

참치유의 산화 안전성에 미치는 일부 합성 및 천연 항산화제의 효과

손종연 · 임재호* · 손홍수

고려대학교 생물공학연구소, *오뚜기식품 중앙연구소

Effect of Some Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidative Stability of Skip Jack Oil

Jong-Youn Son, Jae-Ho Rhim*, Hung-Soo Son

Institute of Biotechnology, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Ottogi Foods Research Center, Anyang 430-070, Korea

Abstract

The antioxidant activity of synthetic antioxidants, BHA, BHT and TBHQ and natural antioxidants, rosemary extract, sesamol, caffeic acid and pyrogallol in a skip jack oil were studied. A control and substrates containing synthetic(0.02%) and natural antioxidant(0.05%) were stored in an incubator kept at 37°C for 8 days. The antioxidant activity of synthetic and natural antioxidants was investigated by comparing peroxide values. The results of this study were as follows:

All the synthetic antioxidants used for this study exhibited antioxidant activity in skip jack oils. The antioxidant activity of TBHQ was greater than that of BHA and BHT. The rosemary extract did not show antioxidant activity in skip jack oils. The antioxidant activity of sesamol and caffeic acid were greater than those of BHA. Especially Pyrogallol exhibited very strong antioxidant activity, comparable to that of the TBHQ. The antioxidant activity of the sesamol, caffeic acid and pyrogallol used skip jack oil, in decreasing order as follows: pyrogallol>caffeic acid>sesamol.

Key words : antioxidant activity, skip jack oil

서 론

최근 우리나라 국민들의 식생활이 급속도로 서구화됨에 따라 심장병과 동맥경화 등 순환기 계통의 질병이 현저히 증가되고 있다. 그 원인의 하나로는 동물성 지방질에 다양 함유되어 있는 포화지방산의 과잉 섭취에 기인되며¹⁾, 어유 중에 다양 함유된 EPA(5,8,11, 14,17-eicosapentaenoic acid, C_{20:5})와 DHA(4,7, 10,13,16,19-docosahexanoic acid, C_{22:6})는 순환기 계통의 질병예방에 효과적임이 임상학적으로 밝혀지고 있다^{2, 3)}. 이러한 어유의 생리활성적 특성으로 어유의 이용에 대한 관심이 고조되고 있으나 EPA와 DHA와 같은 고도불포화지방산을 다양 함유하는 어유

는 다른 유지에 비해 쉽게 산화되어 과산화물을 형성하며, 산화분해와 중합반응에 의해 산폐취의 발생과 독성을 유발시키는 문제점을 갖고 있다⁴⁾. Ikeda 등⁵⁾은 oleic, linoleic, linolenic acid 및 EPA + DHA (50% + 50%)의 methyl ester들의 산화속도의 상대적인 비율은 1:8:21.7:39.1이었다고 보고하였다.

유지의 산폐를 억제하는 방법은 다양하게 시도되고 있지만 일반적으로 신속한 효과를 얻을 수 있는 항산화제의 첨가방법이 이용되고 있다. 국내에서 사용이 허용된 합성항산화제로는 BHA(butylated hydroxyanisole), BHT (butylated hydroxytoluene) 및 TBHQ(tertiarybutylhydroquinone) 등이 있으며, 일부 약초, 향신료 등의 천연물에도 여러 항산화물질이 존재하는 것으로 알려져 있다. 예를 들면 tocoph-

Corresponding author : Jong-Youn Son

erol, sesamol, rosemary, caffeic acid나 pyrogallol과 같은 폐놀성 화합물 등의 항산화 효과가 여러 연구자들에 의해 확인되고 있다^{6~8)}. 각종 항산화제의 식용유지에 대한 항산화 효과의 비교 연구는 비교적 많이 되어 있으나 지금까지의 항산화 효과의 비교연구는 주로 돼지기름, 대두유, 옥수수유 등의 기질을 대상으로 실시되어져 왔다.

