

식물유지의 산소유도기간에서 유래하는 산화 안정성, 이화학적 특성 및 향미 특성

김미소 · 김다솜 · 조진주 · 홍성준 · 부창국 · 신의철
경남과학기술대학교 식품과학부

Oxidative Stability, Physicochemical, and Sensory Characteristics of Vegetable Oils at Their Induction Periods

Mi So Kim, Da-Som Kim, Jin-Ju Cho, Seong Jun Hong, Chang Guk Boo, and Eui-Cheol Shin

Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology

ABSTRACT This study examined the oxidative stability, physicochemical, and sensory characteristics of widely used vegetable oils. In the oxygen induction period, the induction time of high-oleic sunflower oil was found to be the highest among their samples. The levels of unsaturation in the fatty acid profiles and tocopherols were decreased after the induction period of vegetable oils. The 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging activities of the samples increased from 43.50~63.88% before the induction time to 84.87~86.73% after the induction time. The acid value, peroxide value, and viscosity increased rapidly after the induction period and showed a significant difference ($P<0.05$). Clear differences in the volatile compounds using GC/MS and their olfactory results by the sniff test were observed between the fresh and induced oils. After the induction period, a large quantity of volatile substances were produced and their odor intensity parameters (fragrance, strength, NH_3 , and H_2S) were measured using an electronic nose. The electronic tongue successfully discriminated the taste pattern between the fresh and induced oils. The sourness increased at the induced oil, because of the increased free fatty acid liberated from triglycerides in oils. Moreover, polar compounds produced at the induction time affected the saltiness and umami tastes. These results are expected to provide basic information for measurements of the oxidation stability, and physicochemical and sensory properties at the initial stage of the rancidity of vegetable oils.

Key words: vegetable oils, induction time, volatile compounds, taste, electronic sensors

서 론

현대인의 식습관 변화로 간편한 열처리를 통한 섭취가 이루어지는 인스턴트식품의 수요가 계속 증가하고 있다. 이러한 식습관의 변화는 식용 유지의 사용에 대한 수요의 증가와도 무관하지 않다(Kim, 2017). 일반적으로 식용 유지를 비롯한 지방질은 탄수화물 및 단백질과 함께 식품을 구성하는 중요한 에너지원인 동시에 필수지방산을 공급하는 작용을 하여 영양학적으로 매우 중요하게 평가되고 있다(Lee와 Park, 2010). 또한 식용 유지는 조리 시 각종 식품에 특유의 풍부한 풍미나 조직감을 부여하기 때문에 관능적으로도 중

요하다. 대부분의 식용 유지는 불포화지방산 함량이 높기 때문에 가열에 의해 쉽게 산패되는 특성이 있으며, 이러한 산패과정에서 형성되는 peroxides, free radicals는 필수지방산 자체 파괴와 영양가 손실에 영향을 미치므로 품질 저하 현상을 나타내는 요인이 된다. 해바라기유는 linolenic acid, linoleic acid, oleic acid 등과 같은 불포화지방산이 풍부하고 비타민 A와 D가 다량 함유되어 영양학적으로 우수한 유지로 알려져 있다(Kim, 2017). 또한 포화지방산을 저감화하려는 노력의 일환으로 개발된 트랜스지방 함량이 거의 없고 포화지방산 함량을 감소시킨 하이올레인 해바라기유는 기존의 해바라기유보다 산화 안정성이 좋고 토코페롤 함량 또한 높은 것으로 알려져 있다(Li 등, 2014). 포도씨앗은 10~20%의 비교적 높은 지방을 함유하고 있어 최근에 이를 압착하여 식용 유지로 사용하고 있다. 이러한 포도씨유는 불포화지방산의 함량이 높고 연구에 의하면 linoleic acid의 함량이 가장 높은 것으로 보고되었으며, 문헌에 의하면 linoleic acid는 특히 항당뇨, 동맥경화증과 같은 성인병 예방에 효과가 있다고 한다(Kim, 2017). 또한 포도씨유는 다량의 비타민 E와 식물성스테롤을 함유하고 있다. 비타민 E는 필수 영

Received 30 April 2019; Accepted 29 May 2019

Corresponding author: Eui-Cheol Shin, Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Gyeongnam 52725, Korea

E-mail: eshin@gntech.ac.kr, Phone: +82-55-751-3271

Author information: Mi So Kim (Graduate student), Da-Som Kim (Graduate student), Jin-Ju Cho (Graduate student), Seong Jun Hong (Graduate student), Chang Guk Boo (Student), Eui-Cheol Shin (Professor)

양소로서 체내에서 합성되지 않으므로 반드시 식품의 형태로 섭취되어야 한다. 그뿐만 아니라 비타민 E는 심혈관계질환, 암, 알츠하이머의 발병률을 낮춰준다는 연구 결과가 보고되고 있어 그 기능성에 많은 관심이 집중되고 있다(Jang 등, 2004; Eitenmiller와 Lee, 2004). 들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)는 지방질(44%), 단백질(17%), 탄수화물(28%) 등 3대 영양소를 고루 갖고 있으며, *n*-3계 고도불포화지방산의 일종인 α -linolenic acid가 전체 지방산의 60% 이상을 차지하고 있다. 식물유에 존재하는 불포화지방산 중 상대적으로 높은 불포화도를 가진 linolenic acid는 암세포의 증식 억제 효과, 혈압 저하 및 혈전증 개선, 알레르기 체질 개선, 망막 및 두뇌 발달과 관련이 있다. 또한 다양한 생리활성을 나타내는 스테롤, 모노테르펜류, 토코페롤, 폴리페놀 화합물 등을 함유하고 있어 건강에 유용한 식품소재로 알려져 있다(Wang과 Choe, 2012). 식용 유지는 필수 지방산과 지용성 비타민을 제공하는 높은 에너지 급원으로 음식의 맛과 향을 향상하는 존재이다. 하지만 고온처리를 동반하는 가공공정에서 산패 및 품질 저하로 인해 이에 대한 많은 연구가 요구되고 있는 실정이다(Kim 등, 2002). 따라서 본 연구에서는 식생활에서 널리 사용되며 지방산 조성이 각각 다른 식물성 유지에 대해 산소유도기간에서 유래하는 산화 안정성, 이화학적 측정과 향미 특성에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 재료는 상업적으로 널리 사용되는 식물성 유지 3종(포도씨유, 하이올레인 해바라기유, 들기름)을 지역 마트(Jinju, Korea)에서 구입하였고, 구입 후 산패 방지를 위해 시료를 4°C의 저온의 암소에 보관하면서 실험에 사용하였다.

시약

본 연구에서 사용된 시약 chloroform, hexane, isopropanol, methanol, ethanol, ether, acetic acid, potassium hydroxide(KOH), sodium hydroxide(NaOH), pyrogallol은 Daejung Chemical Company(Siheung, Korea)로부터 구입하였고, 표준품 Supelco-37 fatty acid methyl ester (FAME), heptadecanoic acid(C_{17:0}), 14% borontrifluoride(BF₃)-methanol, 5 α -cholestane, pyridine, pentadecane, N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(BSTFA) with 1% trimethylchlorosilane(TMCS), DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)는 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

Rancimat을 이용한 산소유도기간 측정

시료 처리에 따른 산화 안정성 및 향미 특성의 변화를 관찰

하기 위해 식물유지를 rancimat(Metrohm CH series 892, Metrohm AG, Herisau, Switzerland)을 이용하여 강제 산화시켜 산소유도기간(induction time)을 측정하였다. 식물유지를 reaction vessel에 각각 3 g씩 취하여 120°C의 온도에서 공기를 20 L/h 함량으로 주입하여 산화시켰다. 가열 및 산소에 의한 산화가 일어나면서 ketones, aldehydes, carboxylic acids 등이 발생하고 탈이온수에 장착된 전해질 센서를 통해 얻은 수치를 통해 산소유도기간을 결정하였으며, 모든 시료에 대하여 3회 반복 측정하여 평균값으로 나타내었다.

