

솔잎추출유의 산화 안정성 및 추출유를 이용한 맛김의 관능적 평가

정혜경 · 최창숙 · 이지현 · 장문정* · 강명화

호서대학교 자연과학부 식품영양학전공, 국민대학교 사범대학 가정교육과*

(2002년 12월 16일 접수)

Oxidative Stability of the Pine Needle Extracted Oils and Sensory Evaluation of Savored Laver Made by Extracted Oils

Hae-Kyung Chung, Chang-Suk Choe, Ji-Hyun Lee, Moon-Jeong, Chang* and Myung-Hwa Kang

Department of Food Science & Nutrition, Hoseo University, Asan, Korea

Department of Home Economics Education, Kookmin University, Seoul, Korea*

(Received December 16, 2002)

Abstract

In order to evaluate the oxidative stability and sensory evaluation for the pine needle extracted oils, we prepared the pine needle extracted oils by the autoclave method with soybean and/or olive oils. The lipid peroxidation was monitored by measuring the formation of 2-thiobarbituric acid reactive substances(TBARS). In addition, the secondary reaction products of lipid oxidation were measured by fluorescence spectroscopy. A weight changing was decreased in oils added pine needle during storage periods. The formation of TBARS was the lowest in olive pine needle oils after 14 days storage, whereas it was the highest in soybean oil. The levels of fluorescent products in extracted oils added pine needle were also decreased in organic layers. According to the sensory evaluation, the scores of fragrance, taste and overall preference in savored laver using an pine needle extracted oils were no significant differences. Overall results suggest that the pine needle extracted oils can be developed to functional oil resources.

Key Words : functional oil, lipid peroxidation, oxidation stability, pine needle.

I. 서 론

경제 성장과 함께 국민 식생활 양상의 서구화로 뒤김조리의 이용과 섭취 빈도가 급격히 증가되어 다양한 유종이 요구되고 있다. 지방을 이용한 가공 식품의 증가는 식품의 영양가 및 품질을 저하시키고 산화된 식품의 섭취는 생체내에서 DNA, RNA,

단백질 및 지질 등과 반응하여 세포 내 조직에 상해를 주어 생체 방어 능력을 감소시켜 인체에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다^{1),2)}.

유지의 산화는 낮은 온도에서 일어나는 자동산화와 극히 고온에서 일어나는 가열 산화로 구분된다. 유지의 자동산화는 수소가 이탈되어 생성된 라디칼(radical)에 산소 분자가 작용하여 과산화물을 형성시킨다. 가열산화는 고온에서 가열하면 유지가 산

화, 중합 및 가수분해에 작용을 받아 유지의 품질을 저하시킨다^{3),4)}. 고온 가열 조리함으로서 산화, 중합 및 분해 반응을 촉진시켜 생성된 과산화물들이 기름내 축적되고 이들이 분해되어 알데하이드, 케톤 등의 물질이 생성되어 색의 변화, 점도, 유리지방산 및 과산화물가의 증가로 맛과 향기를 변화시켜 품질을 저하시킬 뿐 아니라 체내에서 암, 동맥경화 및 노화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다^{5),6)}. 유지의 산화를 방지하기 위해서 수많은 합성 또는 천연 항산화제들이 개발되어 왔으나 그 효과와 경제성 및 안정성 때문에 실제로 식품에 이용되고 있는 것은 BHA, BHT 및 EDTA 등이 있고 천연 항산화제로는 α -tocopherol이 있는데 식물성 기름에는 효과가 낮고 가격이 비싸다는 단점이 있다. 또한 합성 항산화제인 BHA 및 BHT가 장기간 섭취 시 생체내에서 독성을 일으키고 발암성을 일으킨다는 보고에 따라 식품에 사용이 규제되고 있어 천연물로부터 항산화제를 찾으려는 시도가 활발히 이루어지고 있다^{7),8)}. 대부분의 천연 항산화제들은 식물체의 나무, 줄기, 뿌리, 잎 및 꽃 등에 분포하고 이들은 주로 풀리페놀로 알려져 있다^{9),10)}. 특히, 솔잎은 예로부터 구황식물로 이용되어 왔고 최근 솔잎을 이용한 건강식품의 개발에 활발한 연구가 진행되고 있다^{11),12)}. 솔잎에는 자유라디칼 소거작용¹³⁾, 항산화성¹⁴⁾, 돌연변이 억제^{14),15)}, 지질대사 개선^{14),16),17)} 및 암세포 성장 억제^{14),18)} 작용 등이 있는 것으로 보고되었다.