그러나 항산화제들의 산화억제작용은 실험에 사용된 기질의 불포화도의 차이에 따라 상당히 다른 결과를 나타내고 있기 때문에 고도의 불포화지방산을 함유하는 어유에 대한 이들 항산화제들의 효과를 재검토할 필요가 있다.

따라서 본 실험에서는 참치유의 산화속도를 지연시킬 수 있는 방법을 모색하기 위해 합성 항산화제인 BHA, BHT 및 TBHQ와 천연항산화제 중 비교적 강한 항산화 작용이 밝혀져 있는 sesamol, caffeic acid, pyrogallol 및 rosemary 추출물의 효과를 비교, 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서 기질로 사용된 어유는 참치의 안구에서 추출, 정제한 후 사용하였다. 즉 참치안구부위 1kg을 마쇄한 후 n-hexane 1L를 가하여 때때로 흔들어 주면서 1주야간 방치한 후 다시 에탄올 2L를 가하여 1시간 방치후 규조토를 이용하여 감압여과하였다. 여과된 어액의 n-hexane층을 분리하여 1% CaCl₂-water 용액 300ml로 세척, 여과하였다. 여과 세척된 혼산층은 rotary vacuum evaporator를 사용하여 45°C에서 감압 농축시켜 용매를 완전히 제거하였다. 한편 추출된 참치유는 김⁹⁾의 방법에 따라 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취과정을 걸쳐 정제유를 조제하였다. 이들 정제유의 물리화학적 특성 중 과산화불가¹⁰⁾는 0.1meq / kg oil, 산가¹¹⁾는 0.08, 요오드가¹²⁾는 172.2, 색도(Lovibond 색도계, The Tintometer Ltd, England)는 2.8/14(Red / Yellow)이었다.

한편 실험에 사용한 합성항산화제인 BHA, BHT 및 TBHQ와 천연항산화제인 sesamol, caffeic acid 및 pyrogallol은 Sigma Chemical Co.(U.S.A)에서,

rosemary 추출물은 Lion McCormick Co.(Japan)에서 구입하였다.

2. 합성 및 천연 항산화제의 항산화 효과

합성 및 천연항산화제는 소량의 에탄올에 녹인 후 참치 유기질에 첨가하였다. 합성항산화제인 BHA, BHT 및 TBHQ는 국내 사용허용량인 0.02%의 농도로, 천연항산화제인 sesamol, caffeic acid, pyrogallol 및 rosemary 추출물은 0.05%로 첨가하여 stirrer로 5분 동안 교반한 후 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. 용매를 제거한 기질은 100ml의 beaker에 20g씩 분취하여 37°C를 유지하는 항온기에 저장하면서 1일 간격으로 과산화불가를 측정하였다. 과산화불가는 AOCS Cd 8-58 방법¹⁰⁾으로 측정하였으며, meq / kg oil로 표시하였다.

3. 기질로 사용한 참치유의 지방산 조성

실험에 사용된 정제 참치유의 지방산 조성은 AOCS Ce 2-66의 방법¹³⁾에 따라 methyl ester로 전환시킨 후 gas chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이때 사용한 gas chromatograph의 분석조건은 Table 1에 나타냈으며 정제 참치유의 지방산 조성은 Table 2와 같았다. 정제 참치유의 지방산의 조성을 보면, myristic, palmitic, stearic, linoleic, linolenic, EPA 및 DHA의 함량은 각각 14.1%, 24.4%, 13.7%, 2.3%, 0.8%, 4.6% 및 19.2%로 나타났다. 한편 전체 지방산 조성에 대한 EPA와 DHA의 상대적 함량은 23.5% 정도이었다.