지방산 조성 분석

지방산 조성에 대한 분석은 Lim 등(2016)의 방법에 따라 분석하였다. 약 100 mg의 시료와 지방산 내부표준물질 heptadecanoic acid(C_{17:0}; 1 mg/mL hexane) 500 μ L를 첨가하여 0.5 N NaOH/methanol 용액 2 mL를 가하여 녹인 후, 100°C에서 10분간 가열 및 냉각시킨 다음 14% BF₃-methanol 4 mL를 넣어 100°C에서 40분간 유도체화를 진행하였다. 이후 hexane으로 methylester가 이루어진 유리 형태의 지방산을 분석에 이용하였다. Gas chromatography(GC; Agilent 7890A, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 지방산을 분석하였으며, 분석을 위해 사용된 분석 컬럼은 SP-2560 capillary column(100 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness; Agilent Technologies)이 사용되었고, 주입구 및 검출기 온도는 모두 250°C였다. 지방산 분리를 위한 oven 온도는 초기 130°C에서 5분간 머문 후 분당 4°C씩 240°C까지 상승시켜 15분간 유지시켰다. 분리된 각 지방산은 지방산 표준품과 머무름 시간을 비교하여 동정하였다. 지방산 조성을 통한 식물성 유지의 특성을 파악하기 위해 oleic acid와 linoleic acid의 비율(O/L), 요오드가(IV), 불포화지방산과 포화지방산의 비율(U/S)을 측정하였고, 아래 공식을 이용하여 계산하였다.

Oleic acid와 linoleic acid의 비율(O/L)=

$$\%oleic / \%linoleic \text{ acids} \quad (1)$$

요오드가(IV)=(0.8601 \times %oleic acid)+(1.7321 \times

$$\%linoleic \text{ acid})+(0.7854 \times \%gondoic \text{ acid}) \quad (2)$$

불포화지방산과 포화지방산의 비율(U/S)=(%oleic +

$$\%linoleic + \%gondoic \text{ acids})/(\%palmitic +$$

$$\%stearic + \%arachidic + \%behenic +$$

$$\%lignoceric \text{ acids}) \quad (3)$$

Phytosterols 함량 분석

Phytosterol의 함량은 Shin 등(2010)의 방법에 따라 분석하였다. 식물유지 1 g에 내부표준물질인 5 α -cholestane(1 mg/mL hexane) 500 μ L를 첨가하고 포화 KOH 1 mL 용액과 3%(w/v) pyrogallol/ethanol 용액 8 mL를 가하여 혼합한 후 80°C에서 1시간 동안 검화한 다음 냉각시켰다. 이후 증류수와 hexane을 차례로 가한 다음 hexane층을 분리하였

다. Hexane 용매를 질소기류하에서 제거한 후 1% TMCS가 함유된 BSTFA 0.5 mL와 pyridine 1 mL를 넣어 혼합하여 재용해한 다음 80°C에서 1시간 동안 유도체화를 진행한 후 분석을 진행하였다. Phytosterol은 GC-FID(Agilent 7890A, Agilent Technologies)를 이용하여 분석하였고 사용한 컬럼은 HP-5(30 m×0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness; Agilent Technologies)였으며, oven 온도는 초기 260°C에서 분당 3°C 증가시킨 다음 300°C까지 상승시키고 15분간 유지시켰다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 300°C와 320°C였다.

Tocopherols 함량 분석

유지 약 100 mg에 10 mL의 hexane을 가하여 용해시킨 후, 0.45 µm hydrophobic PTFE syringe filter로 여과하여 high performance liquid chromatography(HPLC; Agilent 1260N, Agilent Technologies)를 이용해 분석하였다. 컬럼은 LiChrosorb Si-60(4 mm×250 mm, 5 µm particle size; Hibar® Fertigsäule RT, Merck, Darmstadt, Germany)을 사용하였다. Tocopherol의 검출은 형광검출기를 이용하였고, 여기파장(excitation) 290 nm, 형광파장(emission) 330 nm에서 분석하였다. 정량을 위해 표준품 α-, β-, γ-, δ-tocopherols를 hexane에 용해시켜 분석에 사용하였다(Shin, 2013).

DPPH 라디칼 소거능 측정

DPPH를 이용하여 식물성 유지 라디칼 소거능을 측정하였다. 식물성 유지 10 mg에 0.1 mM DPPH/isooctane 용액 1 mL를 넣고 교반한 후 30분간 암소에서 방치한 다음 517 nm로 흡광도를 측정하였으며, 라디칼 소거능은 공시험(blank)과 비교하여 상대적인 소거능을 확인하였다(Blois, 1958).

산가(acid value), 과산화물가(peroxide value) 측정

산가실험을 위해 일정량(5 g)의 식물유지를 ethanol과 ether를 1:1(v/v)로 혼합한 용매에 용해시킨 후, 여기에 1% phenolphthalein 용액 100 µL를 가한 후 엷은 홍색이 되는 시점까지 0.1 N KOH/ ethanol 용액으로 적정하였다. 공시험과의 대조를 통해 산가를 계산하였다(AOCS, 1990a).

과산화물가 함량을 확인하고자 식물유지를 acetic acid와 chloroform을 3:2(v/v) 비율로 혼합한 용매에 용해시킨 후 포화 KI 용액을 포함하여 암소에 10분간 방치하였다. 그 후 증류수 75 mL를 가하여 잘 섞고 1% 전분(soluble starch) 용액 1 mL를 가하여 무색이 되는 시점까지 0.01 N Na₂S₂O₃ 용액으로 적정하였다. 공시험과의 대조를 통해 과산화물가를 확인하였다(AOCS, 1990b).

점도 측정

식물유지의 점도 측정은 점도계(Brookfield DV2T Vis-

cometer, Brookfield Engineering Laboratories Inc., New York, NY, USA)를 사용하였다. LV-3 spindle(spindle entry code No. 63)를 사용하였으며 30 rpm의 속도로 1분씩 3회 반복 측정하여 평균값으로 나타내었다(Lim 등, 2016).

휘발성 향기성분 분석

식물유지에 존재하는 휘발성 향기성분은 solid-phase microextraction(SPME)을 이용하여 휘발성 성분을 흡착하였다. 향기포집을 위해 유지 3 g과 마그네틱 바를 포집병에 넣고 내부온도 60°C에서 10분간 100 rpm으로 교반하여 내부공기를 평형 상태로 만들고 SPME(Supelco Co., Bellefonte, PA, USA) 장치로 20분 동안 휘발성 성분을 PDMS (polydimethylsiloxane) 재질의 fiber에 흡착시켰다. 이후 220°C의 gas chromatography-mass selective detector (GC/MSD; Agilent 7890A & 5975C, Agilent Technologies)의 주입구에 흡착이 끝난 SPME fiber를 삽입하여 10분간 탈착한 후 분석하였다. 분석 컬럼은 HP-5MS(30 m×0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness)를 사용하였고, oven 온도는 초기 40°C에서 5분간 머문 후 분당 5°C를 증가시켜 200°C까지 상승시킨 다음 10분간 유지하였다. 주입구 온도는 220°C였으며 total ionization chromatogram (TIC)에서 분리된 성분들은 mass spectrum library(NIST 12)를 이용하여 동정하였다(Kim 등, 2018a).

후각시험(sniffing test)

GC/MSD를 통해 분석된 휘발성 향기성분이 어떠한 특성을 갖는지 후각 측정 장치(ODP, Odor Detection Port; Supelco Co.)를 통해 실험자의 후각기관을 이용해 측정하였다. 향기성분을 분석할 경우 초기 5분 정도는 유기용매가 용출되는 시간을 고려하여 후각 측정은 5분 이후부터 시작하였으며, 25분까지의 시간 동안 총 4단계로 구분된 강도 센서를 이용해 향기성분의 강도 및 유지 시간에 따라 강도를 실험자가 결정하는 방식으로 후각으로 인지되는 향기성분을 측정하였다.