따라서 본 연구에서는 솔잎과 시판 식용유지를 사용하여 솔잎 추출유를 제조하여 산화 안전성을 검토하였고 김에 발라 제조한 솔잎맛김의 관능검사를 실시하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료 전처리 및 제조

본 실험에 사용한 솔잎은 청양군의 인근 야산에서 채취하여 중류수로 3회 수세한 후 물기를 제거하여 자연 건조시켰고 비닐봉지에 담아 4°C의 냉장고에 보관하면서 시료로 사용하였다. 유지는 콩기름(제일제당(주))과 올리브유(LABBATE S.R.L.-ITALY,〈수입원:삼원상사〉)를 시중에서 구입하여

사용하였다. 찐솔잎은 찐솔에 넣고 30분간 찐 후 방냉하여 시료로 사용하였다. 생·찐솔잎 각각의 무게에 20 % (w/v)의 콩기름 혹은 올리브유를 첨가하고 잘 혼합하여 autoclave에서 내부압력 1.5 kg/cm², 내부온도 121~123°C의 조건하에서 3시간 동안 가열처리 하였다. 그리고 실온에서 냉각시킨 후 솔잎을 제거하고 filter paper로 여과하여 추출유를 제조하였다.

2. 저장기간에 따른 무게 및 지방 산패도 측정

솔잎 추출유를 60°C의 incubator에서 0일부터 28일 까지 저장하면서 3일 간격으로 꺼내어 시료의 중량 변화 및 산패도를 측정하였다. 산화정도의 측정은 Kang 등¹⁹⁾의 방법에 따라 2-thiobarbituric acid reactive substances(TBARS)(Sigma, USA)로 측정하여 tetra-ethoxypropane을 사용한 표준검량선에 의하여 계산하였다. 지방산 산화분해물 측정은 Pilul 등²⁰⁾의 방법에 따라 각종 유지 1 g에 chloroform : methanol = 1 : 2의 비율로 섞은 용액 20 ml에 기름을 녹인 후 중류수 4 ml를 첨가하고 잘 섞은 후, 4°C의 냉장고에서 12시간 방치 한 다음 아래층(aqueous layer)과 윗층(organic layer)으로 분리시킨 후 각각의 층을 pasteur pipette으로 취하여 spectrofluorometer(KONTRON INSTRUMENT)를 사용하여 excitation 360 nm와 emission 440 nm에서 측정하여 fluorescence units로 나타내었다.

3. 솔잎맛김 제조

김 한장에 솔잎추출유 0.5 g을 발라 1차로 300°C로 굽고 이를 다시 320°C로 말려준 후 0.3 g의 맛소금으로 조미하여 솔잎 맛김을 제조하여 관능검사용 시료로 사용하였다.

4. 관능평가 및 통계처리

제조된 솔잎맛김의 관능검사는 훈련받은 관능요원 7명을 대상으로 실시하였다. 시료는 기호도 검사법으로 fragrance, taste 및 overall preference에 대해 7점 기호 척도법을 사용하여 평가하였다. 시료는 3 가지 숫자를 무작위로 조합하여 코팅한 흰색의 일회용 평판 접시에 담아서 제공하였다. 한 개의 시료

를 평가한 후 반드시 물로 입안을 헹구어낸 다음 다른 시료를 평가하도록 하였다. 모든 측정결과는 SAS package를 이용하여 통계처리 하였고, 유의성 검증은 Duncan's multiple range test로 $\alpha=0.05$ level에서 시행하였다.

