

항산화 채소류 첨가가 가열 산패된 유지에 미치는 영향

김업식* · 최은미 · 구성자
경희대학교 식품영양학과
안양과학대학 식품영양조리과*

Effects of the Addition of Vegetables on Oxidized Frying oil

Up-Sik Kim, Eun-Mi Choi and Sung-Ja Koo
Department of Food and Nutrition, Kyunghee University
Food Nutrition and Culinary Art, Anyang Technical College*

Abstract

The changes in some chemical and physical properties of fresh or rancid soybean oil by the treatment with sweet potato, potato, burdock, and carrot were investigated. The results of the study were as follows: The specific gravity of the soybean oil increased by heating and decreased by the addition of sweet potato, burdock and carrot into the oil. The chromaticity of soybean oil increased by heating and treatment with above vegetables having antioxidant activity. To investigate the antioxidant effects of above vegetables during heating, anisidine value (AV) and DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) electron donating ability were measured. The AV of oil decreased by heating with sweet potato in fresh or rancid oil. The DPPH value decreased by heating with sweet potato and carrot, of which the antioxidant activity were similar to that of 0.02 ~ 0.05 mg of dl- α -tocopherol.

Key words: rancid oil, antioxidant vegetable, anisidine value, chromaticity, DPPH,

1. 서 론

유지의 산패는 변색, 변향과 지용성 비타민 및 필수 지방산 등을 변화시켜 식품의 품질 및 영양가를 저하시키는 요인이 된다¹⁾. 이러한 유지 가열시의 변화는 매우 복잡한 반응으로 수많은 분해산물을 형성하며, 이로 인해 튀김유의 기능적, 관능적, 영양적 품질이 저하되므로 여러 번 튀겨낸 기름은 더 이상 튀김으로 사용하기 곤란하다²⁾. 그러나 가열된 유지가 약간 산패되었을 때 폐기처리하게 된다면 자원의 낭비와 환경의 오염을 초래하므로 산패된 기름의 재사용시 가열산화 생성물을 제거하고 산패를 저하시킬 수 있는 방법을 모색하는 것이 필요하다.

일반적으로 지질의 산패를 방지하기 위해 합성 항산화제인 BHA, BHT와 천연 항산화제인 tocopherol이

많이 사용되고 있으나 합성 항산화제는 발암성이 있고³⁾ tocopherol은 가격이 높다는 단점이 있으므로 천연으로부터 얻은 항산화제를 인공합성물에 대체하려는 시도가 많이 이루어지고 있다⁴⁾. 주변에서 쉽게 얻을 수 있는 천연 항산화 식품으로서 고구마는 비타민 C가 약 20mg% 함유되어 있고, 일반 과일에 들어있는 비타민 C와는 달리 조리과정에서도 파괴되지 않고 80% 정도가 남아있다고 한다⁵⁾. 또한 고구마에는 색소 물질인 안토시아닌과 베타카로틴이 함유되어 있어 항산화 작용을 하는 훌륭한 천연식품으로 인정되고 있다⁵⁾. 감자도 비타민 C의 좋은 급원으로 중간 크기의 감자 1개에 18mg의 비타민 C가 함유되어 있으며 감자의 조직이 단단하기 때문에 오랫동안 저장을 하거나 조리과정을 거쳐도 감자의 비타민 C는 잘 파괴되지 않는다는 장점을 가지고 있다⁶⁾. 당근은 비타민 C와 페놀 화합물의 함량이 높을 뿐 아니라 채소류 중에서 베타카로틴이 가장 많이 함유되어 있어 과산화 라디칼과 반응함으로써 유지 산패를 억제하며, 우유에 들어있는 안토시아닌 색소도 항산화 작용과 관계가 있다고 알

Corresponding author: Sung-Ja Koo, Kyunghee University, 1, Hoiki-dong, Dongdaemoon-gu, Seoul 130-701, Korea
Tel: 82-2-961-0264
Fax: 82-2-961-0260
E-mail: sjkoo@khu.ac.kr

려져 있다⁷⁾. 일반 가정에서 이와 같은 천연 항산화제가 함유된 식재료를 가열된 유지에 사용함으로써 유지를 청정화시키는 경우가 종종 있었으나 이에 대해 과학적으로 규명된 바는 없었다.