Table 1. The specification and operating conditions of the gas chromatography used for fatty acid composition

Instrument	Shimadzu GC-9A
Detector	Flame Ionization Detector
Column	10% DEGS on 80~100mesh Chromosorb W-Hp, 1.8inch × 6ft Fused silica capillary column
Injection Temp.	250°C
Column Temp.	150°C, isothermal
Detector Temp.	250°C
Carrier gas flow rate	N ₂ , 30ml / ml

Table 2. The fatty acid composition of the refined skip jack oil used in the present study

Fatty acid component	Percent content(%)
C _{14:0}	14.1
C _{15:0}	1.2
C _{16:0}	24.4
C _{16:1}	7.6
C _{17:0}	1.5
C _{17:1}	1.4
C _{18:0}	4.8
C _{18:1}	13.7
C _{18:2}	2.3
C _{18:3}	0.8
C _{20:4}	1.5
C _{20:5}	4.6
C _{22:5}	2.2
C _{22:6}	19.2
unknown	0.7

보고하였다. 또한 이들은 TBHQ가 불포화도가 높은 어유에 대한 강력한 항산화제인 동시에 지질의 가수분해와 이차 산화반응에 의한 카르보닐 화합물의 형성도 억제하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있다.

저장기간 8일째 BHA, BHT, TBHQ를 첨가한 기질과 대조구의 과산화물기는 각각 315, 153.8, 25.5 및 475meq/kg oil이었으며 이들의 항산화효과의 크기는 TBHQ>BHT>BHA순이었다.

2. 천연항산화제의 항산화 효과

Rosemary 추출물, sesamol, caffeic acid 및 pyrogallol이 첨가된 참치유 기질의 저장기간에 따른 과산화물기의 변화를 측정한 결과는 Fig. 2와 같았다.

Rosemary 추출물을 첨가한 기질의 저장기간에 따른 과산화물기의 변화는 대조구의 경우와 비슷하거나 약간 높은 것으로 나타났다.

Wu 등¹⁵⁾은 rosemary (*Rosemarinus officinalis L.*)의 잎으로부터 Carnosol이라는 phenolic diterpene

결과 및 고찰

1. 합성 항산화제의 항산화 효과

BHA, BHT, TBHQ가 첨가된 참치유 기질의 저장기간에 따른 과산화물기의 변화를 측정한 결과는 Fig. 1과 같았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 BHA와 BHT는 저장초기에는 대조구와 거의 같은 경향을 보였으나 저장 기간이 경과함에 따라 대조구보다 낮은 과산화물기를 나타내었다. 대두유나 돼지기름 등의 기질에서 비교적 강한 항산화 효과를 나타내는 BHA나 BHT는 어유에서 효과를 발휘하지 못하는 것으로 보였다.

한편 TBHQ는 저장초기부터 현저히 낮은 과산화물기를 보여주어 식물성 유지뿐만 아니라 불포화도가 높은 참치유의 산화속도 억제에 매우 효과적임을 알 수 있었다.

Ke 등¹⁴⁾은 TBHQ, BHA, BHT 및 temph을 고등어기름(markerel skin lipid)에 첨가하여 항산화 효과를 비교한 결과, TBHQ의 첨가가 가장 효과적임을

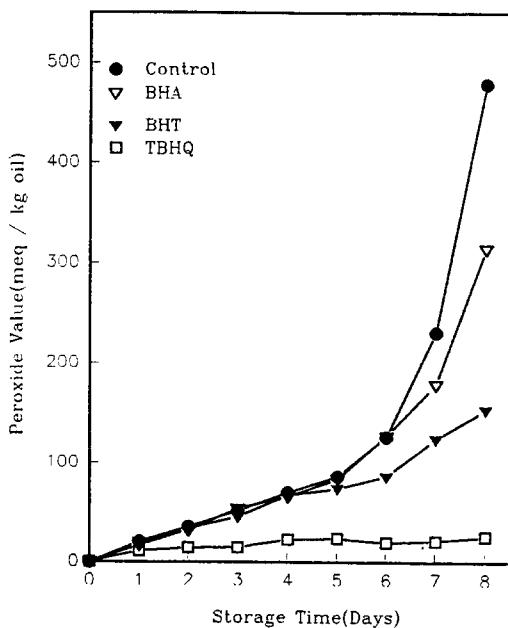


Fig. 1. The peroxide values of the control and substrates, containing BHA, BHT and TBHQ.

