

튀김 기름의 저장 기간에 따른 향신료 및 허브류 첨가에 의한 항산화 효과

최은미 · 윤혜경* · 윤기주** · 구성자

경희대학교 식품영양학과, 경원대학교 가정과*, 원주국립대학**

Effect of Spices and Herbs on the Oxidation of the Heated Oil according to Storage Period

Eun-Mi Choi, Hae-Kyung Yoon*, Ki-Ju Yoon** and Sung-Ja Koo

Department of Food & Nutrition, Kyunghee University

*Home Economics, Kyungwon Junior. College**

*Wonju National College***

Abstract

The effect of heated oil on human nutrition has recently become of great interest to nutritionists and food chemists. However, the detrimental effect of heated oil has been hardly studied extensively and many problems have still remained unsolved. This study was carried out to investigate the storage stability of the heated oils at room temperature($25 \pm 5^\circ\text{C}$), with the variation in storage conditions(addition of spices and herbs) for 7 weeks period. The rancidity of the oils according to storage time and condition was measured and compared with TBA, ferric thiocyanate, and DPPH method. For fresh oil, when stored for 7 weeks at room temperature, there was no significant change in the degree of oxidation. But for the heated oil with frying materials, the degree of oxidation significantly increased at 5 weeks($p < 0.05$). When stored with spices and herbs, the degree of oxidation significantly decreased with storage period($p < 0.05$). Antioxidative activity of herbs, especially sage group was higher than that of any other group.

Key words: spice, herb, oxidation, DPPH, ferric thiocyanate.

I. 서 론

최근 우리나라는 식생활 수준의 향상과 식품 기호의 변화로 유지식품의 소비가 증가하고 있고 유지의 섭취 형태에 다양한 변화를 보이고 있다. 특히 유지 식품인 튀김 식품에 대한 선호도가 높아져감에 따라

그의 중요성이 인식되어가고 있다. 식용유지는 필수 지방산, 지용성 비타민, 효율 높은 열량의 공급원으로 매우 중요하며 튀김식품 제조시에 바람직한 향미를 부여하고 불보다 훨씬 높은 온도를 제공하는 열 전달 매체로 작용한다¹⁾.

그러나 튀김과정 중에는 산소 존재하에서 고온으로 가열되므로 가수분해, 중합, 공액화, 변색 등 여러

형태의 화학적, 물리적 변화가 생기고 이렇게 생성된 가열산화 생성물은 대부분 인체에 해로운 것으로 알려져 있다^{2~8)}. 또한 저장기간 중에는 낮은 온도에서도 산소에 의한 자동산화가 일어나게 된다. 따라서 여러번 튀겨낸 기름은 기능적, 관능적, 영양적 품질이 저하되므로 더 이상 튀김용으로 사용하기 곤란하다⁹⁾. 이러한 이유로 유지의 산화를 방지하기 위해 많은 방법들이 연구되어 왔는데, 그동안 널리 사용되어오던 합성 항산화제인 BHT, BHA는 항산화력은 뛰어나나 안전성이 우려되어 천연 항산화제로 대체하는 추세에 있다.

천연물로부터 항산화성 물질을 얻기 위한 노력은 식물성 유지에 함유된 tocopherol¹⁰⁾에 관한 연구를 비롯하여 식물중자, 향신료 그리고 식물체나 생약 추출물^{11~13)} 등을 대상으로 활발하게 진행되어 왔는데, 천연물에서 얻을 수 있는 대부분의 항산화성 물질들은 phenolic compounds로 밝혀지고 있다. 함께에는 sesamol¹⁴⁾, sesaminol, sesamol¹⁵⁾ 등이 함유되어 있어 항산화 효과가 있으며 고추의 매운 맛 성분인 capsaicin과 생강의 oleoresin도 항산화 효과¹⁶⁾가 있음이 확인되었다. 녹차는 catechin²⁰⁾ 성분이 강력한 항산화 효과를 갖지만 추출 및 정제과정이 복잡하고 가격이 비싸서, 이를 분리, 정제하는 연구^{20~22)}가 활발히 이루어지고 있다. 녹차 물추출물은 카테킨 추출물보다 항산화 효과가 낮으나, α -tocopherol과는 거의 비슷한 수준을 나타냈으며 BHA보다는 우수한 항산화 효과를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한 녹차 추출물에 lecithin, α -tocopherol을 첨가, 혼합시 항산화 효과가 더욱 상승했다는 연구 결과가 발표되었다²³⁾. 한편 김²⁴⁾은 대두유 및 면실유에 생강 oleoresin을 1, 3 및 5% 첨가한 결과 45°C에서 3% 수준에서 BHT와 비슷한 항산화력을 나타내었으며, 185°C에서는 모든 농도에서 BHT 및 토크페롤보다 효과가 높다고 하였다.