III. 결과 및 고찰

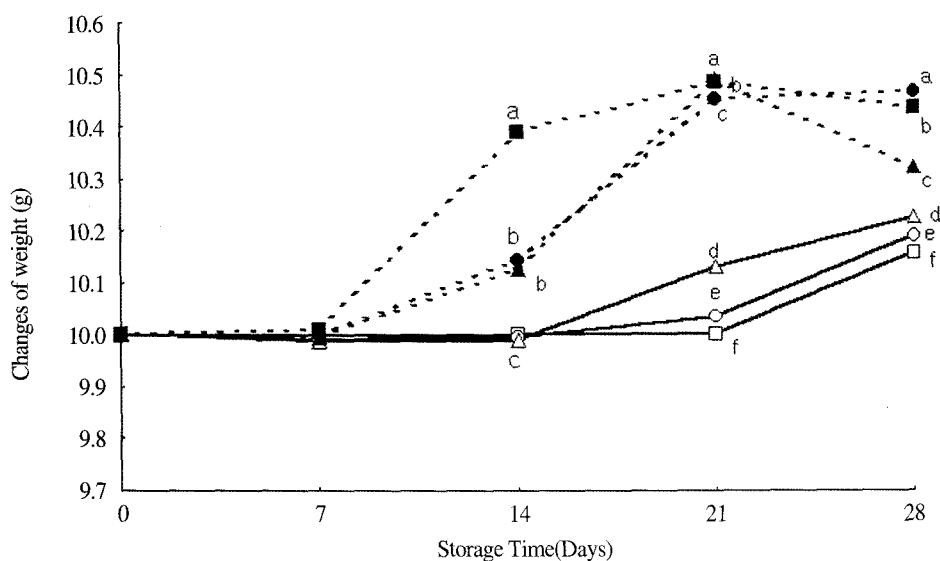
1. 중량변화

생솔잎과 찐솔잎에 올리브와 콩기름을 첨가하여 제조한 솔잎추출유의 저장기간에 따른 중량변화를 측정한 결과 <Fig. 1>과 같다. 생솔잎과 찐솔잎을 콩기름으로 추출한 콩기름 솔잎추출유는 7일 이후 21일에 이르기까지 증가량이 가장 크게 나타났고 21일 이후 중량이 서서히 감소한 것으로 나타났다. 생솔잎과 찐솔잎을 올리브유로 추출한 올리브 솔잎추출유는 14일부터 중량이 서서히 증가하여 21일과 28일 사이에 중량이 가장 큰 것으로 나타났다. 이 결과 솔잎추출유를 제조할 경우 콩기름보다 올리브유를 이용할 경우 중량변화가 적고 중량의 증가 시간도 연장된 것으로 나타났다. 유지중량의 증가는 유지의 산화 과정 중 분해, 중합 및 여러 가지 복잡한

반응을 거쳐서 알콜을 비롯한 알데하이드, 케톤류 등과 같은 카르보닐 화합물과 각종 산류 그리고 중합체로 알려진 자동산화의 최종물들이 축적되어 중량이 증가하는 것으로 보고되어져 있다²¹⁾. 최근 Kang 등²²⁾의 연구결과 원료조성이 상이한 식용유지(참기름, 홍화유, 옥수수유)의 저장기간별 중량측정 결과 참기름 21일, 홍화유 14일 그리고 옥수수유는 7일 이후 부터 중량이 증가하였다고 보고한 바 있다. 이 결과와 비교해 볼 때 산화에 안전성이 강하다고 알려진 참기름과 비슷한 정도로 올리브 솔잎유지가 중량의 증가 속도를 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

