

## 참기름 첨가에 의한 어유 보강 에멀전의 클로로필에 의한 광산화 개선 효과와 산화 방지제 함량 변화

안소진 · 이 에드워드 · 최은옥\*  
인하대학교 식품영양학과

### Improvement of Chlorophyll-photosensitized Oxidation of Fish Oil-enriched Emulsion by Sesame Oil Addition and Antioxidant Content Changes

Sojin An, Edwald Lee, and Eunok Choe\*

Department of Food and Nutrition, Inha University

**Abstract** This study was performed to evaluate the effects of sesame oil addition to a tuna oil-enriched emulsion during chlorophyll-photosensitized oxidation. The emulsion principally consisted of tocopherol-stripped canola and tuna oil with or without sesame oil, acetic acid, phospholipids, and xanthan gum. Chlorophyll b was added to promote the production of singlet oxygen upon exposure to light. The oxidation of oil in the emulsion was evaluated by determining the peroxide value (POV) and conjugated dienoic acid (CDA) contents. Concentrations of minor compounds in the emulsion were monitored. Increasing POV and CDA contents in the emulsion were paralleled with decreased docosahexaenoic acid during oxidation, and oxidation was inhibited by the addition of sesame oil. Chlorophyll, polyphenols, tocopherol, and phospholipids were degraded during oxidation of the emulsion; however, their degradation was slowed down by the addition of sesame oil. Lignans in the emulsions containing added sesame oil were barely changed, suggesting that they quenched singlet oxygen physically. Polyphenols were the most effective in improving the stability of tuna oil-enriched emulsions during chlorophyll-photosensitized oxidation.

**Keywords:** sesame oil, fish oil-enriched emulsion, chlorophyll-photosensitized oxidation, antioxidants

## 서 론

에멀전은 기름 성분과 물 성분이 유화제에 의해 안정된 시스템으로, 난황과 대두, 또는 이들 식품에서 추출한 인지방질 등을 유화제로 사용하며, 대표적 에멀전 식품으로는 샐러드드레싱이 있다. 에멀전 식품은 종류에 따라 기름과 물의 비율이 달라 물속 기름(oil in water, O/W) 에멀전과 기름속 물(water in oil, W/O) 에멀전이 있는데 샐러드드레싱은 O/W 에멀전에 속한다. 에멀전의 품질은 기름 성분의 산화 등 여러 요인에 의해 결정되며, 투명한 용기에 포장되어 조명 아래에서 진열, 판매되는 샐러드 드레싱과 같은 에멀전은 자동산화 이외에도 광산화가 유지 품질 변화의 중요한 기전이다. 특히, 에멀전에 첨가하는 채소나 과일에서 유래되는 색소인 클로로필은 빛의 존재하에서 대기중의 삼중항산소로부터 일중항산소를 생성하는데, 일중항산소는 불포화지방의 이중결합과 직접 반응하므로 삼중항산소에 의한 산화보다 약 1,000배 정도 빠르게 산화를 진행시킨다(1). 한편, 클로로필은 산에 의해 감광제 활성이 더 높은 페오플린으로 전환되며(2,3), 따라서 산성 조건의 샐러드 드레싱에 클로로필이 혼입되는 경우

에멀전 유지의 산화는 더욱 가속화될 수 있다. 이와 함께 에멀전의 유화 상태를 유지하기 위해 첨가되는 인지방질 또한 유지 산화에 영향을 줄 수 있는데, 인지방질은 농도, 금속, 반응시스템 등에 따라 유지 산화를 방지하거나 촉진하는 것으로 알려졌다(4,5). Phosphatidylcholine (PC)은 해바라기씨유와 물의 에멀전에서 일중항산소를 화학적으로 소거함으로써 유지의 산화를 억제 하였으나(6), 순수 카놀라유에서는 PC 와 phosphatidylethanolamine (PE)가 클로로필을 보호함으로써 유지의 클로로필에 의한 광산화를 오히려 촉진하였다(7).

카놀라유는 포화지방산 함량이 낮고 이미, 이취가 없으며 낮은 온도에서 잘 응결되지 않아 샐러드유로 많이 이용된다. 또한 어유에는 고도불포화지방산인 도코사헥사엔산(docosahexaenoic acid, DHA)과 에이코사펜타엔산(eicosapentaenoic acid, EPA)이 다량 함유되어 심혈관계질환 예방에 효과적으로 알려져 있으나(8), 고도 불포화지방산을 다량 함유하는 유지는 제품의 가공, 저장과 유통 중 쉽게 산화되어 off-flavor는 물론 free radical, reactive carbonyl compound를 생성시켜 제품의 품질과 기호도를 저하시키기 때문에(9) 다른 식품에 어유를 원료로 적용시키는데 큰 걸림돌이 되어왔다. 그러므로, 심혈관계질환 예방 효과 등의 기능성을 확보 하기 위해 고도불포화지방산을 다량 함유한 참치유를 첨가하여 에멀전을 제조하는 경우 산화안정성 확보는 물론 어유 고유의 이취를 해결할 수 있는 방법이 모색되어야 한다. 참기름은 참깨를 볶은 후 압착하고 여과하여 제조하며, 탈취, 탈색 등의 정제 과정을 거치지 않으므로 볶은 참깨의 고소한 향미를 유지하여 어유 보강 에멀전의 이취를 마스킹함으로써 선호도를 유의하게 개

\*Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon 402-751, Korea  
Tel: 82-32-860-8125  
Fax: 82-32-873-8125  
E-mail: eochoe@inha.ac.kr  
Received August 21, 2013; revised November 18, 2013;  
accepted December 15, 2013

선지킬 수 있음이 보고된 바 있다(10). 또한 참기름은 토코페롤과 리그난 화합물 등 우수한 산화방지제를 함유하므로 어유 보강 에멀전의 유지 산화안정성 확보는 물론 건강기능성 개선에도 기여할 수 있을 것으로 예측된다.

따라서 본 연구에서는 클로로필을 함유하고 참치유로 보강한 에멀전에 참기름을 첨가하여 빛 존재하에서 유지의 산화를 평가하고 색소, 산화방지제, 유화제 등 산화 관련 주요 미량 성분 변화를 분석함으로써, 에멀전 유지의 광산화에 대한 이들 미량 성분들의 작용 기전을 추정하여 어유 보강 에멀전의 광산화안정성 개선에 기여하고자 하였다.

## 재료와 방법

### 실험재료와 시약

카놀라유(정제유; refined, bleached and deodorized)와 참기름(북은 참깨 압착유)은 CJ (Seoul, Korea)에서 구입하였고, 참치유는 네오메가(Daejeon, Korea)로부터 공여 받았다. 카놀라유는 올레산(66.0%), 리놀레산(20.4%), 리놀렌산(7.0%), 팔미트산(4.6%), 스테아르산(2.0%)으로 구성되었고, 참치유는 팔미트산(21.6%), 올레산(20.8%), DHA (20.8%), EPA (12.1%), 에이코센산(6.9%), 팔미트올레산(6.7%), 스테아르산(4.3%), 미리스트산(4.3%), 리놀레산(2.2%) 등으로 구성되었다. 참기름은 리놀레산(43.3%), 올레산(41.0%), 리놀렌산(10.3%), 팔미트산(10.3%), 스테아르산(5.3%)으로 구성되었다.

