

여러 수분활성도에서 저장된 밀가루의 지질 조성 및 산화

이유성 · 최은옥[†]
인하대학교 식품영양학과

Lipid Composition and Oxidation of Wheat Flour Stored at Various Water Activities

Yoosung Lee, Eunok Choe[†]
Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon, Korea

Abstract

In this study, we examined the effects of different water activities (Aw : 0.3, 0.5, and 0.8) on the lipid composition and oxidation of wheat flour after 28 days of storage in the dark at 60°C. The lipid content of the flour was 2.7%, and had decreased significantly ($p<0.05$) at the end of the storage period. Decrease in monoacylglycerol and increase in free fatty acids were observed, however, phosphatidic acid, phosphatidylglycerol, and phosphatidylinositol were not detected after storage. Phosphatidylethanolamine was more stable than phosphatidylcholine during the dark storage of flour. The flour lipids consisted of palmitic (18%), stearic (1%), oleic (14%), linoleic (63%), and linolenic (4%) acids, and the relative content of linolenic acid decreased after 28 days of storage. The conjugated dienoic acid content of the flour lipid had increased due to lipid oxidation during dark storage. Hydrolysis of neutral lipids and glycolipids, and lipid oxidation, were higher in the flour stored at Aw 0.8 than in the flour stored at Aw 0.3 or 0.5.

Key words : wheat flour, water activity, storage, lipid, oxidation

I. 서 론

식품에 존재하는 수분은 식품 성분들의 화학 반응에 영향을 주어 품질을 변화시킨다(Labuza TP 1980, Iwona K와 Jerzy D 2004). 밀가루는 제분 후 국수, 빵, 과자 제조 등에 이용되기 전까지 다양한 온도 및 습도에서 저장되거나 유통되며 보통 14% 정도의 수분을 함유한다(AACC 1994). 밀가루는 약 2~4%의 지질을 함유하고 있으며, 지질은 중성지질, 당지질, 인지질 등으로 구성되어 있다(MacMurray TA와 Morrison WR 1970, Chung OK 1981). 밀가루 지질은 불포화지방산이

전체의 75~80%를 차지하는데, 다중불포화지방산인 리놀레산과 리놀렌산의 함량이 65% 이상으로 매우 높다(Chung OK 1981).

식품에 존재하는 지질은 식품의 저장, 유통 및 가공 중 산화되는데, 지질 및 지방산의 종류, 온도, 수분활성도 등이 중요 요인으로 알려져 있다(Malone JF 등 1966, Lee J 등 2000, Naz S 등 2005, Orlien V 등 2006). Lee J 등(2000)은 시금치에 존재하는 중성지질이 인지질, 당지질에 비해, 또한 C18 지방산이 C16 지방산에 비해 자동산화에 더 민감하였고, 총지질의 형태로 존재할 때가 중성지질, 인지질, 당지질로 분리되어 있을 때보다 산화에 안정함을 보고하였다. 리놀레산과 리놀렌산의 함량이 옥수수유나 대두유에 비해 낮은 올리브유는 자동산화, 광산화, 가열산화에 대한 안정성이 높았으며(Naz S 등 2005), 채종유(rapeseed oil)는 5°C에서 거의 산화되지 않았으나, 25°C, 45°C, 60°C

Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, 253 Younghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
Tel: 82-32-860-8125
Fax: 82-32-862-8120
E-mail: eechoe@inha.ac.kr

로 온도를 증가시킴에 따라 과산화물과 공액이중산 생성이 증가되었다(Orlien V 등 2006). Maloney JF 등 (1966)은 리놀레산 메틸에스터의 자동산화 연구에서 단분자층 이하의 수분활성도 범위에서는 수분활성도가 증가할수록 산화속도가 감소하고, 그 이상의 수분활성도 범위에서는 수분활성도가 증가할수록 산화속도가 증가함을 보고하였다. 밀가루 지질에 대한 연구로는 제빵 적성과 관련된 밀 지질에 관한 연구(Chung OK 등 1978), 저장 중 밀가루 지질의 가수분해를 보고한 Arya SS와 Parihar DB(1980)의 연구, 겨울밀과 봄밀의 지질 조성 차이 등을 보고한 Clayton TA와 Morrison WR(1972)의 연구, 지질가수분해효소(lipase)를 첨가하여 밀가루를 반죽할 때 반죽 조건에 따른 지질의 가수분해와 산화 정도를 보고한 Castello P 등(1999)의 연구 등이 있으나, 밀가루를 여러 수분활성도에서 저장하면서 지질 특성을 살펴본 연구는 찾아보기 어렵다. 또한 수분활성도와 지질 산화의 관계를 다룬 대부분의 연구들은 단일 지방산으로 구성된 모델시스템을 사용하였으나, 모델시스템에서의 지질 산화는 여러 성분이 복합적으로 존재하는 실제 식품 시스템과는 다른 양상을 보일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수분활성도를 달리하여 저장한 밀가루의 지질 조성 및 산화 정도를 살펴봄으로써 밀가루의 저장 중 품질 개선을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 시약