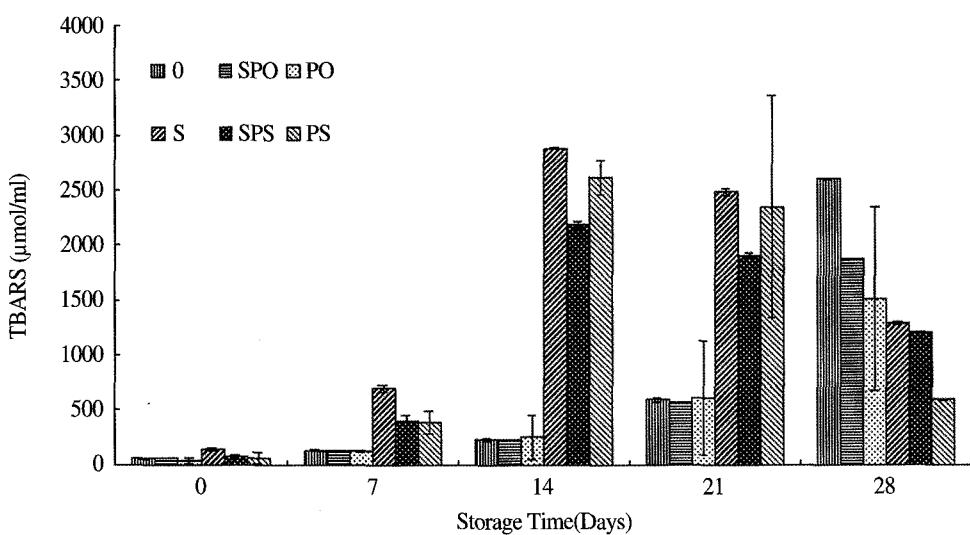
2. 지방산패도 측정

제조된 솔잎 추출유의 저장 기간에 따른 유지산 패도를 측정한 결과 <Fig. 2>와 같다. 콩기름의 TBARS는 7일부터, 올리브유는 28일째 급격히 증가했다. 콩기름 생솔잎유과 찐솔잎유도 7일 이후 서서히 증가하여 14일째 급격히 증가하였고, 올리브유로 추출한 생솔잎유과 찐솔잎유는 21일 이후 서서히 증가하여 28일째 가장 높게 상승하여 지방산 산패물이 급격히 증가한 것으로 나타났다. 이 결과 콩기름에 추출한 솔잎유보다 올리브유로 추출한 솔잎유



<Fig. 1> Change of weight on Pine needle oils by storage period in the incubator at 60°C.

■: Soybean oil, △: Olive oil, ○: Extracted added steamed pine needle in olive oil, ▲: Extracted added steamed pine needle in soybean oil
□: Extracted added raw pine needle in olive oil, ●: Extracted added raw pine needle in soybean oil.



<Fig. 2> Changes of TBARS formation on Pine needle oils by storage periods at 60°C incubator.

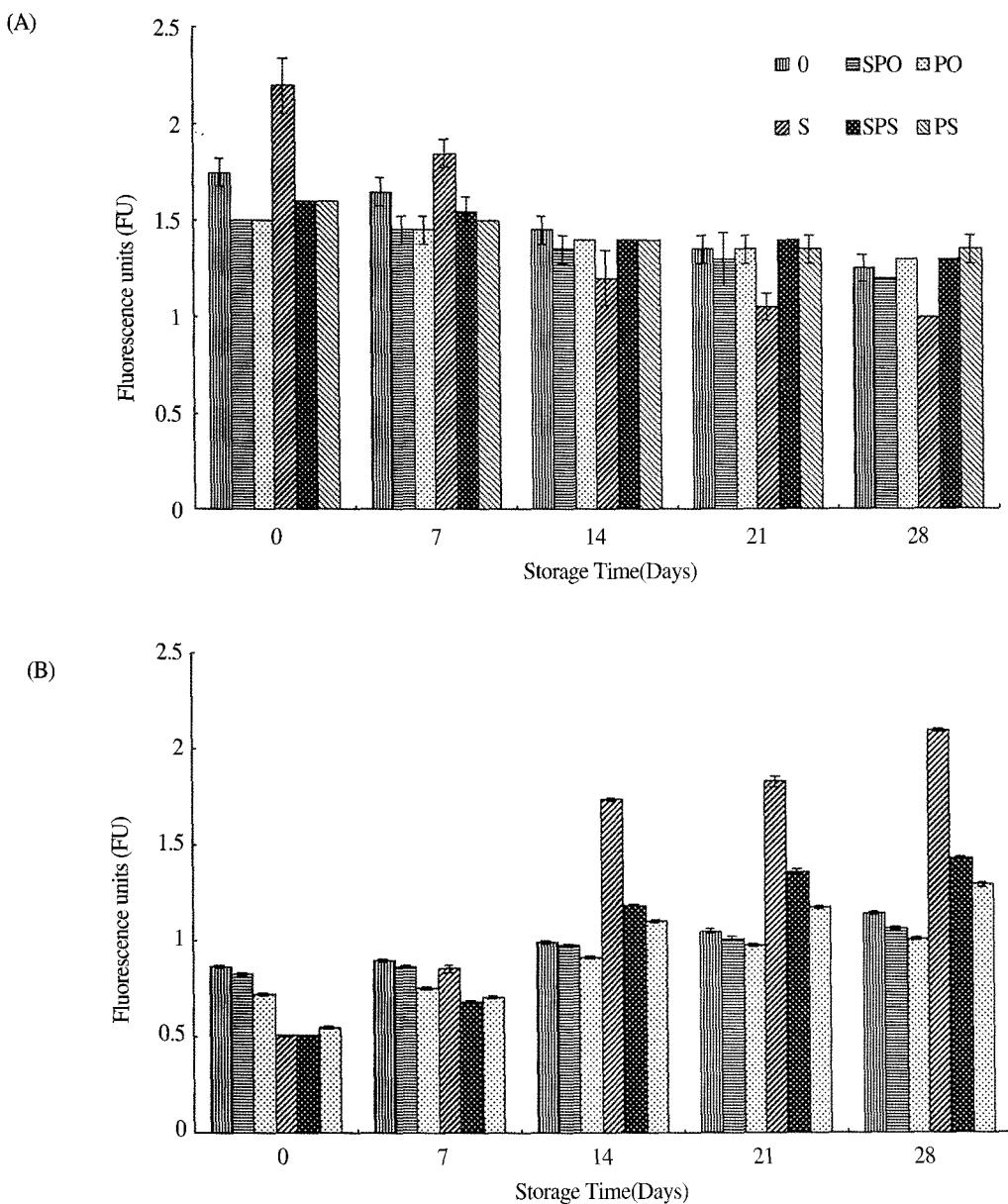
S: Soybean oil, O: Olive oil, SPO: Extracted added steamed pine needle in olive oil, SPS: Extracted added steamed pine needle in soybean oil, PO: Extracted added raw pine needle in olive oil, PS: Extracted added raw pine needle in soybean oil