가열 산화는 유지를 고온으로 가열할 때 일어나는 산화과정으로 자동산화 이외에 지방산의 탄소-탄소 결합의 열분해에 의한 카보닐 화합물의 생성, 에스테르 결합의 분해에 따른 유리지방산의 생성, 중화반응, 발연점의 저하와 발포현상 등의 여러 화학적 변화가 일어난다. 고온 가열 후에 공기 중에 놓아두면 산소를 흡수하여 천천히 산화되어 불쾌한 냄새와 맛을 내게 되는 산패 반응을 일으키게 된다. 지방이 산화되어 분자상 산소와 결합하면 hydroperoxide를 생성하게 되는데 이것은 불완전하므로 분해되어 냄새가 나는 aldehyde 및 ketone 류 등을 생성하게 된다. Malonaldehyde는 이때 생성되는 aldehyde 중 하나로 인체에 노화, 암 및 여러 질병과 관련된다고 보고되고 있다⁸⁾. 또한 튀김 유지의 풍미나 안정성을 저하시키며, 심한 독성 물질을 형성하기도 한다.

따라서 본 연구에서는 가열 산패된 유지에 항산화 성분이 함유된 채소류를 첨가하여 가열한 후 물리·화학적 특가를 측정함으로써 일부 산패된 기름의 재활용성을 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

대두유(동방유량), 고구마, 감자, 우엉, 당근은 경동시장에서 구입하였고 dl- α -tocopherol(Kanto chemical Co. Japan)을 사용하였으며 가열 산화된 유지(대두유)는 대학교 구내식당에서 제공받았다. 신선한 유지 및 산패된 유지 2kg을 180°C에서 5분간 가열한 후 고구마, 감자, 우엉, 당근은 수세 후 껍질을 벗기고 5cm×1cm×1cm의 크기로 한 것을 각각 250g을 넣고 160°C로 유지하면서 3분간 가열하였으며, 이러한 조작을 3시간 간격으로 6회 반복 시행하여 시료로 사용하였다^{9,10)}(산패가 일어나는 조건). 가열하지 않고 채소류도 첨가하지 않은 신선한 유지와 산패된 유지를 대조군으로 하고, 가열한 신선한 유지를 실험대조군으로 하여 여기에 항산화 성분이 함유된 채소류를 첨가하여 가열한 유지 및 가열산패된 유지의 물리·화학적 특가를 측정하였다.

2. 비중 측정

시료 유지 500mL를 메스 실린더에 채운 후 비중

계를 이용해서 비중을 측정하였다¹¹⁾.

3. 색도(chromaticity) 측정

시료 유지 2g을 CCl₄ 2mL에 용해시킨 후 분광광도계(Spectronic-20, Japan)를 이용하여 430nm에서 흡광도(O.D.)를 측정하고 이 값을 색도로 표시하였다.

4. Anisidine Value 측정

각 시료와 iso-octane을 1:49의 비율로 섞은 용액 5mL에 무수 초산에 희석한 0.25% p-anisidine 시약 1mL를 혼합한 후 어두운 곳에서 8분간(25°C) shaking하고 10분 후 350nm에서 흡광도를 측정하였다⁴⁾.

5. DPPH에 의한 전자 공여능 측정

DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)에 의한 전자 공여능을 Mitsuda의 방법¹²⁾을 이용하여 측정하였다. 즉, 시료 0.1mL에 methylene chloride 3.9ml, 5×10⁻⁴M DPPH ethanol 용액 1.0mL를 각각 섞은 후 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 또한 dl- α -tocopherol(0.01-0.1mg/ml)를 첨가한 시료도 동일한 조건으로 측정하였다.

6. 자료 분석

실험 결과는 평균값과 표준편차로 표시하였고 대조군과의 유의성은 Student t-test를 이용하여 p<0.05에서 유의성을 검증하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유지의 비중(specific gravity)

유지의 비중을 측정함으로써 각 시료의 첨가 가열한 후의 비중 변화와 가열에 의해 생성되는 시료 성분의 용출 여부를 알 수 있으며 이 용출된 성분이 유지의 산화방지능력에 영향을 미치는 인자인지 아닌지를 확인할 수 있다. 시료 유지의 비중을 측정한 결과 Table 1에서와 같이 가열하지 않은 경우 신선한 대두유의 비중은 0.913, 산패된 대두유는 0.915로 측정되었고, 가열한 경우, 첨가한 채소류의 종류에 관계없이 신선한 대두유는 0.913-0.914이었고 산패된 유지의 경우는 모두 비중이 0.916으로 측정되었다. 따라서 신선한 유지보다는 산패된 유지가, 가열되지 않은 유지보다는 가열된 유지의 비중이 약간 높다는 것을 확인할 수 있었으나 예상한 것보다 큰 차이는 아니었다. 유지의 비중은 지방산의 종류