밀가루는 중력분(주)대한제분, 인천)으로 인천 소재 수퍼마켓에서 구입하여 사용하였다. 이소옥탄과 n-헥산은 J.T. Bakers(Phillipsburg, NJ, USA)의 제품을 사용하였으며, BF_3 -methanol, silicic acid(200-400 mesh) 및 지질 표준품(monolinolein, dilinolein, monolinolenin, dilinolenin, trilinolein, trilinolenin, monogalactosyldiacylglycerol, digalactosyldiacylglycerol, phosphatidylinositol, phosphatidylcholine, diphosphatidylglycerol, phosphatidylethanolamine, phosphatidic acid)과 지방산 메틸에스터 표준품(palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic acid)은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)의 제품이었다. Silica gel TLC 판(60F₂₅₄)은 Merck사(Darmstadt, Germany)의 제품을 사용하였다. 그 외 모든 시약은

일급시약이었다.

2. 밀가루의 저장

Labuza TP 등(1976)의 방법에 의하여 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 포화염용액을 사용하여 각각 수분활성도(Aw)를 0.3, 0.5, 0.8로 조절한 데시케이터 안에 Whatman No. 2 여과지(Whatman International Ltd., Maidstone, Kent, UK)를 깔고 그 위에 밀가루를 잘 펴서 놓은 후 뚜껑을 닫아 밀봉하였다. 밀가루가 들어있는 데시케이터는 알루미늄 호일로 포장하여 빛을 차단한 후, 60°C의 항온기에서 28일간 저장하였다. 모든 시료는 2회 반복 실험할 수 있도록 준비하였다.

3. 밀가루 지질의 분리 및 세부 조성

밀가루의 지질은 Folch J 등(1957)의 방법에 의하여 클로로포름과 메탄올의 혼합 용매(2:1, v/v)로 추출한 후 회전진공증발기(Eyela, Tokyo, Japan)를 이용하여 4 5°C에서 용매를 날려 보낸 후 얻었다. 추출된 밀가루 지질(총지질: total lipid, TL) 0.3 g을 10 mL의 클로로포름에 용해시켜 활성화된 silicic acid가 충진된 유리판(30 mm × 300 mm)에 주입하고, 클로로포름 400 mL, 아세톤 600 mL, 메탄올 400 mL로 차례로 용출하였다(Rouser G 등 1967). 각 용출액으로부터 회전진공증발기로 45°C에서 용매를 제거하여, 중성지질, 당지질, 인지질을 얻었다. 분리된 밀가루 각 지질의 세부 조성은 thin layer chromatography(TLC)를 이용하여 분석하였다(Lee J 등 2000). 즉 각각의 지질을 n-hexane에 녹여 silica gel 60F₂₅₄ TLC판에 점적하여, 중성지질은 석유에테르-에틸에테르-아세트산(90:10:1, v/v/v), 당지질은 클로로포름-메탄올-물(75:25:4, v/v/v), 인지질은 클로로포름-아세톤-메탄올-아세트산-물(65:20:10:10:3, v/v/v/v/v)의 혼합용액을 포화시킨 전개조에서 전개하였다. 전개를 마친 TLC판은 풍건하고, 5% 황산용액에 10초간 담근 후 건조하여 110°C에서 10분간 발색시켜 표준 지질의 R_f 값과 비교하여 동정하였다. TLC에 의해 분리된 각 지질은 imaging densitometer (Biorad, GS-700, Hercules, Calif, USA)를 사용하여 조성을 구하였다.

4. 밀가루의 지질 산화 평가

28일간 저장한 밀가루의 지질 산화는 지방산 조성과 공액이중산값으로 평가하였다. 지방산 조성은 밀가루

지질을 14% BF_3 -메탄올로 에스테르화시키고 n-헥산으로 추출한 후 기체크로마토그래피법에 의해 지방산 조성을 분석하였다(Lee J 등 2004). 기기는 Supelcowax 10 capillary column(30 m × 0.53 mm, 10 M thick; Bellefonte, PA, USA)과 불꽃이온화검출기가 장착된 Younglin M600D GC(Younglin Instrument, Anyang, Korea)이었으며, 오븐, 주입기, 검출기의 온도는 각각 230°C, 270°C, 280°C이었다. 이동 기체인 질소는 5 mL/min의 속도로 흘려주었고, split ratio는 33:1이었다.

