

식품산업에 사용되는 산화방지제의 성질 및 분석법

Properties and analysis of the antioxidants for food industry

이재환

JaeHwan Lee

성균관대학교

Department of Food Science and Biotechnology, Sungkyunkwan University

1) 서론

산화방지제의 활용은 불포화지방질을 다량 함유한 식품의 가장 현실적인 지방산화 속도 조절 방법이다. 다양한 합성산화방지제가 식품제조 중 사용이 허가되어 있다. 2010년 발표에 의하면 전 세계적으로 합성산화방지제의 식품시장 규모는 약 5000억 달러로 매년 5-7%의 성장을 하고 있다고 한다(1).

천연산화방지제로는 토코페롤(tocopherol) 및 토코트리엔놀(tocotrienol), 고시폴(gossypol), 세사몰(sesamol), 시트르산(citric acid), 아스코브산(ascorbic acid) 등과 로즈마리 추출물(rosemary extract)과 같은 식물추출액 등이 활용된다. 현재 합성산화방지제는 총 7가지 형태로 분류가능하다. 이는 갈산프

로필(propyl gallate, PG), 뷰틸하이드록시톨루엔(butyl-4-hydroxytoluene, BHT), 뷰틸하이드록시아니솔(butyl-hydroxyanisole, BHA), 이.디.티.에이.다 이소듐 혹은 이.디.티.에이.칼슘다이소듐(Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA), 삼차뷰틸하이드로퀴논(*tert*-Butylhydroquinone, TBHQ), 에리토르브산 및 그 염류(erythorbic acid) 및 아스코빌팔미테이트(ascorbyl palmitate) 및 아스코빌스테아레이트(ascorbyl stearate)이다. 이중 2003년 8월 첨가물분석법이 확립된 합성산화방지제는 PG, BHT, BHA, EDTA이며 2004년 12월 첨가물분석법 확립이 된 종류는 에리토르브산 및 그 염류, 아스코빌팔미테이트 및 아스코빌스테아레이트이다(2). 합성산화방지의 구조는 그림 1에 나타내었다.

본 원고에서는 식품산업에서 사용되는 주요 산

*Corresponding author: JaeHwan Lee

Department of Food Science and Biotechnology, Sungkyunkwan University,
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea
Tel: +82-31-290-7809
Fax: +82-31-290-7882
E-mail: s3hun@skku.edu

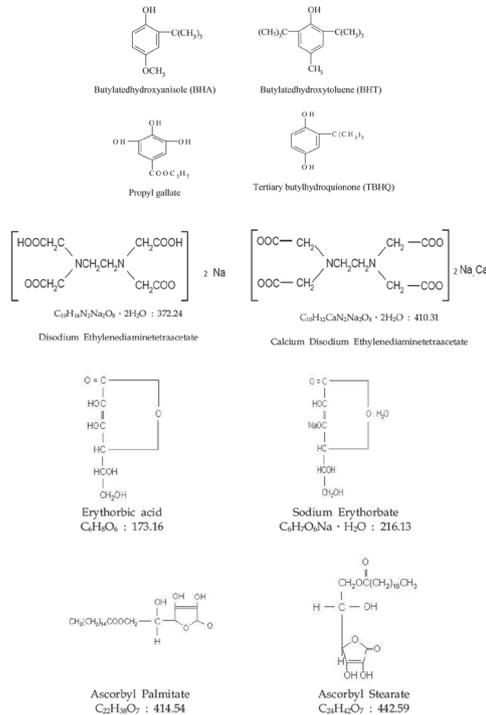


그림 1. 합성산화방지제의 구조

화방지제의 성질 및 분석법을 간략하게 소개하고자 한다.

2) 산화방지제의 작용 메커니즘

식품 유래 물질의 산화방지 메커니즘은 수소공여, 금속이온 킬레이팅 즉 금속이온의 활성을 제한하는 메커니즘, 일중항산소 제거, 산소 소거 및 산화방지 효소 등의 5가지로 유형을 나눌 수 있다(3). 이들 메커니즘 중 가장 일반적이고 대부분의 산화방지물질이 속한 분야는 수소공여 메커니즘이다. 이중 가장 대표적인 수소공여 메커니즘과 금속이온 킬레이팅을 간단히 소개하고자 한다.