가 유지산패에 더 안정한 것으로 나타났고 원유보다 솔잎을 첨가하여 제조된 유지에서 TBARS의 생성을 억제시킨 것으로 나타나 솔잎에 유지산패를 억제하는 성분이 함유되어 있을 것으로 추정된다. 이는 솔잎에 함유되어 있는 성분에 의한 영향이라기 보다는 올리브유가 산화에 대해 안정하기 때문인 것 같다. TBARS가의 변화는 중량의 변화 경향과 일치하는 것을 알 수 있었다.

3. Secondary reaction product of lipid oxidation

지방산 산화의 2차 생성물은 fluorescence spectroscopy에 의해 측정가능하고 시료의 자동산화가 거의 일어나지 않으므로 다양한 종류의 시료에 적용되고 있다¹⁷⁾. 특히 fluorescence 생성물의 측정은 biological 조직의 산화정도를 측정하기 위한 정량적인 방법으로 평가되고 있고 저장기간에 따른 지방산패도를 측정하는데 지방산 산화정도를 평가하기 위해 유용한 것으로 알려져 있다²³⁾. 산패유의 fluorescence의 증가는 지방과산화물의 분해물인 malondialdehyde가 Schiff-base fluorescence을 생성하기 위해 지방, peptide 및 amino acid의 주요한 amino group과 반응해서 2차 생성물을 증가시켜 fluorescence를 증가시켜 지질산패 정도를 결정할

수 있다²⁴⁾. 솔잎 추출유의 저장기간에 따른 2차반응 생성물질의 측정결과 <Fig. 3>과 같다. <Fig. 3(A)>에서 나타난바와 같이 aqueous layer에서는 저장기간 내내 지질산화에 의한 2차반응 물질이 전체적으로 감소되었고, 콩기름의 지질산화물질이 실험초기에는 다른 기름에 비해 높았다가, 시간이 경과됨에 따라 유의적으로 감소하다가 저장기간 14일째에 급격히 감소하는 것으로 나타났다. <Fig. 3(B)>에서 organic layer에서 저장기간 14일에 콩기름의 지질과산화 물질이 콩기름 생솔잎유와 콩기름 찐솔잎유에 비해 급격히 상승되는 것과 관련이 있는 것으로 추정된다. 즉, 저장기간의 증가에 따라 지질산패가 진행되어 중합반응이 일어나면서 수용액중의 peptide, DNA 및 amino acid들이 organic 층으로 이동되고 고분자의 중합체로 형성되면서 organic 층의 유기물 함량이 증가하여 fluorescence 가 증가한 것으로 추정할 수 있다. 이에 비해 올리브유는 aqueous layer와 organic layer에서 모두 완만한 변화를 나타내었다. 저장기간 28일에 올리브 생솔잎유와 찐솔잎유가 올리브유에 비해 organic layer에서 유의적으로 낮게 나타났는데, 그것은 솔잎의 성분이 올리브유의 산패를 억제시켜 영향을 미친 것으로 생각된다.



<Fig. 3> Changes of secondary reaction products in aqueous layer(A) and organic layer(B) on Pine needle oils by storage periods at 60°C incubator.

(S: Soybean oil, O: Olive oil, SPO: Extracted added steamed pine needle in olive oil, SPS: Extracted added steamed pine needle in soybean oil, PO: Extracted added raw pine needle in olive oil, PS: Extracted added raw pine needle in soybean oil).