밀가루 지질의 공액이중산값은 Folch J 등(1957)의 방법에 의해 추출한 밀가루 지질을 이소옥탄에 녹인 후 AOCS Ti la-64(1990)에 의해 UV-Visible spectrophotometer(HP 8453, Hewlett Packard, Wilmington, DE, USA)를 사용하여 233 nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다.

5. 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS System(1999)을 이용하여 덴칸의 다중범위 검정(Duncan's multiple range test)에 의해 분석하였으며 유의수준은 5%이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 밀가루의 지질 조성

저장 전 밀가루의 지질조성은 Table 1과 같다. 밀가루의 지질함량은 $2.71 \pm 0.26\%$ 이었고, 그 중 중성지질은 26%, 당지질과 인지질은 각각 60%, 14%를 차지하였다. 밀가루는 중성지질이 50%, 당지질과 인지질이 각각 25%로 구성되어 있음을 보고한 선행연구(MacMurray TA

Table 1. Lipid characteristics of wheat flour before storage

	Total lipid	Neutral lipid	Glycolipid	Phospholipid
Content (g/100g flour)	2.71 ± 0.26	0.71(26%)	1.62(60%)	0.38(14%)
<i>Fatty acid compositions</i>				
(Relative %)				
16:0	18.0 ± 0.11	59.8 ± 2.20	17.9 ± 0.21	22.9 ± 0.15
18:0	1.3 ± 0.12	2.2 ± 0.18	1.7 ± 0.11	1.7 ± 0.01
18:1	14.1 ± 1.13	9.0 ± 1.31	14.1 ± 0.11	10.5 ± 0.37
18:2	62.5 ± 0.99	26.7 ± 0.24	60.9 ± 0.47	59.3 ± 2.93
18:3	3.9 ± 0.14	1.1 ± 0.48	4.6 ± 0.61	4.8 ± 2.20
U/S ratio	4.19	0.61	4.09	3.08
Mean±SD.				

와 Morrison WR 1970)와의 차이는 밀가루 지질을 추출할 때 사용한 용매 및 밀 품종의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 헥산이나 석유에테르 등의 비극성 용매는 중성지질의 추출율을 증가시키며, 클로로포름-메탄올-물 또는 물포화 부탄을 등의 극성 용매는 단백질 또는 탄수화물이 결합된 지질의 추출율을 증가시킨다(MacMurray TA 와 Morrison WR 1970, Chung OK 1981).

밀가루의 총지질은 팔미트산(18.0%), 스테아르산(1.3%), 올레산(14.1%), 리놀레산(62.5%), 리놀렌산(3.9%) 등으로 구성되어, 다중불포화지방산인 리놀레산과 리놀렌산의 함량이 66.4%를 차지하였다. 밀가루의 중성지질을 구성하고 있는 주요 지방산은 팔미트산(59.8%)과 리놀레산(26.7%)이었으며, 불포화지방산과 포화지방산의 함량 비율(U/S ratio)은 0.61이었다. 그러나 당지질과 인지질은 중성지질에 비해 불포화지방산, 특히 리놀레산과 리놀렌산의 함량이 높고, 포화지방산의 함량이 낮아 U/S ratio가 각각 4.09, 3.08이었다.

Table 2는 60°C 어두운 곳에서 28일간 저장한 밀가루의 지질 함량 및 조성을 보여준다. 밀가루는 Aw 0.3, 0.5, 또는 0.8에서 28일간의 저장에 의해 총지질 함량이 2.71%에서 각각 1.30, 1.31, 또는 1.22%로 감소하였으며, 중성지질, 당지질, 인지질의 함량도 감소하였다. Aw 0.8에서 저장한 밀가루의 중성지질은 저장 전의 63% 수준으로 감소하였으나, Aw 0.3 또는 0.5에서 저장한 밀가루의 중성지질은 저장 전의 13%, 10% 수준으로 감소폭이 커졌다. 당지질과 인지질의 함량은 Aw 0.3에서 저장한 밀가루가 각각 저장 전의 60%, 63%, Aw 0.5에서 저장한 밀가루는 각각 59%, 76% 수준으로 당지질에 비해 밀가루 저장에 의한 감소폭은 크지 않았다. 이것은 중성지질이 당지질과 인지질에 비해 Aw 0.3, Aw 0.5에서 쉽게 소실되는 것을 나타내며 밀가루 저장 중 산소에 의한 지질산화에 일부 기인

