

감마선 조사시 우지 산폐억제를 위한 항산화제의 첨가효과

이경행 · 육홍선 · 이주운 · 김 성 · 김미정* · 변명우

한국원자력연구소 방사선식품공학연구실,

*안양대학교 식품영양학과

Effects of Antioxidants on Oxidation of Tallow by Gamma Irradiation

Kyong-Haeng Lee, Hong-Sun Yook, Ju-Woon Lee, Sung Kim,
Mi-Jung Kim* and Myung-Woo Byun

Department of Food Irradiation, Korea Atomic Energy Research Institute

*Department of Food and Nutrition, Anyang University

Abstract

The effects of antioxidants, ascorbyl palmitate (AP), α -tocopherol (α -Toc), BHA and ascorbyl palmitate+ α -tocopherol (AP+ α -Toc) have been investigated on lipid peroxide formations in tallow immediately and during storage at 50°C after gamma irradiation with the dose of 1~10 kGy. Immediately gamma irradiation greatly increased the initiative oxidation of tallow as was expected. But antioxidants were found to be greatly effective in minimizing the radiation-induced peroxidation of tallow and their antioxidative activities were AP>BHA>AP+ α -Toc> α -Toc. Especially, AP showed greater antioxidative activity of initiate-oxidation than that of any other antioxidant. Oxidation of tallow during storage at 50°C after irradiation induced the accelerant of autoxidation. But the additions of antioxidants inhibited formation of peroxide. Their antioxidative activities were BHA>AP+ α -Toc> α -Toc>AP. Especially AP+ α -Toc mixture was not significantly different from BHA ($p>0.05$).

Key words: gamma irradiation, antioxidants, oxidation, tallow

서 론

최근 생활수준이 크게 향상됨에 따라 식생활수준도 급격히 향상되고 또한 다양화되고 있으며 그 결과 식용유거나 지방질 식품의 수요가 증가하고 있다⁽¹⁾.

식용유지를 비롯한 식품중의 지방질성분은 다른 식품성분들에 비하여 정제, 가공, 저장과정 중 변화가 매우 쉽게 일어나며⁽²⁾, 그 변화의 종류도 매우 다양한 특성을 갖고 있다. 그 중 지방질의 산화는 산소, 기열조건, 일사광선, 금속의 접촉 및 이온화 방사선 조사에 의해 이취를 내고 필수지방산과 지용성 비타민의 손실을 일으켜 식품의 품질을 저하시킨다⁽³⁾. 뿐만 아니라 산화에 의해 생성되는 여러 종류의 alcohol류, aldehyde류, ketone류 등의 산화생성물들이 생체 내에서 DNA를 손상시키거나 암을 유발하기도 하며, 세포의 노화와도 관련이 있는 것으로 알려지고 있다^(4,5). 특히 이온화

방사선의 경우, 식품중의 여러 성분들, 심지어는 물 분자의 균일분열(homolytic cleavage)의 결과 형성되는 매우 강력한 활성 라디칼인 hydroxy radical을 포함한 여러 종류의 활성 라디칼들이 형성되어 많은 연쇄반응들을 일시에 유발하게 된다⁽⁶⁾. 식품의 저장 또는 위생화를 위한 이온화 방사선 조사는 특히 지방질 식품의 산폐 촉진에 의한 급속한 품질저하로 그의 사용이 제한되어 왔다.

한편 이와 같은 지방질의 산화를 억제하기 위해서 산소제거⁽⁷⁾, 자외선 차단^(8,9), 항산화제 첨가^(11,12) 등과 같은 방법을 이용할 수 있으나, 이중 널리 이용되고 있는 방법은 항산화제를 직접 유지에 첨가하는 것이다. 현재 가장 많이 사용하고 있는 항산화제로는 천연 항산화제인 ascorbic acid, tocopherol과 합성 항산화제인 PG, BHA, BHT, TBHQ 등이 있다. 이들 항산화제는 산소존재나 고온조건에서 기질의 유리 라디칼 생성을 저연시키거나 활성을 저해하므로써 지방질의 산화를 억제시킨다. 합성 항산화제는 탁월한 효과와 경제적 이점 때문에 폭넓게 사용되고 있으나 이들은 인

Corresponding author: Myung-Woo Byun, Department of Food Irradiation, Korea Atomic Energy Research Institute, Yusung, P.O. Box 105, Taejon 305-600, Korea

