

매질(matrix)에 따른 지방산화 및 산화방지능 메커니즘

Lipid oxidation and antioxidant mechanisms in different matrix

이보라¹ · 김미자² · 이재환^{1*}

BoRa Yi¹, Mi-Ja Kim², JaeHwan Lee^{1*}

¹성균관대학교 식품생명공학과, ²강원대학교 식품영양학과

¹Department of Food Science and Biotechnology, Sungkyunkwan University, Suwon, Republic of Korea

²Department of Food and Nutrition, Kangwon National University, Samcheok, Republic of Korea

Abstract

The action of antioxidants was different depending on the environments where antioxidants were located. Although basic mechanisms of lipid oxidation and antioxidants were related each other, their contribution on the degree of oxidation was different. In this review, terminology on antioxidant properties were defined such as antioxidant activity and antioxidant capacities. In addition, antioxidant mechanisms including primary and secondary antioxidants or hydrogen donating or electron transferring antioxidants were introduced. Also, the impact of physical points of view and antioxidant polar paradox were introduced.

Depending on the types of food matrices including bulk oil, oil-in-water emulsion (O/W), or solid state, antioxidant actions showed different degree and this point was explained in detail.

Key words: Lipid oxidation, antioxidant, matrix, minor compound

서론

지방질은 식품의 주요 영양소(단백질, 지방질, 탄수화물, 미네랄 및 비타민) 중 하나이다. 단백질과 탄수화물은 각각 아미노산과 당당이 여러 개 연결되어 있는 폴리머(polymer)로 식품의 구조와 물성

*: To whom correspondence should be addressed as Department of Food Science and Biotechnology, Sungkyunkwan University, 2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Korea

Tel: 82-31-290-7809

Fax: +82-31-290-7882

Received May 14, 2018; revised June 4, 2018; accepted June 4, 2018

을 결정하는 주요 성분이다. 반면에 지방질은 주로 물에 녹지 않고 유기용매에 녹는 물질로 정의되며 글리세롤 한 분자에 3개의 지방산이 에스터 결합된 형태인 중성지질(triacylglycerol)이 다수를 차지하며 복합지질(complex lipid) 및 유도지질(derivative lipids) 등의 물질도 지방질이다. 지방질은 비록 폴리머 형태는 아니지만 각각의 중성지질이 모여 온도와 지방질의 모인 형태에 따라 액체, 고체 및 이들이 혼합된 성질을 갖게된다(Nawar, 1996).

지방질의 주요 화학반응 중 하나는 산화반응(lipid oxidation)이다. 이는 지방질 중 이중결합을 갖고 있는 불포화지방이 산소분자와 결합하여 발생하는 반응으로 지방질로부터 다양한 산화생성물이 발생하게되어 원래 갖고 있는 성질과 다른 형태를 지니게 되면서 물리, 화학, 관능적 변화를 유발하게 된다(Choe와 Min, 2006). 생산 후 오래 저장된 라면이나 산패된 기름을 통해 제조된 닭튀김을 생각해 보면 지방산화의 결과물이 어떤 지를 쉽게 알수 있다. 지방산화 메커니즘을 이해하게 되면 제품의 산화속도를 조절할 수 있게되어 지방질이 다량 함유된 식품의 생산, 저장, 및 유통 단계에서 식품의 안전성 및 안정성을 조절 할 수 있게 된다.

지방산화 및 산화방지에 대한 연구는 많은 진척이 이루어진 분야다. 기존 연구는 불포화지방산의 조성 과 산소와의 반응성에 집중되어 있었다. 지방산의 불포화도가 증가 할수록 산소와의 반응속도도 빨라지며 열에너지뿐 아니라 감광제에 의한 광산화에 의해서도 지방산화가 발생할 수 있고 생체 내에서는 리폭시제네이스(lipoxygenase) 효소에 의해 지방산화가 발생함이 보고되었다(Nawar, 1996). 튀김처리와 같은 고온의 처리 조건에서 지방질은 훌륭한 열전달 매개체가 되어 물의 비등점인 100도씨 이상의 온도에서도 식품을 조리할 수 있게 되고 동시에 다른 처리 공정 및 영양소가 제공 할 수 없는 독특한 풍미를 발생 시킬수 있다(Choe and Min,

2007). 본 총설은 지방의 산화 발생 및 이를 제어할 수 있는 산화방지 메커니즘에 대해 측정기법과 매질(matrix)에 따른 고려사항을 위주로 다루고 자 한다.