전자코(electronic nose) 측정

향기분석을 위해 센서 타입의 e-nose Integral II(e-nose Instruments Co., Kanagawa, Japan)를 이용하여 휘발성 물질을 측정하였다. 50 mL 크기의 포집병에 식물성 유지 3 g과 마그네틱 바를 넣고 밀봉한 후 60°C에서 10분간 교반을 통해 내부를 평형 상태를 만든 다음 센서에 감지되는 휘발성 물질을 확인하였다(Lim 등, 2016).

전자혀(electronic tongue)를 통한 맛 성분 분석

유지의 맛 성분은 E-tongue(ASTREE II, Alpha M.O.S, Toulouse, France)를 이용하여 식물성 유지의 맛 성분을 분석하였다. 식물유지 10 g과 정제수 90 mL를 가하여 맛 성분을 추출 및 여과 후 전처리 용액을 제조하였다. 각 유지

샘플이 가지는 맛 성분의 패턴은 개별 맛 성분을 검출하는 7가지 센서(SRS, GPS, STS, UMS, SPS, SWS, BRS)와 1개의 reference electrode(Ag/AgCl)의 시스템으로 분석하였다. 이 중 SRS는 sourness, STS는 saltiness, UMS는 umami, SWS는 sweetness, BRS는 bitterness를 감지하고, GPS와 SPS는 센서값을 보정하는 표준센서로 사용되었다(Kim 등, 2018a).

통계처리

본 연구에서 제시한 모든 값은 3회 이상의 반복을 통해 얻은 값을 이용하여 평균과 표준편차로 나타내었고, 평균값 간의 유의성은 SAS version 9.2(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 프로그램을 이용하여 두 값의 단순비교는 paired T-test를, 그룹 간 다중비교는 Tukey의 다중검정(Tukey's multiple range test)을 통해서 유의성을 확인하였다($P < 0.05$).

결과 및 고찰

Rancimat을 이용한 산소유도기간 측정

산소유도기간은 산화 안정도의 지표 중 하나로 식용 유지의 유통기한 및 품질관리 조건을 설정할 때 필요한 중요한 측정항목이다. 산소유도기간은 유지의 신선도가 유지되는 상태에서 외부 에너지에 의해 산소의 흡수량이 급격하게 증가하는 기간을 의미하며, 이러한 산소유도기간의 측정은 열과 산소와 같은 외부 인자로 인해 생성된 휘발성 dicarboxylic acids가 rancimat 시스템 내에서 전기적 전도도를 증가시켜 이러한 변화를 검출하여 확인한다. 일반적으로 높은 불포화도를 가질수록 산소유도기간은 짧아지는 경향이 있다는 결과가 발표되고 있으며(Kim, 2017), 산소유도기간이 지난 유지의 경우 유지 내에 급격히 생성되는 산화생성물로 인해 물리·화학적 변화가 일어나게 된다(Kim 등, 2018b). 따라서 산소유도기간이 길수록 산화 안정성이 높다고 볼 수 있으며 rancimat 방법을 통해 측정한 식물성 유지의 산소유도기간은 Table 1과 같다. 산소유도기간 측정 결과 포도씨유 2.10 h, 하이올레인 해바라기유 9.63 h, 들기름 2.32 h로 하이올레인 해바라기유가 가장 높게 측정되었다. 하이올레인 해바라기유는 다른 두 가지 유지 샘플에 비해 긴 산소유도기간을 가진 것으로 볼 때 상대적으로 산화 안정성이 우수할 것으로 예측할 수 있다. 실제 산소유도기간을 결정하는 요소는 다양한 지용성 구성성분(지방산 및 지용성 비타민 등)의 조성이나 항산화에 관련된 요소들의 복합적인 결과로써 나타난다고 알려져 있다(Kim, 2017).

지방산 조성

식물성 유지의 지방산 조성 분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 주요 지방산 조성은 palmitic acid, oleic acid, linoleic acid였다. 신선한 포도씨유의 경우 linoleic acid(>

Table 1. Measurement of induction times of grape-seed, high-oleic sunflower, and perilla oils

Sample	Induction time (h)
Grape-seed oil	2.10±0.04 ^{b1)}
High-oleic sunflower oil	9.63±0.08 ^a
Perilla oil	2.32±0.08 ^b

Data represent the mean±SD in triplicate.

¹⁾Different letters (a,b) correspond the significant difference by Tukey's multiple range test at $P < 0.05$.

70%)가 주요한 지방산이며, 하이올레인 해바라기유의 경우는 높은 oleic acid(>80%)가 존재함을 확인하였고, 들기름의 경우는 linolenic acid(>60%)가 높은 함량을 보였다. 각각의 유지가 산소유도기간에서의 지방산 조성을 보면 포도씨유의 경우 포화지방산인 palmitic acid와 단일불포화지방산인 oleic acid의 상대적인 비율의 증가가 나타났으며, 높은 비율을 가진 linoleic acid는 70.58%에서 66.76%로 감소하였다. 이러한 결과로 포도씨유의 불포화도를 나타내는 iodine value(IV)의 값이 감소하는 추세를 나타내었다. 하이올레인 해바라기유의 경우도 포도씨유와 유사한 결과를 확인하였다. Palmitic acid와 단일불포화지방산인 oleic acid의 상대적인 비율의 증가가 나타났으며, 고도불포화지방산인 linoleic acid는 감소하였다. 또한 IV의 값도 산소유도기간에서 감소하는 추세를 나타내었다. 들기름의 경우도 포화지방산인 palmitic acid와 단일불포화지방산인 oleic acid의 상대적인 비율이 증가하였고, 고도불포화지방산인 linolenic acid가 61.99%에서 56.02%로 감소하였다. 또한 IV의 값도 산소유도기간에서 감소하는 추세를 나타내었다. 전체적으로 산소유도기간에서 식물유지의 고도불포화지방산 감소가 두드러지게 나타났다. 가열 산화가 진행됨에 따라 불포화지방산이 먼저 영향을 받게 되어 불포화지방산의 중합과 이중결합이 작은 분자로 쪼개져 지방산 조성 변화를 일으키므로 산화 안정성을 나타내는 산가 또는 과산화물가 변화에도 영향을 미치는 요소가 될 수 있다.

Phytosterols 함량

각각의 식물유지에 존재하는 식물성 스테롤인 phytosterols의 함량을 Table 3에 나타내었다. Phytosterols은 체내에서 동물성 스테롤인 콜레스테롤의 함량을 낮추는 기능성을 가진 식물성 유지로써 campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, Δ^5 -avenasterol을 확인하였다. 식물유지에서 β -sitosterol이 가장 높은 함량을 가진 스테롤이며, 전체적으로 들기름에서 가장 높은 스테롤 함량(187.76±1.13 mg/100 g oil)을 확인하였다. 전체 함량을 볼 때 신선한 유지에서는 포도씨유, 하이올레인 해바라기유, 들기름에서 각각 102.81 mg/100 g, 117.92 mg/100 g, 187.76 mg/100 g을 나타냈으며, 산소유도기간에 이르렀을 때 이들 함량은 91.59 mg/100 g, 92.69 mg/100 g, 174.64 mg/100 g으로의 감소를 확인할 수 있었다. 자연계에 존재하는 식물성 스테롤인 phy-

tosterol은 250여종이 존재한다고 알려져 있으며 campesterol, stigmasterol, β -sitosterol 등이 많이 존재하는 것으로 보고되어 있다(Piironen 등, 2000). Phytosterol은 동물성 스테롤인 콜레스테롤과 유사한 화학 구조를 가지고 있어서 장내 콜레스테롤 흡수를 경쟁적이고 효과적으로 저해하여 혈중 LDL-콜레스테롤 농도를 저하시키는 효능을 가지고 있으며, 심혈관계질환 예방 및 항산화 활성을 통해서 식물유지의 산화 안정성을 향상해주는 역할을 한다(Katan 등, 2003). 따라서 phytosterol은 다양한 건강기능성을 가지고 있으며, 식물유지의 항산화 효능에 대한 관점에서도 중요한 성분이라 할 수 있다. Jung 등(1992)의 연구에 의하면 면실유와 카놀라유를 185°C에서 6일간 저장하면서 저장기간 초기와 6일차의 감소율을 비교했을 때 면실유의 경우 저장기간 초기보다 β -sitosterol 23%, campesterol 26%가 감소했으며, 카놀라유의 경우 저장기간 초기와 비교할 때 β -sitosterol 20%와 campesterol 21%가 각각 감소했다고 보고하였다. 이와 같이 문헌연구와 본 연구 결과를 통해서 phytosterol은 상대적으로 열에 의한 산화나 분해에 안정한 것으로 판단되며 phytosterol의 가열 산화에 대한 정확한 상관관계를 파악하기 위해서는 보다 다양한 열처리를 포함한 가공 조건에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