(1) 수소공여 메커니즘

지방산화 중 자동산화(autoxidation)은 자유라디

칼연쇄반응(free radical chain reaction)이 주요 메커니즘으로 특히 지질의 peroxy radical이 다른 불포화지방산으로부터 수소나 전자를 취하는 방식이다. 효율적인 산화방지제는 peroxy radical에 수소나 전자를 불포화지방보다 더 빠르게 제공하고 스스로는 산화방지제 라디칼이 되어야 하며 이 라디칼은 공명(resonance) 구조를 갖고 있어 추가적인 산화반응에 참여하지 않아야 한다. 일반적인 수소공여산화방지제의 특징은 -OH 즉 hydroxyl 기를 하나 이상 갖고 있는 고리구조(ring)로, 지용성물질에의 용해도를 증가시킬 수 있는 비극성기, 예를 들어 메틸기나 비극성 탄화수소 사슬구조를 갖고 있는 페놀성 물질이 된다.

(2) 금속이온 킬레이팅 메커니즘

2가 또는 그 이상의 원자를 가진 구리와 철은 식품에 다량으로 들어 있어 지방질산화를 촉진시키는 대표적인 산화촉진 물질이다. 금속이온 킬레이터는 금속이온과 결합을 통해 금속 촉매로서의 활성을 억제하거나 금속의 산화환원 사이클을 억제한다. 가장 대표적인 메탈 킬레이터는 시트르산(citric acid)과 이들의 유도체, 인산(phosphoric acid)과 이들의 유도체, EDTA, 아스코브산(ascorbic acid), 일부 폴리페놀과 펩타이드 등을 들 수 있다. 플라보노이드의 경우 B 링의 3',4' 위치에 -OH를 갖고 C링에 4-keto, 3-hydroxy 또는 4-keto, 5-hydroxy 그룹을 갖추면 메탈킬레이터로서의 성능을 갖는 것으로 알려져 있다.

3) 식물추출물 천연 산화방지제

산화방지능을 보유하는 식물추출물은 정향(clove), 생강(ginger), 말린 육두구 껍질(mace), 마조람(marjoram), 육두구(Nutmeg), 오레가노(oregano), 고추(red pepper), 로즈마리(rosemary), 세이지(sage), 참깨(sesame), 강황(turmeri), 백리향(thyme) 등이 있으며 이들이 갖는 구체적인 물질은 다음 표 1



에 나타내었다(4).

DPPH 라디칼 소거능은 정향> 백리향> 로즈마리> 오레가노> 마조람> 강황 등의 순서로 우수하며 일부 식물추출물 중 정향과 마조람, 로즈마리는 금속킬레이팅을 보유하고 있다(4).

4) 합성산화방지제

(1) 갈산프로필(propyl gallate, PG)

갈산프로필은 갈산(gallic acid)의 프로필알코올 에스터(propyl alcohol ester)로 알코올의 탄소 수가 늘어날수록 산화방지력과 열 안정성이 증가한다. 흰색 또는 옅은 황갈색의 결정성 가루로서 냄새는 없으나 약간 쓴맛이 있다. 물이나 식물성 유지에는 잘 녹지 않고, 에탄올과 프로필렌글리

표 1. 식물체와 그 유래 산화방지물질의 종류

식물체	산화방지물질
정향(clove)	Gallic acid, eugenol, acetyl eugenol, tannins
생강(ginger)	Shogaol, gingerol
말린 육두구 껍질(mace)	Myristphenone
마조람(marjoram)	Caffeic acid, eugenol, beta-carotene, beta-sitosterol, rosmarinic acid, myrcene
육두구(Nutmeg)	Myristphenone, caffeic acid, catechin
오레가노(oregano)	Caffeic acid, rosmarinic acid, <i>p</i> -coumaric acid, cavaacrol
고추(red pepper)	Caffeic acid, campesterol, chlorogenic acid, eugenol, myristic acid, beta-carotene, beta-sitosterol
로즈마리(rosemary)	Carnosol, rosmanol, caffeic acid, rosmarinic acid, epirosmanol
세이지(sage)	Rosmanol, epirosmanol, rosmarinic acid, carnosic acid
참깨(sesame)	Sesaminol, sesamol, α -tocopherol
강황(turmeric)	Curcumin, 4-hydroxycinnamoyl methane
백리향(thyme)	Gallic acid, caffeic acid, rosmarinic acid, thymol

콜에 잘 녹는다. 유지나 버터류에 산화방지 효과가 우수하며 열에 안정적이다. 약간 수용성이며 수분이 존재할 때 금속과 반응하여 색을 띠기 쉬우며, 지방질이 많은 식품에서는 지속성이 약하다. 1일 섭취 허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)은 0.0~1.4 mg/kg이다.

최근 propyl gallate 뿐 아니라, octyl gallate, dodecyl gallate도 합성산화방지제로 사용되고 있다.