본론

1. 지방산화 메커니즘

지방산화 메커니즘 중 가장 기본은 자동산화(autoxidation)이다. 지방라디칼의 연쇄반응이라는 명칭으로도 불리는 이 메커니즘은 비라디칼 형태인 지방이 외부 에너지에 의해 라디칼이되어 다이라디칼(diradical) 형태인 산소와 반응하고, 이를 통해 생성된 지방peroxy radical이 불포화지방으로부터 수소를 취해 lipid hydroperoxide가 된다. 향후 lipid hydroperoxide는 분해되면서 저분자화합물인 알코올, 알데하이드, 케톤 등의 휘발성분이 발생하며 이들의 증가는 산패취의 증가로 이어지게 된다(그림. 1)(Frankel, 1994). 반면에 감광제에 의한 광산화는 다이라디칼인 삼중항산소가 비라디칼인 일중항산소가 되면서 지방의 라디칼화 없이 불포화지방과 직접 결합하게 된다(Min and Boff, 2002).

2. 산화방지제

2.1 산화방지제의 정의

산화방지제(antioxidant)는 자연계에서 유래 하거나 혹은 합성된 물질로 활성산소종이나 활성질소

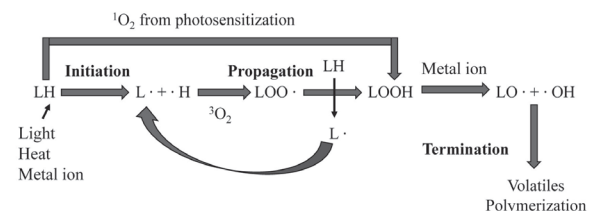


그림. 1. 자동산화 및 광산화에 의한 지방산화메커니즘



중, 자유라디칼과 같은 산화물질(oxidant)에 의해 유발되는 산화반응을 억제해 주는 물질을 의미한다. 반면에 산화촉진제(prooxidant)는 DNA, 지방, 단백질 등에 산화적 변이를 유발하는 물질이다. DNA의 경우 핵산의 변형, DNA 사슬의 절단 등이 발생하고 지방은 지방산화, 지방의 구조적 변화 유발, 단백질의 경우 단백질 carbonylation 및 특정 아미노산의 산화가 발생한다(Apak et al., 2016;Laguerre et al., 2015).

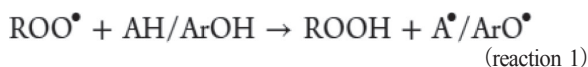
산화방지제의 효율은 antioxidant activity와 antioxidant capacity로 나눌 수 있다. Antioxidant activity는 반응속도 혹은 단위시간당 산화방지제 제거 퍼센트로 표현되는 산화방지제 기능의 반응 시간과 관련된 것이다. 반면에 antioxidant capacity는 산화방지제 농도 1 mol에 의해 산화촉진물질이 제거되는 농도(mol)의 열역학적 변환에 대해 표현한 것이다(Apak et al., 2016). 따라서 구성 물질의 정량 및 정성을 알 수 없는 혼합물 및 추출물의 산화방지능을 표현 시에는 antioxidant activity를 측정하는 것이 된다.

2.2 산화방지 메커니즘

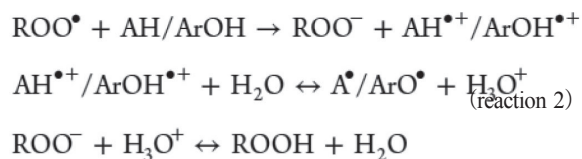
주요 산화방지제의 메커니즘은 지방유리라디칼의 제거, 전이금속의 킬레이팅을 통한 활동성 저하, hydroperoxide의 분해, 일중항산소와 같은 산화촉진물질 제거, 손상된 산화반응물의 회복 등 다양하다(Apak et al., 2016).이중 식품의 지방산화반응으로 협의해 본다면 산화방지제는 1차(primary) 혹은 chain breaking 산화방지제와 2차(secondary) 혹은 예방적 산화방지제로 분류 할 수 있다. 1차 산화방지제는 반응에 의해 소비되지만 금속 킬레이터와 같은 2차 산화방지제는 소비되지 않고 유지된다. 1차 산화방지제의 효율을 나타내는 방법은 지방산화가 촉진되기 시작하는 lag phase가 끝나는 시간이 얼마나 늦춰졌는가 혹은 area under curve(AUC)

로 표현되기도 한다(Apak et al., 2016; Laguerre et al., 2015).