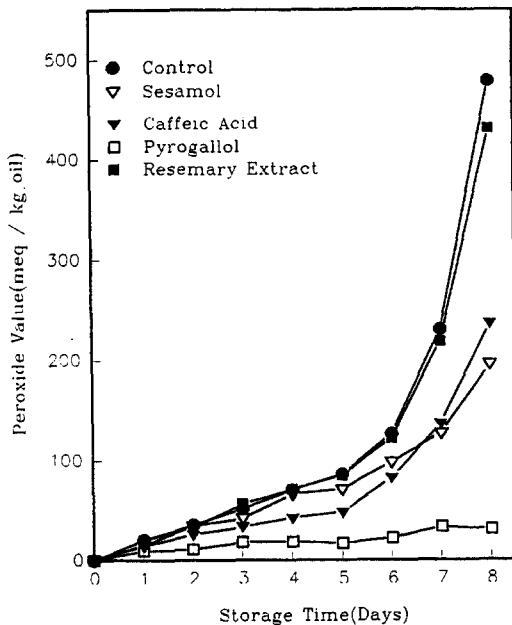


Fig. 2. The peroxide values of the control and substrates, containing rosemary extract, sesamol, caffeic acid and pyrogallol.

을 동정하여 돼지기름에 첨가했을 때 그 효과는 BHT 보다 강하였다고 보고하였다.

Jung과 Kim^[16]은 불포화도가 낮은 돼지기름에 rosemary 추출물을 100, 500, 1,000ppm으로 첨가하여 그들의 효과를 조사한 결과, 모든 농도에서 강한 항산화효과를 보였다고 보고하여 본실험의 결과와 다른 경향을 보였다.

Chang 등^[17]은 rosemary 추출물의 항산화 효과는 기질에 따라 차이를 보이며 돼지기름 > 닭기름 > 해바라기유 > 옥수수유의 순으로 감소되었다고 보고하였다.

이상의 결과로 부터 rosemary 추출물의 항산화 효과는 돼지기름과 같이 불포화도가 낮은 유지에서는 그 효과가 뚜렷할지라도 참치유와 같이 고도의 불포화지방산을 함유하는 기질에서는 그 효과를 발휘하지 못하는 것으로 보인다.

Sesamol, caffeic acid, pyrogallol을 첨가한 기질은 모두 대조구에 보다 낮은 과산화물가를 나타내어 항산화 작용이 있음이 확인되었다.

저장기간 8일째 sesamol, caffeic acid, pyrogallol을 첨가한 기질과 대조구의 과산화물가는 각각 195.7, 236.7, 30.9 및 475meq /kg oil이었으며, 이들의 항산화효과의 크기는 pyrogallol > sesamol > caffeic acid 이었다.

한편 이들의 천연 항산화제와 합성항산화제들의 효과를 비교, 검토한 결과 sesamol을 첨가한 기질은 TBHQ 첨가기질의 과산화물가보다 높았으나 BHT 첨가기질과는 거의 같은 수치를, BHA첨가 기질보다는 낮은 수치를 보였다.

또한 caffeic acid 첨가기질의 과산화물가는 TBHQ나 BHT보다는 높았으나 BHA보다는 낮았다. Pyrogallol을 첨가한 기질의 경우 합성항산화제 BHA 및 BHT보다 훨씬 낮았으며, TBHQ와 거의 비슷한 효과를 나타내었다.

Saito와 Nakamura^[18]는 어유의 산화에 미치는 sesamol의 항산화 효과를 조사한 결과 상당한 효과가 확인되었으며 이들 효과는 sesamol이 갖고 있는 hydroquinone 및 catechol 형태의 구조에 기인되며 참기름을 첨가하거나 코팅하는 방법으로 어유의 산화를 억제할 수 있다고 보고하였다.

따라서 sesamol과 caffeic acid의 항산화 효과는 BHA보다 강한 것으로 나타났으며, pyrogallol의 효과는 합성항산화제 중에서 가장 강한 효과를 나타낸 TBHQ와 거의 대등한 효과를 보여 이들 천연항산화제들, 특히 pyrogallol은 합성항산화제와 대치 이용될 수 있을 것으로 보인다.