(2) 뷰틸하이드록시톨루엔(butyl-4-hydroxytoluene, BHT)

BHT는 무색의 결정 또는 백색의 결정성분말 또는 덩어리로서 냄새가 없거나 약간 특이한 냄새가 있다. 3,5-다이-3차 뷰틸-4-하이드록시톨루엔(3,5-di-tertiary butyl-4-hydroxytoluene)이 주가 되고 4-3차 뷰틸-4-하이드록시톨루엔(4-tertiary butyl-4-hydroxytoluene)이 약간 혼합되어 있다. 무색의 결정, 또는 결정성 가루 혹은 덩어리로서 무미이다. 녹는점은 69~72℃이며 물, 글리세린, 프로필렌글리콜 등에는 녹지 않고 에탄올, 유지류, 메탄올, 벤젠, 아세톤 등에 녹는다. 빛이나 열에 안정적이며 휘발성이고, 금속이온과 반응하여 착색되지 않으므로 다른 산화방지제보다 안정성이 뛰어나다. 산화방지력은 BHA와 유사하며 약간의 독성은 있으나 정상적인 사용범위 내에서는 무해하다. 1일 섭취 허용량(ADI)은 0.0~0.3 mg/kg이다. 실험용 동물에 경구 투여할 경우 반수치사량(LD₅₀)은 래트가 1,700~1,970 mg/kg, 마우스가 1,390 mg/kg이다.

BHT의 사용은 아래의 식품 이외에 사용하여서는 아니 되며 사용량은

- 식용유지류, 식용우지, 식용돈지, 버터류, 어패건제품, 어패염장품 : 0.2 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.2 g/kg 이하)
- 어패냉동품(생식용 냉동선어패류, 생식용굴은 제외)의 침지액, 고래냉동품(생식용은 제외)의 침지액 : 1 g/kg 이하(B사용량의 합계

- 가 1 g/kg 이하)
- 추잉껌 : 0.4 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.4g/kg 이하)
- 체중조절용 조제식품, 시리얼류 : 0.05 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.05 g/kg 이하)
- 마요네즈 : 0.06 g/kg 이하

(3) 뷰틸하이드록시아니솔(butyl-hydroxyanisole, BHA)

BHA는 3-삼차 뷰틸-4-하이드록시아니솔(3-tertiary butyl-4-hydroxyanisole, 3-BHA)와 2-삼차 뷰틸-4-하이드록시아니솔(2-tertiary butyl-4-hydroxyanisole, 2-BHA)의 혼합물인데 90 % 이상은 3-BHA이다. 산화방지 효과 능력은 3-BHA가 2-BHA보다 1.5~2배가량 높다. 물에는 거의 녹지 않지만 유지에 잘 용해되며 정상적으로 사용되는 경우에는 독성이 없다. 무색, 무취이며 단독으로, 또는 갈산 프로필, 시트르산 등과 섞어서 사용한다. 1일 섭취 허용량(ADI)은 0.0~0.5 mg/kg이다.

BHA의 사용은 아래의 식품 이외에 사용하여서는 아니 되며 사용량은

- 식용유지류, 식용우지, 식용둔지, 버터류, 어패건제품, 어패염장품 : 0.2 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.2 g/kg 이하)
- 어패냉동품(생식용 냉동선어패류, 생식용굴은 제외)의 침지액, 고래냉동품(생식용은 제외)의 침지액 : 1 g/kg 이하(사용량의 합계가 1 g/kg 이하)
- 추잉껌 : 0.4 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.4 g/kg 이하)
- 체중조절용조제식품, 시리얼류 : 0.05 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.05 g/kg 이하)
- 마요네즈 : 0.14 g/kg 이하

(4) 이.디.티.에이.다이소듐 혹은 이.디.티.에이.칼슘다이소듐

① 이.디.티.에이.다이소듐
이.디.티.에이.다이소듐($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)은

백~유백색의 결정성 분말로서 냄새가 없다. 이.디.티.에이.다이소듐의 사용은 아래의 식품 이외에 사용하여서는 아니 된다.

- 드레싱류, 소스류 : 0.075 g/kg 이하(이.디.티.에이.칼슘이나트륨과 병용할 때에는 무수 이.디.티.에이.다이소듐으로서 사용량의 합계가 0.075 g/kg 이하)
- 통조림식품, 병조림식품 : 0.25 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.25 g/kg 이하)
- 음료류(캔 또는 병제품) : 0.035 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.035 g/kg 이하)
- 마가린류 : 0.1 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.1 g/kg 이하)
- 오이초절임, 양배추초절임 : 0.22 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.22 g/kg 이하)
- 건조과실류(바나나에 한한다) : 0.265 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.265 g/kg 이하)
- 서류가공품(냉동감자에 한한다) : 0.365 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.365 g/kg 이하)
- 땅콩버터 : 0.1 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.1 g/kg 이하)

② 이.디.티.에이.칼슘다이소듐

이 품목은 무수물로서 이.디.티.에이.칼슘다이소듐($C_{10}H_{12}CaN_2Na_2O_8 = 374.27$) 97.0~102.0%를 함유한다.