Tocopherols 함량

식물유지에 존재하는 지용성 비타민 중 하나인 tocopherols의 함량을 Table 4에 나타내었다. Tocopherols는 vitamin E 유도체로써 식물의 seed나 견과류의 유지 및 육류의 지용성 부분에 높은 비율로 포함되어 있다. 그중 식물유래 유지에 존재하는 대표적인 tocopherol은 α -tocopherol과 γ -tocopherol이며, 대표적인 항산화 물질로 작용한다고 알려져 있다(Seppanen 등, 2010). Tocopherol이 가지는 항산화 활성의 주요한 기작을 보면 지용성 식품의 불포화지방산의 산패를 저해시키며, 유지의 산화 안정성에 영향을 미치는 가장 중요한 요인으로 알려져 있다. 이들의 항산화 활성은 지방산의 유리라디칼에 수소 원자를 공여하여 과산화지질의 생성을 억제함으로써 지질의 자동산화 과정을 지연시킴으로써 작용한다(Burton과 Ingold, 1981). 본 연구에 사용된 3가지 식물유지에서 α -, β -, γ -, δ -tocopherol 총 4가지 tocopherol이 검출되었으나 tocotrienols는 검출되지 않았다. Table 4에서 신선한 상태의 유지에서 확인되는 전체 tocopherols의 함량은 13.04 mg/100 g(포도씨유)에서 50.43 mg/100 g(들기름)의 범위에서 확인되었으며, 모든 유지의 tocopherol이 산소유도기간을 거친 후 유의적($P<0.05$)으로 낮은 함량으로 감소하는 경향을 보였다. 전체 tocopherol에서 산소유도기간 이후의 잔존율을 보면 포도씨유의 경우 40.72%, 하이올레인 해바라기유는 18.06%, 들기름의 경우 14.63%로 앞서 Table 3에서 언급한 phytosterol에 비해서 낮은 잔존율을 확인할 수 있었다. 이러한 안정성에 대한 결과는 전보(Lim 등, 2017)에서 땅콩유지의

산화 안정성의 비교에서 확인한 결과와 일치하는 보고로 확인되었다.

DPPH 라디칼 소거능

식물유지의 DPPH 라디칼 소거능은 Table 5에 나타내었다. DPPH assay는 분자 내에 불안정한 라디칼을 함유하지만 항산화 활성이 있는 물질과 반응하면 라디칼이 소거되는 원리를 이용한 시료의 전자공여능을 측정하는 방법으로 항산화 활성 지표이며 물질의 항산화 활성을 측정하는 데 활용되고 있다(Kim 등, 2015). Table 5의 결과를 보면 신선한 상태의 식물유지의 라디칼 소거능은 $43.50 \pm 1.54\%$ (포도씨유)에서 $63.88 \pm 0.61\%$ (들기름)의 범위에서 확인되었고, 산소유도기간에서 확인되는 소거능을 보면 신선한 상태를 기준으로 포도씨유의 경우 대략 200%가 증가하였고, 하이올레인 해바라기유는 186%, 들기름의 경우 132%의 증가를 확인하였다. 앞서 Table 4에서 항산화능을 가지는 tocopherol의 감소에도 불구하고 DPPH assay의 결과는 상반된 결과를 나타내는 것처럼 보인다. 열과 산소를 통한 강제 산화 후 오히려 항산화 활성이 높아지는 것에 대해서 Kim(2017)은 산화가 진행되면 산화된 유지로부터 발생한 라디칼에 대한 소거능에 대해서 유지 내에 존재하는 산화방지물질의 라디칼 소거능의 속도가 더 빠르게 진행되어 DPPH assay의 결과가 일시적으로 증가한다고 보고하였고, Choe와 Min(2009)의 보고에서 thermal oxidation에서는 휘발성 및 비휘발성 물질의 생성이 증가하고, 저분자 물질의 생성이 증가한다고 보고하였다. 이러한 저분자 물질들은 다시 안정을 위하여 polymer를 구성하기 위해 다양한 결합을 하게 되는데, 이러한 polymer 구성 과정에서 라디칼 소거능이 증가하여 측정값이 초기 산화 이전보다 일시적인 상승효과가 나타난 것으로 보고 있다.

산가, 과산화물가, 점도

식물성 유지에 대한 산가, 과산화물가, 점도는 Table 5에 나타내었다. 산가의 경우 신선한 상태의 식물유지의 산가는 0.19 ± 0.01 (하이올레인 해바라기유)에서 5.05 ± 0.47 (포도씨유)의 범위를 나타내었고, 산소유도기간을 거치면서 급격한 증가를 보였다. 산소유도기간에서 확인한 산가를 보면 신선한 상태를 기준으로 포도씨유의 경우 3배가량 증가하였고, 하이올레인 해바라기유는 약 6배, 들기름의 경우 약 2배의 증가를 확인하였다. 산가는 지방산이 글리세라이드 형태에서 떨어져 나온 유리지방산의 양을 측정함으로써 유지의 산패 정도를 나타내는 값으로 열처리가 증가할수록 산가가 지속해서 증가한다는 연구와 유사한 결과를 나타내었다(Lee와 Park, 2010). 반복하여 튀김과 같은 열처리 가공을 할 경우 자연스럽게 부산물이 생성되며 탄수화물이나 단백질이 많은 식품들을 120°C 이상의 고온에서 식용 유지를 통해 조리하게 되면 산가를 증가시킬 수 있는 요인으로 작용한다는 보고와 일치하였으며, 이는 고온에서 반복적인 식용

Table 2. Fatty acid profiles in fresh and induced grape-seed, high-oleic sunflower, and perilla oils

Sample	Treatment	Fatty acids (%weight)								O/L ¹⁾	U/S ²⁾	IV ³⁾
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C20:1	C18:3	C22:0			
Grape-seed oil	Fresh	6.89±0.03 ^{b4)}	4.22±0.01 ^b	17.93±0.01 ^b	70.58±0.01 ^a	0.04±0.00 ^b	0.03±0.02 ^a	0.25±0.00 ^b	0.07±0.00 ^a	0.25±0.00 ^b	7.91±0.02 ^a	138.30±0.01 ^a
	Induced	7.97±0.01 ^a	4.82±0.01 ^a	20.02±0.02 ^a	66.76±0.00 ^b	0.05±0.00 ^a	0.05±0.00 ^a	0.26±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.30±0.00 ^a	6.75±0.01 ^b	133.54±0.01 ^b
High-oleic sunflower oil	Fresh	4.72±0.02 ^b	2.78±0.01 ^b	81.30±0.04 ^b	9.66±0.02 ^a	0.29±0.01 ^a	0.30±0.01 ^a	0.05±0.00 ^b	0.90±0.01 ^b	8.42±0.02 ^b	10.51±0.03 ^a	87.01±0.01 ^a
	Induced	5.24±0.07 ^a	3.11±0.01 ^a	83.72±0.07 ^a	5.96±0.01 ^b	0.32±0.01 ^a	0.31±0.01 ^a	0.35±0.01 ^a	1.00±0.01 ^a	14.05±0.01 ^a	9.35±0.08 ^b	83.47±0.09 ^b
Perilla oil	Fresh	6.30±0.06 ^a	1.91±0.01 ^a	15.00±0.17 ^a	14.35±0.15 ^a	0.13±0.01 ^a	0.30±0.01 ^a	61.99±0.66 ^a	0.02±0.00 ^b	1.05±0.01 ^b	10.95±0.02 ^a	187.61±2.14 ^a
	Induced	7.83±0.03 ^b	2.36±0.02 ^b	18.03±0.11 ^b	15.01±0.08 ^b	0.14±0.01 ^b	0.32±0.01 ^b	56.02±0.41 ^b	0.30±0.01 ^a	1.20±0.01 ^a	8.41±0.01 ^b	133.27±1.33 ^b

Data represent the mean±SD in triplicate.

