

새로운 非吸收性 抗酸化劑 ANOXOMER에 대하여

김 덕 응

〈漢陽女子專門大學 食品營養學科 教授〉

① 머릿말

抗酸化劑에 대한 種類도 상당히 많지만 여기서 새로 論考드리고자 하는 것은 1972년부터 8년 동안에 걸쳐 美國 DYNAPOL 연구소에서 새로 개발한 非吸收性抗酸化劑인 “ANO-XOMER”에 대하여 여기에 참여했던 NED. M. WEINSHENKER氏의 논고를 중심으로 몇가지를 역술코져 한다.

이 연구진들은 1970년대 초반에 毒性(toxic effects) 또는 가능성 있는 毒性物質(potentially toxic effects)이 기존 抗酸化劑를 개발하기에 이르렀다. 따라서 이들은 非吸收성을 目標로 하여 거대한 化學構造物을 合成하기에 이르렀고 抗酸化劑로서의 性質, 生物學的인 毒性試驗 關係, 各種 食品에 대한 活性度를 광범위하게 시험하게 되었으며 결국 1980년 8월 18일 FDA에 정식으로 허가 신청을 내게 되었다.

그래서 이들의 계획과정과 구조, 성질, 활성도를 중심으로 요약해서 論考하고 한다.

② ANOXOMER의 研究目標

ANOXOMER의 研究목표는 人體에 抗酸化

劑가 非吸收될 수 있도록 巨大分子構造物의 형태로 重合體(polymer)를 만들어 毒性으로부터 安全性을 보호하자는데 있었다. 그러기 위해서 최초 모든 안전성 계획으로 生物學的인 不活性의 광범위한 평가를 포함시켜 연구에 임했다.

다시말해서 쥐, 생쥐, 모르모트와 사람에 대한 광범위한 흡수와 대사에 관한연구, 微生物과 포유동물의 細胞變異, 쥐·생쥐와 개의 急性毒性研究(acute studies), 90일간의 쥐와 1년간의 개에 대한 經口亞慢性毒性研究(subchronic studies), 쥐의 기형학(teratology)적 연구, 쥐의 3세대 번식과 기형학적 연구, 쥐·생쥐의 經口慢性毒性(chronic-)의 일대기의 연구 그리고 광범위한 肝(liver)과 腸內酵紙(intestinal enzymes)의 연구, 또 腸內 microflora의 분석과 형성들이 포함되었다.

즉 消化와 吸收에 있어서 거대한 molecular size의 안전한 重合體는 毒性이 전혀 없는 어떤 生物學的 利益이 발휘된다는 것이었다.

한 예로서 우리가 먹는 대부분의 식품들은 triglyceride와 같은 커다란 分子나 蛋白質이나 澱粉과 같은 重合體들의 형성을 볼 수 있다. 이들 物質들은 혈관으로 들어 갈 수 있도록 腸을 통하여 쉽게 吸收되는 작은 分子들

로 소화과정에서 최초로 분해하여 낮추는 것이다. 消化는 胃에서 酵素와 酸에 의하여 보조받는데 부가적으로 대부분의 有機分子들에 대해서 腸자의 microflora 형성조건을 갖도록 하는 것이 극히 엄격해야 한다는 것이었다.

우리들이 만약 이들 조건들에 대한 巨大分子(macromolecules)의 저항을 만들기 위한 적절한 방법으로 그들의 吸收를 피하면 그 배설물은 배설경로를 통해서 나갈 수가 있게 된다는 것이다. 이러한 방법으로 腸內器官의 접촉을 피할 수 있고 毒性的의 위험을 최소로 줄일 수 있게 된다. 이들 연구의 접근은 C.M.C(carboxy methyl cellulose 糊料일종)와 같은 物質을 전에 연구한 기초를 경험으로 살려 C.M.C를 실제로 非吸收性으로 하기 위해 動物實驗에서 放射線 物質의 수단으로 처리되었다.

그 열쇠는 分子量(M.W)과 안정된 성질을 유지할 수 있도록 하나의 抗酸化劑의 作用을 어떤 合成重合體로 하기 위해 설정하였던 것이다.