4. 솔잎맛김의 관능검사

솔잎 추출유의 기능성 식품으로 개발 가능성을 알아보기 위해 김에다 솔잎 추출유를 발라 제조한 맛김에 대해 관능검사를 실시한 결과는 <Table 1>과 같다. 7점 기호 척도법에 의한 검사결과, 솔잎맛김의 향은 솔잎의 상태나 기름의 종류에 상관없이 유

의적인 차이를 나타내지 않았다. 또한 4종의 맛김 모두 중·상위 정도의 점수를 얻어 솔잎향에 대한 거부감을 느끼지 않는 것으로 조사되어 솔잎추출유를 이용한 맛김 제조가 가능할 것으로 생각된다. 제조된 솔잎맛김에 대한 전반적인 기호도에 대한 관능검사 결과 향에 대한 관능검사 결과와 마찬가지로 4종의 맛김 모두 유의적인 차이가 나타나지 않

<Table 1> Sensory evaluation of savored laver using pine needle oils

Factor Ingredient	Fragrance	Taste	Overall preference N(%)
SPO ¹⁾	4.50±1.26 ⁶⁾	4.50±1.26	4.00±1.67
SPS ²⁾	4.67±2.07	5.67±0.75	5.67±1.03
PO ³⁾	5.50±1.50	4.83±1.84	5.17±1.47
PS ⁴⁾	3.67±1.63	5.50±0.96	4.33±1.51
SF ⁵⁾	NS ⁷⁾	NS	NS

- 1) SPO: Extracted added steamed pine needle in olive oil,
 2) SPS: Extracted added steamed pine needle in soybean oil,
 3) PO: Extracted added raw pine needle in olive oil,
 4) PS: Extracted added raw pine needle in soybean oil
 5) SF: Significant factor
 6) Mean SD
 7) NS: Not Significant

아 솔잎맛김의 맛에 대한 거부감이 없었다고 판단된다.

IV. 요 약

생·찐솔잎에 콩기름과 올리브유를 첨가하여 추출한 솔잎추출유의 저장기간에 따른 산폐도를 측정하였고 솔잎추출유를 김에 발라 제조한 맛김에 대한 관능검사 결과는 다음과 같다.

- 저장기간에 따른 중량변화 측정 결과, 콩기름은 14일째 생·찐 솔잎추출유는 21일째 생·찐 올리브유 솔잎추출유는 14일부터 중량이 서서히 증가하여 28일에 중량이 가장 크게 증가하는 것으로 나타났다.
- TBARS 생성량도 저장기간 14일째 콩기름에 비해 콩기름에 생·찐 솔잎을 첨가할 경우 TBARS의 함량이 유의적으로 낮았고, 28일째 올리브유도 생·찐솔잎을 첨가할 경우 TBARS의 함량이 유의적으로 낮게 나타났다.
- 지방산 산화의 2차 생성물은 aqueous layer에서 저장기간에 따라 감소하였고 특히 14일째에 다른 추출유에 비해 콩기름이 크게 감소한 것으로 나타났다. 한편 organic layer는 저장기간 14일째 콩기름에서 가장 크게 증가하였고 솔잎을 첨가할 경우 유의적으로 감소한 것으로 나타났다. 올리브유의 경우도

솔잎을 첨가한 올리브 솔잎 추출유에서 2차 생성물이 감소한 것으로 나타났다.

4. 제조된 생·찐 솔잎 추출유를 김에 발라 7점 기호척도법을 이용하여 관능검사를 실시한 결과 향, 맛 그리고 전반적인 기호도 모두 유의적인 차이가 나타나지 않아 솔잎추출유를 김에다 바를 경우 거부감을 주지 않는 것으로 조사되었다.

이상의 결과 솔잎에 콩기름과 올리브유를 첨가하여 추출한 솔잎추출유는 원유보다 산화에 대해 안정한 것으로 나타났고, 이를 이용한 맛김도 좋은 것으로 평가되어 솔잎추출유의 식품에 이용 가능성성이 시사되었다.