¹⁾O/L: The ratio of oleic to linoleic acids.²⁾U/S: The ratio of unsaturated to saturated fatty acids.³⁾IV: Iodine value.⁴⁾Different letters (a,b) correspond the significant difference between fresh and induced oils within each oil by paired T-test at $P<0.05$.**Table 3.** Phytosterol contents in fresh and induced grape-seed, high-oleic sunflower, and perilla oils

Sample	Treatment	Phytosterols (mg/100 g oil)				
		Campesterol	Stigmasterol	β-Sitosterol	Δ ⁵ -Avenasterol	Total
Grape-seed oil	Fresh	10.06±0.64 ^{a1)}	10.37±0.11 ^a	79.02±1.13 ^a	3.36±0.08 ^a	102.81±1.97 ^a
	Induced	9.10±0.06 ^a	9.28±0.08 ^b	70.20±0.59 ^b	3.01±0.02 ^b	91.59±0.71 ^b
High-oleic sunflower oil	Fresh	13.92±0.33 ^a	11.22±0.21 ^a	88.37±0.98 ^a	4.41±0.08 ^a	117.92±1.61 ^a
	Induced	10.07±0.19 ^b	9.92±0.16 ^b	69.49±1.12 ^b	3.22±0.07 ^b	92.69±1.08 ^b
Perilla oil	Fresh	14.89±0.06 ^a	6.81±0.05 ^b	147.52±0.94 ^a	18.54±0.08 ^a	187.76±1.13 ^a
	Induced	4.02±0.05 ^b	7.19±0.03 ^a	148.41±0.78 ^a	15.02±0.01 ^b	174.64±0.87 ^b

Data represent the mean±SD in triplicate.

¹⁾Different letters (a,b) correspond the significant difference between fresh and induced oils within each oil by paired T-test at $P<0.05$.**Table 4.** Tocopherol contents in fresh and induced grape-seed, high-oleic sunflower, and perilla oils

Sample	Treatment	Tocopherols (mg/100 g oils)				
		α-T	β-T	γ-T	δ-T	Total-T
Grape-seed oil	Fresh	5.41±0.13 ^{a1)}	1.11±0.02	6.24±0.66 ^a	0.28±0.39	13.04±0.94 ^a
	Induced	0.74±1.05 ^b	ND ²⁾	4.57±0.11 ^b	ND	5.31±0.94 ^b
High-oleic sunflower oil	Fresh	25.88±0.35 ^a	ND	ND	0.76±0.08	26.64±0.43 ^a
	Induced	1.42±0.41 ^b	ND	3.39±0.06	ND	4.81±0.48 ^b
Perilla oil	Fresh	22.03±0.76 ^a	1.15±0.36	26.19±0.91 ^a	1.06±0.14 ^a	50.43±3.41 ^a
	Induced	0.43±0.61 ^b	ND	6.30±0.75 ^b	0.65±0.08 ^b	7.38±1.02 ^b

Data represent the mean±SD in triplicate.

¹⁾Different letters (a,b) correspond the significant difference between fresh and induced oils within each oil by paired T-test at $P<0.05$.²⁾ND: not detected.

Table 5. DPPH activity, acid value, peroxide value, and viscosity of fresh and induced grape-seed, high-oleic sunflower, and perilla oils

Sample	Treatment	DPPH (%)	Acid value	Peroxide value (meq/kg)	Viscosity (cP)
Grape-seed oil	Fresh	43.50±1.54 ^{b1)}	5.05±0.47 ^b	2.25±0.10 ^b	44.00±0.01 ^b
	Induced	86.59±0.42 ^a	15.24±0.43 ^a	60.75±0.59 ^a	112.00±0.01 ^a
High-oleic sunflower oil	Fresh	46.47±0.32 ^b	0.19±0.01 ^b	0.75±0.01 ^b	60.00±0.01 ^b
	Induced	86.73±0.10 ^a	1.17±0.04 ^a	31.67±7.90 ^a	80.00±0.01 ^a
Perilla oil	Fresh	63.88±0.61 ^b	1.96±0.06 ^b	1.12±0.29 ^b	60.00±0.01 ^b
	Induced	84.87±1.05 ^a	4.11±0.11 ^a	42.73±7.03 ^a	136.00±0.01 ^a

Data represent the mean±SD in triplicate.

¹⁾Different letters (a,b) correspond the significant difference between fresh and induced oils within each oil by paired T-test at $P<0.05$.

유지의 사용이 산화 안정성에 영향을 주는 것으로 판단된다고 보고하였다.

과산화물가의 경우 신선한 상태의 식물유지의 경우 0.75±0.01 meq/kg(하이올레인 해바라기유)에서 2.25±0.10 meq/kg(포도씨유)의 범위를 나타내었고, 산가와 같이 산소유도기간을 거치면서 급격한 증가를 보였다. 산소유도기간에서 확인한 과산화물가를 보면 신선한 상태를 기준으로 포도씨유의 경우 27배가량 증가하였고, 하이올레인 해바라기유는 약 42배, 들기름의 경우 약 38배의 증가를 확인하였다. 과산화물가는 유지의 자동산화과정에서 생성되는 1차 산화생성물(peroxide)을 측정하는 것으로 유지의 초기 산패도

를 나타내는 지표이다. 과산화물의 특성에 따라 생성되는 hydroperoxide의 함량이 최고치에 달한 후에는 과산화물이 aldehydes, ketones 등으로 분해되므로 산패가 발생한 지 시간이 많이 경과한 유지는 과산화물가가 낮은 경우가 있어 초기 산패도의 확인에 사용되는 지표이다(Kim, 2017).

점도의 경우 신선한 상태의 식물유지의 점도는 44.00±0.01 cP(포도씨유)에서 60.00±0.01 cP(들기름)의 범위를 나타내었고, 산소유도기간을 거치면서 급격한 증가를 보였다. 산소유도기간에서 확인한 점도를 보면 신선한 상태를 기준으로 포도씨유의 경우 2.5배가량 증가하였고, 하이올레인 해바라기유는 약 1.3배, 들기름의 경우 약 2.3배의 증가

Table 6. Volatile compounds in fresh and induced grape-seed oils

Compounds	Retention time (min)	Retention index	Relative concentration (μg)	
			Fresh	Induced
Acid (1)				
Hexanoic acid	14.59	1,006	0.26	ND ¹⁾
Alcohol (1)				
2-Decanol	23.83	1,322	0.09	ND
Aldehydes (7)				
Hexanal	8.25	819	0.12	0.66
2-Heptenal	13.52	975	ND	1.49
Nonanal	17.80	1,122	ND	0.20
2-Nonenal	19.83	1,178	ND	0.13
2,4-Nonadienal	21.40	1,233	ND	0.31
2-Decenal	22.69	1,280	ND	0.76
2,4-Decadienal	24.22	1,338	ND	11.33
Hydrocarbons (3)				
4-Methyl-decane	15.31	1,030	ND	0.13
1-Ethyl-3methyl cyclopentane	16.42	1,065	ND	ND
Undecane	22.15	1,261	0.29	ND
Ketones (3)				
Pyrrolidine-2,4-dione	11.43	911	ND	0.35
trans-3-Nonen-2-one	19.23	1,158	ND	0.51
5-Pentyl-2(5H)-furanone	24.97	1,367	ND	0.89
Heterocyclic compound (1)				
2-Pentyl-furan	14.65	1,008	ND	10.47
Miscellaneous (3)				
3-Ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene	15.98	1,052	ND	0.16
3-Butyl-cyclohexene	20.85	1,213	ND	0.15
2-Pentyl-thiophene	22.42	1,270	ND	0.20

¹⁾ND: not detected.

