성지질 획분의 지방산 조성은 총지질의 지방산 조성과 거의 흡사하였고, 극성지질은 이와는 다소 차이를 보였다. 극성지질의 지방산은 linoleic acid(49.24%), palmitic acid(20.80%), oleic acid(12.72%), stearic acid(7.12%) 및 linolenic acid(2.79%)의 순으로 구성지방산의 주성분을 이루며, polyene산(52.03%), 포화산(32.77%) 및 monoene산(14.65%)의 순으로 불포화지방산이 67% 정도였다. 포화산에는 palmitic acid, monoene산에는 oleic acid, 그리고 polyene산에는 linoleic acid가 각각 주성분을 이루었으며 총지질 및 비극성지질의 지방산 조성과는 다소 차이를 나타내었다.

고추지질의 지방산 조성에 대한 연구로서 이 등<sup>9)</sup>은 linolenic acid(37.6%)와 linoleic acid(27.0%)가 주성분을 이룬다고 하였고, 모<sup>10)</sup>는 linoleic acid(64.4%)와 oleic acid(17.3%)가, 또한 양<sup>11)</sup>은 palmitic acid(38.4%)와 oleic acid(30%)가 주성분을 이룬다고 하여 서로 상이한 결과를 보였고, 본 연구에서의 결과와도 차이를 보여 고추의 품종 및 성숙도에 따라 상이한 결과가 나온 것으로 추정된다. 한편, 고추씨 지질의 지방산 조성에 대하여는 Kim과 Rhee<sup>12)</sup>는 linoleic acid(78.8%), palmitic

Table 4. Fatty acid compositions of lipid obtained from dried red pepper and oleoresin red pepper

(area %)

Fatty acid	Red pepper			Oleoresin		
	TL	NL	PL	TL	NL	PL
10 : 0	0.06	0.02	0.70	0.62	0.02	0.29
12 : 0	0.45	0.26	0.97	0.49	0.27	0.94
14 : 0	1.32	0.88	2.29	1.06	0.95	2.81
16 : 0	16.32	16.59	20.80	16.69	14.49	20.86
18 : 0	2.03	2.09	7.12	2.00	1.79	7.38
20 : 0	0.62	0.72	0.67	0.88	0.23	0.96
22 : 0	0.14	0.15	0.22	0.10	0.28	0.33
Saturates	20.94	20.71	32.77	21.84	17.83	33.57
14 : 1	0.13	-	0.09	0.11	-	0.06
16 : 1	0.75	1.40	1.84	0.41	0.39	1.90
18 : 1	12.43	12.56	12.72	12.29	12.38	13.67
Monoenes	13.31	13.96	14.65	12.81	12.83	15.57
18 : 2	62.25	61.03	49.24	63.10	65.01	48.03
18 : 3	4.13	3.99	2.79	3.81	3.48	3.12
Polyenes	66.38	65.02	52.03	66.92	68.49	51.15

TL : total lipid, NL : non-polar lipid, PL : polar lipid

acid(15.3%) 및 oleic acid(2.9%)가 주성분을 이루며 linolenic acid는 0.6%로 극히 적은 양이 함유되어 있고, Carnevale 등<sup>12)</sup>은 통채의 고추와 과파와의 지방산 함량비가 linoleic acid가 66 : 45%, palmitic acid가 12 : 19%, oleic acid가 12 : 14%, linolenic acid가 5 : 17%였다고 하였다. 이처럼 linoleic acid는 함량이 월등히 높았다고 하였다. 이처럼 linoleic acid는 함량이 월등히 높

고, 다음 palmitic acid, oleic acid 및 linolenic acid의 순으로 구성됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서의 결과도 이와 일치된 결과를 보이는 것은 통채로 사용한 시료 고추 중 고추씨가 차지하는 비율이 50% 이상인 것에 기인된다. 또한 고추 oleoresin에 대한 지방산 조성도 원료로 사용한 고추의 지방산 조성의 경향과 거의 유사한 경향을 보였다.

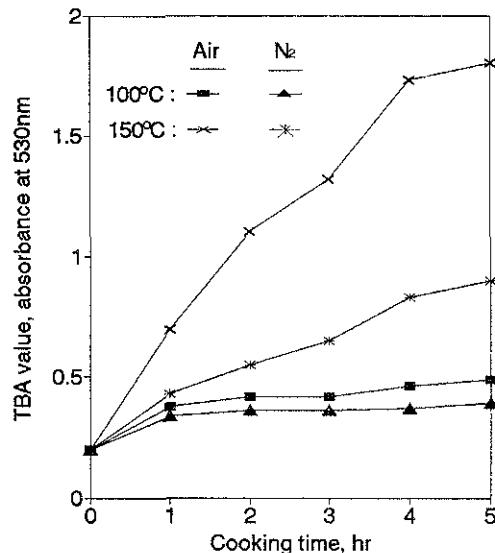


Fig. 1. Changes in TBA value of oleoresin red pepper during cooking at 100°C and 150°C.