Table 2. Lipid content and composition of wheat flour stored for 28 days at 60°C in the dark

Water activity for storage	Lipid content (g/100 g flour)			
	Total lipid	Neutral lipid	Glycolipid	Phospholipid
Before storage	2.71	0.71(100%) ¹⁾	1.62(100%)	0.38(100%)
0.3	1.30	0.09(13%)	0.97(60%)	0.24(63%)
0.5	1.31	0.07(10%)	0.95(59%)	0.29(76%)
0.8	1.22	0.45(63%)	0.63(39%)	0.14(37%)

¹⁾ Retention % based on the values before storage

한 것(Shin MG 등 1986)으로 생각된다. 동결건조 시금 치에서 추출한 중성지질 역시 당지질이나 인지질에 비해 자동산화에 민감한 것으로 보고된 바 있다(Lee J 등 2000).

밀가루 중성지질의 대부분은 트리아실글리세롤(triacylglycerol, TAG 82%)이었으며, 스테롤 에스테르(sterol ester, SE 13%)와 모노아실글리세롤(monoacylglycerol, MAG; 4%)이 그 뒤를 이었고, 다이아실글리세롤(diacylglycerol, DAG)과 유리지방산(free fatty acids, FFA)이 소량 함유되어 있었다. 이것은 밀가루 중성지질이 TAG(41%), SE(15%), FFA(14%), DAG(24%), MAG(3%) 등으로 구성되어 있음을 보고한 MacMurray TA와 Morrison WR(1970)의 연구와 비교하여 경향은 유사하나 절대함량에는 차이가 있었는데, 이것은 밀의 품종, 가공에 따른 차이로 보여진다. 60°C에서 28일 동안 밀가루를 저장한 후 중성지질의 조성은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 변화하였는데, FFA, TAG의 상대함량은 증가하였고, MAG와 SE의 상대함량은 감소하였다. 저장된 밀가루의 중성지질 중 FFA의 상대함량 증가는 저장 중 MAG, DAG, TAG의 분해(Norman A와 Borgstrom G 1971, Galliard T 1980)로 인한 것으로 생각된다. 특히 TAG의 상대함량이 증가하고 DAG에 비

해 MAG의 감소율이 높은 것은 TAG보다는 DAG가, DAG보다는 MAG가 저장 중 쉽게 분해되었음을 암시한다. 이와 같은 밀가루 중성지질의 가수분해에는 리파아제와 같은 지질분해효소가 부분적으로 작용했을 것으로 생각된다(Ohnata H 등 1997, Tatt SPC와 Galliard T 1988). 또한 Aw 0.8에서 저장한 밀가루는 Aw 0.3 또는 0.5에서 저장한 밀가루에 비해 TAG 감소와 FFA 증가가 크게 나타나 Aw 0.8이 Aw 0.3 또는 0.5보다 중성지질의 분해를 촉진하였음을 암시한다.

밀가루의 당지질은 Fig. 2와 같이 다이갈락토실다이아실글리세롤(digalactosyldiacylglycerol, DGDG), 세레브로사이드(cerebroside), 스테릴글리코시드(sterylglycoside, SG), 모노갈락토실다이아실글리세롤(monogalactosyldiacylglycerol, MGDG), 스테릴글리코시드 에스테르(sterylglycoside ester, SGE)로 구성되었으며, SGE(46%), DGDG(24%), MGDG(8%)가 주된 성분이었다. 이러한 조성은 HPLC를 사용하여 밀가루의 극성지질을 분석한 Papantonious E 등(2001)의 결과와 일치하였다. 밀가루를 60°C 어두운 곳에서 28일 동안 저장했을 때 Aw에 관계없이 모든 밀가루의 SGE와 DGDG의 상대함량은 감소하였으며, MGDG, SG, cerebroside는 증가하는 경향을 보였다. 이것은 밀가루의