1차 산화방지제는 수소공여(hydrogen atom transfer)와 전자공여(electron transfer) 혹은 이 둘의 혼합메커니즘으로 나뉜다.수소공여 메커니즘은 수소공여 산화방지제(AH/ArOH)가 주로 peroxy radical(ROO·)에 수소를 직접 제공하여 불포화지방을 보호하는 메커니즘이며 reaction 1 같은 반응을 한다. 이 경우 산화방지제도 새로운 라디칼이 되지만 공명구조 등을 통해 상대적으로 산화반응에 참여하지 말아야 한다.



반면에 전자공여 메커니즘의 경우, 산화방지제(AH/ArOH)가 peroxy radical(ROO·)에 전자를 제공하여 비라디칼형태인 ROO⁻로 전환되고 프로톤(H⁺)을 제공받아 lipid hydroperoxide가 된다(reaction 2). 산화방지제는 프로톤을 물에 제공하여 라디칼이 된다. 이 경우 프로톤이 관여하기에 용매와 pH의 영향을 받게 된다.

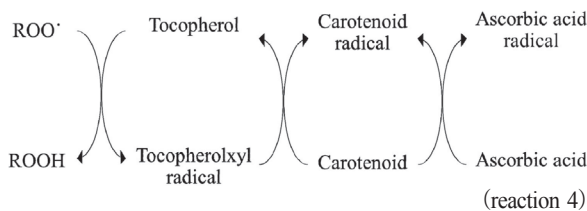


예를 들어 토코페롤(tocopherol)은 잘알려져 있는 지용성 산화방지제로 peroxy radical에 수소를 공여하고 자신은 토코페록시라디칼(tocopheroxy radical)이 되어 지방산화를 억제한다(reaction 3). 토코페롤은 히드록시기를 가진 크로마놀 링에 소수성 결사슬을 가진 구조를 가지고 있다. 크로마놀 링에 히드록시기가 산화방지제로 수소를 공여할 수 있게 하고 소수성 결사슬이 지질용해도를 갖게 하여 효과적인 산화방지제로 작용하게 한다. 토코페

물은 크로마놀링의 메틸기의 수나 위치에 따라 α -, β -, γ -, 그리고 δ -토코페롤과 소수성 결사슬에 3개의 이중결합을 가진 α -, β -, γ -, 그리고 δ -토코트리엔올(tocotrienol)로 구분할 수 있다. 토코페롤 동족체 중 2개의 오쏘(ortho)메틸 그룹을 가진 α -토코페롤의 항산화능이 가장 우수할 것으로 예측된다. Kamal-Eldin과 Appelqvist(1996)에 의하면 모델 시스템과 식품 시스템에서 상대적인 항산화능은 α -> β -> γ -> δ -토코페롤 순으로 보인다고 보고되었다.



지질이 자동산화 시 토코페롤과 아스코르브산공존 시, 아스코르브산이 토코페록시라디칼에 수소 원자를 공여함으로써 토코페롤을 재생한다. (Barclay et al., 1983; 1985; Niki et al., 1984). 카로티노이드는 토코페롤과 아스코르브산과 함께 상승 작용을 한다(Burton, 1989)(reaction 4).



2.3 산화방지제의 물리적 관점

수분이 많은 수중유적형 유화상태의 경우에는 수소공여 및 전자공여 산화방지제의 효율이 수분이 적은 bulk oil 상태와 상당히 다를 수 있다. 효과적인 산화방지제는 화학적 관점에서는 전자환원력(one-electron reduction potential)이 다가불포화지방산 보다 낮아야 하며 산소와 수소간 bond dissociation enthalpy가 상대적으로 낮아야 한다. 하지만 아무리 화학적으로 훌륭한 산화방지제의 요건을 갖추고 있다고 해도 실제 산화가 발생하는 지점에 위치해 있지 못하다면 적절한 산화방지효능을 제공할 수 없

다. 따라서 물리적인 관점이 필요하다.