백~유백색의 결정성 분말 또는 과립으로서 냄새가 없고 약간 짠맛이 있다.

이.디.티.에이.칼슘다이소듐은 사용량은 이.디.티.에이.다이소듐과 동일한 식품과 사용기준을 갖고 있다.

(5) 삼차뷰틸하이드로퀴논(tert-Butylhydroquinone, TBHQ)

TBHQ는 흰색의 결정성 고체로서 특이한 냄새가 있으며 물에 잘 녹지 않으나 알코올, 에테르, 유지류, 프로필렌글리콜 등의 유지나 유기용매



에는 잘 녹는다.

고온에서 안정적이며 BHA와 BHT에 비해 휘발성이 적다. 철이나 구리와 같은 금속이온과 반응하여 변색되지 않으므로 식품에 많이 사용된다. 다만 유리아민류와 반응하여 붉은색을 띠기 때문에 단백질 식품에는 사용하지 않는다. 합성산화방지제 가운데 유탕 처리 등에서 가장 우수한 산화방지력을 보인다.

TBHQ는 아래의 식품 이외에 사용하여서는 아니 된다.

- 식용유지류, 식용우지, 식용돈지, 버터류, 어패건제품, 어패염장품 : 0.2 g/kg 이하(BHA 또는 BHT과 병용할 때에는 TBHQ으로서 사용량, BHT으로서 사용량 및 BHA으로서 사용량의 합계가 0.2 g/kg 이하)
- 어패냉동품(생식용 냉동선어패류, 생식용굴은 제외)의 침지액, 고래냉동품(생식용은 제외)의 침지액 : 1 g/kg 이하(사용량의 합계가 1 g/kg 이하)
- 추잉껌 : 0.4 g/kg 이하(사용량의 합계가 0.4 g/kg 이하)

(6) 에리토르브산(erythorbic acid)

에리토르브산은 백~황색을 띤 백색의 결정 또는 결정성분말로서 냄새가 없고 신맛이 있다. 에리토르브산소듐은 백~황색을 띤 백색의 알갱이 또는 결정성분말로서 냄새가 없고 약간 염미가 있다.

산화방지 이외의 목적으로 사용하여서는 아니 된다.

(7) 아스코빌팔미테이트 및 L-아스코빌스테아레이트

① 아스코빌팔미테이트

아스코빌팔미테이트는 백색 또는 황백색의 분말이다. 아스코빌팔미테이트는 아래의 식품 이외에 사용하여서는 아니 되며 사용량은

- 식용유지류, 식용우지, 식용돈지 : 0.5 g/kg 이

하(L-아스코빌스테아레이트와 병용할 때에는 아스코빌팔미테이트로서 사용량과 L-아스코빌스테아레이트로서 사용량의 합계가 0.5 g/kg 이하)

- 마요네즈 : 0.5 g/kg 이하
- 조제유류, 영아용조제식, 성장기용조제식, 영·유아용 특수조제식품 : 0.05 g/L 이하(표준조유농도에 대하여)
- 영·유아용곡류조제식, 기타영·유아식 : 0.2 g/L 이하(표준조유농도에 대하여)
- 기타식품 : 1.0 g/kg 이하(다만, 건강기능식품의 경우는 해당 기준 및 규격에 따른다)

② L-아스코빌스테아레이트

L-아스코빌스테아레이트는 백~황색을 띤 백색의 분말이다.

L-아스코빌스테아레이트는 아래의 식품 이외에 사용하여서는 아니 된다.

- 식용유지류, 식용우지, 식용돈지 : 0.5 g/kg 이하(아스코빌팔미테이트와 병용할 때에는 L-아스코빌스테아레이트로서 사용량과 아스코빌팔미테이트로서 사용량의 합계가 0.5 g/kg 이하)
- 건강기능식품

(8) 토코페릴유도체

DL- α -토코페릴아세테이트는 무~황색의 점조한 액체로서 냄새가 없으며 d- α -토코페릴아세테이트는 무~황색의 정명한 점조한 액체로서 냄새가 없거나 또는 약간 특이한 냄새가 있다.