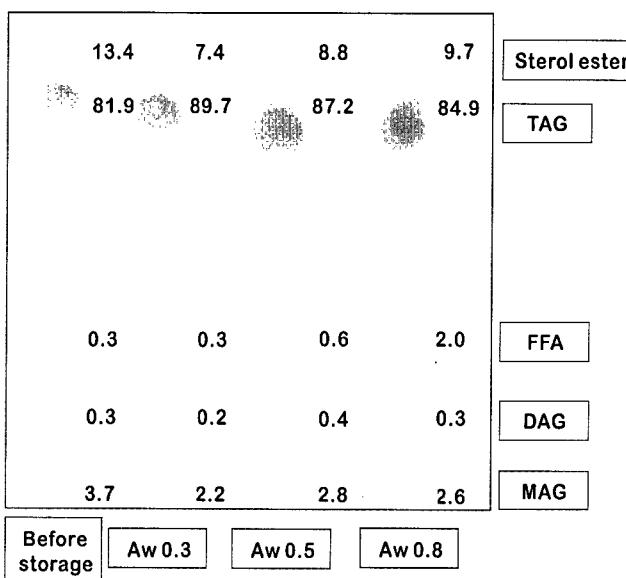


Fig. 1. Thin-layer chromatogram of neutral lipid in flour after storage at 60°C for 28 days (TAG: triacylglycerol, DAG: diacylglycerol, MAG: monoacylglycerol, FFA: free fatty acid, Numbers are relative % of each subclass, as measured by density)

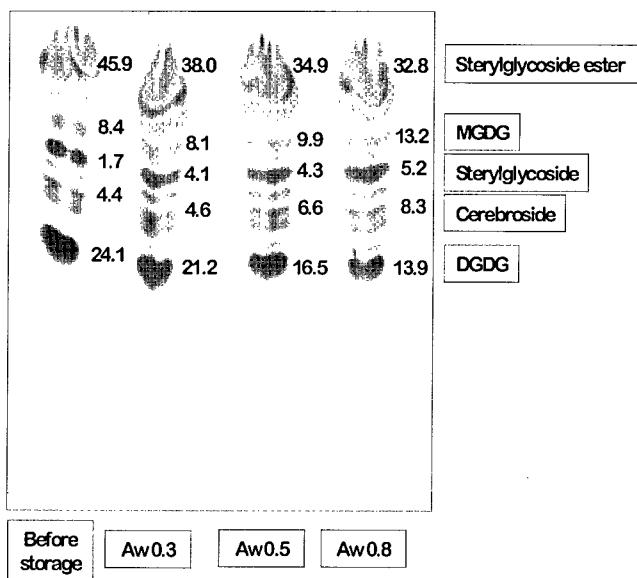


Fig. 2. Thin-layer chromatogram of glycolipid in flour stored at 60°C for 28 days (MGDG: monogalactosyldiacylglycerol, DGDG: digalactosyldiacylglycerol, Numbers are relative % of each subclass, as measured by density)

저장 중 SGE와 DGDG가 MGDG에 비해 쉽게 분해되었음을 나타낸다. 또한 SGE와 DGDG에 존재하는 에스테르 및 글리코시드 결합이 분해되어(Lee RH 등 2004) SG와 MGDG의 상대함량이 증가된 가능성도 배제할 수 없다. Aw가 0.3에서 0.5, 0.8로 증가함에 따라 SG와 MGDG의 상대함량이 특히 높아진 것은 SGE 및 DGDG의 가수분해에 필요한 수분의 증가와 관련이 있을 것으로 보인다(Lee RH 등 2004).

밀가루의 인지질은 포스파티드산(phosphatidic acid, PA), 포스파티딜에탄올아민(phosphatidylethanolamine, PE), 포스파티딜글리세롤(phosphatidylglycerol, PG)이 주를 이루었고, 포스파티딜콜린(phosphatidylcholine, PC)과 포스파티딜이노시톨(phosphatidylinositol, PI)도 존재하였다(Fig. 3). 그러나 밀가루를 60°C 어두운 곳에서 28일간 저장한 후에는 PA, PG, PI가 검출되지 않아 이들이 밀가루의 28일간 저장에 의해 모두 분해되었음을 암시한다. 그러나 PE의 상대 함량은 밀가루를 28일간 저장했을 때 크게 증가하여 다른 인지질에 비해 매우 안정하였음을 보여준다. 특히 Aw 0.8에서 PC의 상대함량은 크게 감소한 반면 PE의 상대함량이 증가하였는데, PE가 PC에 비해 안정적임을 암시한다. PC에 비해 PE의 높은 안정성은 다른 연구(Erikson MC 2002)에서도 보여진 바 있다.