여러가지 다양한 접근을 고려한 후 이것은 phenol 物質을 이용하여 농축된 重合體를 성취시켰으며 식품의 항산화제로 널리 사용하고 있는 BHT, BHA와 TBHQ의 혼합물과 비슷한 최종 작용을 갖도록 했다. 1976년에 N.M. WEINSHEKER들은 접근 결과를 발견할 수가 있었다. 또 계획의 양상은 성질의 한 균형을 고려하였다.

한편으로 제품은 부적당한 점도의 첨가됨이 없이 食用油脂를 녹이지 않으면 안된다. 그러므로 分子量은 너무 크지 않도록 요구되었다. 그리고 다른 한편으로는 그 分子量이 吸收되지 않게 배제될 수 있도록 적절히 重合시키지 않으면 안된다. 또 이 연구자들은 ANOXMER의 放射線 수준의 分子量의 抽出物을 갖기 위

하여 각종 실험결과 성취되었다.

이 열쇠의 상호관계를 限界지우기 위해 유사한 重合體로 하였고 최종적으로 거의 4,000 daltons의 최적 分子量을 선택하였다.

分子量測定은 polystyrene sulfonate standard에 달린 gel permeation chromatography로 하였다. Anoxomer는 하나의 single-MW 제품이 아니고 4,000daltons에서 최적의 peak 중심부에 대한 分子量을 한 분배물로 선택한 것이다. 그래서 절단된 吸收性分子量을 제거하기 위하여 特別한 精製方法으로 이 천연분배물의 낮은 종말을 제거 시켰다.

1978년 parkinson등과 1979년 walson 등에 의해 사람을 포함해서 몇 종의 흡수시험결과 우리들의 MW예상과 소화의 압박감으로부터 重合體의 안정성을 확증하게 되었다.

또한 다른 기능그룹의 균형을 한계지을 필요가 있으므로 製品의 加工過程에서 제품에 대한 移行効力(carry-through)성이 大量 oil의 직접사용으로 부터 가능한 한 넓은 범위에 적용되도록 하였다. 이것이 hydroquinone : hydroxyanisole : phenol을 각각 13 : 45 : 42의 비율로 선정하므로써 성취될 수 있었다.

③ ANOXOME의 性質

최초 poly AOTM-79로 붙여진 ANOXOMER는 각종 食用油脂에 잘 용해되었고 전형적인 유기용매에도 잘 녹는 것은 포 1에서와 같다.

적어도 10% 농축물은 직접 첨가에 의하여 각종 기름이 조합할 수 있어야 하며 경미한 加熱로써나 강한 절단 혼합물에서도 혼합될 수 있어야 한다.

항산화제는 보통 사용되는 조건하에서도 색, 臭氣, 맛이 없어야 한다.

제품은 순수한 분말(powder)로써 또는 옥

〈표 1〉 SOLUBILITY OF ANOXOMER in various solvents^a

Solvent	Solubility at 25°C (g/100ml)	Solvent	Solubility at 25°C (g/100ml)
Water	(insoluble)	Corn oil	ca. 20
Glycerine	(insoluble)	Cottonseed oil	ca. 20
Propylene glycol(PG)	(insoluble)	Soybean oil	ca. 20
Hexane	0.022	Cottonseed/soybean blend	ca. 20
Ethanol	> 20	Palm oil, refined	ca. 20
Drethyl ether	>100	Peanut oil	ca. 1.0
Chloroform	>100	7 : 30 GMO : Corn oil	>10
Dioxane	>100	67 : 29 : 4 GMO : Corn oil : PG	ca. 5
Tetrahydrofuran	>100	65 : 28 : 4 : 3 GMO : Corn oil : PG : Citric acid	ca. 5
Benzene	>100		
Acetone	>100		
Glycerol monooleate (GMO)	ca. 10		

^aFrom Furia and Bellonca(1977)

〈표 2〉 PHYSICAL PROPERTIES OF ANOXOMER

Appearance	Off-white powder
Particle size	≤180μ
Bulk density	.5g/ml
Moisture content (Karl Fischer)	<1.0%
Peak molecular weight ^a	ca. 4,000daltons
UV spectrum :	
λ _{max}	287nm
αλ _{max}	13.5(g/L) ⁻¹ cm ⁻¹
α _{264nm}	6.70(g/L) ⁻¹ cm ⁻¹

^aPeak molecular weight, relative to a polystyrene calibraton, by gel permeation chromatography

수수 기름내의 10% 농축물에서도 통상적으로 평가받을 수 있도록 적절하여야 한다. 표 2는 분말에 대한 시험으로 여러가지 성질을 나타낸 것이다.