산화방지제의 효율은 lipid hydroperoxide 형성 시 불포화지방질 대신 수소를 공여할 수 있는 여부로 판단되게 되며 특히 지방질과 얼마나 근접해 있는가가 중요한 산화방지 효율의 결정 지표가 된다. 산화방지제의 화학적 성질은 산화방지제로서의 가능성을 결정하는 지표가 될 수는 있지만 실제적인 산화방지제의 효율은 지방산화가 발생하는 위치에 얼마나 가까이 위치해 있는가 라는 물리적 측면도 고려 해야 한다. 이와 같은 학문의 흐름을 대변하는 이론이 바로 산화방지제 극성파라독스(antioxidant polar paradox)이다(Frankel et al., 1994; Laguerre et al., 2015; Schwarz et al., 2000). 수분이 적은 유지에서는 극성산화방지제인 ascorbic acid, Trolox가 비극성 산화방지제인 ascorbyl palmitate, tocopherol보다 더 효율적으로 지방산화를 억제하고 수분이 많은 환경인 수중유적형(oil-in-water) 유화계(emulsion)에서는 반대의 경향이 보고되었다(그림. 2). 이를 설명하는 초기 이론은 바로 산화방지제의 농도 분포 개념이다. 수중유적형 유화계에서는 유지가 적게 분산되어 있지만 비극성 산화방지제는 극성 산화방지제에 비해 동일 농도라도 유지에 더 높은 농도로 농축되어 있고 반대로 유지계에서는 300-800 ppm 정도 들어 있는 수분에 극성산화

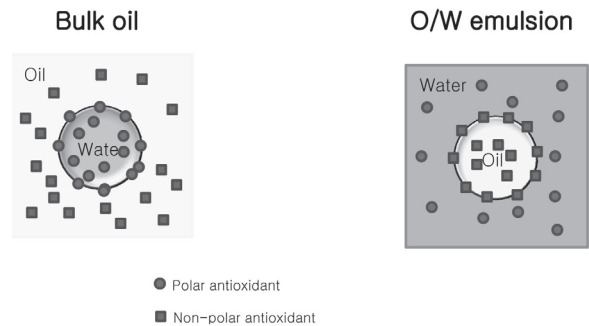


그림. 2. 유지계와 수중유적형 유화계에서 산화방지제 극성 파라독스 설명 이론

방지제가 더 고농도로 존재하게 된다(Frankel et al., 1994; Chaiyasit et al., 2007; Laguerre et al., 2015; Schwarz et al., 2000).

이 이론을 뒷받침 하는 것은 지방산화의 발생 장소가 유지와 수분의 경계라는 이론이다. 즉 지방산화 발생 위치에 대한 이해가 필요하게 된다. 기존의 지방산화 발생위치는 유지와 공기(oil-air interface)이다. 산소의 지방에 대한 용해도는 물에 비해 3배 정도 높다. 1990년대부터 지방산화의 발생 장소가 유지와 공기보다는 유지와 물(oil-water interface)의 계면에서 발생한다는 연구결과가 보고되었다(Laguerre et al., 2015). 지방질 중 유지에는 중성 지질 이외에 다양한 물질이 소량씩 존재하며 이들은 수분, 인지질(phospholipid), 중성지질의 가수분해산물인 monoacylglycerol, diacylglycerol, glycerol, free fatty acid, 그리고 산화를 촉진하는 구리나 철 이온, 산화방지제 기능을 갖는 페놀성 물질, 그리고 산화생성물인 lipid hydroperoxides 및 폴리머 형태의 물질 등이다(Chaiyasit et al., 2007; Homma et al., 2015). 산소를 갖는 물질은 극성을 띄게 되는데 탄소수가 많은 경우 동시에 비극성을 갖게 되어 한 분자가 동시에 극성과 비극성을 갖는 양친매성(amphiphilicity)을 띄게 된다. 이들은 수분결에 존재하면서 association colloids를 형성하면서 유지내에 분포하게된다. 이런 현상을 다른 용

어로 supramolecular environment라고 할 수 있다(Budilarto and Kamal-Eldin, 2015). 수중유적형 유화계에서는 분산되어 있는 유지가 명백한 association colloids 현상을 제공한다고 할 수 있다. 이들 association colloids 에서 지방산화가 발생하며 효율적인 산화방지제가 되기 위해서는 산화방지제가 association colloids 근처에 접근할 수 있어야 한다(Fig. 3, Chen et al., 2012). 이러한 이론은 페놀에 하이드로카본을 연결시킨 페놀리피드(phenolipid)를 활용한 일련의 연구에서 cut-off theory를 통해 과학적인 검증을 거치고 있다(그림.3, Laguerre et al., 2017).같은 산화방지제도 유지계에서 농도에 따라 산화방지 효율이 달라지며 이는 산화방지제가 association colloids에 따라 효율이 달라질 수 있음을 의미한다(Kim et al., 2015a; 2015b).