#### 고추 oleoresin의 가열조리중 지질산화 및 지방산의 변화

고추는 성숙할수록 지방함량이 높아지며 불포화도가 높다. 그리고 불포화지방산중 linoleic acid의 함량이 높아 신속한 자동산화를 겪는다<sup>13)</sup>. 또한 carotenoid색소는 자연계에서 지질성분과 결합되어 있어 산화가 일어날 때는 지질의 자동산화가 수반되어 일어나는 coupled oxidation반응이며, 이때 불포화지질의 역할은 명확하지 않다<sup>12)</sup>. 특히 고추씨 중에는 불포화지질이 많기 때문에 씨를 제거하지 않고 통채로 마쇄시킨 고추분말이 carotenoid색소의 잔존에 효과적이라는 보고<sup>14)</sup>도 있는 반면, 다량의 불포화지질이 함유된 고추씨를 제거하는 것이 색소안정에 효과적이라는 보고도 있다<sup>15)</sup>. 또한 고추씨 속에는 lipoxygenase가 존재하여 지질산화반응을 촉진시켜 반응초기단계에 active free radical을 생성하고 색소를 퇴색시킨다<sup>15)</sup>. 따라서 carotenoid색소의 안정과 지질산화와는 밀접한 관계를 가진다.

Table 5. Fatty acid compositions of lipid obtained from oleoresin red pepper cooked at 100°C and 150°C for 3 hours

(area %)

Fatty acid	Cooking temperature					
	100°C			150°C		
	TL	NL	PL	TL	NL	PL
10 : 0	0.91	0.08	0.30	0.01	0.16	0.33
12 : 0	0.73	0.64	1.38	1.20	1.40	2.04
14 : 0	3.16	3.07	4.76	6.79	7.47	7.26
16 : 0	17.45	19.79	21.50	23.88	24.64	25.33
18 : 0	2.01	2.35	7.36	2.06	3.16	7.43
20 : 0	0.81	0.21	0.90	0.63	0.28	0.84
22 : 0	0.09	0.18	0.28	0.04	0.08	0.05
Saturates	25.16	26.32	36.48	34.40	37.39	43.28
14 : 1	0.10	0.06	-	0.06	0.08	-
16 : 1	0.32	0.29	1.81	0.21	0.23	1.51
18 : 1	11.14	9.92	12.27	7.93	4.61	9.45
Monoenes	11.56	10.27	14.08	8.20	4.92	10.96
18 : 2	59.66	60.12	46.49	53.30	53.65	43.55
18 : 3	3.41	3.16	2.76	2.67	2.73	2.01
Polyenes	63.07	63.28	49.25	55.97	56.38	45.56

TL : total lipid, NL : non-polar lipid, PL : polar lipid

고추 전체 중량의 50% 이상을 씨가 차지하여, 고추 oleoresin에는 씨에서 유래하는 fixed oil이 대량으로 함유되어 있고, 이 때문에 저장 중 산화의 원인이 된다. Fig. 1은 고추 oleoresin을 가열조리온도 100°C 및 150°C에서 대기조건하와 질소가스 통기하의 조건으로 구분하여 5시간 가열하였을 때의 지질의 산화정도를 TBA값으로 나타낸 것이다. 고추 oleoresin을 100°C에서 5시간 가열조리하였을 때 TBA값은 대기조건 및 질소통기조건하에서 각각 0.57 및 0.40으로 가열전의 값 0.19에 비하여 다소 증가하였다. 그러나 가열조리온도 150°C에서 5시간 가열하였을 때는 각각 1.81 및 0.92로서 높은 조리온도에서는 TBA값이 크게 증가하였고 질소통기는 지질의 산화억제 작용을 하였다. 이것으로 미루어 고온에서 가열조리를 할 때는 산소에 의한 지질의 산화보다도 조리온도에 의한 영향이 더 크게 일어나는 것으로 나타났다.