ANOXOMER는 熱安定性이 매우 좋은 것을 볼 수 있다. 공기중에서 thermal gravimetric 分析機로 분석한 결과 매우 안정하였고 또 굽거나(baking) 튀기(frying)거나 그들이 대응하는 온도 조건하에서도 揮發性이 거의 없음을 보여 주었다.

이 연구진들은 식용지방으로 증기증류의 조건하에서 휘발성을 연구하였고 장기간에 걸쳐서 물리적 손실은 1% 미만이었음을 발견하였다. 이것은 TBHQ, BHA의 휘발성에 맞먹으며 frying 조건하에서 BHT와 맞먹는다. 실제적인 손실은 30~60분내에서 일어난다.

H. P. L. C(High pressure liquid chromatography)에 의한 ANOXOMER의 분석은 depolymerization이 약 6시간동안 튀김온도인 190°C 이상에서 熱處理하는 동안 생성되지 않았다는 것이 지적되었다. Depolymerization이 없다는 것은 매우 중요하며 낮은 MW 吸收物質이 높은 압력조건하에서도 형성되지 않는다는 것이며 이들 압력의 Sample은 Ames test에 의해 평가되었으며 non mutagenic을 발견할 수 있다.

④ ANOXOMER의 活性度

(1) 油脂(oil & fats)의 活性度

Anoxomzr의 기본적인 活性은 各種油脂를 AOM 방법에 의해 측정하였는데 그결과 좋

〈표 3〉 EFFECTIVENESS OF ANOXOMER vs that of a combination of BHA and BHT in protecting against rancidity of a deep-frying fat during repetitive fryings

No. of days of frying	47ppm BHA +52ppm BHT		150ppm anoxomer		300ppm anoxomer	
	Peroxide value (meq/kg)	Anisidine value*	Peroxide value (meq/kg)	Anisidine value*	Peroxide value (meq/kg)	Anisidine value*
Test 1						
2	0.53	—	0.64	—	—	—
4	0.37	—	0.00	—	—	—
11	1.96	41.0	2.25	53.3	—	—
Test 2						
0	0	7.0	—	—	0	6.1
10	0	10.7	—	—	0	8.2
11	1.0	21.3	—	—	1.0	21.7
12	2.0	29.1	—	—	1.5	29.0
13	1.5	28.8	—	—	2.2	28.4
14	1.4	37.5	—	—	1.2	33.6
17	2.8	40.8	—	—	1.4	35.0

*See Holm(1972)

은 活性(activiting)을 보여 주었다. 對照區(control)를 포함해서 모든 경우에 50ppm citric acid를 synergist로 사용하였고 실험은 특별히 순수하고 낮은 peroxide, vitc가 낮은 油脂를 사용하여 활성도를 보았다. 각종 油脂에 ANOXOMER 농축물을 100ppm~1,000ppm 까지 증가시켜 본결과 많은 抗酸化劑는 어떤 수준을 넘어서면 酸化促進(Prooxidant)이 시작되는데 ANOXOMER는 어느 일정조건에서 시험해 보면 이 효과를 볼 수 없다.

200ppm 이상으로 사용하면 측정된 安定性의 data로 기초가 되므로 매우 기대가 된다. 안정성의 data는 100배의 안정성으로 높은 이용율에 이르게 된다.

(2) 食品 Systems에서의 活性度

주요 유럽기름업자에서 얻은 식품 system에서의 실험결과는 표 3에서 보여준 바와 같다.