2.4 소수물질(minor compound) 중 물의 기능

최근 지방산화 메커니즘에 수분의 역할에 대한 연구가 보고되었다. 지방산화 중 수분의 함량은 증가하며 이 수분은 주로 공기중으로부터 유입된다(Park et al., 2014). 공기중 수분이 유지로 유입되기 위해서는 유지내에서 이들 수분을 안정화 시켜 줄 수 있는 물질이 존재해야 하며 이 역할은 다양한 양친매성 물질이 담당할 것이다. 즉 산화가 진행될수록 발생하는 양친매성 산화생성물은 수분을 안정화

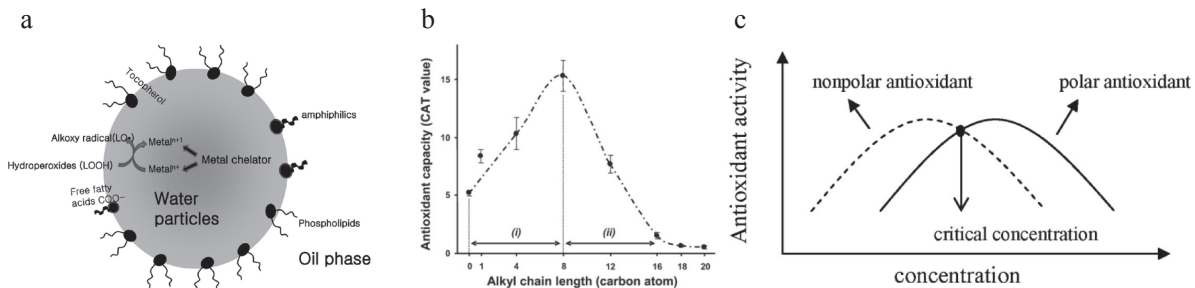


그림. 3. 지방산화 장소로서 유지-수분 표면이론 (a), 수중유적형 유화계에서 극성도에 따라 산화방지능이 달라진다는 cut-off이론 (b, Laguerre et al., 2017), 농도에 따라 유지계에서 산화방지능이 달라진다는 이론 (c, Zhong과 Shahidi, 2012).

시켜 수분함량 증가에 일조하게 된다. 하지만 수분 함량이 무한정 증가하지 않으며 일정부분 감소하는 데 이런 현상은 수분이 지방산화에 장소로서만이 아니라 반응물로서 참여할 수도 있음을 반증한다. 실제로 중수(deuterium oxide)를 활용한 연구를 통해 휘발성분이 물로부터 수소를 제공받을 수 있음을 확인하였고(Kim et al., 2014; Oh et al., 2017) lipid hydroperoxide 형성 단계가 아닌 이들이 휘발성 저분자 물질로 부서질 때 물로부터 수소를 제공받을 수 있음을 확인하였다(Oh et al., 2017; Lee et al., 2018).

다시 정리하면 공기중 수분은 항상 유지 혹은 유효계와 충돌하면서 평형을 이루고자 한다. 수분과 반응하여 association colloids를 만들 수 있는 상황이 되면 수분은 유지내부에서 상대적으로 안정한 상태로 존재하게 된다. 수분은 중성지질을 가수분해 하며 다양한 종류와 함량의 양친매성산화생성물질(hydroperoxides, carbonyls 등)을 생산하며 이들은 추가적인 association colloids 생성에 참여하게 된다. 열에너지, 빛에너지, 금속이온 등의 영향에 의해 지방산화 개시단계가 발생하게 되면 추가적인 양친매성 물질이 생성되며 효율적인 산화방지제가 되기 위해서는 association colloids 계면에 존재해야 한다. 수분은

3. 매트릭(matrix)에 따른 산화방지제 변화

위와 같은 산화방지 메커니즘에 대한 이해를 바탕으로 효율적인 산화방지 시스템 개발이 가능하다. 하지만 생각보다 훨씬 복잡하며 매트릭스에 따라서도 영향을 받는다.