카놀라유와 참치유에 존재하는 토코페롤 등의 미량성분은 실리산-알루미늄 컬럼 크로마토그래피(10)를 이용하여 제거한 후 순수 카놀라유(purified canola oil, PCO)와 참치유(purified tuna oil, PTO)를 얻고, 질소 충전 하여 알루미늄 호일로 빛을 차단한 병에  $-50^{\circ}\text{C}$ 에 넣고 사용시까지 보관하였다. 잔탄검, 클로로필 b, 14%  $\text{BF}_3$ -메탄올,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -토코페롤, 세사몰, 세사민, 카페산, Folin-Ciocalteu's phenol 시약은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고, Thermo Fisher Scientific (Geel, Belgium)에서 구입한 인지방질은 식물에서 유래한 PE와 PC가 1.4:1인 혼합물이었다. 지방산 확인을 위한 청어유 지방산 표준품은 Supelco (Bellefonte, PA, USA) 제품이었고, HPLC 용 n-헥산, 아이소프로판올, 에틸아세테이트, 메탄올, 물은 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)의 제품이었다. 그 외 모든 시약은 일급시약이었다.

### 참치유 보강 에멀전의 제조와 광산화

An과 Choe의 방법(10)에 준하여 기름(33.1 g), 5% 아세트산 수용액(66.23 g), 인지방질(0.5 g), 잔탄검(0.15 g)의 조성으로 에멀전을 제조하였다. 기름 조성은 참기름이 첨가되지 않는 대조군의 경우 PCO와 PTO를 2:1 무게 비로 혼합하였고, 참기름이 첨가된 에멀전의 경우 PCO, PTO, 참기름을 4:2:1의 무게비로 혼합하였다. 즉, 혼합기름에 클로로필 b ( $10\ \mu\text{M}$ )를 녹인 뒤 인지방질을 섞고 잔탄검과 5% 아세트산 수용액을 첨가하여 S25N-25F dispersing tool이 부착된 Ultra-Turrax T25 균질기(IKA Instruments, Staufen, Germany)로 6 분 동안 균질화하여 참치유 보강 에멀전(pH 3.62)을 제조하였다. 준비된 참치유 보강 에멀전을 12 mL씩 20 mL 투명한 시료병에 넣고 한지와 고무줄로 입구를 막아 공기가 유입될 수 있도록 한 후 형광등(1,700 lux)이 부착된  $25^{\circ}\text{C}$  항온기(LBI-250, Daihan Labtech Co., Seoul, Korea)에 넣어 48시간 동안 산화시켰고 6, 12, 30, 48시간에 꺼내어 분석하였다. 모든 실험은 2 회 반복 실시하였다.

### 참치유 보강 에멀전의 유지 산화 분석

참치유 보강 에멀전은 Lee와 Choe의 방법(6)에 따라  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 동안 냉동하고 다시 실온에서 24시간 동안 해동한 후 3420×g에서 20분간 원심분리(Mikro 200; Hettich, Tuttlingen, Germany)하여 기름층을 취하여 과산화물값과 공액이중산값을 각각 AOCS법(11) Cd 8-53와 Ti 1a-64으로 평가하였다. 또한 유지를 14%  $\text{BF}_3$ -메탄올로 에스테르화시킨 후 헥산으로 추출하여 자동시료주입기(YL6100 Autosampler, Younglin, Anyang, Korea)를 이용하여  $1\ \mu\text{L}$ 를 GC에 주입하여 지방산 조성을 분석하였다(12). 분석기기는 HP-Innowax column ( $30\ \text{m}\times 0.53\ \text{mm}$ ,  $1.0\ \mu\text{m}$ ; Agilent, Böblingen, Germany)과 불꽃이온화검출기가 장착된 Younglin M600D GC (Anyang, Korea)이었고, 오븐, 주입구, 검출기의 온도는 각각 200, 270,  $280^{\circ}\text{C}$ 이었다. 운반기체인 헬륨의 속도는 분당 10 mL, split ratio는 10:1이었다. 원료기름과 에멀전 유지의 지방산 동정과 정량은 지방산의 가스 크로마토그램의 머무름 시간과 피크 면적을 이용하였다.

### 참치유 보강 에멀전의 미량 성분 분석

참치유 보강 에멀전은 앞의 방법으로 층분리한 후 기름층, 계면층, 물층 등 각 층의 클로로필 함량을 고속액체크로마토그래피법(high performance liquid chromatography, HPLC)를 사용하여 구하였다(12). 즉, 각 층의 0.1 g을 다이클로로메탄 1 mL로 녹이고 PTFE membrane filter ( $0.2\ \mu\text{m}\times 13\ \text{mm}$ ; National Scientific Company, Lawrenceville, GA, USA)로 여과한 후,  $20\ \mu\text{L}$ 를 HPLC (Younglin SP 930D, Anyang, Korea)에 주입하였다. Symmetry C18 컬럼( $5.0\ \mu\text{m}$ ,  $4.6\times 150\ \text{mm}$ , Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였고 에틸아세테이트:메탄올:물의 혼합용액(50:37.5:12.5, v/v/v)을 사용하여 분당 1.5 mL의 속도로 용출시켰다. 이때 UV 검출기 파장은 438 nm이었다. 클로로필 동정과 정량은 표준 클로로필을 이용하여 구하였으며 페오피틴은 Redfearn 과 Friend의 방법(13)에 따라 클로로필에 0.01 M 염산을 가하여 제조하여 정량하였다. 에멀전 각 층의 인지방질 함량은 얇은막크로마토그래피법(thin layer chromatography, TLC)과 덴시토미터법(densitometry)을 사용하여 구하였다(12). 에멀전 각 층을 클로로포름:메탄올(95:5, v/v)의 혼합용액에 완전히 녹인 후 0.1 mL를 취하여 실리카 젤이 코팅된 TLC판에 점적한 후, 클로로포름:메탄올:물(75:25:3, v/v/v)의 혼합용매로 포화된 TLC chamber에서 전개시켰다. 전개 후 2 g의 요오드로 1시간 동안 포화시킨 chamber에서 10분간 발색시키고, 다시 5% 황산용액에 10초간 담근 후 풍건 하여  $100^{\circ}\text{C}$  오븐에서 10분간 구워 발색시켰다. 인지방질 함량은 덴시토미터(Model GS-700 Imaging densitometer, Bio-Rad, Hercules, CA, USA)를 사용하여, 표준 PE와 PC의 검량선으로부터 구하였다.

토코페롤 함량은 HPLC를 이용하여 구하였으며(12), 에멀전의 각 층 0.1 g을 n-헥산 1 mL에 녹이고 PTFE membrane filter ( $0.2\ \mu\text{m}\times 13\ \text{mm}$ ; National Scientific Company, Scottsdale, AZ, USA)로 여과한 후,  $20\ \mu\text{L}$ 를 Younglin 9100 HPLC에 자동시료주입기(YL 9150 Autosampler, Younglin)를 이용하여 주입하였다.  $\mu$ -Porasil™ 컬럼( $3.9\times 300\ \text{mm}$ ,  $10\ \mu\text{m}$  ID, Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였고, 이동상으로는 n-헥산:이소프로판올의 혼합용액(99.8:0.2, v/v)을 사용하여 분당 2.0 mL의 속도로 용출시켰다. 이때 형광검출기의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었으며, 토코페롤 동정과 정량은 표준 토코페롤을 이용하였다. 세사몰, 세사민, 세사몰린 등의 리그난 화합물은 Sep-pak silica