이외에 강력한 항산화 효과를 내는 물질로 각종 향신료들을 들 수 있는데, 그 중 대표적인 것이 허브이다. 허브는 주로 따뜻한 지방에서 자라며 줄기, 잎, 꽃봉오리 등 부드러운 부분을 이용하고, 사람들의 생활에 도움이 되는 향기가 있는 식물의 총칭을 말한다. 성분을 보면 식품이나 음료 등에 보존용 향신료

또는 건강 증진제로 첨가되는 식물과 이들 식품, 음료 외에 향수, 화장 등의 제품에 세정 효과를 위해 쓰여지는 등 식물의 전부라고 정의를 확대해도 무방할 것이다. 따라서 라벤더, 로즈마리, 세이지, 타임, 페퍼민트, 오레가노, 레몬밤뿐만 아니라 창포와 마늘, 파, 고추, 쑥, 그리고 결명자 등도 모두 허브라고 할 수 있다²⁵⁾.

허브를 대상으로 한 연구에서 rosemary와 sage 등²⁶⁾에서 강력한 항산화성 물질을 확인한 바 있고, 이들 허브의 정유 성분을 추출하여 항산화 효과를 linoleic acid를 대상으로 시험한 결과 caraway>sage >cumin>rosemary>thyme>clove 순으로 항산화 효과²⁷⁾가 있다고 하였다. 또한 thyme과 clove는 면실유에 산화 억제 효과²⁸⁾가 있으며, carotenoid는 peroxyl radical과 반응함으로써 유지산패를 억제²⁹⁾하며, 색소 물질로 알려진 anthocyanin의 경우도 항산화 작용에 관계 있다³⁰⁾고 하였다. 또한 4종의 향신료 (rosemary, sage, clove, nutmeg)를 랜시매트 법에 의하여 휘발성 정유성분의 유도기간을 측정된 결과 시료의 농도 증가에 따라 유의적인 차이가 없어 항산화력이 없는 것으로 평가되었다. 이에 반해 비휘발성 정유성분의 유도기간을 측정된 결과, 시료 농도의 증가에 따라 항산화성이 증가하였다. POV 방법으로도 같은 결과를 얻었다. 따라서 lard 사용 제품류에 4종의 향신료의 비휘발성 정유성분을 첨가하면 현저한 항산화 효과를 얻을 수 있다고 하였다³¹⁾.

이에 본 연구에서는 일반 가정에서 튀김에 사용된 기름을 상온에 보관했다가 다시 사용하는 경우 얼마 동안 저장하는 것이 바람직하며, 향신료 및 허브류 등 항산화 식물을 첨가하여 저장했을 때 어느 정도 산패를 억제할 수 있는지 알아보려고 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용한 마늘, 고추, 생강, 녹차, 로즈마리, 세이지는 경동시장에서 구입하여 건조시킨 후 시료로 사용하였다.

2. 검액의 조제

기름(옥수수유, 대두유) 5 kg에 냉동감자 500g을 3시간 간격으로 6회 튀겼다(180°C, 3~5분). 튀김에 사용된 기름을 식혀 체에 거른 후 준비된 각 용기에 200g 씩 넣고 시료를 20g 첨가하여 상온에 저장한 후 0, 1, 3, 5, 7 주 간격으로 산패도를 측정하였다.

3. TBA가의 측정

검액 3ml를 취하여 10ml의 벤젠을 이용하여 분액 깔때기에 옮긴 후 TBA(2-thiobarbituric acid) 시약 10ml를 가하여 4 분간 혼든 후 정치하여 물층을 취하고 95°C에서 30분간 가열한 후 냉각하여 530nm에서 흡광도를 측정하였다. MDA(malonaldehyde) 측정을 위한 표준곡선을 구하기 위하여 1,1,3,3-tetraethoxypropane(TEP)를 사용하였다.

4. Ferric thiocyanate법에 의한 항산화효과의 측정

Ferric thiocyanate법에 의한 항산화 효과의 측정은 Mitsuda 등의 방법¹⁴⁾으로 행하였다. 즉 검액 0.1ml를 혼합한 후 0.02M 염화제1철(3.5% HCl) 0.1ml를 첨가하여 3분 후 500nm에서 흡광도를 측정하였다.