Table 1. Specific gravity of fresh and rancid soybean frying oil

	Heating with added	Fresh oil	Rancid oil
Not heating	Control ¹⁾	0.913	0.915
	Non-adding	0.914	0.916
	Sweet potato	0.914	0.916
Heating	Potato	0.914	0.916
	Burdock	0.913	0.916
	Carrot	0.913	0.916

(g/ml)

*Control : non-heating and adding of soybean oil

에 따라 다르며 불포화 지방산, 저급지방산, hydroxy 지방산의 함량이 커지면 비중이 증가되고, 유지가 가열됨으로써 중합되어 비중이 커진다고 하였다⁴⁾. 한편, 고구마와 감자를 첨가한 군의 비중이 0.914로 측정되었으며, 우엉과 당근을 첨가하였을 때는 가열하지 않은 신선한 유지의 비중과 같은 값인 0.913이었다. 이는 우엉과 당근의 조직이 상대적으로 고구마나 감자에 비해 단단하여 유지의 비중을 높이는 여타 물질이 용출되지 않았을 것으로 추정된다. 또한 산패된 유지에서의 비중은 가열하였을 때 모두 같은 수치로 증가하였는데, 이는 이미 산화된 유지가 가열됨으로써 중합은 되었으나 유지가 포화되어 다른 성분이 용출되기에 적당한 환경이 아니거나 용출되더라도 유지의 비중에 거의 영향을 주지 않은 것으로 생각된다.

2. 색도(chromaticity)

유지를 가열함으로써 변화되는 색도를 측정된 결과는 Table 2와 같다. 가열되지 않은 유지보다 6회 가열한 유지에서의 색도가 높게 측정되었다. 유지를 고온으로 가열했을 때 관찰되는 착색 현상에 대해서는 많이 알려졌으나 이에 대한 정확한 메커니즘에 대해서는 규명된 바가 없는데, 가열 대두유에서 생성된 carbonyl기와 그 공액 위치에서의 ethylene기의 유무가 착색에 관여하는 것으로 여겨진다. 신선한 유지와 산패된 유지의 색도(OD)는 각각 0.29와 1.043으로 산패된 유지는 3.6배나 높았다. 이는 이미 여러번 튀김한 유지이므로 육안으로도 구별되었다. 우엉과 당근의 색도가 고구마나 감자보다 약 2-3 배 정도 색도가 높았는데 이는 시료마다 용출되는 색소 성분에 따라 유지의 색에 미치는 영향이 다르다는 연구 결과¹¹⁾가 이를 뒷받침하고 있다. 우엉은 함유되어 있는 각종 무기질인 칼륨, 나트륨, 칼슘, 마그네슘 등이 녹아 나와 우엉의 안토시안 색소와 반응해서 유지의 색에 영향을 미치는 것으로 알려졌다

Table 2. Chromaticity of fresh and rancid soybean oil by heating with antioxidant vegetables (O.D.)

	Treatment	Fresh oil	Rancid oil
Not heating	Control ¹⁾	0.290	1.043
	Non-adding	0.348	1.060
	Sweet potato	0.553	1.492
Heating	Potato	0.581	1.453
	Burdock	1.417	2.463
	Carrot	1.117	2.433

고, 당근에 함유된 카로티노이드 색소가 유지의 높은 색도 발현에 관여하며 고구마 또한 튀김 유지의 색도에 영향을 미치는 것은 베타 카로틴이 원인인 것으로 알려져 있다¹³⁾. 이러한 색소들이 가열로 인한 유지의 산화를 억제할 수 있을 것으로 생각된다.

3. Anisidine Value

지방의 산패도를 측정하는 데 가장 많이 쓰이는 방법으로 과산화물가(peroxide value: POV) 측정이 있으나 과산화물(peroxide)은 안정된 물질이 아니라 산화되고 있는 지방의 일시적인 중간물질 형태여서 또 다른 다양한 carbonyl 화합물과 다른 물질들로 변하게 된다. 이러한 변화는 온도가 올라감에 따라 가속되는 경향이 있으므로 POV는 가열된 유지에서 줄어드는 경향이 있다¹³⁾. 이러한 POV의 단점을 보완하여 benzidine acetate를 사용하여 유지에 존재하는 aldehyde를 정량적으로 평가하는 방법이 개발되었으나 benzidine이 발암물질로 인식됨에 따라 Anisidine Value(AV)로 이를 대신하게 되었다. AV는 유지 중의 2,4-dienal과 이와 유사한 conjugated dienal이 p-anisidin과 반응하여 황색의 정색반응이 일어나는 성질을 이용한 것으로 AV가 낮을수록 항산화 능력이 좋은 것으로 생각한다. AV는 POV의 경우와 달리한 유지의 급격한 산화에 있어서 그 진행정도를 추정하는데 더 유용한 것으로 생각되고 있다. 또한 고온에서 산화된 유지의 경우 POV보다 AV가 훨씬 산패 측정에 예민하며 자동산화된 유지보다 고온에서 가열산화된 유지의 품질평가에 적합한 시험법이다.