cartridge (long body sep-pak Plus; Waters Co., Milford, MA, USA)을 이용하여 기름으로부터 지방질과 여분의 불순물을 제거한 후 HPLC로 분석하였다(14). 즉, 시료 0.2 g을 취하여 실리카 컬럼에 주입한 후 메탄올 5 mL로 용출시키고 이 추출액을 PTFE membrane filter (0.2 µm×13 mm; National Scientific Company)로 여과한 후 Younglin SP 930D HPLC에 주입하였다. C18 symmetry reverse column (4.6 mm×150 mm; 5 µm; Waters Co.)을 사용하였고, 메탄올과 물의 혼합 용액(70:30, v/v)을 분당 1 mL 속도로 흘려주면서 용출시키고, UV-200 detector를 사용하여 288 nm에서 분석하였다. 리그난 화합물 동정과 정량은 표준 세사몰과 세사민을 이용하여 구하였다. 참치유 보강 에멀전 각 층의 폴리페놀 화합물은 Folin-Ciocalteu의 방법으로 정량하였다(10). 즉, 에멀전의 지방질 3 g을 n-헥산 10 mL에 완전히 녹인 후 메탄올:물(60:40, v/v)의 혼합용매 6 mL를 넣어 30초 동안 섞어 준 후 원심분리기(Avanti J, Beckman, Fullerton, CA, USA)로 11,872×g, 4°C에서 20분 동안 시료를 분리하였다. 하층액을 증류수로 희석하고, Folin-Ciocalteu 시약을 넣어 3분간 정치시킨 후 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 포화 용액 0.5 mL를 넣고 증류수로 정용하고 1시간 동안 정치시킨 후 Visible Spectrophotometer (Thermo spectronic, Rochester, NY, USA)로 725 nm에서 흡광도를 측정하고 카페인 함량으로 표시하였다.

### 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC (SAS 9.1, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 사용하였으며 다중범위검정(Duncan's multiple range test)과 회귀분석(regression analysis)을 포함하였다. 이때 유의수준은 5%로 하였다.

## 결과 및 고찰

### 참치유 보강 에멀전의 특성

참기름이 첨가되지 않은 대조군과 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전의 특성은 Table 1과 같다. 대조군과 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전의 과산화물값은 각각 3.86, 0.72 meq/kg 이었으며, 공액이중산값은 각각 0.47, 0.44%로, 과산화물값과 공액이중산값 모두 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전보다 대조군에서 유의하게 높았다( $p < 0.05$ ). 일중항산소 생성을 위해 첨가한 클로로필 b는 에멀전의 산성 조건에서 페오피틴 b로 전환되어, 대조군과 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서의 농도는 각각 27.63, 28.41 mg/kg이었다. 클로로필의 마그네슘 원자는 산성 조건에서 수소 이온으로 쉽게 교체되어 올리브갈색의 페오피틴으로 전환된다(15).

에멀전에 함유된 인지지방질은 PE와 PC로, 대조군과 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서 총 인지지방질 함량은 각각 15,500, 15,710 mg/kg으로, PE 함량은 각각 9,430, 9,550 mg/kg이었으며, PC 함량은 각각 6,070, 6,160 mg/kg으로, 두 에멀전 사이에 유의한 차이는 없었다. 대조군에서는 토코페롤이 전혀 검출되지 않았으나 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서는  $\gamma$ -토코페롤만이 99.84 mg/kg 함량으로 검출되었다. 리그난 화합물 역시 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서만 검출되었는데, 세사몰(4.91 mg/kg), 세사민(112.42 mg/kg), 세사롤린(52.70 mg/kg)을 함유하고 있었으며 총 리그난 화합물 함량은 170.03 mg/kg이었다. 폴리페놀 화합물은 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서만 검출되었고(11.92 mg/kg), 대조군에서는 검출되지 않았다.

**Table 1. Chemical characteristics of emulsions**

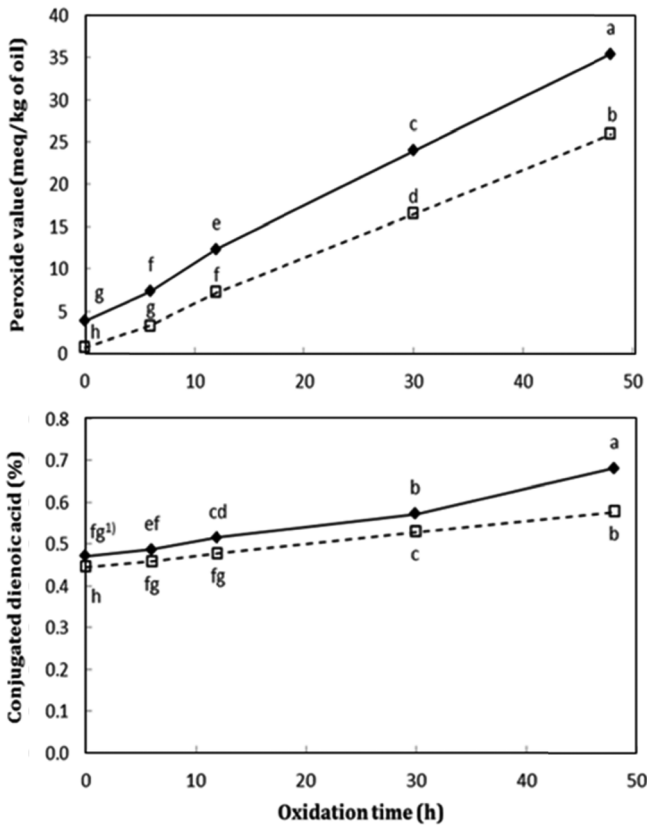
Characteristics	Control emulsion	Sesame oil-added emulsion
Peroxide value (meq/kg)	3.86±0.20 <sup>a1)</sup>	0.72±0.00 <sup>b</sup>
Conjugated dienoic acid (%)	0.47±0.01 <sup>a</sup>	0.44±0.00 <sup>b</sup>
Fatty acid composition (%)		
14:0	1.21±0.00 <sup>a</sup>	1.04±0.01 <sup>a</sup>
16:0	8.57±0.06 <sup>a</sup>	8.82±0.01 <sup>a</sup>
16:1	1.77±0.06 <sup>a</sup>	1.57±0.01 <sup>a</sup>
18:0	2.92±0.06 <sup>a</sup>	3.38±0.04 <sup>a</sup>
18:1	48.73±0.02 <sup>a</sup>	46.71±0.05 <sup>a</sup>
18:2	14.76±0.02 <sup>a</sup>	19.26±0.17 <sup>a</sup>
18:3	6.03±0.02 <sup>a</sup>	5.21±0.07 <sup>a</sup>
20:1	3.52±0.03 <sup>a</sup>	3.17±0.06 <sup>a</sup>
20:5	3.48±0.01 <sup>a</sup>	2.99±0.01 <sup>a</sup>
22:6	9.01±0.01 <sup>a</sup>	7.84±0.07 <sup>a</sup>
Chlorophyll b (mg/kg)	n.d. <sup>2)</sup>	n.d.
Pheophytin b (mg/kg)	27.63±0.44 <sup>b</sup>	28.41±0.47 <sup>ab</sup>
Phospholipid (mg/kg)		
PE	9,430±457 <sup>a</sup>	9,550±28 <sup>a</sup>
PC	6,070±28 <sup>a</sup>	6,160±139 <sup>a</sup>
Total	15,500±486 <sup>a</sup>	15,710±167 <sup>a</sup>
Tocopherol (mg/kg)		
$\alpha$ -	n.d.	n.d.
$\gamma$ -	n.d.	99.84±3.16
$\delta$ -	n.d.	n.d.
Total	n.d.	99.84±3.16
Lignan (mg/kg)		
Sesamol	n.d.	4.91±0.03
Sesamin	n.d.	112.42±0.08
Sesamolol	n.d.	52.70±0.24
Total	n.d.	170.03±0.03
Polyphenol (mg/kg)	n.d.	11.92±0.01

<sup>1)</sup>Different letters are significantly different values between two emulsions at 5%.