체에 대한 안전성에 문제⁽¹³⁾가 있으며, 천연항산화제로 널리 알려진 tocopherol은 안전하기는 하나 단독으로는 산화 연쇄반응 저지 능력이 낮고 가격이 비싼 단점이 있다. 또한 ascorbic acid는 자동산화⁽¹⁴⁾ 및 광산화⁽¹⁵⁾에 효과적이지만 유지 용해성이 없어 유지 식품에의 이용이 불가능하며, ascorbic acid의 ester 화합물인 ascorbyl palmitate는 어느 정도 유지용해성을 갖고 자동산화⁽¹⁴⁾ 및 광산화⁽¹⁵⁾에 효과적이며 미국의 GRAS (Generally Recognized As Safe) 품목으로 되어있어 사용의 양에 제한이 없는 항산화제로 알려져 있다. 이와 같이 자동산화 또는 광산화 억제물질에 대한 연구는 비교적 많은 편이나 이온화 방사선에 의해 야기되는 과산화물의 억제에 대한 항산화제의 연구는 거의 없고 단지 하나의 선량에서 하나의 항산화제에 대한 연구이외에는 거의 찾아볼 수 없다^(16,17).

따라서 본 연구에서는 감마선 조사에 의한 고지방질 가공식품의 산화를 억제하기 위한 기초자료를 얻기 위해, 우지에 ascorbyl palmitate, α -tocopherol, BHA 및 ascorbyl palmitate와 α -tocopherol 혼합물을 첨가하여 여러 선량으로 감마선 조사시켰을 때 조사직후와 저장기간에 따른 과산화물 형성 억제능을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험을 위해서 사용된 우지는 산화방지제가 첨가되지 않은 제품으로 서울 하인츠(주)로부터 공급받아 사용하였다.

항산화제의 첨가

감마선 조사시킬 우지에 0.02% (w/v) ascorbyl palmitate (AP), 0.02% (w/v) α -tocopherol (α -Toc), 0.02% (w/v) BHA 및 0.01% (w/v) ascorbyl palmitate와 0.01% (w/v) α -tocopherol 혼합처리군(AP+ α -Toc)으로 하여 첨가한 후 methanol을 넣어 질소기류하에서 2분 동안 혼합한 후, 40°C rotary evaporator로 용매를 제거하여 시료로 사용하였다.

조제시료의 감마선 조사

조제된 시료는 Lee 등⁽¹⁸⁾과 Jung⁽¹⁹⁾의 방법에 따라 35 mL의 투명한 glass serum bottle에 30 mL씩 정확하게 넣고 고무마개와 aluminum cap으로 밀폐시킨 후 Co-60 감마선 조사시설을 이용하여 시간당 2 kGy의 선량으로 0, 1, 3, 5 및 10 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였으

며, 흡수선량의 확인은 ceric cerous dosimeter (U.S.A.)를 사용하였고 흡수선량 오차는 ± 0.1 kGy였다. 각각의 감마선 조사된 시료는 50±0.2°C의 항온기에 30일 동안 보관하면서 시료로 사용하였다.

과산화물가(Peroxide value, POV)의 측정

우지의 과산화물기는 AOCS법⁽²⁰⁾에 따라 5일 간격으로 측정하였다. 즉 감마선 조사시킨 우지에 35 mL의 chloroform : acetic acid (2:3, v/v) 용액으로 용해시키고 KI 포화수용액 0.5 mL를 가하여 1분간 충분히 진탕하고 5분간 암소에 보관한 후에 중류수 75 mL와 전분지시약 1 mL를 가하고 0.005 N Na₂S₂O₃로 적정하여 과산화물기를 측정하였다.

통계분석

실험의 통계분석은 Statistical Analysis System (Version 5 edition)⁽²¹⁾와 Duncan's multiple range test를 사용하였다.