1) 산화방지제 선정 시 고려 사항

지방의 불포화도와 토크페롤과 같은 지용성 산

화방지제 동족체(homologs) 종류 및 농도에 유관성이 관찰되고 있다. 알파토크페롤의 경우 반응성이 높지만 일정 농도 이상에서는 오히려 산화를 촉진하는 것으로 보고되고 있다. 또한 금속이온 역시 특정 농도까지는 산화를 촉진하지만 그 이상에서는 오히려 산화가 억제된다. 수분함량에 따라 토크페롤, 아스코르브산의 산화방지효율이 달라지며 순증가 혹은 순감소가 아닌 특정 수분함량에서 더 효율적인 산화방지 패턴을 보인다(Kim et al., 2015a; b) 수분이 많으면 오히려 금속이온의 활성을 억제하게 되어 산화속도의 감소를 유도할 수 있다. 일련의 연구를 통해 유지계에서 수분의 함량, 양친매성물질의 양, 금속이온의 함량, 산화방지제 함량 모두 최적의 농도가 필요하다. 또한 integrity로 명칭한 현상 즉 유지계에서의 상호 안정성이 중요하다. 유지계는 중성지질이 모여 있는 것이기에 상황에 따라 보다 안정한 에너지 상태와 불안정한 에너지 상태로 존재하며 이런 상태가 안정성에 그대로 영향을 준다. 지방산의 불포화도에 의해 계산되는 inherent oxidative stability 혹은 oxidability라는 개념이 도입되었으나 일부 식품모델시스템에서는 계산된 값과는 다른 산화속도가 관찰되며 또한 산화단계에 따라서도 불포화도에 의한 요인과 양친매성 물질에 의한 영향의 중요성이 달라지는 듯하다. 예를 들어, 180도 고온에서 올레산이 많은 시료는 초기에 산화 속도가 느리지만 원래 보유하고 있던 유리지방산에 의해 후반기에서 산화속도가 오히려 증가하여 때로는 불포화지방의 함량이 높은 시료보다 빠르다.

Oxidability 혹은 inherent oxidative stability로 표현하는 유지의 산화정도를 측정하는 방식은 불포화지방 중 mono형태와 poly형태의 비율로 결정할 수 있다. 즉 불포화지방산 중 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 acid의 비율에 따른 산화정도를 다르게 계산하는 것으로 1:27:77의 비율로 계산하거나(Min and Boff,



2002) 혹은 1:10.3:21.6(Kerrihard et al., 2015)의 비율로 계산하는 방법이다. 혹은 단순히 불포화지방산과 포화지방산의 함량비로 계산하기도 한다. 지방의 산화안정성을 정확히 예측 하기 위해서는 최소한 3가지 요인을 알아야 한다. 이는 각 유지에 따라 불포화지방산의 함량에 따른 oxidability, 유지의 수분함량과 양친매성물질의 농도에 따라 형성되어 있는 association colloids 형태 및 분포, 산화촉진 혹은 산화방지제의 함량이다. 이 세가지 요인을 알수록 유지의 산화안정성 측정을 위한 보다 정교한 모델 설립이 가능할 것이다.

1) 유지(BULK OIL)에서

유지계의구성 성분은 주로 중성지질(triacylglycerol)과 수분, 양친매성(amphiphilic character)을 지닌 소수 물질(minor compounds)이다. Bulk 유지를 함유한 식품의 산화안정성을 예측하기 위해서는 지방산 중 불포화 정도와 수분과 양친매성물질의 함량비, 산화방지제의 적정농도를 고려해야 한다. 유지를 예를 들면 외부 산화 스트레스(특히 온도가 높은 경우)에 의해 지방 라디칼이 형성되면 일련의 라디칼 연쇄반응에 의해 lipid hydroperoxides가 생성된다. 이들 생성된 lipid hydroperoxides는 상대적으로 큰 양친매성을 지니고 있기에 공기중의 수분을 포집할 수 있는 능력이 높게 되면서 유지내 수분 함량을 높게 된다. 유지에 포함되어 있던 인지질 등의 양친매성 물질들과 함께 수분을 둘러싸는 association colloids를 형성하게 되면서 본격적인 지방산화 속도가 높아지게 된다. 특히 beta-scission에 의해 lipid hydroperoxide로부터 휘발성분이 생성될 때 수분이 기질로서 참여 가능하게 되면서 휘발성분 발생과 단쇄지방산이 생성된다. 토코페롤 등의 산화방지제들은 이들 association colloids 근처에 위치한 경우 적절한 산화방지능을 보일 것이나 위치하지 못하고 자기들끼리 micelle을 형성하는 경우 오히려 산화를

촉진 할 수 있을 것이다(Jung et al., 2018). 메틸기가 3개인 알파토코페롤이 그렇지 않은 경우에 비해 산화안정성에 영향을 미치는 것도 이들 association colloids에 접근성에 따라 달라질 것이다.