<sup>2)</sup>Not detected

### 참치유 보강 에멀전의 광산화 중 유지의 산화와 지방산 조성

참치유 보강 에멀전을 클로로필 존재 하에 25°C에서 48시간 동안 1,700 lux의 빛에서 산화시켰을 때 과산화물값과 공액이중산값 변화는 Fig. 1과 같다. 참기름이 첨가되지 않은 에멀전(대조군)과 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서의 과산화물값은 산화 전 각각 3.86, 0.72 meq/kg에서 48시간 광산화 후 각각 33.4, 25.9 meq/kg으로, 공액이중산값은 산화 전 각각 0.47, 0.44%에서 48시간 광산화 후 각각 0.68, 0.58%로 유의하게 증가하였다( $p < 0.05$ ). 이것은 참치유 보강 에멀전에 첨가된 클로로필이 빛에 에너지를 이용하여 만든 일중항산소가 에멀전 유지의 이중결합과 직접 반응하여 과산화물을 생성하고, 비공액이중결합이 열역학적으로 안정한 공액이중결합으로 재배치되는 것에 기인한다(16). 또한 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전은 대조군에 비해 낮은 과산화물값과 공액이중산값을 보였으며, 48시간 광산화 동안 과산화물값과 공액이중산값의 증가 속도는 Table 2에서 보는 바와



**Fig. 1. Effects of sesame oil addition to the emulsion on the peroxide and conjugated dienoic acid values during chlorophyll-photosensitized oxidation of tuna oil-enriched emulsion at 25°C and 1,700 lux.** -◆-; Control emulsion without sesame oil addition, -□-; Sesame oil-added emulsion. <sup>1)</sup>Different letters are significantly different values at 5% level.

같이 0.5291 meq/kg/h, 0.0028%/h로, 대조군(0.6607 meq/kg/h, 0.0043 %/h)에 비해 낮았다( $r^2 > 0.97$ ). 이것은 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전이 함유하고 있던 토크페롤, 리그난 화합물, 폴리페놀과 같은 산화방지 성분들의 과산화물 생성 억제 등 유지 산화 방지 작용은 물론 대조군에 비해 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전의 산화 전 낮은 과산화물값과 EPA, DHA, 리놀렌산 등 오메가-3 지방산의 낮은 함량과 관련 있을 것으로 사료된다(16-18).

참치유 보강 에멀전을 클로로필 존재 하에 25°C, 1,700 lux의 빛에서 48시간 동안 산화시켰을 때 에멀전의 지방산 중 DHA의 상대 함량은 대조군에서 유의하게 감소하여 불포화지방산과 포화지방산 함량비인 U/S비율은 6.88에서 6.81로 유의하게 감소하였다(Table 3). 그러나 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서

는 48시간 광산화에 의해 지방산 조성이 유의하게 변화하지 않았다. 불포화도가 높은 지방일수록 산화 속도가 높으므로 유지의 산화가 진행될수록 불포화지방산 상대 함량은 감소하고 포화지방산 상대 함량은 증가하며, 따라서 불포화지방산과 포화지방산 함량비인 U/S 비율은 유지의 산화를 평가하는 척도로 이용되어 왔다(16,19). 클로로필 존재 하에 에멀전의 광산화 중 과산화물값, 공액이중산값, U/S 비율 등의 결과로부터 참기름의 첨가는 참치유 보강 에멀전의 광산화안정성을 개선시키는 것을 알 수 있었으며, 이에 참기름에서 유래된 토크페롤, 리그난 화합물, 폴리페놀과 같은 산화방지 성분이 기여했을 것으로 사료된다.

**참치유 보강 에멀전의 광산화 중 미량성분 변화**

앞서 언급한 바와 같이 참치유 보강 에멀전에 첨가된 클로로필 b는 에멀전의 산성 조건으로 인하여 모두 페오피틴 b로 전환되었으며, 에멀전을 클로로필 존재 하에 25°C, 1,700 lux의 빛에서 48시간 동안 산화시켰을 때 페오피틴 함량변화는 Table 4와 같다. 클로로필은 대부분 에멀전의 기름층에서 검출되었으며, 대조군과 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전의 페오피틴 b 총 함량은 산화 전 각각 27.63, 28.41 mg/kg로 유의한 차이는 없었으나, 에멀전의 광산화 동안 계속 감소하여 48시간 후 각각 6.98, 13.53 mg/kg로 유의하게 차이가 있었다. 이것은 페오피틴이 에멀전의 광산화 중 계속 분해되었음을 의미한다. 클로로필 뿐 아니라 페오피틴도 일중항산소와 반응하여 포피린 구조가 파괴되어 색을 잃게 된다(20,21). 일중항산소는 클로로필의 이중결합을 직접 공격하여 과산화물을 만들며(22,23), phytone (6,10,14-trimethylpentadecan-2-one)과 phytyldiol (3-methylidene-7,11,15-trimethylhexadecan-1,2-diol)이 주된 생성물로 보고되었다(23,24). 또한 대조군에 비해 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서 48시간의 광산화 동안 페오피틴 b 분해가 낮아 참기름의 첨가는 에멀전에서 페오피틴 분해를 억제시킴을 알 수 있었다. 일중항산소에 의한 산화 중 클로로필 분해와 관련된 기존 연구에서  $\alpha$ -토크페롤과 PC는 에멀전의 산화 중 클로로필의 분해를 억제하였으며(25), 또한 순수 카놀라유의 광산화에서도 PC와 PE가 클로로필의 분해를 억제하였다(7). 본 실험에서는 대조군과 참기름 첨가 에멀전 사이에 인지방질 함량에 유의한 차이가 없었으므로, 참기름이 첨가된 에멀전에서의 낮은 클로로필 분해에는 토크페롤, 리그난, 폴리페놀 등에 의한 일중항 산소 소거능(16)에 의한 결과로 생각된다.

참치유 보강 에멀전을 25°C에서 48시간 동안 클로로필의 존재 하에 1,700 lux의 빛에서 산화시켰을 때 인지방질 함량변화는 Table 5와 같다. 에멀전에 함유된 인지방질은 PE와 PC로 주로 계면층(98.90-99.33%)에 함유되어 있었고, 물층에는 소량 함유되어 있었다(1.07-1.28%). 대조군과 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전의 PE 총 함량은 산화 전 각각 9,428, 9,554 mg/kg, PC 총 함량은 각각 6,072, 6,163 mg/kg이었으나, 에멀전의 광산화 중 유의

**Table 2. Regression analysis between peroxide value (POV)/conjugated dienoic acid (CDA) contents of the oil in tuna oil-enriched emulsion and time during chlorophyll-photosensitized oxidation for 48 h at 25°C and 1,700 lux**

Samples	POV			CDA contents		
	Regression parameters <sup>1)</sup>					
	a	b	r <sup>2</sup>	a	b	r <sup>2</sup>
Control emulsion	0.6607	3.8988	0.9990	0.0043	0.4626	0.9795
Sesame oil-added emulsion	0.5291	0.5673	0.9993	0.0028	0.4430	0.9995

<sup>1)</sup>POV (meq/kg) or CDA contents (%)=a×time (h)+b, with determination coefficient, r<sup>2</sup>

**Table 3. Fatty acid compositions (relative %) of tuna oil-enriched emulsion after 48 h chlorophyll-photosensitized oxidation at 25°C and 1,700 lux**