결과 및 고찰

감마선 조사에 의한 우지의 초기산화

우지를 0, 1, 3, 5 및 10 kGy로 감마선 조사시켰을 때 항산화제 첨가에 따른 우지의 초기 과산화물기는 Fig. 1과 같다. 예상했던 대로, 감마선 조사에 의해 우

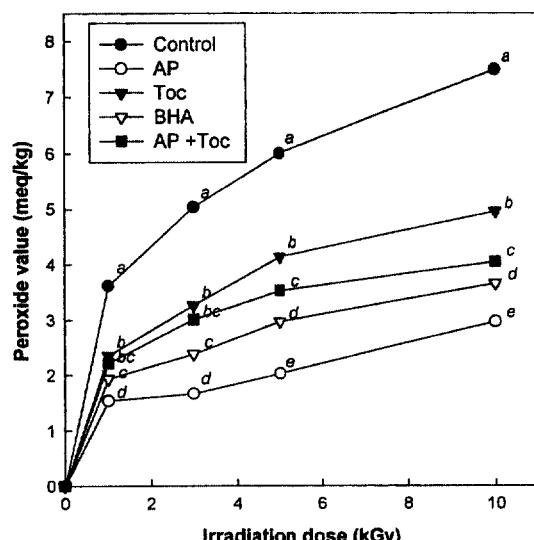


Fig. 1. Effects of antioxidants on lipid oxidation of tallow immediately after irradiated with 1-10 kGy of gamma-ray. Peroxide mean values within the same storage periods with different italic letters were significantly different ($p<0.05$).

지의 산화가 일어났으며 조사선량을 0, 1, 3, 5, 10 kGy로 증가시킴에 따라 과산화물기는 각각 0, 3.62, 5.04, 6.00 및 7.50 meq/kg으로 증가하였다. 그러나 우지를 감마선 조사시켰을 때 AP, α -Toc, BHA 및 AP+ α -Toc 혼합처리한 첨가군에서는 감마선 조사에 의한 과산화물 형성을 억제하였고, 억제활성은 AP>BHA>AP+ α -Toc> α -Toc의 순으로 나타났다. Duncan's multiple range test의 결과, 항산화제 첨가군과 무첨가군의 과산화물기는 모든 선량에서 유의차가 인정되었다 ($p<0.05$). 특히 AP는 다른 항산화제보다 우지의 감마선 조사에 의한 초기산화 억제효과가 현저함을 알 수 있었다. 즉 10 kGy의 선량을 조사시켰을 때 α -Toc, AP+ α -Toc, BHA 첨가군의 과산화물기는 각각 4.96, 4.05 및 3.66 meq/kg인데 비하여 AP 첨가군은 2.97 meq/kg으로 다른 항산화제보다 활성이 현격히 높음을 알 수 있었다($p<0.05$).

Wills⁽²²⁾는 청어유:전분(1:9) 혼합물에 항산화제를 첨가하여 감마선 조사선량에 의한 과산화물의 형성을 thiobarbituric acid법으로 측정한 결과, 조사선량을 0.5~2.0 kGy로 증가시킴에 따라 malonaldehyde의 함량이 증가하였고 항산화제의 농도가 증가함에 따라 malonaldehyde 함량이 감소하였다라고 하여 본 결과와 비슷한 경향이었다. 또한 Lee 등⁽²³⁾은 linoleic acid를 3300 lux에서 광조사시켰을 때 AP를 첨가하므로써 과산화물 형성을 억제하였고 이때의 소광속도는 1.0×10^8 M⁻¹sec⁻¹로 α -Toc보다 산화억제 효과가 10배이상 더 효과적인 강력한 일중항산소 소광체라고 하였는데, 본 결과에서도 AP가 α -Toc보다 감마선 조사에 의한 초기산화를 강력하게 억제하는 것으로 나타나 일치하는 경향이었다.

감마선 조사선량 및 저장기간에 따른 우지의 산화

항산화제를 첨가한 우지를 감마선 조사하지 않고 30일 동안 50±0.2°C에서 저장하면서 측정한 과산화물기는 Fig. 2와 같다. 무첨가군의 경우, 저장기간의 경과에 따라 서서히 증가하여 30일 저장시 과산화물기는 17.66 meq/kg으로 나타났다. 그러나 항산화제 첨가군에서는 30일 저장하는 동안 과산화물 형성을 억제하였다. 또한 항산화제간에 과산화물 형성 억제는 유의차가 인정되지 않았고($p>0.05$), 25일 이후 과산화물 형성 억제능은 BHA>AP+ α -Toc> α -Toc>AP의 순으로 각각 71.06, 68.97, 62.42 및 61.72%의 억제율을 나타내었다. 이와 같은 결과는 유지의 자동산화 결과로서 자동산화 억제능이 우수한 합성항산화제인 BHA가 가장 효과가 우수함을 알 수 있었다. 그러나 감마선