를 확인하였다. 유지는 공기와 접하며 일어나게 되는 자동산화로 인하여 유지 내 물리적, 화학적인 변화가 일어나 산화생성물인 과산화물이 생성되며, 최종적으로 이들이 결합하게 되어 중합체를 형성함으로써 유지의 점도를 상승시킨다. 점도의 변화는 불포화지방산이 산패되면서 발생하는 이중결합의 공액화와 cis형에서 trans형으로의 이성화 및 중합체의 형성 등에 의한 현상으로 알려져 있다(Shin과 Kim, 1982). Ahn 등(2008)의 연구에 의하면 몇 가지 식용 유지를 일정 시간 동안 점도의 변화를 측정한 결과 실험에 사용된 유지 모두 가열 시간에 비례하여 점도가 증가하는 것으로 나타났으며 본 연구 결과와 유사하였다.

휘발성 향기성분

GC/MSD를 통해 분석된 식물성 유지의 휘발성 향기성분 결과는 Table 6, 7, 8에 각각 나타내었다. 포도씨의 경우 aldehydes 7종, hydrocarbons, ketones, miscellaneous가 각각 3종씩, acid, alcohol, heterocyclic acid가 각각 1종씩 확인되었다(Table 6). 신선한 상태에서 확인된 4종의 향기성분에서 산소유도기간을 거친 후 13종의 향기성분으로 증가하였고, 그중 유지 산패와 관련된 2,4-decadienal이 가장

높은 함량으로 확인되었다. 일반적으로 식물성 유지는 산패 과정을 거치면서 가수분해가 일어나 aldehyde류, alcohol류, ketone류가 생성되어 비정상적인 맛과 이취를 갖게 되는 산패를 일으킨다고 알려져 있다(Chun과 Kim, 1991). 이러한 내용에서 생성된 aldehyde의 함량은 보고와 일치하는 결과이다. 또한 heterocyclic compound로 분류되는 2-pentyl-furan 역시 높은 함량이 확인되었다.

하이올레인 해바라기유의 경우 aldehydes 10종, hydrocarbons와 miscellaneous 각 4종, ketones가 3종, acids 2종, alcohol이 1종 확인되었다(Table 7). 신선한 상태에서 확인된 1종의 향기성분에서 산소유도기간을 거친 후 23종의 향기성분으로 증가하였고, 그중 유지 산패와 관련된 2, 4-nonadienal, 2-hexanal이 가장 높은 함량으로 확인되었다. 앞서 설명하였던 내용처럼 유지의 산패과정에서 aldehyde류, alcohol류, ketone류가 생성되는 내용과 일치하는 연구 결과를 확인할 수 있었다.

들기름의 경우 heterocyclic compounds가 14종, aldehydes가 5종, hydrocarbons와 ketones가 각각 3종, miscellaneous가 2종, ester가 1종 확인되었다(Table 8). 신선한 상태에서 확인된 13종의 향기성분에서 산소유도기간을

Table 7. Volatile compounds in fresh and induced high-oleic sunflower oils

Compounds	Retention time (min)	Retention index	Relative concentration (μg)	
			Fresh	Induced
Acids (2)				
Octanoic acid	19.82	1,178	ND ¹⁾	1.67
Nonanoic acid	23.28	1,300	ND	0.48
Alcohol (1)				
1-Octanol	16.77	1,076	ND	1.15
Aldehydes (10)				
2-Hexenal	10.07	873	ND	18.35
Heptenal	13.51	975	ND	2.36
Heptanal	13.51	975	ND	0.17
Octanal	14.65	1,007	ND	3.06
Nonanal	17.80	1,122	ND	7.04
2-Nonenal	19.83	1,178	ND	2.42
Decanal	21.12	1,223	ND	0.15
2,4-Nonadienal	21.40	1,233	ND	26.37
2-Decenal	22.69	1,280	ND	0.06
2,4-Decadienal	24.22	1,338	ND	2.68
Hydrocarbons (4)				
Heptane	5.34	700	ND	0.20
Octane	8.21	800	ND	4.67
Nonane	11.56	900	ND	0.14
Cyclopentane	27.51	1,467	ND	4.36
Ketones (3)				
3-Octen-2-one	15.02	1,020	ND	0.23
γ-Hexalctone	16.20	1,058	ND	0.20
2-Nonanone	17.19	1,088	ND	0.38
Miscellaneous (4)				
5-Methyl-isothiazole	16.87	1,079	0.47	ND
3-Butyn-2-amine	25.84	1,399	ND	0.88
1,9-Hexadecadiene	32.78	1,692	ND	0.39
8-Heptadecene	32.94	1,699	ND	0.15

¹⁾ND: not detected.

Table 8. Volatile compounds in fresh and induced perilla oils

Compounds	Retention time (min)	Retention index	Relative concentration (μg)	
			Fresh	Induced
Aldehydes (5)				
2-Furancarboxaldehyde	13.79	982	ND ¹⁾	0.24
2,4-Heptadienal	14.88	1,015	ND	0.59
Nonanal	18.16	1,122	ND	0.21
2,4-Decadienal	24.22	1,338	ND	0.72
Undecenal	25.41	1,383	ND	0.91
Ester (1)				
Sulfurous acid, 2-hexanoylfuran ester	22.41	1,270	ND	0.13
Hydrocarbons (3)				
2-Propylenecyclopentane	13.19	966	ND	0.17
3,3-Dimethyl-octane	15.20	1,026	ND	0.10
4,6-Dimethyl-undecane	22.16	1,261	0.12	ND
Ketones (3)				
3,5-Octadien-2-one	17.21	1,089	ND	0.55
1-(2-Furanyl)-ethanone	22.41	1,270	4.65	ND
2-Cyclopenten-1-one	23.70	1,317	ND	0.56
Heterocyclic compounds (14)				
Methyl-pyrazine	9.13	847	0.28	ND
2,5-Dimethyl-pyrazine	11.98	929	0.52	ND
2,6-Dimethyl-pyrazine	12.03	931	0.41	ND
2-Pentyl-furan	14.64	1,007	ND	0.13
2-Ethyl-6-methyl-pyrazine	14.90	1,016	0.17	ND
2-Ethyl-5-methyl-pyrazine	14.98	1,019	ND	ND
trans-2-(2-Pentenyl)furan	14.99	1,019	ND	0.29
Trimethyl-pyrazine	15.02	1,020	1.42	ND
2-Ethyl-3-methyl-pyrazine	15.08	1,022	ND	ND
3-Ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine	17.44	1,096	3.64	ND
2-Ethyl-3,5-dimethyl-pyrazine	17.64	1,102	0.15	ND
2-Ethyl-3,6-dimethyl-pyrazine	17.71	1,105	0.20	ND
3,5-Diethyl-2-methyl-pyrazine	19.79	1,177	0.15	0.10
2-Methyl-5-(1-propenyl)-pyrazine	20.93	1,216	0.20	ND
Miscellaneous (2)				
Decyl-2-ethylhexyl	22.16	1,261	ND	0.08
Caryophyllene	27.00	1,447	0.87	ND

¹⁾ND: not detected.

거친 후 14종의 향기성분으로 증가하였으나, 포도씨유와 하이올레인 해바라기유 샘플에서 보였던 것 같은 큰 차이가 나타나지는 않았다. 이러한 경향은 들기름의 경우 기존의 착유과정에서 발생하는 다수의 pyrazine 계열의 향기성분이 존재하였기 때문이며, 산소유도기간에서는 이러한 향기성분들이 다수 분해되어 새로운 aldehyde 계열의 휘발성 성분이 발생한 결과로 판단된다. 문헌에서 들기름은 *n*-3계 고도불포화지방산의 일종인 α-리놀렌산이 전체 지방산의 60% 이상을 차지하고 있어 산패에 취약한 편이며, 또한 신선한 들기름에서의 다양한 pyrazine 계열의 향기성분은 착유방식인 압착 추출과정에서 가해지는 고온에 의해 향기성분의 발생이 주요한 이유가 된다(Wang과 Choe, 2012).