토코페릴아세테이트는 스킨 크림 등 피부 관련 제품의 원료로 주로 사용한다. 유해산소로부터 피부를 보호하는 역할을 한다고 알려져 있다. 순수 토코페롤의 대안 물질로 사용되고 있으며, 세포막을 구성하는 불포화지방산의 산화를 억제하는 등 항산화효과를 가지고 있다.

d- α -토코페릴호박산은 백~회백색의 결정성분

표 2. 합성산화방지제의 식품별 최대사용량 기준

식품의 종류	최대 사용량(mg/kg)			
	BHA	BHT	PG	TBHQ
우유 파우더 및 크림 파우더	100	200	200	-
버터 오일 및 무수 우유지방질, ghee	175	75	100	-
식용유지(vegetable oil, fat)	200	200	200	200
돈지, 쇠기름, 어유 및 기타 동물성지방질	200	200	200	200
지방질 스프레드, 낙농지방질 스프레드	200	200	200	200
수증유적형 유화액	200	200	200	200
코코아 및 초콜렛 식품	200	200	200	200
초콜렛 대용 지방질 및 이미테이션 제품	-	200	200	-
췌잉검	400	400	1000	400
냉동어류, 어류제품	200	200	-	-
훈연, 건조, 발효 및 가열처리 어류 및 어류제품	200	200	100	-
수프류(soups) 및 소스류(sauce) 제품	200	100	200	200
스낵류(감자 및 전분류 등)	200	-	200	-
가공된 견과류 제품	200	-	200	-
가향된 음료류(스포츠, 에너지용)	-	-	1000	-
겨자	-	-	-	200

말이다. 화학식은 $C_{33}H_{54}O_5$ 이다. 흰색~회백색의 결정성 가루로서 분자량은 530.76이다. 냄새나 맛이 거의 또는 전혀 없다. 클로로폼, 식물성 기름, 에테르, 알코올, 아세톤에 녹으나 물에는 녹지 않는다. 에스테르의 일종이며 식품으로 섭취했을 때 비타민 E의 역할을 한다.

한편 이들 대표적인 산화방지제의 국제적인 기준은 다음 표 2와 같다(5,6).

(2) 합성산화방지제의 분석법

합성산화방지제는 각각의 물질별 혹은 동시에 분석이 가능하다. 주로 gas chromatography(GC)나 high performance liquid chromatography(HPLC)에 다양한 검출기를 활용하여 분석할 수 있으며 정밀한 기기를 활용하여 민감도를 높이는 연구가 계속 보고되고 있다. Li 등(7)은 HPLC/time of flight mass spectrometer (TOF-MS)를 활용하여 합성산화방지제를 5 ppm 정도까지 검출하였다. Wang

등(8) HPLC-diode array detector를 활용하여 유지에서 합성산화방지제를 0.15~5.72 $\mu\text{g/mL}$ 수준으로 검출하였다. Perrin과 Meyer (9)는 ascorbyl palmitate와 PG, TBHQ, BHA, BHT 등을 HPLC를 활용하여 255 및 280 nm에서 동시 검출하였다.

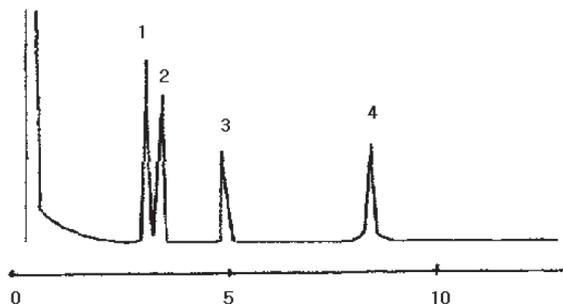
식품공전상에 등재된 합성산화방지제의 분석법을 소개하면 다음과 같다. PG의 경우 정성분석법과 spectrometry를 활용하는 정량분석법과 HPLC를 이용하는 정량분석법이 있다.

BHT 분석법으로는 GC를 이용하는 분석법과 HPLC를 이용하는 분석법 3가지 방법이 식품첨가물 공전에 보고되고 있다. 이 분석법은 BHA 법에도 적용된다. TBHQ의 경우 GC법 1가지와 HPLC 3가지 방법이 등재되어 있다.

보통 BHA, BHT, TBHQ의 경우 동시분석이 가능한 분석법이 많다.

다음 그림 2는 식품공전에 소개된 GC를 활용한 합성산화방지제의 분석의 일레이다.

이.디.티.에이.다이소듐 및 이.디.티.에이.칼슘



1; BHT, 2; BHA, 3; TBHQ, 4; Internal standard(benzophenone)

그림 2. 합성산화방지제 동시분석을 위한 GC 크로마토그램 (2)

다이소듐의 경우에는 HPLC를 이용한 2가지 분석법이 등재되어 있다.