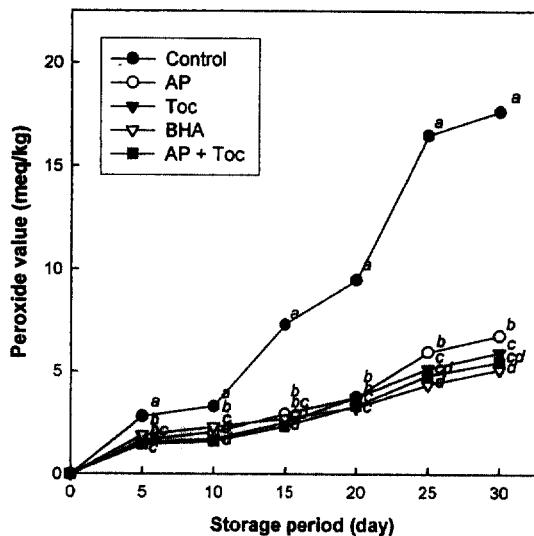


Fig. 2. Effects of antioxidants on lipid oxidation of tallow during storage at 50°C. Peroxide mean values within the same storage periods with different italic letters were significantly different ($p<0.05$).

조사직후 우지의 초기산화 억제능이 강한 AP의 자동산화 억제능은 저장 20일까지는 효과적이었으나 25일 이후는 다른 항산화제에 비해 비교적 약한 것으로 나타났다. Park 등⁽²⁴⁾은 AP의 항산화 효과가 저장초기에 있다고 하여 본 결과와 일치하는 경향이었다. Cort⁽²⁵⁾에 의하면 대두유에 AP를 0.02% 첨가하여 산화시켰을 때 그 산화 억제 작용은 BHA나 BHT보다 더 효과적이라고 보고하였는데, 이는 기질의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 Park 등⁽²⁴⁾은 항산화제를 첨가하여 라면의 산화안정성을 측정하기 위하여 AP와 citric acid를 혼합하여 첨가한 경우 과산화물기는 대조군의 경우보다 훨씬 낮았으나 70일 후 급격히 증가하였으며 BHA 첨가군의 경우보다 더 높았다고 보고하여 대체적으로 여러 연구결과들과 본 연구결과는 일치하였다.

Fig. 3~6은 항산화제를 첨가한 우지를 1~10 kGy의 선량으로 감마선 조사시켰을 때 저장기간에 따른 과산화물기를 나타낸 것이다. 1~10 kGy의 선량으로 감마선 조사시켰을 때 과산화물기는 무첨가군의 경우 저장 10일까지는 서서히 증가하였으나 그후 급격히 증가하여 30일 저장시 조사선량별로 122.50, 127.70, 134.72 및 172.75 meq/kg으로 과산화물이 형성되는 것을 알 수 있었고 과산화물 형성은 조사선량이 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 또한 감마선을 조사하지 않았을 때의 과산화물기(Fig. 2)와 비교해보

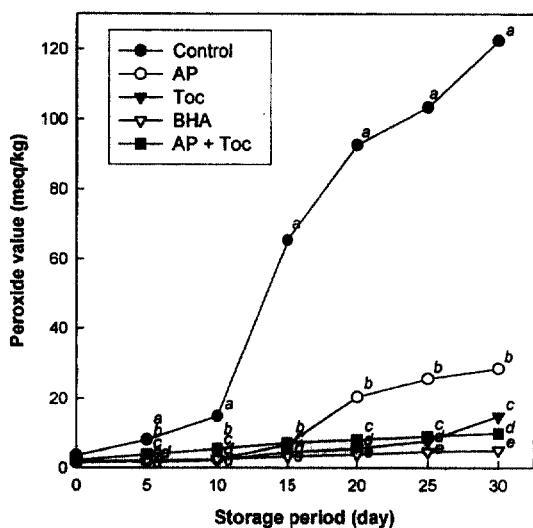


Fig. 3. Effects of antioxidants on lipid oxidation of tallow during storage at 50°C after irradiated with 1 kGy of gamma-ray. Peroxide mean values within the same storage periods with different italic letters were significantly different ($p<0.05$).