후각시험

식물유지의 후각 측정 장치를 이용한 후각실험 결과를 Table 9에 나타내었다. 포도씨유의 경우 후각을 통해 확인

된 향기성분은 신선유와 산소유도기간의 유지가 각각 1가지 성분이 후각으로 확인되었다. 하이올레인 해바라기 기름의 경우 신선한 경우에는 확인되지 않던 8가지 성분이 후각으로 확인되었으며, 그중 산패취와 연관이 있는 1-octanol과 furan이 강하게 확인되었다. 들기름의 경우 신선한 기름에서는 실험자의 후각으로 느껴질 만한 향기가 확인되지 않았으며, 산소유도기간에서 확인된 샘플의 경우 6가지 성분이 후각으로 강하게 확인이 이루어졌다. 그중 강하게 확인된 성분은 주로 pyrazine 계열의 성분들이 주를 이루는 결과를 확인하였다.

전자코 분석

센서타입의 전자코를 이용하여 식물유지의 향기성분에 대한 fragrance, strength, NH₃, H₂S의 상대적인 강도를 검토하였고, Table 10에 나타내었다. 향기성분에서 낮은 끓는점을 가지는 저분자 향기 이미지를 가진 fragrance의 수

Table 9. Odor descriptions and intensities in fresh and induced grape-seed, high-oleic sunflower, and perilla oils using sniffing test

Compounds	Odor description	Grape-seed oil		High-oleic sunflower oil		Perilla oil	
		Fresh	Induced	Fresh	Induced	Fresh	Induced
Hexanoic acid	Steal	4 ¹⁾	0	0	0	0	0
4-Methyl-thiazole	Rancid	0	3	0	0	0	0
2-Decenal	Rancid	0	0	0	1	0	0
Heptane	Pop-corn	0	0	0	1	0	0
Nonane	Pepper, spicy	0	0	0	1	0	0
Heptanal	Pop-corn	0	0	0	1	0	0
Furan	Rancid	0	0	0	2	0	0
1-Octanol	Rancid	0	0	0	3	0	0
γ -Heptalactone	Rancid	0	0	0	1	0	0
Octanoic acid	Soap	0	0	0	1	0	0
Nonanal	Laundry, steam	0	0	0	0	0	2
2,5-Dimethyl-pyrazine	Aromatic	0	0	0	0	0	3
2-Ethyl-6-methyl-pyrazine	Perilla	0	0	0	0	0	3
Trimethyl-pyrazine	Chemical	0	0	0	0	0	3
2-Pentyl-furan	Fire	0	0	0	0	0	3
3,3-Dimethyl-octane	Perilla	0	0	0	0	0	1

¹⁾ Relative intensity (0~4) measured by panelists.

치는 3가지 유지 샘플 간에 큰 차이를 보이지는 않았으며, 신선한 상태와 산소유도기간을 거친 후의 상태와도 큰 차이를 보이지는 않았다. 향기의 강도 즉 높은 끓는점을 가지는 부정적인 이미지를 가지는 지표로 알려진 strength는 신선한 상태에서 산소유도기간을 거치면서 높은 상승값을 보였으며, 이러한 결과는 암모니아 계열의 향기성분의 지표인 NH₃와 황화수소 계열의 향기성분의 지표인 H₂S의 값에서도 동일하게 상승하는 결과를 확인하였다. 이러한 결과를 통해 산소유도기간을 거치는 과정에서 높은 휘발성 향기(냄새)성분의 증가를 확인할 수 있었다.

전자혀를 통한 맛 성분 분석

전자혀를 이용하여 식물유지의 신선한 상태와 산소유도기간에서의 맛 성분 변화를 탐색하여 Fig. 1에 나타내었다. 포도씨유의 경우 신선한 상태에서 산소유도기간을 거치면서 신맛(sourness), 짠맛(saltiness), 감칠맛(umami)의 증가를 확인할 수 있었다. 하이올레인 해바라기유에서도 동일하게 신맛, 짠맛, 감칠맛의 증가를 확인할 수 있었으며, 들기

름의 경우는 전체적인 5가지 맛 성분이 모두 증가하는 추세를 확인할 수 있었다. 이는 들기름의 착유과정에서의 차이로 정제과정을 상대적으로 적게 거치는 들기름의 맛 성분이 초기 산패기간을 거치면서 급속하게 증가하는 추세로 확인되었다. 모든 식물유에서 확인되는 공통적인 신맛의 증가는 글리세롤에 결합한 지방산이 유리상태로 떨어져 나오면서 증가한 산도값에 의한 것으로 판단되며, 짠맛과 감칠맛의 증가 역시 초기 산패가 진행되면서 생성되는 polar compounds의 증가에 의한 것으로 판단된다. 미각은 다섯 가지 감각으로 단맛, 짠맛, 감칠맛, 쓴맛, 신맛이 알려져 있다 (Kim, 2017). 다섯 가지 맛 성분 중 단맛, 쓴맛, 감칠맛은 미각 수용체를 통해 인식이 되고, 짠맛과 신맛의 경우 이온 채널을 통해 인지하게 된다. 인공적인 센서를 이용하는 전자혀에서는 주로 전기화학적 센서를 통해서 다섯 가지 맛을 측정하고 있어 측정 방법이 용이하고 높은 민감도를 가진다는 장점이 있으나 분석 물질이 액상으로만 진행된다는 제한적 사용이 현실적인 상황이다. 맛에 대한 인식에서 후각에 의한 냄새도 중요한 요소로 알려져 있어 최근에는 전자코와

Table 10. Measurements of fragrance, strength, NH₃, and H₂S in fresh and induced grape-seed, high-oleic sunflower, and perilla oils using electronic nose

Sample	Treatment	Parameter			
		Fragrance	Strength	NH ₃	H ₂ S
Grape-seed oil	Fresh	53.00±1.00 ^{b1)}	2,688.33±259.81 ^a	454.33±85.50 ^b	1,354.67±220.13 ^b
	Induced	55.00±1.00 ^a	4,723.67±63.85 ^b	771.33±38.42 ^a	2,653.00±169.00 ^a
High-oleic sunflower oil	Fresh	51.00±1.00 ^b	2,668.33±135.47 ^b	312.67±20.82 ^b	1,295.00±146.93 ^b
	Induced	53.00±1.00 ^a	4,586.00±93.00 ^a	827.00±70.93 ^a	2,872.67±123.02 ^a
Perilla oil	Fresh	53.00±1.00 ^a	3,712.67±119.87 ^b	368.67±29.40 ^b	1,520.67±81.38 ^b
	Induced	54.00±1.00 ^a	4,613.33±93.39 ^a	720.67±59.16 ^a	2,745.67±129.33 ^a

Data represent the mean±SD in triplicated.

¹⁾ Different letters (a,b) correspond the significant difference between fresh and induced oils within each oil by paired T-test at $P<0.05$.