2. 밀가루의 지질 산화

60°C, 어두운 곳에서 Aw 0.3, 0.5, 또는 0.8로 28일간 저장한 밀가루의 지방산 조성은 Table 3과 같다. 밀가루의 지방산 조성은 저장에 의해 약간의 변화를 보였다. 밀가루의 리놀렌산의 상대 함량은 3.9%이었으나 밀가루를 28일 동안 60°C 어두운 곳에서 저장한 후 2.4~2.7%로 유의하게 감소하였다($p<0.05$). 밀가루를 저장한 수분활성도는 몇몇 지방산의 상대함량에 유의

한 영향을 주었는데, 특히 Aw 0.8에서 저장한 밀가루의 리놀렌산의 상대함량 감소는 유의하게 컸다($p<0.05$). 저장에 의해 밀가루에서 감소한 리놀렌산과는 달리 팔미트산의 상대 함량은 28일간의 저장에 의해 저장 전 밀가루 수준의 112~114%로 유의하게 증가하여 리놀렌산에 대한 팔미트산의 함량비(P/Ln ratio)는 4.6에서 7.4~7.5로 유의하게 증가하였다($p<0.05$). P/Ln 비율의 증가는 지질이 산화될 때 흔히 발견되는 현상으로 리놀렌산과 같은 다중불포화지방산은 팔미트산 등의 포화지방산에 비해 자동산화속도가 높은 데서 기인한다(Choe E 등 2005). 밀가루의 P/Ln 비율은 밀가루가 저장된 수분활성도에 따라 차이를 나타냈다.

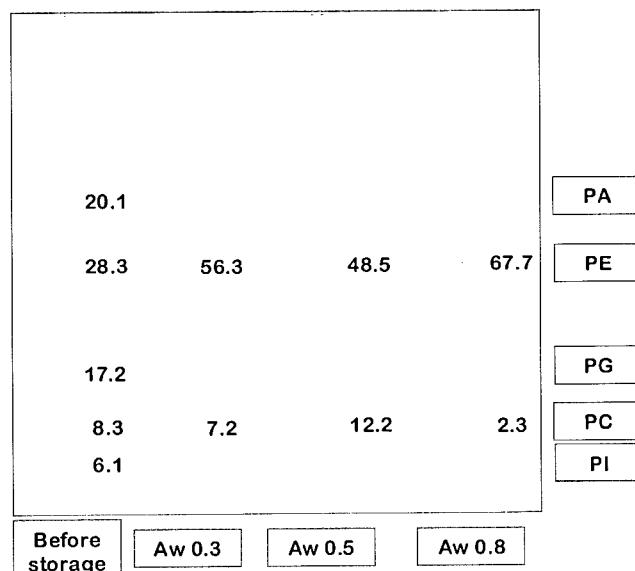


Fig. 3. Thin-layer chromatogram of phospholipid in flour stored at 60°C for 28 days (PA: phosphatidic acid, PE: phosphatidylethanolamine, PG: phosphatidylglycerol, PC: phosphatidylcholine, PI: phosphatidylinositol, Numbers are relative % of each subclass, as measured by density)

Table 3. Effects of Aw on the fatty acid composition of flour stored at 60°C for 28 days in the dark

Aw for flour storage	Relative content (%) ¹⁾					
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	P/Ln ratio ²⁾
Before storage	18.0±0.11 ^{b1)}	1.3±0.12 ^a	14.1±1.13 ^a	62.5±0.99 ^b	3.9±0.14 ^a	4.6±0.20 ^c
0.3	20.6±0.39 ^a	1.0±0.00 ^c	13.0±0.09 ^a	62.9±0.30 ^{ab}	2.5±0.01 ^c	8.1±0.17 ^{ab}
0.5	20.2±0.18 ^a	0.9±0.01 ^c	12.6±0.01 ^a	63.6±0.13 ^a	2.7±0.07 ^c	7.4±0.26 ^b
0.8	20.3±0.09 ^a	1.1±0.00 ^b	13.7±0.03 ^a	62.4±0.18 ^{ab}	2.4±0.14 ^b	8.5±0.54 ^a

Mean±SD.

¹⁾ Different superscript means significant differences among samples at 5% by Duncan's multiple range test.

²⁾ Content ratio of palmitic acid to linolenic acid

Aw 0.8에서 저장된 밀가루는 다른 수분활성도에서 저장한 밀가루보다 높은 값을 보여, Aw 0.3 또는 0.5에서보다는 Aw 0.8에서 밀가루의 지질 산화가 더 잘 일어남을 암시하였다.