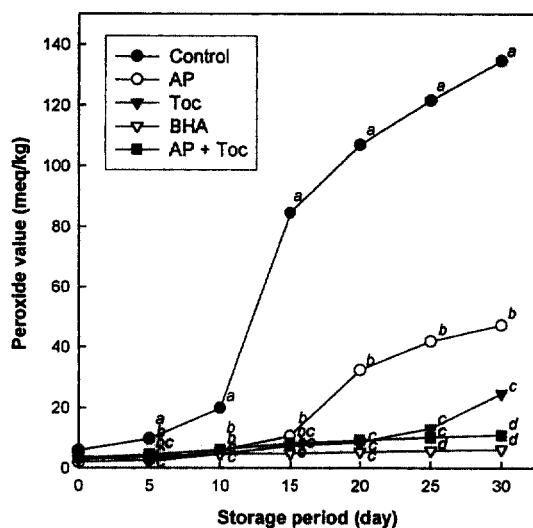


Fig. 5. Effects of antioxidants on lipid oxidation of tallow during storage at 50°C after irradiated with 5 kGy of gamma-ray. Peroxide mean values within the same storage periods with different italic letters were significantly different ($p<0.05$).

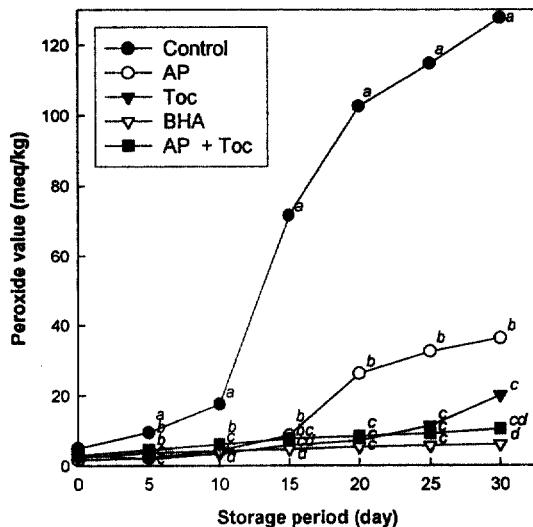


Fig. 4. Effects of antioxidants on lipid oxidation of tallow during storage at 50°C after irradiated with 3 kGy of gamma-ray. Peroxide mean values within the same storage periods with different italic letters were significantly different ($p<0.05$).

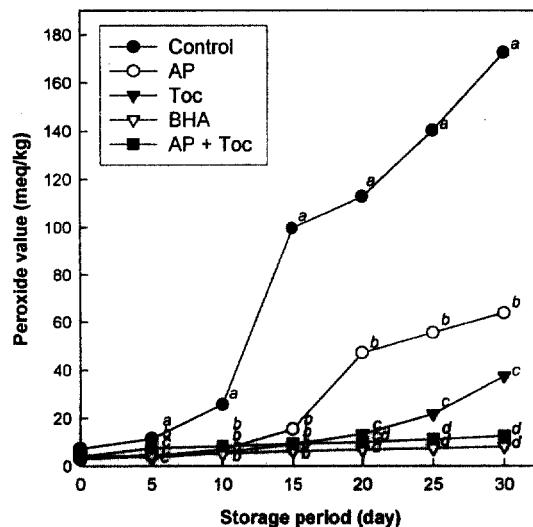


Fig. 6. Effects of antioxidants on lipid oxidation of tallow during storage at 50°C after irradiated with 10 kGy of gamma-ray. Peroxide mean values within the same storage periods with different italic letters were significantly different ($p<0.05$).

면 693, 723, 762, 978%정도 증가하여 감마선 조사에 의한 자동산화가 상당히 촉진됨을 알 수 있었다.

그러나 항산화제를 첨가한 경우에는 감마선 조사에 의한 과산화물 형성을 억제하였으며 조사선량이 증가함에 따라 항산화제의 항산화력도 약간씩 감소하였으

나 Duncan's multiple range test의 결과 모든 항산화제 첨가군과 무첨가군의 과산화물기는 유의차가 인정되었다($p<0.05$). 또한 항산화제간에 과산화물 형성 억제 능은 유의차가 없었고 AP와 α -Toc 첨가군의 경우에는 다른 첨가군보다 다소 항산화능이 약하였고 항산