에리토르브산 및 그 염류의 분석법은 HPLC를 활용한 2종류의 기법이 등재되어 있다.

아스코빌팔미테이트 및 아스코빌스테아레이트의 경우 HPLC 활용 2가지 분석법이 수록되어 있다.

최근 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)를 활용하여 산화유지의 산화방지제 함량 변화 및 산화생성물 중 특히 total polar material(TPM)의 변화를 모니터링하는 방법이 개발되고 있어 간단히 소개하고자 한다. TPM은 튀김유의 산화정도를 측정하는 parameter로 제외국에서 유지의 산패를 객관적으로 측정하는 기준으로 삼고 있다. 예를 들어 프랑스, 독일 등에서는 24%, 중국은 27%, 헝가리는 30%를 기준으로 하여 유지를 버리는 기준으로 정하고 있는 실정이다. DPPH를 아이소옥탄에 녹인 용액의 경우 산화방지제와 TPM과 같은 산화생성물이 동시 반응이 가능하지만 DPPH를 메탄올에 녹인 용액은 주로 산화방지제와 반응하여 흡광도를 감소시킨다. 따라서, DPPH 아이소옥탄과 DPPH 메탄올 용액들과 유지를 혼합하여 흡광도의 차이를 비교하면 유지의 산화방지제와 산화생성물의 함량 비를 예측할 수 있다.

위의 그림 3 (a)와 (b)는 각각 산화방지제가 제거된 식용유와 3 mM TBHQ를 녹인 식용유를 산화시킬 경우, 유지와 DPPH를 아이소옥탄과 메탄올에 녹인 시료의 반응 결과물을 나타낸다. 산화

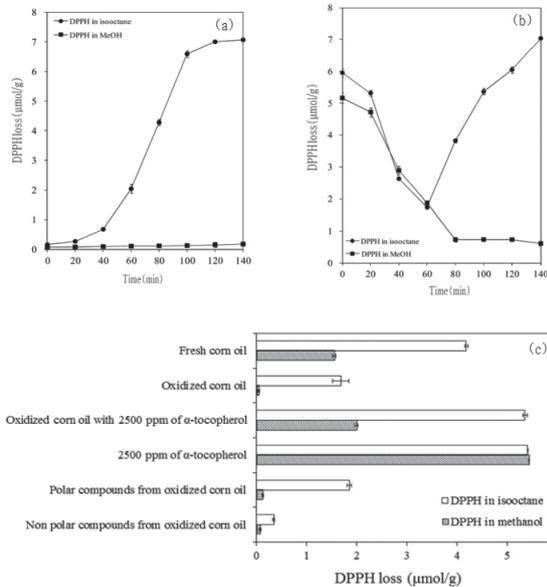


그림 3. (a) 산화방지제가 제거된 유지의 DPPH 변화, (b) 3 mM TBHQ가 첨가된 유지의 DPPH 변화(10), (c) polar material이 DPPH in isooctane을 변화시킴을 보이는 결과 (11)

방지제가 없는 식용유의 경우 산화시간이 증가할수록 아이소옥탄에 녹인 DPPH의 반응량은 증가하지만 메탄올에 녹인 DPPH의 반응량은 증가하지 않았다(a), 이는 산화생성물이 메탄올에 녹인 DPPH와 반응하지 않았다는 의미이다. 반면에 3 mM TBHQ가 녹아 있는 시료의 경우 산화가 진행될수록 DPPH와의 반응성이 감소하게 된다. 일정시간이 지나면 메탄올에 녹인 DPPH는 계속 감소하지만 아이소옥탄에 녹인 DPPH는 다시 증가하게 된다. 이는 TBHQ가 DPPH와 반응하며 동시에 유지 산화생성물은 아이소옥탄에 녹인 DPPH와만 반응함을 의미한다(b). 유지 산화물 중 polar material을 분리 후 이를 아이소옥탄과 메탄올에 녹인 DPPH와 반응 시 아이소옥탄에 녹인 DPPH와만 반응한다(c). 반면에 산화물의 non-polar material은 DPPH와의 반응성이 낮았다. 이는 DPPH법이 유지내 극성산화물질의 함량을 분석할 수 있으며 동시에 산화방지제의 함량변화를

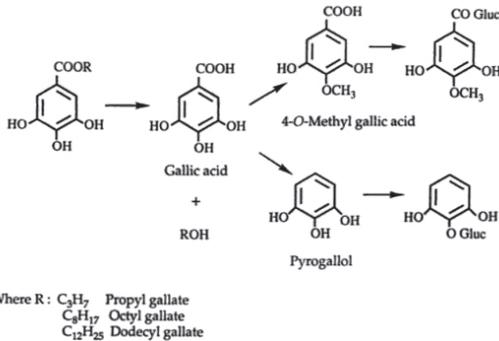


그림 4. Gallate계열 산화방지제의 대사체변화

검출할 수 있음을 보여주는 것이다.