5. DPPH에 의한 전자공여성의 측정

DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)에 의한 전자 공여성을 Mitsuda 등의 방법¹⁴⁾으로 측정하였다. 즉 시료 0.2ml에 0.1M 인산 완충액(pH 6.5) 2.0ml, 99% 에탄올 1.5ml, 5×10^{-4} M DPPH 알코올 용액 1.0ml를 각각 섞은 후 525nm에서 흡광도를 측정하였다.

6. 통계분석

모든 실험결과와 통계처리는 SAS 통계 프로그램을 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 평균±표준오차로 표시하였다. 시료 첨가의 효과는 Student t-test를 이용하여 $p < 0.05$ 에서 유의성을 검증하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 가열한 기름의 저장기간에 따른 산패도 측정

튀김에 사용된 옥수수유와 대두유를 상온에 저장하면서 TBA법으로 유지의 산패도를 측정된 결과를 Fig. 1, 2에 나타내었다.

저장기간이 증가함에 따라 튀김에 사용되지 않은 기름은 Malonaldehyde 농도가 7주까지 큰 변화를 보이지 않았으나 튀김에 사용된 기름은 5주부터 유의한 산패 증가를 보였다($p < 0.05$).

2. 시료 첨가에 의한 항산화 작용

본 연구에서는 튀김에 사용된 옥수수유와 대두유

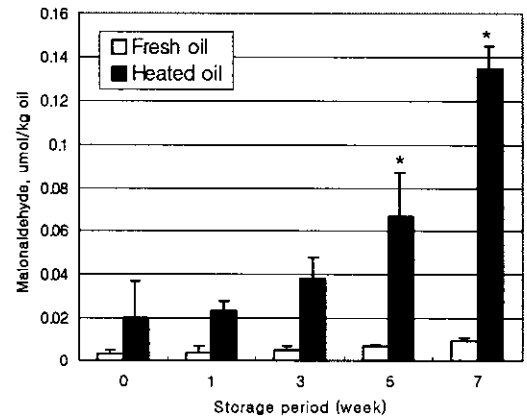


Fig. 1. Composition of malonaldehyde contents on fresh and fried corn oil according to storage time(* $p < 0.05$).

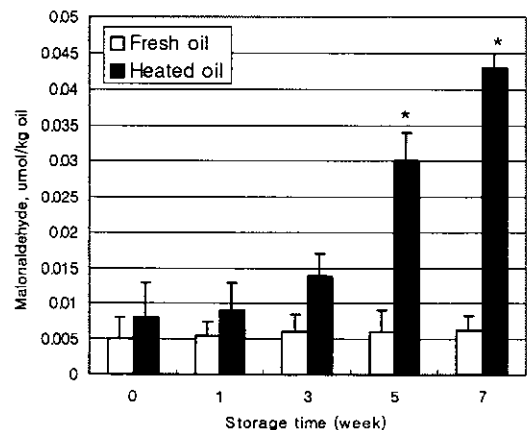


Fig. 2. Composition of malonaldehyde contents on fresh and fried soybean oil according to storage time(* $p < 0.05$).

를 상온에서 저장할 때 항산화 작용이 예상되는 향신료 및 허브류를 첨가하면 저장 중 산패를 어느 정도 억제할 수 있는지 알아보기 위하여 세가지 방법으로 산패도를 측정하여 비교하였다.

산패도가 유의하게 증가된 저장 5주에서 TBA법으로 시료의 항산화 효과를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 저장 기간이 증가함에 따라 사용된 모든 시료는 튀긴 기름의 산패를 전반적으로 감소시키는 경향을 나타내었다. 특히 산패가 유의적으로 증가된 저장 5주에서 모든 시료는 산패를 유의적으로 감소시켰으며 그 효과는 옥수수유의 경우 세이지>고추>로즈마리>생강>녹차>마늘이고, 대두유의 경우는 세이지>고추>생강>마늘>로즈마리>녹차의 순으로서 허브류에서는 세이지가 향신료 중에서는 고추의 항산화 효과가 가장 높았다. 또한 향신료와 허브류를 함께 첨가한 경우 옥수수유에서는 세이지와 로즈마리, 즉 두 종류의 허브류를 함께 첨가한 군이 항산화 효과가 가장 컸고 향신료에 로즈마리보다는 세이지를 함께 첨가한 군이 대체로 항산화 효과가 컸다. 대두유에서는 세이지와 고추를 함께 첨가한 군의 항산화 효과가 가장 컸고 옥수수유와 마찬가지로 향신료에 로즈마리보다 세이지를 함께 첨가했을 때 항산화 효과가 컸다. 그러나 전체적으로 보면 시료를 함께 첨가했을 때의 효과가 세이지 단독 시료의 효과보다 더 크지는 않았다.