Table 3에 나타난 바와 같이, 가열 전에 비해 가열한 경우 AV가 증가하였고, 고구마를 첨가하였을 때 가열한 신선한 유지와 산패된 유지에 비해 AV가 유의적이지는 않지만 각각 13% 와 10% 정도 낮게 나타나 고구마를 넣은 군에서 산화방지 효과가 있음을 알 수 있었다. 당근의 AV는 가열한 산패된 유지의 95%로 고구마에 이어 좋은 항산화 능력을

Table 3. Relative Anisidine value of fresh and rancid soybean frying oil

Heating with added	Fresh oil	Rancid oil
Not heating Control	91±41	94±16 ¹⁾
Non-adding	100±22	100±10
Sweet potato	87±18	90±9
Heating Potato	129±18	145±8*
Burdock	166±17*	219±4*
Carrot	116±12	95±19

(% of control)

¹⁾ mean±SD, *P<0.05

갖는 것으로 나타났다. 그러나 감자와 우영을 첨가한 균은 AV가 대조군에 비해 유의성 있게 증가하는 것을 알 수 있었다(P<0.05).

4. DPPH에 의한 전자 공여능

안정된 Free radical인 DPPH를 사용하여 그에 대한 전자 공여능으로 환원력을 측정한다. 즉, DPPH를 첨가하여 공여된 전자는 비가역적으로 결합하며 그 수에 비례하여 진보라색의 DPPH의 색깔은 점점 옅어지게 되므로 흡광도 수치가 낮게 측정될수록 항산화 능력이 좋은 것으로 판단한다¹⁴⁾.

DPPH에 의한 전자공여능을 측정한 결과를 Table 4에 나타내었다. 실험 결과 당근을 첨가했을 때 실험대조군인 가열한 신선한 유지와 산패된 유지에 비해 각각 80%, 86%으로 항산화 능력이 가장 높은 것으로 나타났다. 고구마의 항산화 능력은 각 실험대조군의 90%, 93%로서 당근 다음으로 항산화 능력을 보였으나, 감자와 우영의 경우 항산화 효과를 나타내지 못하였다.

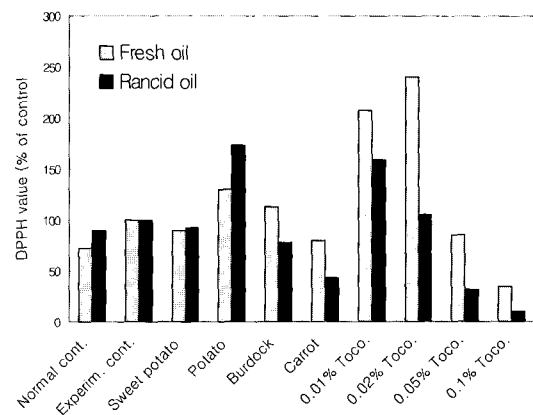
DL- α -tocopherol을 실험 대조군에 농도별(0.01-0.1 mg/ml)로 첨가하여 항산화 채소류들이 어느 정도의 항산화 효과를 갖는지를 비교하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 가열한 신선한 유지와 산패된 유지에 첨가된 dl- α -tocopherol의 농도가 높아질수록 농도에 의존하여 DPPH의 흡광도가 감소하는 것을 알 수 있다. 가열한 신선한 유지에서 당근과 고구마를 첨가한 균이 0.02~0.05mg을 첨가한 dl- α -tocopherol의 항산화 능력과 비슷한 것을 알 수 있었다.

이상에서 가열 산화된 유지에 항산화 채소류를 튀겼을 때 고구마 첨가군이 가장 색도와 산패도를 낮추어주는 효과가 있었다. 따라서 외식업소나 일반 가정에서 튀김에 사용한 유지를 한시적으로 보관할 때 고구마로 튀김한 후 보관한다면 일부 산패된 유지의 수명을 연장시켜주며, 튀김 유지를 재활용함으로써 자원의 낭비를 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

Table 4. DPPH value of cooking oil

Treatment	Fresh oil	Rancid oil
Not heating Control	73±9 [*]	97±12 ¹⁾
Non-adding	100±14	100±21
Sweet potato	90±7	93±15
Heating Potato	130±4*	149±18*
Burdock	113±8	122±19
Carrot	80±11	86±15

(% of control)

¹⁾ mean±SD, *P<0.05**Fig. 1. DPPH radical scavenging effect of dl- α -tocopherol on fresh or rancid oil**

IV. 요약

신선한 유지와 산패된 유지를 정상 대조군으로 하고, 가열한 신선한 유지를 실험 대조군으로 하여 여기에 항산화 성분이 함유된 고구마, 감자, 당근 및 우영을 넣어 가열한 유지의 물리·화학적 특가를 측정함으로써 일부 산패된 유지의 재활용을 검토하였다.