(3) 합성산화방지제의 안정성 측면

독성학적 연구에 따라 합성산화방지제의 허용 함량이 변화되어 왔다(12).

① Gallate에 대한 독성연구: 쥐(rat)를 사용한 연구에서 70%의 구강을 통해 섭취된 PG는 위장간에서 흡수되나 octyl gallate, dodecyl gallate는 덜 흡수된다. 이들은 모두 gallic acid와 알코올로 가수분해되며 알코올은 Krebs cycle을 통해 대사되고 gallic acid는 4-O-methyl gallic acid로 전환되어 소변에서 그대로 혹은 glucuronic acid와 결합된 형태로 발견된다(그림 4). 상당량은 대변에서 PG 그대로 배출된다. 토끼를 이용한 연구결과, 소변에서는 쥐실험과 유사한 대사체들이 발견되며 소량의 pyrogallol이 검출되었다. 돼지를 이용한 경우에는 쥐를 이용한 경우와 유사한 결과가 나왔다.

2년간의 장기간 연구에서 5% PG를 섭취시킨 쥐(rat)는 식품섭취의 감소, 성장저해, 위의 patchy hyperplasia가 관찰되었다. 다른 쥐(mice)의 경우 0.5, 1.0% PG를 21개월 동안 섭취시켜도 특별한 이상이 관찰되지 않았다.

② BHA에 대한 독성연구: 다양한 실험동물군(쥐, 토끼, 개, 고양이, 사람)에서 BHA는 위장간에서 빠르게 흡수되어 대사되고 완전히 배출된다. 피부에 흡착되지 않으며 주요 대사체

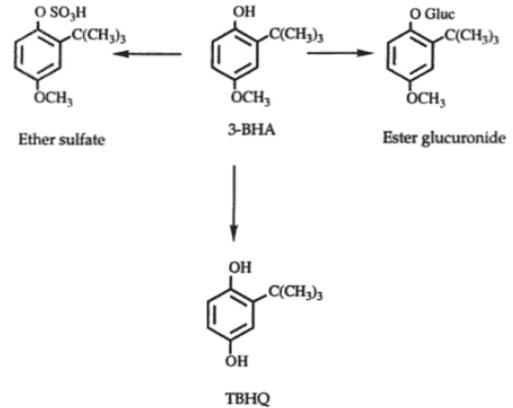


그림 5. BHA 산화방지제의 대사체변화

는 glucuronide로 sulfate가 붙어 있거나 혹은 유리 페놀형이다. 소변에서 배출되며 흡수되지 않은 BHA는 대변으로 배출된다. 예를 들어 개의 경우 350 mg/kg의 BHA를 섭취시켰을 때 약 60%는 대변으로 배출되며 나머지는 sulfate, TBHQ, glucuronide, 페놀로 배출된다. 사람의 경우 0.5-0.7 mg/kg body weight의 BHA를 구강섭취 시 22-72%가 glucuronide로 24시간 안에 전환되며 1% 이하의 BHA가 그대로 혹은 sulfate화 된다(그림 5).

쥐의 경우에는 22개월의 장기 섭취 시, 개의 경우에는 15개월 동안 특별한 독성이 검출되지 않았다. 반면 2% 수준의 BHA를 처리 시 쥐의 경우 papilloma 등이 발견되었다. BHA는 일부 발암 유발물질에 대해 암 유발을 촉진시키기도 하고 (N-methylnitrosourea에 의한 urinary bladder carcinogenesis) 억제시키기도 하는(diethylnitrosamine에 의한 liver carcinogenesis) 기능이 있음이 보고되었다.

③ BHT에 대한 독성연구: BHT에 의한 흡수, 대사 및 배출에 대한 연구 역시 다양한 실험군(쥐, 토끼, 개, 고양이, 사람)에서 보고되었다. 일반적으로 BHT는 microsomal monooxygenase에 의해 산화적 대사가 발생한다. 쥐(rat), 토끼, 개, 원숭이의 경우 p-methyl group이 산화되나 사람의 경우 tert-butyl group이 산화된다. 또 다른 쥐인 mice의 경우 p-methyl, tert-butyl group 모두 산



화된다. BHT의 대사는 BHA보다 복잡하고 느린 속도로 진행되어 천천히 배출된다. 이는 BHT가 enterohepatic 순환과정을 거치기 때문이다.