요약

합성 항산화제인 BHA, BHT 및 TBHQ와 천연항산화제 중 비교적 강한 항산화 작용이 인정되는 sesamol, caffeic acid, pyrogallol 및 rosemary 추출물의 효과를 비교, 검토하고자 하였다. 합성항산화제(0.02%)와 천연항산화제(0.05%)를 첨가한 기질은 대조구와 함께 37°C로 유지된 항온기에서 8일간 저장하였다. 항산화제의 효과는 과산화물가를 측정하여 평가하였다.

그 결과는 다음과 같았다. 실험에 사용된 합성항산

화제는 모두 참치유의 산화속도를 억제하였으며 그들의 항산화효과 크기는 TBHQ>BHT>BHA순으로 TBHQ의 효과가 BHA나 BHT보다 우수하였다.

Rosemary추출물은 참치유의 산화속도를 거의 억제하지 못하였으며 sesamol과 caffeic acid의 항산화효과는 BHA보다 강하였다. 특히 pyrogallol은 TBHQ에 비견할 만한 매우 강한 항산화 작용을 보였다. Sesamol, caffeic acid, pyrogallol의 항산화효과의 크기는 pyrogallol>sesamol>caffeic acid순이었다.

참고문헌

1. Marston, R. and Page, L. : Nutrient content of the national food supply. *National Food Review*, 5(12), 28(1978)
2. 이양자 : 유지식품의 영양 생화학적 의의, 한국영양학회지, 11, 2(1978)
3. Neuringer, M. and Connor, W. E. : ω -3 fatty acids in the brain and retina: evidence for their essentiality, *Nutr. Rew.*, 44, 285(1986)
4. Tappel, A. L. : In "Free Radicals in Biology", edited by Pryor, W. A. Vol. IV, Academic Press, New York, p. 1(1980)
5. Ikeda, N. and Fukuzumi, K. : Autoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters. II. Nonconjugated compounds, *Yukagagu*, 27, 26 (1978)
6. 김명희, 김동훈 : 대두유 및 대두유-물 에멀션에서의 각종 폐놀화합물의 항산화효과, 농림논집, 고려대학교, 서울 24, 1(1984)
7. 中谷延二 : 最近の天然抗酸化性物質の研究, 日本食品工業學會誌, 37(7), 569(1990)
8. Houlihan, C. M. and Ho, C. T. : In "Flavor Chemistry of Fats and Oils" edited by Min, D. B. and Smouse, T. H. Am Oil Chem Soc., Chicago, U.S.A., p. 117(1985)
9. 김철진 : 어유의 정제공정에 관하여, 식품기술, 5 (1), 92(1992)
10. AOCS : Method Cd 8-53. In : "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition, American Oil Chemists' Society, Chicago(1990)
11. AOCS : Method Cd 3a-63. In : "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition, American Oil Chemists' Society, Chicago(1990)
12. AOCS : Method Cd 1-25. In : "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition, American Oil Chemists' Society, Chicago(1990)
13. AOCS : Method Ce 2-66. In : "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition, American Oil Chemists' Society, Chicago(1990)
14. Ke, P. J., Nash, D. M. and Ackman, R. G. : Mackerel dkin lipids as an unsaturated fat model system for the determination of antioxidative potency of TBHQ and other antioxidant compounds, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54 (10), 417(1977)
15. Wu, J. W., Lee, M. M., Ho, C. T. and Chang, S.S. : Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from rosemary, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59(8), 339 (1982)
16. Jung, M. H. and Kim, D. H. : Antioxidant activity of mixed-tocopherols, caffeic acid, ferulic acid and rosemary extract, *Research Reports of College of Agriculture*, College of Agriculture, Korea University, Seoul, 30, 1 (1990)
17. Chang, S. S., Ostijasevic, B., Hsieh, O. A. L. and Hung, C. L. : Natural antioxidants from rosemary and sage, *J. Food Sci.*, 42(4), 1102(1977)
18. Saito, H. and Nakamura, K. : Antioxidative effect of sesamol on fish oil oxidation, *Nippon Suisan Gakkaish*, 56(11), 1893(1990)

(1995년 6월 5일 수리)