2) 유화(EMULSION)에서

유화계중 수중유적형 유화계는 bulk oil과 상당한 차이가 있다. 수분과 함께 유화제가 다량 함유되어 있어 비록 불포화지방산 함량은 적게 함유되어 있지만 오히려 산화속도는 더 빠르다. 이런 차이를 이해하기 위해 위에서 언급한 공기와 유지의 표면 혹은 유지와 수분의 계면에 대한 연구가 많이 진행되었다. 결론적으로 유지와 수분의 계면(oil-water interface)가 지방산화의 장소로서 확인되는 데 수중유적형 유화계 연구가 많은 도움을 주게 되었다. 수중유적형 유화계에서 가장 중요한 산화촉진 인자 중 하나는 바로 전이금속인 Fe^{2+} , Cu^{+} 로 이들에 의해 lipid hydroperoxide가 분해되는 과정이 주요한 산화 메커니즘이 된다. 따라서 전이금속의 활성을 제어할 수 있는 금속킬레이터의 존재가 가장 주요한 산화방지 메커니즘이 될 수 있다(Chaiyasit et al., 2007; Lee and Decker, 2011). 또한 산화방지제의 극성도에 따른 산화방지능의 차이 즉 antioxidant polar paradox를 확인 할 수 있는 곳도 유화제가 대표적이다. 즉 지용성 산화방지제의 효율이 수용성 산화방지제 보다 높게 평가되며 페놀리피드(phenolipid)를 활용하여 연구된 결과를 통해 적절한 유화제의 극성도가 있어야 하는 cut-off 이론이 발견되기도 하였다(Laguerre et al., 2015; 2017).

또한 사용된 유화제의 종류 및 continuous phase의 pH에 따라 산화방지제의 효율이 다르게 표현된다. Yi 등(2018)에 의하면 유화제 종류에 따라 알파토코페롤의 산화방지제의 효율이 다르게 나타난다고 보고하였다. 양이온의 유화제를 이용해 만든 유화액에서는 알파토코페롤이산화메커니즘에 영향

을 받지 않고 산화방지제로 작용하지만 중성이나 음이온성 유화제로 만든 유화액에서는 산화메카니즘에 따라 알파토코페롤의 활성이 다르게 나타남을 보였다.

3) 고형상태(ORGANO GEL)에서

오르가노젤(Organogel) 혹은 올레오젤(Oleogel)은 상온에서 액체인 oil을 고체형태로 제형을 변형시킬 수 있는 물질로 왁스, 셀룰로오스 등과 같은 고분자 물질에서부터 모노스테아린(monostearin), hydroxyl fatty acid와 같은 저분자 물질까지 다양한 형태로 존재한다(Yi et al., 2014). 이들을 활용하면 상온에서 불포화도가 높은 고형지를 생산할 수 있다. 하지만 제조 과정 중 일부 물질은 높은 온도가 필요하다. 에틸셀룰로오스(Ethyl cellulose)의 경우 glass transition이 발생해야 하기에 150도 이상의 온도가 필요한 경우가 있으며 카나우바왁스(canauba wax), 밀납(beeswax), 미강왁스(rice bran wax)도 액화 시키기 위해 어느 정도의 온도 처리가 필요하다(Yi et al., 2014). 흥미로운 점은 오르가노젤의 산화에 관여하는 인자의 중요성이 수중유적형 유화계나 bulk oil에서 발휘되는 인자와 경중이 다르다는 것이다. 고형상태에서 전이금속에 의한 산화반응이 억제된다. 이는 대표적인 금속 킬레이터제인 EDTA를 사용 시, 산화방지능 저하가 뚜렷하지 않지만 세사몰과 같은 수소공여 물질을 첨가 할 경우에는 산화방지능이 우수하였다(Hong et al., 2018).

요약

지방산화는 기본적으로 불포화지방과 산소의 결합이나 이 현상을 제대로 알고 실제 식품에 적용하기 위해서는 지방산화에 미치는 모든 인자들의 화학적 관점(one-electron reduction potential, bond dissociation enthalpy) 뿐만 아니라 물리적 현상

(interface, antioxidant polar paradox)을 포괄적으로 이해해야 한다. Invitro 실험법에 의해 도출된 산화방지제는 가능성을 보여주는 것이나 실제 식품과 bulk oil, 유화형태, 오르가노젤과 같은 고체 상태의 다양한 매트릭스에서는 다른 활성을 나타낸다. 또한 산화방지제의 농도와 다른 물질의 존재에 따라 예상과 다른 활성을 나타내기도 한다. 산화방지제를 활용하여 최종제품의 유통기한을 증가시키기 위해서는 실제 활용될 제품의 매트릭로 사용해야 한다.