산패도가 유의하게 증가된 저장 5주에서 시료의 항산화 효과를 ferric thiocyanate법으로 측정된 결과

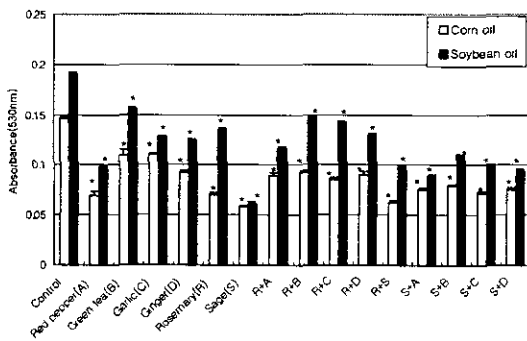


Fig. 3. Antioxidative activities of spices and herbs measured by TBA method on heated oil at 5 week storage(*p<0.05).

를 Fig. 4에 나타내었다. 저장 기간이 증가함에 따라 사용된 모든 시료는 튀긴 기름의 산패를 전반적으로 감소시키는 경향을 나타내었다. 저장 5주에서 시료의 항산화 효과는 옥수수유의 경우 세이지>고추>녹차>생강>로즈마리>마늘이고, 대두유의 경우는 세이지>고추>로즈마리>녹차>생강>마늘의 순으로서 TBA 법에서와 마찬가지로 세이지와 고추의 항산화 효과가 가장 높았다. Ferric thiocyanate법에서는 시간이 경과함에 따라 항산화력이 증가함을 알 수 있었고 5주부터 항산화력이 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 옥수수유 저장 3주째의 세이지 첨가군의 항산화 효과가 32%로 최고치를 보였다.

산패도가 유의하게 증가된 저장 5주에서 시료의 항산화 효과를 DPPH법으로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 시료의 전자공여작용은 5주에 급격한 상승을 보였고 7주부터는 감소하는 경향을 보였다. 저장 5주에서 시료의 항산화 효과는 옥수수유의 경우 고추>녹차>세이지>생강>로즈마리>마늘이고, 대두유의 경우는 세이지>로즈마리>고추>녹차>생강>마늘의 순이었으며 향신료를 단독으로 넣은 것보다 허브류와 함께 넣은 군의 전자공여 작용이 높게 나타났다.

전체적으로 볼 때 대두유와 옥수수유에서의 시료의 항산화 효과는 비슷한 결과를 나타냈는데 저장 5주째에 시료의 항산화 효과가 최고 값을 나타냈으며 그 이후에 옥수수유에서는 감소하였으며 대두유에서는 증가하는 경향을 보였다. 또한 고추, 녹차, 마늘, 생강 중에서는 고추의 항산화 작용이 가장 높았으며

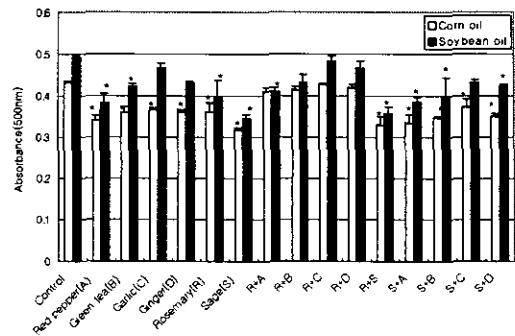


Fig. 4. Antioxidative activities of spices and herbs measured by ferric thiocyanate method on heated oil at 5 week storage(*p<0.05).

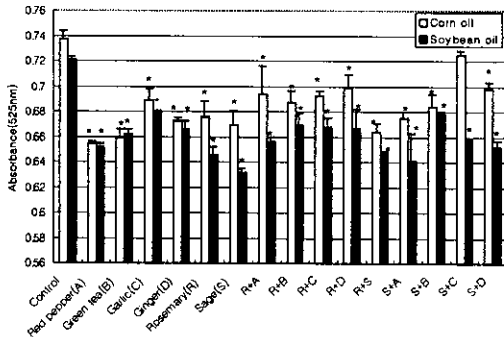


Fig. 5. Antioxidative activities of spices and herbs measured by DPPH method on heated oil at 5 week storage(* $p < 0.05$).