■참고문헌

- 券正生.食品機能、機能性 食品 創造の基盤. 學會出版センタ-, 344.
- Summerfield FW, Tappel AL. Detection and measurement by high-performance liquid chromatography of malondialdehyde crosslinks in DNA. Anal Biochem 143: 265-271. 1984.
- Kim DS, Kim BS, Ahn MS. A study on the formation of trans fatty acids with heating and storage of fats and oils(I)-The change of physicochemical characteristic and total trans fatty acids content. Korean J. Soc. Food Sci. 6: 37-49. 1990.
- Artman NR. The chemical and biological properties of heated and oxidized fats. Adv. Lipid Res. 7: 245-330. 1996.
- Sajidh H, Sastry GS, Prasada RN. Molecular weight averages as criteria for quality assessment of heated oils and fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 68: 822-826. 1991.
- Taylor SL, Berg CM, Shoptaugh NH, Traisman E. Mutagen formation in deep fat fried foods as a function of frying conditions. J. Am. Oil Chem. Soc. 60: 576-580. 1983.
- Madavi DL, Salunkhe DK. Toxicological aspects of food antioxidants. In D.L. Madavi, S. S. Deshpande, & D. K. Salunkhe, Food antioxidants. p 267. New York : Maecel Dekker Inc. 1995.
- Loliger, J. The use of antioxidants in foods. In I. O.

- Auroma & B. Halliwell. Free radicals and food additivies. p 121. London: Taylor & Francis. 1991.
- 9) Kang MH, Choi CS, Kim ZS, Chung HK, Min KS, Park CG, Park HW. Antioxidative Activities of Ethanol Extract Prepared from Leaves, Seed, Branch and Aerial Part of *Crotalaria sessiflora* L. Korean J. Food Sic. Technol. 34(6): 1098-1102. 2002.
 - 10) Park IC, Young HS, Choi JS. Constituents of *Cudrania tricuspidata* in Korea. Yakhak Hoeji. 36 : 40-45. 1992.
 - 11) Chung HH, Lee EH. Effect of pine needle powder on the duality of frozen yoghurt. J. Agric. Tech. Res. 13 : 151-160. 2000.
 - 12) Oh YA, Kim SD, Kim KH. Change of sugars, organic acids and amino acids content during fermentation of pine needle added Kimchi. J. Food. Sci. and Technol. 9: 45-50. 1997.
 - 13) Boo YC, Jeon CO, Oh YO. Isolation of 4 - hydroxy - 5 - methyl - 3 [2H] - furanone from Pine Needles as an Antioxidative Principle. Agri. Chem. and Biotechnol. 37 : 310-314. 1994.
 - 14) Choi MD, Kim DH, Kim JH, Kim SH. Short - term Oral Toxicity Test of the Pine Needle Extracts in Rat. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 1401-1404. 1999.
 - 15) Kim EJ, Jung SW, Chio KP, Ham SS, Kang HY. Inhibitory effect of main pine needle extracts on the chemically induced mutagenicity. Korea J. Food Sci. Technol. 30: 450-455. 1998.
 - 16) Kim JD, Yoon TH, Chio N, Im KJ, Ju JS, Lee SY. Effect of dietary supplementation with pine leaf on lipid parameters in rats. Kor. J. Gerontol. 1 : 47-50. 1991.
 - 17) Kang YH, Park YK, Ha TY, Moon KD. Effects of pine needle extracts on enzyme activities of serum and liver, and liver morphology in rats fed high fat diet. J. Korea Soc. Food Nutr. 25: 374-378. 1996.
 - 18) Kim EJ, Jung SW, Chio KP, Ham SS. Cytotoxic Effect of the Pine needle extracts. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 213-217. 1998.
 - 19) Kang MH, Naito M, Tsujihara N, Osawa T. Sesamolin inhibits lipid peroxidation in rat liver and kidney. J. Nutr. 128: 1018-1022. 1998.
 - 20) Pikul J, Leszczynski DE, Bechtel PJ, Kummerow FA. Effects of frozen storage and cooking on lipid oxidation in chicken meat. J. Food Sci. 49: 838-843. 1984.
 - 21) Artman NR. The chemical and biological properties of heated and oxidized fats. Adv. Lipid Res. 7: 245-330. 1996.
 - 22) Kang MH, Song ES, Chung HK, Shim KB, Kang CW, Ryu YH, Lee JB. Comparison of oxidative stability in sesame, corn and safflower oils. Kor. J. Intl. Agri. 13: 115-120. 2001.
 - 23) Melton SL. Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. Food Technol. 37-43. 1983.
 - 24) Tappel AL. Vitamin E and free radical peroxidation of lipids. Ann. N. Y. Acad. Sci. 203: 18-31. 1972.