참고문헌

- Chen B, Panya A, McClements DJ, Decker EA. New insights into the role of iron in the promotion of lipid oxidation in bulk oils containing reverse micelles. *J. Agric. Food Chem.* 60(13):3524-3532(2012).
- Choe E, Min D. Chemistry of deep fat frying oils. *J. Food Sci.* 72(5):R77-R86 (2007)
- Choe E, Min DB. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 5(4):169-186 (2006)
- Frankel EN, Huang SW, Kanner J, German JB. Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: bulk oils vs emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 42(5):1054-1059 (1994)
- Homma R, Suzuki K, Cui L, McClements DJ, Decker EA. Impact of association colloids on lipid oxidation in triacylglycerols and fatty acid ethyl esters. *J. Agric. Food Chem.* 63(46):10161-10169 (2015).
- Hong S, Kim MJ, Park S, Lee S, Lee J, Lee JH. Effects of hydrogen donating or metal chelating antioxidants on the oxidative stability of organogels made of beeswax and grapeseed oil exposed to light irradiation. *J. Food Sci.* 83(4) (2018)
- Jung J, Yi BR, Kim MJ, Lee JH. Influence of Different Moisture Contents on the Stability of Tocochromanols in Bulk Oils at 25°C Storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 95(2):197-207 (2018)
- Kamal Eldin A, Appelqvist LÅ. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids* 31(7):671-701 (1996)
- Kerrihard AK. Oxidative stability of commodity fats and oils: modeling based on fatty acid composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 92:1153-1163 (2015)
- Kim JY, Kim MJ, Lee JH. Role of moisture on the lipid oxidation determined by D₂O in a linoleic acid model system. *Food Chem.* 146:134-140 (2014)
- Kim JY, Kim MJ, Yi BR, Oh S, Lee JH. Antioxidant properties of ascorbic acid in bulk oils at different relative humidity. *Food Chem.*



- 176:302–307 (2015a)
- Kim JY, Kim MJ, Yi BR, Oh S, Lee JH. Effects of relative humidity on the antioxidant properties of α -tocopherol in stripped corn oil. *Food Chem.* 167:191–196 (2015b)
- Laguette M, Bayrasy C, Panya A, Weiss J, McClements DJ, Lecomte J, Decker EA, Villeneuve P. What makes good antioxidants in lipid-based systems? The next theories beyond the polar paradox. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 55(2):183–201 (2015)
- Laguette M, Bily A, Roller M, Birtić S. Mass transport phenomena in lipid oxidation and antioxidation. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 8:391–411 (2017)
- Lee C, Yi BR, Kim S, Choi HS, Kim MJ, Lee JH. Volatile profiles and involvement step of moisture in bulk oils during oxidation by action of deuterium oxide (D_2O). *Food Sci. Biotechnol.* in press (2018)
- Lee JH, Decker EA. Effects of metal chelator, sodium azide, and superoxide dismutase on the oxidative stability in riboflavin-photosensitized oil-in-water emulsion systems. *J. Agric. Food Chem.* 59(11):6271–6276 (2011)
- Min D, Boff J. Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 1(2):58–72 (2002)
- Nawar WW. Lipids. pp. 4177–4182. In: *Food Chemistry*, 3rd edn. Fennema OR (ed). Marcel Dekker, New York, USA (1996)
- Niki E, Saito T, Kawakami A, Kamiya Y. Inhibition of oxidation of methyl linoleate in solution by vitamin E and vitamin C. *J. Biol. Chem.* 259: 4177–4182 (1984).
- Oh S, Lee C, Kim S, Choi H, Kim MJ, Lee JH. Oxidative stability and volatile formations in linoleic acid- D_2O models in the presence of deuterium or electron donors. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 94(11):1385–1392 (2017)
- Park JW, Kim JY, Kim MJ, Lee JH. Evaluation of oxygen-limitation on lipid oxidation and moisture content in corn oil at elevated temperature. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 91(3):439–444 (2014)
- Schwarz K, Huang SW, German JB, Tiersch B, Hartmann J, Frankel EN. Activities of antioxidants are affected by colloidal properties of oil-in-water and water-in-oil emulsions and bulk oils. *J. Agric. Food Chem.* 48(10):4874–4882 (2000)
- Yi BR, Kim MJ, Lee SY, Lee JH. Physicochemical properties and oxidative stability of oleogels made of carnauba wax with canola oil or beeswax with grapeseed oil. *Food Sci. Biotechnol.* 26(1):79–87 (2017)
- Yi BR, Kim MJ, Lee JH. Oxidative stability of oil-in-water emulsions with α -tocopherol, charged emulsifier, and different oxidative stress. *Food Sci. Biotechnol.* in press (2018)
- Zhong Y, Shahidi F. Antioxidant behavior in bulk oil: limitations of polar paradox theory. *J. Agric. Food Chem.* 60(1):4–6 (2012)