Samples	Oxidation time (h)	Oxidation time (h)					
		14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2
Control emulsion	0	1.21±0.00 <sup>a2)</sup>	8.57±0.06 <sup>a</sup>	1.77±0.06 <sup>a</sup>	2.92±0.06 <sup>a</sup>	48.73±0.02 <sup>a</sup>	14.76±0.02 <sup>a</sup>
	48	1.23±0.0 <sup>a</sup>	8.67±0.01 <sup>a</sup>	1.83±0.00 <sup>a</sup>	2.90±0.00 <sup>a</sup>	48.70±0.05 <sup>a</sup>	14.83±0.00 <sup>b</sup>
Sesame oil-added emulsion	0	1.04±0.01 <sup>a</sup>	8.82±0.01 <sup>a</sup>	1.57±0.01 <sup>a</sup>	3.38±0.04 <sup>a</sup>	46.71±0.05 <sup>a</sup>	19.26±0.17 <sup>a</sup>
	48	1.04±0.01 <sup>a</sup>	8.84±0.03 <sup>a</sup>	1.59±0.01 <sup>a</sup>	3.39±0.02 <sup>a</sup>	46.63±0.11 <sup>a</sup>	19.28±0.05 <sup>a</sup>
		18:3	20:1	20:5	22:6	U/S ratio <sup>1)</sup>	
Control emulsion	0	6.03±0.02 <sup>a</sup>	3.52±0.03 <sup>a</sup>	3.48±0.01 <sup>a</sup>	9.01±0.01 <sup>a</sup>	6.88±0.01 <sup>a</sup>	
	48	6.02±0.03 <sup>a</sup>	3.61±0.00 <sup>a</sup>	3.50±0.01 <sup>a</sup>	8.71±0.03 <sup>b</sup>	6.81±0.02 <sup>b</sup>	
Sesame oil-added emulsion	0	5.21±0.07 <sup>a</sup>	3.17±0.06 <sup>a</sup>	2.99±0.01 <sup>a</sup>	7.84±0.07 <sup>a</sup>	6.55±0.01 <sup>a</sup>	
	48	5.26±0.16 <sup>a</sup>	3.12±0.03 <sup>a</sup>	3.00±0.04 <sup>a</sup>	7.85±0.04 <sup>a</sup>	6.53±0.00 <sup>a</sup>	

<sup>1)</sup>Content ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid

<sup>2)</sup>Different letters are significantly different values between 0 h samples and 48 h samples in each sample and each fatty acid or U/S ratio at 5% level.

**Table 4. Pheophytin b contents (mg/kg) in each phase of tuna oil-enriched emulsion with/ without sesame oil addition during chlorophyll-photosensitized oxidation at 25°C and 1,700 lux**

Oxidation time (h)	Control emulsion			Sesame oil-added emulsion		
	Oil layer	Interfacial layer	Total	Oil layer	Interfacial layer	Total
0	26.48±0.45 <sup>ab1)</sup> (100) <sup>2)</sup>	1.15±0.01 <sup>a</sup> (100)	27.63±0.44 <sup>ab</sup> (100)	27.22±0.52 <sup>a</sup> (100)	1.18±0.04 <sup>a</sup> (100)	28.41±0.47 <sup>a</sup> (100)
6	23.07±0.15 <sup>cd</sup> (87.12)	0.74±0.04 <sup>b</sup> (64.56)	23.81±0.11 <sup>bc</sup> (86.19)	23.26±0.31 <sup>c</sup> (85.44)	1.08±0.04 <sup>a</sup> (91.59)	24.34±0.29 <sup>b</sup> (85.70)
12	19.18±1.10 <sup>e</sup> (72.44)	0.49±0.00 <sup>c</sup> (42.28)	19.67±1.09 <sup>d</sup> (71.19)	21.79±0.83 <sup>d</sup> (80.06)	0.75±0.01 <sup>b</sup> (63.60)	22.55±0.84 <sup>c</sup> (79.37)
30	13.77±0.44 <sup>f</sup> (52.02)	0.21±0.06 <sup>e</sup> (18.19)	13.98±0.38 <sup>f</sup> (50.61)	18.79±0.67 <sup>e</sup> (69.00)	0.44±0.03 <sup>d</sup> (37.02)	18.90±0.65 <sup>e</sup> (66.53)
48	6.98±0.53 <sup>g</sup> (26.37)	n.d. <sup>3)</sup>	6.98±0.53 <sup>g</sup> (25.28)	13.43±1.00 <sup>f</sup> (49.32)	0.10±0.00 <sup>f</sup> (8.78)	13.53±1.00 <sup>f</sup> (47.63)

<sup>1)</sup>Different superscript means significant difference between samples in each layer by Duncan's multiple range test at 5% level.

<sup>2)</sup>Retention based on the zero oxidation time

<sup>3)</sup>Not detected

하게 감소하여 48시간 후 대조군에서는 PE 5,127, PC 3,533 mg/kg, 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서는 PE 6,286, PC 4,063 mg/kg이었다. 이 결과는 인지방질이 참치유 보강 에멀전에서 광산화 동안 분해되었으며, 대조군에 비해 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서 광산화 중 PE와 PC의 분해가 적었음을 의미한다. 에멀전의 광산화 중 PE와 PC의 분해는 인지방질의 유지산화 방지작용과 관계가 있을 것으로 사료된다. 인지방질은 유지산화 중 과산화물이 분해되어 생성된 자유라디칼에 수소를 제공함으로써 자신이 산화되거나(26), 일중항산소를 화학적으로 소거함으로써 분해된다(6). Lee와 Choe(25)는 α-토코페롤이 에멀전에서의 일중항산소에 의한 산화 중 PC의 분해를 억제한다고 보고하였으며, 참기름에 함유된 일중항산소 소거제들이 에멀전에서의 PC 분해를 늦추었을 것으로 사료된다.

한편, 대조군은 알루미늄아 칼럼을 통과한 기름으로 제조되었으므로 토코페롤과 리그난 화합물은 참기름을 첨가한 에멀전의 기름층에서만, 폴리페놀은 물층에서만 검출되었으며, 에멀전의 클로로포름에 의한 광산화 중 이들의 함량 변화는 Table 6과 같다. 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서는 토코페롤 이성질체 중 γ-토코페롤만이 검출되었으며 이것은 참기름의 토코페롤 조성 과 관련이 있다. An과 Choe(10)는 참기름에서 γ-토코페롤만 검출

하였으며, Kamal-Eldin과 Andersson(27) 또한 γ-토코페롤(97.8%)이 참기름에 존재하는 토코페롤의 주된 이성질체임을 보고하였다. 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전의 γ-토코페롤 함량은 산화 전 99.84 mg/kg에서 48시간 광산화 후 65.37 mg/kg으로 유의하게 함량이 감소하여 토코페롤이 에멀전의 광산화 동안 분해되었음을 의미한다. 토코페롤은 일중항산소는 물론 유지의 산화 과정 중 생성된 유지라디칼 또는 과산화라디칼 등 활성산소종에 의해 산화되어 토코페롤 hydroperoxydiene, 토코페롤 endoperoxide, 토코페롤퀴논, 토코페롤퀴논 에폭사이드 등을 생성한다(1). 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전에서 폴리페놀 화합물 함량은 산화 전 11.92 mg/kg이었으며, 산화 시간에 따라 유의하게 서서히 감소하였으나 그 폭은 매우 적어 에멀전의 48시간 광산화 후에도 92% 이상 잔존하였다(11.04 mg/kg). 이것은 에멀전에서의 광산화 동안 폴리페놀 화합물의 분해는 미약하였음을 의미한다. 폴리페놀 화합물은 일중항산소를 소거하거나(28), 유지 과산화 라디칼에게 수소를 제공하거나 또는 라디칼 형태의 폴리페놀 화합물이 직접 과산화 라디칼과 결합함으로써(17) 유지 산화를 억제시키는 것으로 알려져 있는데, 폴리페놀 화합물의 분해가 미약한 것으로 나타난 본 실험 결과는 폴리페놀 화합물이 라디칼 소거능을 통한 화학적 기전 보다는 일중항산소를 물리적으로 소거함