이 연구에 의하면 20%대두유, 70%의 액체 팜유, 10%의 硬性팜유를 함유한 deep-frying fat를 혼합하여 거듭되는 튀김을 17일 동안 실시하였다.

그 결과 AOM시험에서 活性이 일치되는 것을 보았고 조금씩 증가된 농축물에서도 活性이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 300ppm의 ANOXOMER에서 튀김한 것을 17일 동안의 결과를 보면 기름의 peroxide value가 단지 1.4 meq/kg인 것을 볼 수 있다.

또한 Anisidine value(1972 Holm)의 data는 peroxide들의 두번째 파괴物質들로서 aldehyde들의 형성을 조절할 수 있는 ANOXOMER의 효과가 있음을 지적하였다. 수소처리한 대두유상에 potato chip의 제품은 ANOXOMER를 1,000ppm으로 이용할 때 기름의 생명은 한 증가를 가져왔음을 가르켜 주었다.

그리고 기름의 현저한 저해작용이 있었고 또 chips에서의 移行効果는 예리한 평가로 측정되므로써 보존수명(shelf life)이 증가되는 것을 볼 수 있었다. 한편 이들 연구진들은 oxygen bomb method를 이용해서 불안정한 천연레몬香油(LEO)에 대하여 ANOXOMER의 活性을 측정하였다. 이 시험에서 LEO는 어떤 압력분배내에서 100°C, 65psig의 최초 산소 압력을 측정하였다. 시간상 저해시간은 측정된

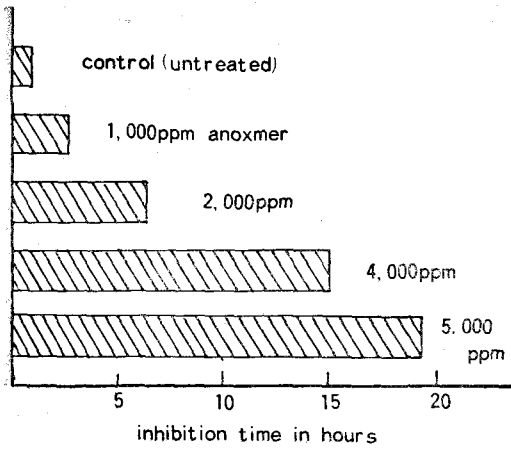


그림 1 ANOXOMER IN LEMON OIL ESSENCE : effectiveness in protecting against oxidative degradation, as measured by the oxygen bomb test

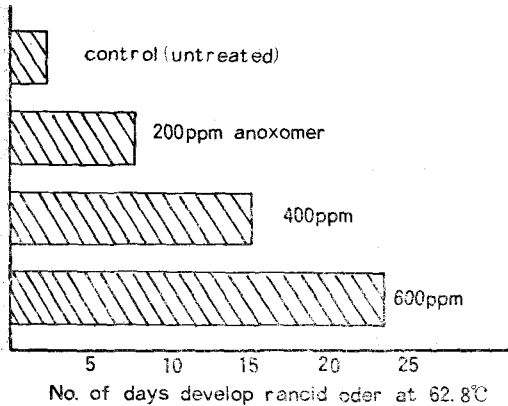


그림 2 ANOXOMER IN SUGAR COOKIES : effectiveness in protecting against rancidity, as measured by the Schaal oven test

산소소비가 시작되는 때부터 측정하였다. 그림 1에서 보듯이 ANOXOMER는 LEO의 酸化的 퇴화(degradation)에 대한 보호를 위해서 1,000~5,000ppm 까지의 농축물에서 보다 효과적인 진행을 보였다.

또 Lard에 ANOXOMER를 첨가하여 AOM data나 휘발성에 대한 ANOXOMER의 결핍을 설탕 쿠키를 한 방제품에서 효력이행성을 조사하였던 바 모든 sample에는 citric acid를 가졌

고 지방함량은 25%였다. ANOXOMER는 여러 수준의 lard를 첨가한 쿠키에 혼합시키고 그 쿠키는 유리병에서 62.8°C schal oven test를 실시하였다. 그리고 그 검체는 날마다 혼련된 panel원에 의해 평가하도록 했으며 그 결과에 대한 것은 그림 2와 같으며 ANOXOMER를 증가시킨 농축물은 shelf life가 의미있는 증가를 볼 수가 있었다. 다른 항산화제와 비교해 볼 때 BHT와 TBHQ의 적당한 한계는 200ppm 인데 확실히 24일과 26일에서부터 산패가 발휘되는 것을 볼 수 있다.