화능은 $BHA > AP + \alpha\text{-Toc} > \alpha\text{-Toc} > AP$ 의 순으로 나타났다. 이는 AP가 초기산화 억제능을 갖기 때문에 저장 10일 또는 15일까지는 항산화 효과가 뛰어났지만 저장기간이 증가할수록 항산화력이 감소하고 $\alpha\text{-Toc}$ 은 초기산화 억제효과가 약하여 생성된 과산화물에 의해 계속적으로 산화가 일어난다고 생각된다. 특히 AP와 $\alpha\text{-Toc}$ 혼합 첨가군의 경우에는 합성 항산화제인 BHA와 유의적인 차가 없었다($p>0.05$). 이와 같은 결과는 AP가 초기산화 억제능을 갖고 $\alpha\text{-Toc}$ 은 자동산화 억제능을 가지므로 서로 synergist 효과가 있기 때문에 천연항산화제인 $AP + \alpha\text{-Toc}$ 혼합체를 첨가할 경우 감마선 조사에 의한 지방질 식품의 산화를 효과적으로 억제할 것으로 생각된다.

Sweetier 등⁽²⁰⁾은 쇠절한 닭고기에, Lea 등⁽²¹⁾은 우육에 여러 종류의 항산화제를 첨가하여 2.5 kGy의 선량으로 감마선 조사시켜 0~3°C에서 저장하면서 지질산화를 측정한 결과 무첨가군은 저장하는 동안 지질산화가 계속적으로 일어났고 항산화제 첨가군에서는 감마선 조사에 의한 산화를 억제하였고 특히 합성항산화제인 BHT가 가장 효과가 있다고 하였으며, Benedict 등⁽²²⁾과 Shahidi 등⁽²³⁾은 $\alpha\text{-Toc}$ 도 각종 육제품의 감마선 조사에 의한 지질산화를 어느 정도 억제한다고 하여 본 결과와 일치하는 경향이었다.

요 약

우지에 항산화제로 ascorbyl palmitate (AP), α -tocopherol ($\alpha\text{-Toc}$), BHA 및 ascorbyl palmitate+ α -tocopherol ($AP + \alpha\text{-Toc}$)을 첨가하여 0~10 kGy의 선량으로 감마선을 조사하였고, 감마선 조사된 시료는 조사직후와 50°C에서 저장하면서 저장기간에 따른 과산화물 형성 억제능을 측정하였다. 감마선 조사직후의 과산화물가는 감마선 조사 선량의 높아짐에 따라 증가하였다. 그러나 우지에 항산화제를 첨가한 경우에는 감마선 조사에 의한 과산화물 형성을 억제하였고, 억제활성은 $AP > BHA > AP + \alpha\text{-Toc} > \alpha\text{-Toc}$ 로 AP가 초기산화 억제능을 가진 천연항산화제로 나타났다. 저장기간에 따른 과산화물가는 감마선 조사에 의해 자동산화를 상당히 촉진시키지만 항산화제를 첨가한 경우에는 과산화물 형성을 유의적으로 억제하였으며, 이때의 항산화능은 $BHA > AP + \alpha\text{-Toc} > \alpha\text{-Toc} > AP$ 의 순으로 나타났다. 특히 저장말기까지도 효과가 높았던 천연항산화제 혼합물인 $AP + \alpha\text{-Toc}$ 은 BHA와 유의차가 인정되지 않았다($p>0.05$).

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 그 지원에 감사드립니다.