**Table 5. Phosphatidylethanolamine (PE) and phosphatidylcholine (PC) contents (mg/kg) in each phase of tuna oil-enriched emulsion with/ without sesame oil addition during chlorophyll-photosensitized oxidation at 25°C and 1,700 lux**

Oxidation time (h)	Control emulsion			Sesame oil-added emulsion			
	Interfacial layer	Water layer	Total	Interfacial layer	Water layer	Total	
PE	0	9325.83±452.80 <sup>ab1)</sup> (100) <sup>2)</sup>	120.80±4.85 <sup>a</sup> (100)	9428.62±457.65 <sup>ab</sup> (100)	9490.59±452.80 <sup>ab</sup> (100)	103.94±2.99 <sup>a</sup> (100)	9554.53±28.04 <sup>ab</sup> (100)
	6	8678.49±171.79 <sup>bcd</sup> (93.06)	31.03±2.61 <sup>c</sup> (30.19)	8709.52±169.17 <sup>bcd</sup> (92.37)	8856.17±185.63 <sup>abc</sup> (93.71)	90.84±3.33 <sup>b</sup> (87.39)	8947.01±188.95 <sup>abc</sup> (93.64)
	12	7333.22±61.07 <sup>ef</sup> (78.63)	15.37±0.16 <sup>gh</sup> (14.95)	7348.58±61.24 <sup>ef</sup> (77.94)	7970.57±231.00 <sup>de</sup> (84.34)	55.30±2.33 <sup>c</sup> (53.20)	8025.87±228.61 <sup>de</sup> (84.00)
	30	6339.94±301.58 <sup>hg</sup> (67.98)	6.52±0.08 <sup>i</sup> (6.34)	6346.45±310.50 <sup>g</sup> (67.31)	6986.27±301.58 <sup>fgh</sup> (73.92)	46.80±3.33 <sup>d</sup> (45.20)	7033.06±284.85 <sup>fg</sup> (73.61)
	48	5127.19±120.81 <sup>i</sup> (54.98)	n.d. <sup>3)</sup>	5127.19±120.81 <sup>h</sup> (54.38)	6259.49±13.72 <sup>g</sup> (66.23)	26.49±2.48 <sup>ef</sup> (25.49)	6285.99±11.24 <sup>g</sup> (65.79)
PC	0	5838.34±46.68 <sup>ab1)</sup> (100) <sup>2)</sup>	233.76±18.41 <sup>ab</sup> (100)	6072.10±28.28 <sup>a</sup> (100)	5924.47±131.36 <sup>a</sup> (100)	239.14±8.03 <sup>a</sup> (100)	6163.61±139.40 <sup>a</sup> (100)
	6	5638.07±37.39 <sup>abc</sup> (96.57)	196.62±23.36 <sup>a</sup> (84.11)	5834.69±60.75 <sup>abc</sup> (96.09)	5752.48±91.54 <sup>abc</sup> (97.10)	204.38±19.21 <sup>bc</sup> (85.47)	5956.87±110.75 <sup>abc</sup> (96.65)
	12	4723.63±72.26 <sup>def</sup> (80.91)	103.84±26.71 <sup>ef</sup> (44.42)	4827.47±98.97 <sup>cd</sup> (79.50)	5165.41±152.91 <sup>cd</sup> (87.19)	162.15±11.19 <sup>d</sup> (67.81)	5327.56±164.11 <sup>bc</sup> (86.44)
	30	4160.10±127.28 <sup>fg</sup> (71.25)	66.99±14.28 <sup>gh</sup> (28.66)	4227.09±113.00 <sup>ef</sup> (69.61)	444.60±122.12 <sup>efg</sup> (75.02)	149.56±4.72 <sup>d</sup> (62.54)	4594.17±117.41 <sup>def</sup> (74.54)
	48	3507.28±81.15 <sup>h</sup> (60.07)	25.82±0.62 <sup>i</sup> (6.97)	3533.10±81.77 <sup>g</sup> (58.19)	3952.94±126.34 <sup>gh</sup> (66.72)	110.01±8.47 <sup>e</sup> (46.00)	4062.96±134.81 <sup>fg</sup> (65.92)

<sup>1)</sup>Different superscript means significant difference between samples in each layer by Duncan's multiple range test at 5% level.

<sup>2)</sup>Retention based on the zero oxidation time

<sup>3)</sup>Not detected

**Table 6. Contents (mg/kg) of tocopherol, polyphenols, and lignans of tuna oil-enriched emulsion with sesame oil addition during chlorophyll-photosensitized oxidation at 25°C and 1,700 lux**

Oxidation time (h)	γ-Tocopherol	Polyphenols	Lignans		
			Sesamol	Sesamin	Sesamolin
0	99.84±3.16 <sup>a1)</sup> (100) <sup>2)</sup>	11.92±0.01 <sup>c</sup> (100)	4.91±0.03 <sup>a1)</sup> (100) <sup>2)</sup>	112.42±0.08 <sup>a</sup> (100)	52.70±0.24 <sup>a</sup> (100)
6	85.04±0.25 <sup>b</sup> (85.18)	11.91±0.00 <sup>c</sup> (99.92)	4.87±0.09 <sup>a</sup> (98.72)	110.48±0.11 <sup>b</sup> (98.72)	52.06±0.28 <sup>bc</sup> (98.79)
12	84.17±0.86 <sup>b</sup> (84.31)	11.90±0.01 <sup>c</sup> (99.81)	4.83±0.03 <sup>a</sup> (97.85)	110.45±0.15 <sup>b</sup> (98.25)	51.86±0.15 <sup>c</sup> (98.41)
30	72.82±5.58 <sup>c</sup> (72.94)	11.61±0.01 <sup>d</sup> (97.40)	4.90±0.06 <sup>a</sup> (99.45)	110.32±0.19 <sup>b</sup> (98.13)	52.65±0.19 <sup>a</sup> (99.91)
48	65.37±1.72 <sup>c</sup> (65.48)	11.04±0.01 <sup>e</sup> (92.57)	4.90±0.04 <sup>a</sup> (99.35)	110.18±0.08 <sup>b</sup> (98.01)	52.49±0.11 <sup>ab</sup> (99.60)

<sup>1)</sup>Different superscript means significant difference with respect to oxidation time in each antioxidant by Duncan's multiple range test at 5% level.

<sup>2)</sup>Retention based on the zeroth oxidation time

으로써 에멀전 유지 산화를 억제했음을 간접적으로 시사한다. 카테킨과 같은 폴리페놀 화합물은 주로 물리적 기전에 의해 일중항산소를 소거하며 B-ring의 카테콜 구조가 이에 관여하는 것으로 보고된 바 있다(29,30). 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전의 광산화 중 리그난 화합물은 토코페롤과 폴리페놀 화합물과는 달리 시간에 따른 유의한 변화를 보이지 않았다. 즉, 참기름을 첨가한 참치유 보강 에멀전은 광산화 전 세사몰 4.91 mg/kg, 세사민 112.42 mg/kg, 세사몰린 52.70 mg/kg을 함유하고 있었으나, 48시간 광산화 후 세사몰 4.90 mg/kg, 세사민 110.18 mg/kg, 세사몰린 52.49 mg/kg으로, 리그난 화합물은 에멀전의 광산화 중 거의 분해되지 않았다. 따라서, 본 실험에서 에멀전에 첨가한 참기름으로부터 유래한 리그난 화합물은 일중항산소를 물리적으로 소거함으로써 에멀전 유지의 산화억제에 기여하였을 가능성이 있다. 세사몰은 대두유에서 클로로필에 의해 생성된 일중항산소를 소거하는 능력이 우수한 것으로 보고되었으(31), 이외에도 유

지의 과산화라디칼에 수소를 제공하여 자유라디칼 연쇄반응을 줄임으로써 유지의 자동산화를 억제한다(32).