로즈마리보다는 세이지가 높은 경향을 보였다. 녹차 추출물에 대한 항산화 효과는 여러 논문에서 우수한 것으로 보고되었으나 본 실험에서는 기름에 직접 건조된 녹차잎을 넣어 녹차의 성분이 잘 우리나라지 못했기 때문에 그 효과가 그리 높지 않은 것으로 생각되었다.

따라서 튀김에 사용된 기름을 상온에 저장하는 경우, 5주부터 급격한 산패가 일어났으므로 그 이전까지 보관이 가능함을 알 수 있었고, 또한 항산화 물질 특히 가장 효과가 높았던 세이지를 첨가하여 보관한다면 산패를 억제하여 저장기간을 연장시킬 수 있음을 알 수 있었다.

IV. 요약

튀김에 사용된 기름의 저장기간을 연장시키기 위한 연구로서 향신료와 허브류 등 항산화 물질을 첨가하였을 때 항산화 효과를 TBA법, ferric thiocyanate 법 및 DPPH법을 사용하여 측정하였다.

저장기간(0~7주)이 증가함에 따라 신선한 기름은 거의 산패되지 않은 반면 튀긴 기름의 경우 옥수수유는 신선한 기름의 7배, 대두유는 8배로서 통계적으로 유의한 큰 폭의 산패가 일어났다($p < 0.05$). TBA 법, ferric thiocyanate법 및 DPPH법에 의한 시료의 항산화 효과는 방법에 따라 약간의 차이는 있었지만 옥수수유, 대두유 모두에서 세이지>고추>로즈마리

순으로 세이지가 가장 항산화력이 좋은 것으로 나타났다. TBA법과 DPPH법에서는 저장 5주까지 항산화력이 유의적으로 증가하다가($p < 0.05$) 7주부터는 점차 감소한 반면 ferric thiocyanate법에서는 3주 이후부터 항산화력이 감소하는 경향을 나타냈다. TBA 법과 DPPH법에서는 저장 5주째의 세이지를 첨가한 시료는 옥수수유의 경우 각각 60%, 19%, 대두유의 경우 각각 68%, 13%로서 항산화력이 가장 높은 것으로 나타났다. Ferric thiocyanate법에서는 저장 3주째의 세이지를 첨가한 시료가 옥수수유의 경우 32%, 대두유의 경우 30%로 항산화력이 최고치를 보였다.

이상의 결과에서 일반 가정에서 튀김에 사용되었던 기름을 상온에서 보관할 경우 약 5주부터는 급속한 산패가 진행되며 항산화력이 높은 허브류(세이지), 향신료(고추)를 넣어서 보관한다면 유지의 산패를 유의적으로 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

V. 참고문헌

- Shi, E. J., Kim, D. H. : Change of characteristic during oxidation of soybean oil. Korean J. Food Sci. Technol., 14(3), 257-263, 1982.
- Sajid, H., Sastry, G. S. R. and Prasada, R. N. : Molecular weight averages as criteria for quality assessment of heated oils and fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 68, 822-826, 1991.
- Lopez, V. S., Sanchez, M. F. J. and Cuesta, C. : Decreased food efficiency ratio, growth retardation and changes in liver fatty acid composition in rats consuming thermally oxidized and polymerized sunflower oil used for frying. Food Chem. Toxicol., 33, 181-189, 1995.
- Alexander, J. C., Valli, V. E. and Chanin, B. E. : Biological observations from feeding heated corn oil and heated peanut oil to rats. J. Toxicol. Environ. Health, 21, 295-309, 1987.
- Taylor, S. L., Berg, C. M., Shoptaugh, N. H. and Traisman, E. : Mutagen formation in deep fat fried foods as a function of frying conditions. J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 576-580,