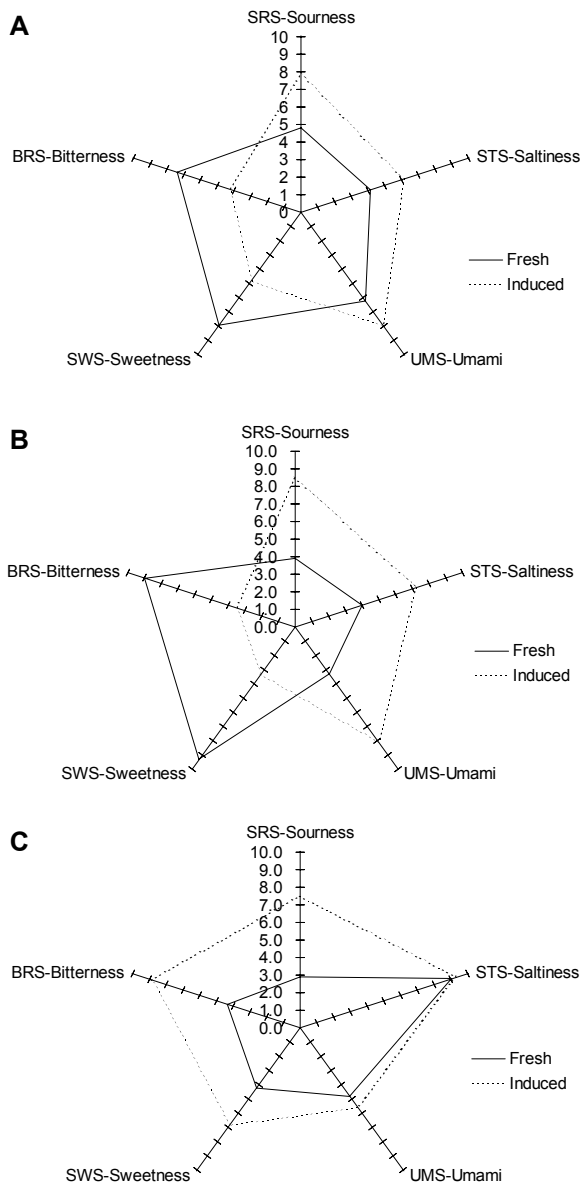


Fig. 1. Taste pattern of fresh- and induced-oils using E-tongue. (A) grape-seed oil, (B) high-oleic sunflower oil, and (C) perilla oil, respectively.

전자혀를 연결한 연구가 시도되고 있다(Kim과 Park, 2016). 이러한 전자혀를 통한 맛 성분의 변화를 통해 식물유지의 신선도를 판정하는 데 하나의 지표로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 식물유지를 통해 신선한 상태와 산소유도기간을 거친 상태의 이화학적 특성 및 관능적 특성을 검토하였다. 식물유지가 가지는 지방산과 항산화 관련 물질의 분포에 따라 다양한 산소유도기간을 확인할 수 있었으며, 이러한 차이는 다양한 이화학적 특성을 나타내었다. 지방산의 조성,

특히 포화지방산과 불포화지방산의 분포 비율에서 중요한 차이를 확인할 수 있었으며, 산소유도기간에 지용성 비타민의 낮은 잔존율과 식물성 스테롤의 상대적으로 안정한 잔존율을 관찰하였다. 산소유도기간을 거치면서 생성되는 다양한 저분자 물질과 휘발성 향기성분을 확인하였으며, 이러한 생성된 물질로 인해 전자혀를 통한 맛 성분의 차이를 비교할 수 있었다. 본 연구에서는 식물유의 신선도에 따른 다양한 이화학적 결과와 전자센서를 통한 향미성분의 결과를 활용하여 식물유지의 품질평가를 위한 중요한 지표 결과로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2016년 농심그룹 율촌재단의 재원을 지원받아 수행된 과제이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Ahn MS, Suh MS, Kim HJ. Measurement of trans fatty acid formation and degree of rancidity in fat and oils according to heating conditions. *Korean J Food Cult.* 2008. 23:469-478.
- AOCS. AOCS official and tentative methods. 10th ed. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA. 1990a. AOCS Official Method Cd 30-63.
- AOCS. AOCS official and tentative methods. 10th ed. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA. 1990b. AOCS Official Method Cd 8-53.
- Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature.* 1958. 181:1199-1200.
- Burton GW, Ingold KU. Autoxidation of biological molecules. 1. Antioxidant activity of vitamin E and related chain-breaking phenolic antioxidants *in vitro*. *J Am Chem Soc.* 1981. 103:6472-6477.
- Choe E, Min DB. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2009. 8:345-358.
- Chun HN, Kim ZU. Headspace gas chromatographic analysis as an objective method for measuring rancidity in soybean oil. *J Korean Agric Chem Soc.* 1991. 34:154-161.
- Eitenmiller RR, Lee JS. Vitamin E. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA. 2004. p 1-38.
- Jang S, Lee SM, Jeong HS, Lee J. Oxidative stability of grape seed oils under different roasting conditions. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 2004. 39:1715-1718.
- Jung MY, Bae DH, Rhee KC. Changes in phytosterol contents in cottonseed oil and canola oil during refining and/or heating. *Food Sci Biotechnol.* 1992. 1:26-30.
- Katan MB, Grundy SM, Jones P, Law M, Miettinen T, Paoletti R. Efficacy and safety of plant stanols and sterols in the management of blood cholesterol levels. *Mayo Clin Proc.* 2003. 78:965-978.
- Kim DS, Lim HS, Seo WT, Shin EC. Flavor and taste properties of fermented soybeans with mycelia of *Tricholoma matsutake* and *Bacillus* sp.. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 2018a. 47:107-115.
- Kim HS, Kim DS, Lee J, Hong SJ, Cho JJ, Woo S, et al. Characterization of edible oil containing wasabi during frying process. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 2018b. 47:1191-1199.
- Kim JK, Lim HJ, Shin DH, Shin EC. 2015. Comparison of nutri-

- tional quality and thermal stability between peanut oil and common frying oils. *J Korean Soc Appl Biol Chem*. 2015. 58:527-532.
- Kim MJ, Park JH. Electric-nose/tongue and their applications. *Food Industry and Nutrition*. 2016. 21(1):15-18.
- Kim MS. Study of oxidative stability and sensory characteristics in vegetable oils at induction period using rancimat method. Master's thesis. Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Korea. 2017.
- Kim US, Choi EM, Koo SJ. Effects of the addition of vegetables in oxidized frying oil. *Korean J Soc Food Cook Sci*. 2002. 18:557-561.
- Lee JW, Park JW. Changes of fatty acid composition and oxidation stability of edible oils with frying number of French fried potatoes. *J Korean Soc Food Sci Nutr*. 2010. 39:1011-1017.
- Li Y, Ma WJ, Qi BK, Rokayya S, Li D, Wang J, et al. Blending of soybean oil with selected vegetable oils: impact on oxidative stability and radical scavenging activity. *Asian Pac J Cancer Prev*. 2014. 15:2583-2589.
- Lim HJ, Kim MS, Kim DS, Kim HS, Pae SB, Kim JK, et al. Comparison of lipid constituents and oxidative properties between normal and high-oleic peanuts grown in Korea. *Korean J Food Sci Technol*. 2017. 49:235-241.
- Lim HJ, Kim MS, Yoo HS, Kim JK, Shin EC. Analysis of nutritional components and sensory attributes of grilled and fast-chilled mackerels. *J Korean Soc Food Sci Nutr*. 2016. 45:452-459.
- Piironen V, Lindsay DG, Miettinen TA, Toivo J, Lampi AM. Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *J Sci Food Agric*. 2000. 80:939-966.
- Seppanen CM, Song Q, Csallany AS. The antioxidant functions of tocopherol and tocotrienol homologues in oils, fats, and food systems. *J Am Oil Chem Soc*. 2010. 87:469-481.
- Shin AJ, Kim DH. Studies on thermal oxidation of soybean oil. 1. Changes in some chemical and physical properties of a soybean oil during thermal oxidation. *Korean J Food Sci Technol*. 1982. 14:257-264.
- Shin EC, Pegg RB, Phillips RD, Eitenmiller RR. Commercial peanut (*Arachis hypogaea* L.) cultivars in the United States: phytosterol composition. *J Agric Food Chem*. 2010. 58:9137-9146.
- Shin EC. Relationships between fatty acids and tocopherols of conventional and genetically modified peanut cultivars grown in the United States. *J Korean Soc Food Sci Nutr*. 2013. 42:1618-1628.
- Wang S, Choe E. Oxidative stability and antioxidant changes in perilla seeds and perilla oil affected by UV irradiation. *Korean J Food Sci Technol*. 2012. 44:8-13.