한편, 참치유 보강 에멀전을 클로로필 존재 하에 48시간 동안 광산화시켰을 때 유의한 분해를 보였던 페오피틴 b, 인지방질, 토코페롤, 폴리페놀 잔존량은 광산화 시간과 높은 상관관계( $r^2 > 0.90$ )로 지수함수로 감소하였으며(Table 7), 산화 시간 t와 산화 전의 이들 성분 함량 비 즉 retention의 자연대수 값 ( $\ln([A]/[A]_0)$ , [A]와 [A]<sub>0</sub>는 각각 산화시간 t와 0의 미량 성분 함량임)은 산화 시간과 직선 관계를 이루어 참치유 보강 에멀전에서의 페오피틴 b, 인지방질, 토코페롤, 폴리페놀 분해는 1차 반응으로 추정되었다(33). 따라서 참치유 보강 에멀전의 광산화 중 페오피틴 b, PE, PC의 분해 속도 상수는 대조군에서 각각 0.0276, 0.0123, 0.0112 h<sup>-1</sup>로, 참기름을 첨가한 에멀전에서의 이들 성분의 분해 속도 상수(0.0143, 0.0086, 0.0089 h<sup>-1</sup>)보다 커서 참기름 첨가가 참치유 보강 에멀전의 클로로필에 의한 광산화 중 페오피틴 b와 인지방질의 분해를 늦

**Table 7. Regression analyses between antioxidant retention (%) and time during chlorophyll-photosensitized oxidation of tuna oil-enriched emulsion with/without sesame oil addition at 25°C and 1,700 lux for 48 h**

Photosensitizer/Antioxidant	Regression parameters <sup>1)</sup>					
	Control emulsion			Sesame oil-added emulsion		
	a	b	r <sup>2</sup>	a	b	r <sup>2</sup>
Pheophytin b	0.0276	4.627	0.9814	0.0143	4.573	0.9798
Phosphatidylethanolamine	0.0123	4.575	0.9719	0.0086	4.577	0.9682
Phosphatidylcholine	0.0112	4.587	0.9579	0.0089	4.598	0.9801
γ-Tocopherol				0.0080	4.544	0.9310
Polyphenols				0.0016	4.615	0.9097

<sup>1)</sup>Ln (retention; ([A]/[A]<sub>0</sub>), where [A]<sub>0</sub> and [A] are residual contents (mg/kg) of pheophytin or antioxidants before and after oxidation, respectively) = -a×time (h)+b, with determination coefficient, r<sup>2</sup>

**Table 8. Regression analysis between antioxidant contents (mg/kg) and peroxide value (POV, meq/kg) or conjugated dienoic acid (CDA) contents (%) of tuna oil-enriched emulsion during chlorophyll-photosensitized oxidation at 25°C and 1,700 lux**

Antioxidants	POV			CDA contents		
	a	b	r <sup>2</sup>	a	b	r <sup>2</sup>
Phosphatidylethanolamine	-0.0075	71.28	0.9511	-5×10 <sup>-5</sup>	0.8737	0.8957
Phosphatidylcholine	-0.0119	73.65	0.9493	-7×10 <sup>-5</sup>	0.88586	0.8823
γ-Tocopherol	-0.7438	71.31	0.8863	-0.004	0.819	0.8871
Polyphenols	-26.01	314.5	0.9097	-0.1383	2.113	0.9099
Sesamol	73.62	-348.7	0.0648	0.4118	-1.513	0.0717
Sesamin	-7.176	805.6	0.4126	-0.038	4.708	0.4097
Sesamolins	7.614	-387.9	0.0740	0.0422	-1.712	0.0804

<sup>1)</sup>Peroxide value (meq/kg of oil)/CDA contents (%)=a×antioxidant contents (mg/kg)+b, with determination coefficient, r<sup>2</sup>

추고 있음을 의미한다. 또한 참기름을 첨가한 에멀전에만 존재한 토코페롤과 폴리페놀의 분해 속도 상수는 0.0080, 0.0016 h<sup>-1</sup>로 PE, PC, 또는 토코페롤에 비해 폴리페놀의 분해 속도가 매우 낮아 에멀전의 클로로필에 의한 광산화 억제에 대한 화학적 기전의 비중은 폴리페놀보다는 토코페롤과 인지방질에서 컷음을 암시하였다. 카테킨과 같은 폴리페놀은 주로 물리적 기전에 의하여 일중항산소를 소거하며(29,30,34), γ-토코페롤은 물리적, 화학적 기전에 의해(35), 인지방질은 화학적 기전에 의해(6) 일중항산소를 소거한다.

**참치유 보강 에멀전의 유지 산화 정도와 산화 방지 성분 잔존량의 상관관계**

참치유 보강 에멀전을 클로로필 존재 하에 25°C, 1,700 lux의 빛에서 48시간 동안 산화시켰을 때 산화 방지 성분 잔존량과 과산화물값 또는 공액이중산값의 회귀분석 결과는 리그난 화합물을 제외하고 Table 8과 같이 높은 상관관계를 나타냈다(r<sup>2</sup>>0.88). 이것은 클로로필에 의한 참치유 보강 에멀전의 광산화에 인지방질, 토코페롤, 폴리페놀 화합물 함량이 유의한 영향을 미치는 것을 의미한다. 그러나 에멀전 유지의 과산화물값 또는 공액이중산값은 세사몰, 세사민, 세사몰린 등의 리그난 화합물 함량과 매우 낮은 상관관계를 보여 클로로필에 의한 참치유 보강 에멀전의 광산화 정도와 리그난 화합물 함량은 유의한 관계를 갖고 있지 않음을 알 수 있었다. 이것은 리그난 화합물의 물리적 기전에 의한 일중항 산소 소거능과 일부 관련있을 것으로 생각된다. 세사몰의 일중항 소거능은 1.93×10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>로 보고된 바 있다(31).

산화 방지 성분 함량과 과산화물값의 회귀선의 음의 기울기는 에멀전에서의 산화 방지 성분 분해와 과산화물과 공액이중산 생성이 병행하였음을 의미하며 따라서, 에멀전의 광산화에서 이들 산화 방지 성분들이 분해되면서 유지 산화를 억제하는 화학적 기

전이 관련되었음을 나타낸다. PE, PC, 토코페롤, 폴리페놀 화합물의 함량과 과산화물값의 회귀선의 기울기는 각각 -0.0075, -0.0119, -0.7438, -26.01 meq/mg이었으며, 공액이중산값과의 회귀선의 기울기는 각각 -5×10<sup>-5</sup>, -7×10<sup>-5</sup>, -0.0040, -0.1383%/mg/kg으로, 인지방질, 토코페롤 함량에 비해 폴리페놀 화합물 함량과 과산화물과 공액이중산값의 회귀선의 기울기가 커, 참치유 보강 에멀전의 일중항산소에 의한 산화에 다른 산화방지제에 비해 폴리페놀 화합물 함량이 더 큰 영향을 주었음을 의미한다. 특히 에멀전의 광산화 중 폴리페놀 화합물의 분해 또한 크질 않았음을 고려할 때 어유 보강 에멀전에 첨가된 참기름과 같은 비정제유로부터 유래한 건강기능 성분의 섭취라는 또 다른 잇점을 기대할 수 있으므로, 참치유 보강 에멀전의 광산화 안정성을 개선하기 위해서는 인지방질, 토코페롤보다는 폴리페놀 화합물 함량에 의한 조절이 효과적이며 폴리페놀 화합물을 다량 함유한 비정제유의 사용도 좋은 방법일 것으로 사료된다.