높은 농도의 BHT는 간, 폐, 신장에 독성을 보이며 피의 응고에도 영향을 미친다. 초기 rat, mice를 이용한 연구에서 500 mg/kg의 BHT를 매일 섭취 시 간비대증이 2일 만에 관찰되었다. BHT를 0.01-0.05%로 12일간 섭취한 토끼는 간의 무게가 증가되었다.

④ TBHQ에 대한 독성연구: 흡수 및 대사 연구는 쥐, 토끼, 사람을 대상으로 연구되었다. 구강으로 섭취된 TBHQ의 90% 이상 흡수되며 24시간 이내에 소변으로 80% 가까이 배출된다. 48시간안에 거의 모든 TBHQ가 배출된다. 쥐의 경우 100 mg/kg TBHQ의 약 57-80%가 4-O-sulfate로 배출되며 4%는 4-O-glucuronide conjugate 형태로 4-12%는 TBHQ 형태로 대사된다. 피부에 흡착되지는 않는다. 사람의 경우 0.5-4 mg/kg TBHQ를 지질이 많은 전달체(vehicle)를 이용하여 섭취 시 40시간 안에 소변에서 거의 대부분 배출된다. 주요 대사체는 73-88%의 4-O-sulfate, 15-22%의 4-O-glucuronide conjugate, 1% 이하의 TBHQ이다. 반면 지질이 적은 전달체(vehicle)를 이용하는 경우 흡수율이 낮고 소변으로 제거되는 함량도 섭취량의 반이하이다.

장기섭취 시 쥐(rat)의 경우 20개월 동안 0.5% TBHQ 농도까지는 식품섭취, 성장률, 치사율 및 각 장기의 무게에 이상이 없었다. 2년 동안 개에 0.5%의 TBHQ 처리 시에도 특별한 이상증상이 관찰되지 않았다. 고농도의 경우(1%) 약간의 세포 proliferation 촉진효과가 쥐에서 관찰되었으며 2%의 수준인 경우 경미한 hyperplasia가 forestromach에서 있었다.

본 논문에서는 가공식품제조에 사용되는 주요 천연식물체 추출물과 합성산화방지제를 소개하였고 합성산화방지제의 분석법 및 독성에 대해 간

략하게 정리하였다. 소개된 합성 산화방지제들은 일정 사용조건에서 안전성이 과학적인 연구에 의해 확인되었기에 가공식품에 사용이 국제적으로 허가되었다. 소비자 및 생산자들이 산화방지제에 대한 정확한 이해와 가공식품에 대한 신뢰가 높아지는 데 본 글이 도움이 되었으면 한다.

참고문헌

- Berdahl D, Nahas RI, Barren JP. Synthetic and natural additives in food stabilization: Current applications and future research. pp. 272-320. In: Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications. Decker EA, Elias RJ, McClements DJ. (Eds). Woodhead Publishing, Oxford, UK (2010)
- 식품의약품안전처. 식품첨가물공전
- Decker EA, Wamer K, Richards MP, Shahidi E. Measuring antioxidant effectiveness in food. J. Agr. Food Chem. 53: 4303-4310 (2005)
- Embuscado ME. Spices and herbs: Natural sources of antioxidants : a mini review. J. Funct. Foods 18: 811-819 (2015)
- Codex General Standard for Food Additives (GSFA) online database. Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission (2009)
- Shahidi F, Ambigaipalan P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects : A review J. Funct. Foods 18: 820-897 (2015)
- Li XQ, Ji C, Sun YY, Yang ML, Chu XG. Analysis of synthetic antioxidants and preservatives in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS. Food Chem. 113: 692-700 (2009)
- Wang JY, Wu HL, Chen Y, Sun YM, Yu YJ, Zhang XH, Yu RQ. Fast analysis of synthetic antioxidants in edible vegetable oil using trilinear component modeling of liquid chromatography-diode array detection data. J. Chromato. A. 1264: 63-71 (2012)
- Perrin C, Liliane M. Simultaneous determination of ascorbyl palmitate and nine phenolic antioxidants in vegetable oils and edible fats by HPLC. J. Am. Oil Chem. Soc. 80: 115-118 (2003)
- Jang EY. Development of a simple and quick spectrophotometric method to differentiate free radical scavenging oxidants and oxidized lipid products in lipids. MS Thesis, Sungkyunkwan University, Suwon. (2016)
- Song JH. 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging compounds in total polar materials from used frying oils. MS Thesis, Sungkyunkwan University, Suwon. (2016)
- Madhavi DL, Deshpande SS, Salunke DK. Food Antioxidants: Technological, toxicological and health perspectives. Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA (1995)