Table 5는 고추 oleoresin을 100°C 및 150°C에서 3시간 동안 가열조리하였을 때 총지질과 비극성 및 극성지질로 나누어 지방산의 변화를 나타낸 것이다. 각 지질의 주체를 이루는 주요 지방산은 Table 4에 나타낸 가열 조리전의 고추 oleoresin의 주요 지방산과 동일하였다. 반면에 가열 후의 고추 oleoresin에서는 포화산들이 증가하고 monoene산 및 polyene산들이 감소하여 전체적으로 볼 때 상대적으로 불포화도가 낮아졌다. 가열조리온도가 높을수록 이러한 경향이 뚜렷하였다. 그중에서 포화지방산으로는 palmitic acid와 myristic acid가 가열에 따라 상대적 함량이 증가하였고, 불포화지방산으로는 oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid가 상대적으로 감소하였다. 일반적으로 지질을 가열하면 불포화지방산이 과산화물로 되고, 다시 carbonyl화합물과 hydroxy acid로 분해되므로 불포화지방산이 감소하게 된다<sup>10</sup>. 가열전의 고추 oleoresin의 총지질을 기준으로 하여 불포화도가 79.7%였으나 100°C에서 5시간 가열조리한 경우는 불포화도가 74.6%였고, 150°C 가열조리의 경우는 64.2%로 상당히 낮아졌다.

## 요 약

전조 고추를 100mesh의 입자이하로 분쇄하여 먼저 카밀증류시켜 정유성분을 추출하고, 다시 3배량의 ethyl alcohol을 가하여 25°C에서 3시간 동안 진탕 추출, 농축하여 정유성분을 합하였다. 여기에 같은 양의 물과 유화제로서 4% PGDR을 첨가하여 유화시킨 고추

oleoresin을 고온(100 및 150°C)에서 가열조리중 일어나는 지질 및 지방산의 변화를 검토하였다. 고추 oleoresin의 지질은 주로 비극성지질로서 극성지질에 비하여 약 3배 정도 높게 나타났다. 비극성지질의 조성은 주로 triglyceride로 함량이 75.8%였고 극성지질의 조성은 phosphatidyl choline이 38.6%, phosphatidyl ethanolamine이 26.1%로 대부분을 차지하였다. 지방산의 조성으로는 12종이 동정되었으며, 그 중에서 linoleic acid가 63.1%로 월등히 많았고, palmitic acid, oleic acid, linolenic acid, stearic acid의 순으로 높게 함유하고 있었으며, 이를 5종의 지방산이 구성지방산의 주종이었다. 150°C에서 가열한 것은 100°C에서 가열한 것에 비하여 산소 및 온도에 의한 지질의 산화가 뚜렷하였으며, 포화지방산은 증가하고 불포화지방산은 감소하였다. 그중에서 palmitic acid와 myristic acid는 증가하였고, oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid는 감소하였다.

## 문 헌

- Farrell, K. T. : Spices, condiments, and seasonings. Van Nostrand Reinhold Company, New York, p.261 (1985)
- 최옥수, 하봉석 : 고추 oleoresin의 조리중 carotenoid 색소의 변화. 한국영양식량학회지, 23, 225 (1994)
- Bligh, E. G. and Dyer, W. J. : A rapid method of total lipids extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol., 37, 911 (1959)
- Hamilton, J. G. and Conail, K. : Rapid separation of neutral lipids, free fatty acids and polar lipids using prepacked silica sep-pack columns. Lipids, 23, 1146 (1985)
- Metcalf, L. D. : Rapid preparation fatty acid esters from lipid for gas chromatography analysis. Anal. Chem., 38, 514 (1960)
- A.O.A.C. : Official methods of analysis. 13th ed., Association of official analytical chemists. Washington, D. C., p.261 (1980)
- 이강자, 한재숙, 이성우, 박춘란 : 고추의 지질에 관한 연구. 1. 고추 종자의 중성지질. 한국식품과학회지, 7, 91 (1975)
- Kim, J. C. and Rhee, J. S. : Studies on processing and analysis of red pepper seed oil. Korean J. Food Sci. Technol., 12, 126 (1980)
- 모수미 : 한국산 종실류의 지방산 조성에 관한 연구. 한국영영학회지, 8, 19 (1975)
- 양민석 : 고추종자유중의 지방산과 sterol조성에 관한 연구. 경상대논문집, 15, 155 (1976)
- Kim, J. C. and Rhee, J. S. : Studies on processing and analysis of red pepper seed oil. Korean J. Food Technol., 12, 126 (1980)
- Carnevale, J., Cole, E. R. and Crank, G. : Photocatal-

- yzed oxidation of paprika pigments. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 953 (1980)
13. Philip, T., Nawar, W. W. and Francis, F. J. : The nature of fatty acids and capsanthin esters in paprika. *J. Food Sci.*, **36**, 98 (1971)
14. Lee, D. S., Chung, S. K. and Yam, K. L. : Carotenoid loss in dried red pepper products. *Inter. J. Food. Sci. Technol.*, **27**, 179 (1992)
15. Eskin, N. A., Grossman, M. and Pinsky, S. : A biochemistry of lipoxygenase in relation to food quality. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **9**, 1 (1977)
16. 太田静行, 湯木悦二 : フライ食品の理論と實際. 辛書房, 東京, p.39 (1989)

(1994년 1월 7일 접수)