신선한 유지보다는 산패된 유지가, 가열하지 않은 유지보다는 가열한 유지의 비중이 약간 높았음을 확인할 수 있었으나 큰 차이는 없었다. 첨가 채소류의 종류에 관계없이 시료 첨가군과 산패된 유지에서의 비중은 가열하였을 때 모두 같은 수치로 약간 증가하였다. 색도의 경우 가열하지 않은 유지보다 여섯 번 가열한 유지에서의 색도가 높게 측정되었으며 신선한 유지와 산패된 유지에서 정도의 차이는 있지만 공통적으로 우영과 당근의 색도가 고구마나 감자보다 높게 나타났다. Anisidine Value(AV)를 측정한 결과 가열 전에 비해 가열한

경우 AV가 증가하였고, 고구마를 첨가하였을 때 가열한 신선한 유지와 산패된 유지에 비해 AV가 각각 13%와 10% 정도 낮게 나타나 고구마를 넣은 군에서 산패방지 효과가 있음을 알 수 있었다. DPPH에 의한 전자 공여능 실험을 한 결과 당근을 첨가했을 때 실험대조군인 가열한 신선한 유지와 산패된 유지에 비해 각각 80%, 86%으로 항산화 능력이 가장 높은 것으로 나타났고, 고구마의 항산화 능력이 각 실험대조군의 90%, 93%로서 당근 다음으로 항산화 능력을 보였는데 이는 dl- α -tocopherol 0.02~0.05mg을 넣은 것과 같은 효과를 나타내었다.

이상에서 가열 산화된 유지에 고구마를 튀겼을 때 항산화 효과로 인해 유지의 산패도가 감소하므로 가정에서 고구마를 이용하여 유지를 재사용시 산패도를 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다.

V. 참고문헌

1. Ames, BN, Hollstein, MC and Catheart, R : Lipid peroxidation and oxidative damage to DNA. In Lipid peroxides in biology and medicine. Academic Press Inc. New York, p.339, 1982
2. Han, YS, Yoon, JY and Lee, SR : Effect of palm oil blending on the thermal and oxidative stability of soybean oil, Korean J. Food Sci. Technol. 23(4):465-470, 1991
3. Branen, AL: Toxicological and biochemistry of butylated hydroxyanisole and hydroxytoluene, JACOS, 52:59, 1975
4. Osawa, T and Namiki, M : A novel type of antioxidant isolated from leaf wax of Eucalyptus leaves. Agric. Biol. Chem., 45:735, 1981
5. Haumann, BF : Antioxidants; Firms seeking products they can label as natural. Inform, 1:1002, 1990
6. F Van der Pol, Purnomo, SV and Rosmalen, HA : Trans-cis isomerization of carotenes and its effect on the vitamin A potency of some common Indonesian foods. Nutr. Reports International, 37:785, 1988
7. 윤석모 : 고구마-변비방지과 다이어트식, Food J. pp39, 2000
8. Lee, JH and Park, KM : Effect of ginger and soaking on the lipid oxidation in Yackwa, Korean J. Soc. Food Sci., 11(2):93-96, 1995
9. 고영수, 정기완 : 튀김과정에서 변성유 생성에 관한 연구, 대한가정학회지, 24(4):75, 1986
10. Choi, EM, Yoon, HK, Yoon, KJ and Koo SJ : Effect of spices and herbs on the oxidation of the heated oil according to storage period, J. East Asian Soc. Dietary Life. 10(4):274-280, 2000
11. 박영란 : 반복 사용한 튀김유의 이화학적 성질 변화, 경북대 석사 학위 논문, 1984
12. Mitsuda, H and Yasumoto, K : Antioxidative action of indole compounds during the oxidation of linoleic acid, Nippon Eiyo Shokuryo Gakkaish, 19:210, 1966
13. <http://www.allfull.co.kr/foods/uung.htm>
14. Allen, JC and Hamilton, RJ : Rancidity in Foods, Applied Science Publishers, Ltd., London, pp.25-28, 49-50, 1983

(2002년 3월 26일 접수, 2002년 11월 28일 채택)