Table 4는 60°C, 어두운 곳에서 Aw 0.3, 0.5, 또는 0.8로 7, 21, 28일간 저장한 밀가루의 공액이중산값(conjugated dienoic acid value, CDA value)을 보여준다. 저장 전 밀가루 유지의 CDA값은 0.86%이었으나, 저장에 의해 그 값은 증가하였다. Aw 0.3과 0.5에서 저장한 밀가루의 CDA값은 저장 전과 비교하여 28일간의 저장 후 각각 1.66, 1.74%로 유의하게 증가하였다 ($p<0.05$). 밀가루의 저장 후 CDA값이 증가한 것은 저장에 의한 밀가루 유지의 산화에 부분적으로 기인한다 (Lee Y 등 2006). 리놀레산과 리놀렌산은 산화에 의해 비공액 이중결합이 열역학적으로 더 안정한 공액이중결합으로 전환되므로 유지 산화가 진행됨에 따라 CDA값은 증가하는 것으로 알려져 있다(Chung J 등 2006). Aw 0.8에서 28일간 저장한 밀가루 유지의 CDA값은 0.79%로, 저장 전 CDA값과 비교하여 큰 차이를 보이지 않았으나 이것이 Aw 0.8에서 저장한 밀가루 유지의 산화가 매우 적었음을 의미하는 것은 아니다. 이에 대한 보강실험으로 Aw 0.8에서 밀가루를 7, 21일 동안 저장한 후 측정한 CDA값은 각각 2.86, 1.58% 이었다. 이것은 밀가루 유지 중 공액이중결합을 생성할 수 있는 리놀레산과 리놀렌산의 함량이 1.28%이었으나 저장 중 진행된 지질산화로 인하여 절대함량이 감소함으로써 공액이중결합의 생성이 제한되어 저장 초기 CDA값이 증가하다가 감소하는 결과를 나타냈을 것으로 사료된다. 밀가루 유지의 CDA값의 이러한 변화는 Aw 0.3이나 0.5보다는 Aw 0.8에서 밀가루의 지질산화가 많이 일어났음을 재확인하여 주었다.

Table 4. Conjugated dienoic acid (CDA) contents (%) of flour after 28 day storage at 60°C in the dark at various Aw

Aw for flour storage	CDA ¹⁾ (%)
Before storage	0.86±0.04 ^b
0.3	1.66±0.02 ^a
0.5	1.74±0.04 ^a
0.8	0.79±0.10 ^b

Mean±SD.

¹⁾ Different superscript means significant differences among samples stored under different water activity at 5% by Duncan's multiple range test.

IV. 결 론

밀가루를 Aw 0.3, 0.5, 또는 0.8, 60°C 어두운 곳에서 28일 동안 저장한 후 지질 조성 및 산화 정도를 살펴보았다. 밀가루에 함유된 총지질, 중성지질, 당지질 및 인지질의 함량은 28일간의 저장에 의해 감소하였고, 중성지질 중 모노아실글리세롤의 감소와 유리지방산의 증가가 뚜렷하였다. 또한 28일의 저장에 의해 밀가루의 포스파티드산, 포스파티딜글리세롤, 포스파티딜이노시톨은 완전히 소실되었고, 포스파티딜에탄올아민이 포스파티딜콜린에 비해 안정하였다. 밀가루 지질은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산으로 구성되었으며, 저장에 의해 리놀렌산은 유의하게 감소하고 팔미트산은 증가하였으며, 밀가루 유지 산화로 인하여 공액이중산값은 증가하였다. Aw 0.3 또는 0.5에서 저장한 밀가루에 비해 Aw 0.8에서 저장한 밀가루에서 중성지질과 당지질의 가수분해가 높았으며, 지방산 조성 변화 및 공액이중산값으로 평가한 지질의 산화도 더 높았다.

참고문헌

- AACC. 1994. Approved Methods of the AACC. 8th ed. Method 54-21, Method 76-30A. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN. U.S.A.
- AOCS. 1990. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Method Ti la-64. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL. U.S.A.
- Arya SS, Parihar DB. 1980. Effect of moisture and temperature on storage changes in lipids and carotenoids of atta (wheat flour). Nahrung 25(2):121-126
- Castello P, Potus J, Baret JL, Nicolas J. 1999. Effects of mixing condition and wheat flour dough composition on lipid hydrolysis and oxidation levels in the presence of exogenous lipase. Cereal Chem 76(4):476-482
- Choe E, Lee J, Min DB. 2005. Chemistry for oxidative stability of edible oils. pp.558-590. In: Healthful lipids. Akoh CC, Lai OM (eds). AOCS Press. Champaign, IL. U.S.A.
- Chung J, Lee Y, Choe E. 2006. Effects of sesame oil addition to soybean oil during frying on the lipid oxidative stability and antioxidants contents of the fried products during storage in the dark. J Food Sci 71(3): C222-C226