문 헌

- Korea Rural Economic Institute: Food Supply and Demand Table, 1990 (1991).
- Kim, D.H.: Rancidity of edible oil. Korea Univ. Press, Seoul, p. 20-39 (1994).
- Frankel, E.N.: Lipid oxidation: mechanism, products and biological significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1908-1917 (1984).
- Mukai, F.N. and Goldstein, B.D.: Mutagenicity of malonaldehyde, a decomposition product of peroxidized polyunsaturated fatty acids. *Science*, **191**, 868-869 (1976).
- Shamberger, R.J., Andreone, T.L. and Wills, C.E.: Antioxidants and cancer. IV. Initiating activity of malonaldehyde as a carcinogen. *J. Nat'l. Cancer Inst.*, **53**, 1771-1775 (1974).
- Shamberger, R.J., Shamberger, B.A. and Wills, C.E.: Malonaldehyde content of food. *J. Nutrition*, **107**, 1404-1407 (1977).
- Diehl, J.F.: Radiolytic effects in foods. In *Preservation of Food Ionizing Radiation*. 1st ed., Edward, S.J. and Martin, S.P. (Ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A., p. 280-357 (1982).
- Scott, G.: Enzymatic oxygen removal from packaged foods. *Food Technol.*, **12**, 7-10 (1958).
- Lee, Y.S. and Kim, D.H.: Effect of colored transparent cellophane films and colorless transparent cellophane films coated respectively with pyridine, benzophenone and *p*-aminobenzoic acid in the sunlight accelerated oxidation of edible soybean oil (in Korean). *Korean J. Food Sci. and Technol.*, **4**, 239-244 (1972).
- Hedrick, T.I. and Glass, L.: Chemical changes in milk during exposure to fluorescent light. *J. Milk Food Technol.*, **38**, 129-133 (1975).
- Nawar, W.W.: Lipids. In *Food Chemistry*. 2ed., Revised and Enlarged, Fennema, O.R. (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A., p. 140-244 (1985).
- Sherwin, E.R.: Antioxidants for vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 430-436 (1976).
- Barnen, A.L.: Toxicological and biochemistry of BHA, BHT. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 59-63 (1975).
- Peers, K.E., Coxon, D.T. and Chan, H.W.-S.: Autoxidation of methyl linoleate: The effect of antioxidants on product distribution. *J. Sci. Food Agric.*, **35**, 813-817 (1984).
- Lee, K.H.: Effects of ascorbic acid and ascorbyl palmitate on the photooxidation. *Ph.D. Dissertation*, Chungnam National University, Taejon, Korea (1998).
- Nawar, W.W.: Radiation Chemistry of lipids. In *Radiation Chemistry of Major Food Components*. Elias, P.S. and Cohen, A.J. (Ed.), Elsevier Scientific Publishing Co.,

- Amsterdam, Netherlands, p. 21-61 (1977).
17. Labuza, T.P.: Kinetics of lipid oxidation in foods. *Crit. Rev. Food Technol.*, **2**, 355-405 (1971).
 18. Lee, K.H., Jung, M.Y. and Kim, S.Y.: Effects of ascorbic acid on the light-induced riboflavin degradation and color changes in skim milk. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 407-410 (1998).
 19. Jung, M.Y.: Effects of carotenoids and tocopherols on the chlorophyll sensitized photooxidation of soybean oil. *Ph.D. Dissertation*. Ohio State University, Columbus, Ohio, U.S.A. (1989).
 20. A.O.C.S.: *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 4th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Cd8-53, (1990).
 21. Statistical Analysis System. User's Guide: Statistics, Version 5 edition, SAS Institute Inc., Cary, NC, U.S.A. (1985).
 22. Wills, E.D.: Effects of antioxidants on lipid peroxide formation in irradiated synthetic diets. *Int. J. Radiat. Biol.*, **37**, 403-414 (1980).
 23. Lee, K.H., Jung, M.Y. and Kim, S.Y.: Quenching Mechanism and Kinetics of Ascorbyl Palmitate for the Reduction of the Photosensitized Oxidation of Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1053-1057 (1997).
 24. Park, Y.B., Park, H.K. and Kim, D.H.: Oxidative stability of deep-fried instant noodle prepared with rapeseed oil fortified by adding antioxidants or by blending with palm oil (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **21**, 468-479 (1989).
 25. Cort, W.M.: Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate and ascorbic acid. Their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 321 (1974).
 26. Sweetier, R. kanatt, Pushpa Paul, S.F. D'souza and paul Thomas: Lipid peroxidation in chicken meat during chilled storage as affected by antioxidants combined with low-dose gamma irradiation. *J. Food Sci.*, **63**, 198-200 (1998).
 27. Lea, C.H., Macfarlane, J.J. and Parr, L.J.: Treatment of meats with ionizing radiations, Vradiation pasteurization of beef for chilled storage. *J. Sci. Food Agric.* **11**, 690-694 (1960).
 28. Benedict, R.C., Strange, E.D. and Swift, C.E.: Effect of lipid antioxidants on the stability of meat during storage. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 167-173 (1975).
 29. Shahidi, F., Rubin, L.J. and Wood, D.F.: Control of lipid oxidation in cooked meats by combination of antioxidants and chelators. *Food Chem.*, **23**, 151-157 (1987).

(1998년 8월 5일 접수)