- 1983.
6. Hayam, L., Cogan, U. and Mokady, S. : Dietary oxidized oil enhanced the activity of $(Na^+, K^+)ATPase$ and acetylcholinesterase and lowers the fluidity of rat erythrocyte membrane, *J. Nutr. Biochem.*, 4, 563-568, 1993.
 7. Izaki, Y., Yoshikawa, S. and Uchiyama, M. : Effect of ingestion of thermally oxidized frying oil on peroxidative criteria in rats. *Lipid*, 19, 324-331, 1984.
 8. Hageman, G., Kikken, R., Hoor, F. T. and Kleinjans, J. : Assessment of mutagenic activity of repeatedly used deep frying fats. *Mutagen Res.*, 204, 593-600, 1988.
 9. Han Y. S., Yoon, J. Y. and Lee, S. L. : Effect of pham oil on oxidation of soybean oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 23(4), 465-470, 1991.
 10. Kuwahara, M., Uno, H., Fujiwara, A., Yoshikawa, T. and Uda, I. : Anti-oxidative effect of natural vitamin E for lard for frying instant ramen(in Japanese). *J. Jan. Soc. Food Sci. Technol.*, 18, 64-69, 1971.
 11. Rhee, K. S., Ziprin, Y. A. and Rhee, K. C. : Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J. Food Sci.*, 46, 75-77, 1981.
 12. Nakatani, N. and Inatani, R. : Two antioxidative diterpenes from rosemary and a revised structure for rosmanol. *Agric. Biol. Chem.*, 48, 2081-2085, 1984.
 13. Su, J. D., Osawa, T. and Namiki, M. : Antioxidative flavonoids isolated from *Osbeckia chinensis* L. *Agric. Biol. Chem.*, 51, 2801-2803, 1987.
 14. Mitsuda, H., Yasumoto, K. and Iwaki, K. : Antioxidative action of indole compounds during the oxidation of linoleic acid. *Nippon Eiyo Shokuryo Gakkaish.*, 19, 210, 1966.
 15. Rhee, K. S., Ziprin, Y. A. and Rhee, K. C. : Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J. Food Sci.*, 46, 75-77, 1981.
 16. Nakatani, N. and Inatani, R. : Two antioxidative diterpenes from rosemary and a revised structure for rosmanol. *Agric. Biol. Chem.*, 48, 2081-2085.
 17. Su, J. D., Osawa, T. and Namiki, M. : Antioxidative flavonoids isolated from *Osbeckia chinensis* L. *Agric. Biol. Chem.*, 51, 2801-2803, 1987.
 18. Lee C. H., Jung, K. Y., Lim, S. C., Choi, D. Y., Kim, C. J. and Choi, B. G. : Antioxidative effect of capsaicin and oleoresin in bacon. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 26(5), 496-499, 1994.
 19. Wickremasinghe, R. L. : Tea. In *Advances in Food Research*, Academic Press, New York, 24, 268, 1978.
 20. Chang, S. S. and Bao, Y. : Process for manufacture for natural antioxidant products from tea and spent tea. U. S. Patent 5,043,100, 1991.
 21. Lunder, T. L. : Process for obtaining catechin complexes. U. S. Patent 5,107,000, 1992.
 22. SO, R. S. : Water-soluble antioxidant used in food industry-obtained from tea leaves by water extraction followed by liquid chromatography fractionation. European Patent 547,370, 1993.
 23. Lee, J. W., Shin, H. S. : Antioxidative effect of green tea extracts, *Korean J. Food Sci. Technol.* 25(6), 759-763, 1993.
 24. Kim, E. J. : Antioxidative effect of ginger extracts. *Korean J. Food Sci. Technol.* 9(1), 37-42, 1993.
 25. Shim, J. H., *Herb & Salad*. 12-23, Hyung-sul, 1997.
 26. Chang, S. S., Ostric-Matijasevic, B., Hsieh, O. L. and Huang, C. L. : Natural- antioxidants from rosemary and sage. *J. Food Sci.*, 42, 1102-1106, 1977.
 27. Farag, R. S., Badei, A. Z. M. A., Hewedi, F. M. and El-Baroty, G. S. A. : Antioxidant

- activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media. *JAOCS*, 66, 792, 1989.
28. Farag, R. Badei, A. Z. M. A. and Baroty. G. S. A. : Influence of thyme and clove essential oils in cotten seed oil oxidation. *JAOCS*, 66, 800, 1989.
29. Burton, G. W. : Antioxidant action of carotenoids. *J. of Nutrition*, 119, 109, 1989.
30. Igarashi, K., Takanashi, K., Makino, M. and Yasui, T. : Antioxidative activity of major anthocyanin isolated from wild grapes. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 36, 852, 1989.
31. Lee, Y. C. and Yoon, J. H. : Antioxidative effects of volatile oil and oleoresin extracted from rosemary, sage, clove and nutmeg (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 25(4), 351-354, 1993.