- Chung OK, Pomeranz Y, Finney KF. 1978. Wheat flour lipids in breadmaking. *Cereal Chem* 55(5):598-618
- Chung OK. 1981. A three way contribution of wheat flour lipids, shortening and surfactants to bread-making. *Korean J Food Sci Technol* 13(1):74-89
- Clayton TA, Morrison WR. 1972. Changes in flour lipids during the storage of wheat flour. *J Sci Food Agric* 23(6):721-736
- Erickson MC. 2002. Chemistry and function of phospholipids. pp.41-62. In: *Food lipids: Chemistry, nutrition, and biotechnology*. Akoh CC, Min DB (eds). Marcel Dekker Inc. New York, NY. U.S.A.
- Folch J, Lees M, Sloane-Stanley GH. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipid from animal tissue. *J Biol Chem* 226(1):497-502
- Galliard T. 1980. Degradation of acyl lipids: Hydrolytic and oxidative enzymes. Vol 4. pp.85-116. In: *The Biochemistry of plants: A comprehensive treatise*. Stumpf PK, Conn EE (eds). Academic Press. New York, NY. U.S.A.
- Iwona K, Jerzy D. 2004. Changes of chemical composition and dough rheology in two fractions of sieve-classified polish spring wheat flour. *Nahrung* 48(2):110-115
- Labuza TP, Acott K, Tatini SR, Lee RY. 1976. Water activity determination: A collaborative study of different methods. *J Food Sci* 41(4):910-917
- Labuza TP. 1980. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Tech* 34(4):36-42
- Lee J, Kim M, Choe E. 2004. Effects of carrot powder in dough on the lipid oxidation and carotene content of fried dough during storage in the dark. *J Food Sci* 69(5):C411-C414
- Lee J, Park K, Lee S, Choe E. 2000. Lipid changes of freeze-dried spinach by various kinds of oxidation. *J Food Sci* 65(8):1290-1295
- Lee RH, Lin MC, Chen SCG. 2004. A novel alkaline α -galactosidase gene is involved in rice leaf senescence. *Plant Mol Biol* 55(2):281-295
- Lee Y, Lee J, Choe E. 2006. Effects of flour storage conditions on the lipid oxidation of fried products during storage in the dark. *Food Sci Biotechnol* 15(3):399-403
- MacMurray TA, Morrison WR. 1970. Composition of wheat flour lipids. *J Sci Food Agric* 21(10):520-528
- Maloney JF, Labuza TP, Wallace DH, Karel M. 1966. Autoxidation of methyl linoleate in freeze dried model systems. 1. Effect of water on the autocatalyzed oxidation. *J Food Sci* 31(6):878-884
- Naz S, Siddiqi R, Sheikh H, Sayeed SA. 2005. Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Res Int* 38(2):127-134
- Noma A, Borgstrom G. 1971. The acid lipase of castor beans: positional specificity and reaction mechanism. *Biochim Biophys Acta* 227(1):106-115
- Ohinata H, Karasawa H, Muramatsu N, Ohike T. 1997. Properties of buckwheat lipase and depression of free fatty acid accumulation during storage. *J Jpn Soc Food Sci Technol* 44(8):590-593
- Orlien V, Risbo J, Rantanen H, Skibsted LH. 2006. Temperature-dependence of rate of oxidation of rapeseed oil encapsulated in a glassy food matrix. *Food Chem* 94(1):37-46
- Papantoniu E, Hammond EW, Scriven F, Gordon MH, Schofield JD. 2001. Isolation of polar lipid classes from wheat flour extracts by preparative high-performance liquid chromatography. *Cereal Chem* 78(6):663-665
- Rouser G, Krichevsky G, Simon G, Nelsen GJ. 1967. Quantitative analysis of brain and spinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetone for elution of glycolipids. *Lipids* 2(1):37-42
- SAS Institute, Inc. 1999. SAS/STAT User's Guide, Version 8.02nd. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC. U.S.A.
- Shin MG, Yoon SH, Rhee JS, Kwon TW. 1986. Correlation between oxidative deterioration of unsaturated lipid and n-hexanal during storage of brown rice. *J Food Sci* 51(2):460-463
- Tatt SPC, Gallard T. 1988. Effect on baking quality of changes in lipid composition during wholemeal storage. *J Cereal Science* 8(2):125-137

(2007년 1월 10일 접수, 2007년 4월 3일 채택)