**요 약**

참치유 보강 에멀전에 첨가된 참기름은 클로로필의 존재 하에 25°C, 1,700 lux의 빛에서 에멀전 유지의 광산화를 유의하게 감소시켰다. 또한 참기름의 첨가는 에멀전의 광산화 중 산성 조건에서 클로로필로부터 전환된 페오피틴의 분해속도를 낮추어 일중항산소 생성이 많았을 가능성에도 불구하고 일중항산소와 라디칼 소거능을 가진 인지방질, 토코페롤, 폴리페놀 화합물을 제 공함으로써 참치유 보강 에멀전 유지의 산화안정성을 개선하였으며 인지방질, 토코페롤에 비해 폴리페놀 화합물이 더 큰 영향을 주었다. 리그난 화합물은 에멀전의 광산화 중 변화를 보이지 않아 물리적 기전에 의한 일중항산소 소거 작용을 암시하였다.

## References

1. Choe E, Min DB. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *J. Food Sci.* 70: R142-159 (2005)
2. Endo Y, Usuki R, Kaneda T. Prooxidant activities of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 781-784 (1984)
3. Rahmani M, Saari Csallany A. Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 837-843 (1988)
4. Yoon SH, Min DB. Roles of phospholipids in the flavor stability of soybean oil. *Korean J. Food Sci. Technol.* 19: 23-28 (1987)
5. Koidis A, Boskou D. The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virginoliveoils. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 108: 323-328 (2006)
6. Lee Y, Choe E. Singlet oxygen quenching effects of phosphatidylcholine in emulsion containing sunflower oil. *J. Food Sci.* 73: C506-C511 (2008)
7. Lee J, Choe E. Effects of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the photooxidation of canola oil. *J. Food Sci.* 74: C481-C486 (2009)
8. Rissanen T, Voutilainen S, Nyyssönen K, Lakka TA, Salonen JT. Fish oil-derived fatty acids, docosahexaenoic acid and docosapentaenoic acid, and the risk of acute coronary events. *Circulation* 102: 2677-2679 (2000)
9. Mette B, Charlotte J, Anne S. Ascorbyl palmitate,  $\gamma$ -tocopherol, and EDTA affect lipid oxidation in fish oil enriched salad dressing differently. *J. Agr. Food Chem.* 55: 2369-2375 (2007)
10. An S, Choe E. Effects of unrefined vegetable oil addition on the flavor acceptability and oil oxidation of tuna oil enriched emulsion under singlet oxygen. *Food Sci. Biotechnol.* 20: 743-750 (2011)
11. AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4<sup>th</sup> ed. method Cd 8-53, Ti 1a-64. AOCS Press, Champaign, IL, USA (1998)
12. An S, Choe E. Effects of mustard oil addition to tuna oil-enriched emulsion on the oxidation under singlet oxygen. *Bio-catal. Agric. Biotechnol.* 1: 267-270 (2012)
13. Redfearn ER, Friend J. Studies on plastoquinone. 1. Determination of the concentration and oxidation-reduction state of plastoquinone in isolated chloroplasts. *Phytochemistry* 1: 147-151 (1962)
14. Lee J, Kim M, Choe E. Study on the changes of tocopherols and lignans and the oxidative properties of roasted sesame oil during manufacturing and storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40: 15-20 (2008)
15. Schanderl SH, Chichester CO, Marsh GL. Degradation of chlorophyll and several derivatives in acid solution. *J. Org. Chem.* 27: 3865-3868 (1962)
16. Choe E, Min DB. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. F.* 5: 169-186 (2006)
17. Chimi H, Cillard J, Cillard P, Rahmani M. Peroxyl and hydroxyl radical scavenging activity of some natural phenolic antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 307-312 (1991)
18. Choe E, Min DB. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Comp. Rev. Food Sci. F.* 8: 345-358 (2009)
19. Kim N, Choe E. Effects of monoacylglycerols on the oxidation of acidic Water/Perilla Oil emulsion under light in the presence of chlorophyll. *Food Sci. Biotechnol.* 21: 183-189 (2012)
20. Elbe J, Schwartz S. Colorants. pp. 651-722. In: *Food Chemistry*. Fennema OR (ed). Marcel Dekker, New York, NY, USA (1996)
21. Kotani M, Yamauchi N, Yoshinori U, Yoshihiro I, Chachin K. Chlorophyll degradation in boiled broccoli florets during storage in the light. *Food Sci. Technol. Int.* 5: 35-38 (1999)
22. Zolla L, Rinalducci S. Involvement of active oxygen species in degradation of light-harvesting proteins under light stresses. *Biochemistry* 41: 14391-14402 (2002)
23. Rontani J-F, Rabourdin A, Marchand D, Aubert C. Photochemical oxidation and autooxidation of chlorophyll phytyl side chain in senescent phytoplanktonic cells: Potential sources of several acyclic isoprenoid compounds in the marine environment. *Lipids* 38: 241-254 (2003)
24. Rontani J-F, Grossi V, Faure R, Aubert C. "Bound" 3-methylidene-7,11,15-trimethylhexadecan-1,2-diol: A new isoprenoid marker for the photodegradation of chlorophyll-a in seawater. *Org. Geochem.* 21: 135-142 (1994)
25. Lee Y, Choe E. Interaction of phosphatidylcholine and  $\alpha$ -tocopherol on the oxidation of sunflower oil and content changes of phosphatidylcholine and tocopherol in the emulsion under singlet oxygen. *J. Food Sci.* 76: C498-503 (2011)
26. Kwakatsu M, Terao J, Matsushita S. Phospholipid oxidation catalyzed by ferrous ion and ascorbic acid. *Agric. Biol. Chem.* 48: 1275-1279 (1984)
27. Kamal-Eldin A, Andersson R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 375-380 (1997)
28. Osawa T. Novel natural antioxidants for utilization in food and biological systems. pp. 241-251. In: *Postharvest Biochemistry of Plant Food-materials in the Tropics*. Uritano I (ed). Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Japan (1994)
29. Mukai K, Nagai S, Ohara K. Kinetic study of the quenching reaction of singlet oxygen by tea catechins in ethanol solution. *Free Radical Bio. Med.* 39: 752-761 (2005)
30. Nagai S, Ohara K, Mukai K. Kinetic study of the quenching reaction of singlet oxygen by flavonoids in ethanol solution. *J. Phys. Chem. B.* 109: 4234-4240 (2005)
31. Kim JY, Choi DS, Jung MY. Antiphotoxidative activity of sesamol in methylene blue- and chlorophyll-sensitized photo-oxidation of oil. *J. Agr. Food Chem.* 51: 3460-3465 (2003)
32. Yoshida H, Takagi S. Antioxidative effects of sesamol and tocopherols at various concentrations in oils during microwave heating. *J. Sci. Food Agr.* 79: 220-226 (1999)
33. Reger DL, Goode SR, Ball DW. Chemical kinetics. In: *Chemistry; Principles and Practice*. 3<sup>rd</sup> Ed. Brooks/Cole Cengage Learning, Inc., Belmont, CA, USA. pp. 510-571 (2010)
34. Shimizu T, Nakanishi Y, Nakahara M, Wada N, Moro-Oka Y, Hirano T, Konishi T, Matsugo S. Structure effect on antioxidant activity of catecholamines towards singlet oxygen and other reactive oxygen species *in vitro*. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 47: 181-190 (2010)
35. Kaiser S, Di Mascio P, Murphy ME, Sies H. Physical and chemical scavenging of singlet molecular oxygen by tocopherols. *Arch. Biochem. Biophys.* 277: 101-108 (1990)