(3) 他脂肪(fats)에서의 活性度

ANOXOMER로 다른 動物性脂肪을 시험해 본 결과 酸敗를 늦추는데 効果的이라는 것을 볼 수 있었으며, 용해한 chicken fat에 ANOXOMER와 혼합한 농축물로 응력(stressing)이 있으면서 80~110°F에서 活性도 증가되는 것을 보여주었다. peroxide value가 10meq/kg에 도달하면 그 지방은 酸敗가 고려되지 않으면 안 된다. 이 수치는 flavor나 aroma의 관능검사에서 실증된 것이다.

ANOXOMER의 800ppm에 대한 연구는 36주 이상 계속되지 않았으나 그것은 peroxide value가 그 시점에서 5.1meq이 되었지만 그 지방은 관능검사에서 만족될 만한 것으로 아직 고려될 수 없지 않나 생각된다. 110°F에서의 200, 500, 800ppm의 ANOXOMER를 함유한 sample에서 14주 동안 酸敗로부터 보호되었다 한다.

또 어떤 肉類의 지방조직에서 ANOXOMER를 polyserbate 20에 분산시키고 그리고 동근 터키육의 파이에 20ppm을 혼합하였다. 그 파이는 12일 이상 1.1°C에서 저장하여 그 다음에 요리된 것과 원료와를 비교평가하였으며 酸敗를 늦추기 위한 효과가 Sniff test를 이용

해서 훈련된 6명의 panel원으로 측정하였다. off-flavor나 odors를 가지고 있는 aldehyde의 최저수준은 酸敗진전의 저해에 하나의 좋은 지적을 주었다.

표 4에서 보여준 바와 같이 sniff test결과 ANOXOMER가 酸敗의 진전을 저해시켜 주었음을 지적하고 있는데 이것은 TBA價에서 측정된 바와 같이 ANOXOMER를 함유한 원료와 조리한 고기에서 aldehyde 형성이 파격적으로

<표 4> INHIBITION OF RANCIDITY in ground turkey meat

Sample	Mean sniff test score ^a		Mean TBA value	
	After 1 day	After 12 days	After 1 day	After 12 days
Raw				
Control	—	—	1.06	2.73
With 200 ppm anoxomer	—	—	0.49	0.59
Cooked				
Control	5.67	5.00	4.20	5.07
With 200 ppm anoxomer	6.17	6.17	0.62	0.94

^a10 point hedonic scale with 1 the worst and 10 the best passible score

감소한 사실이 입증되었다.

(4) 重合體로서의 活性度

ANOXOMER는 plastic제품 계통의 polypropylene이나 polyisoprene과 같은 合成重合體系에서도 사용될 수 있는 抗酸化劑로 고려의 대상이 되고 있다. 이들 體系에서 그 자신이 홀로 사용될 때 비록 抗酸化劑로 無色으로 될 지라도 FDA에 허가되어 있는 각종 synergist의 첨가로 그 문제는 정복할 수가 있다.

Ca-stearate나 distearyl-dithioproprionate (DSDTP)는 부분적으로 0.1% 정도에서 효과가 있다. Synergist가 없는 실험에서 ANOXOMER는 polypropylene에 하나의 가공安定劑로서 Hercules(profax)는 평가하고 있다. 이 항산화제는 0.1% 정도에서 혼합되었고 그 혼합을 500~540°F에서 추출을 반복하도록 하였으며, 각 추출후 용융流動率(melt flow rate)의 측정은 polypropylene의 熱하강을 지적케하였다. 重合體를 낮추므로서 粘度는 감소되었고 melt flow rate는 증가되었다.

<표 5> PROCESS STABILIZATION of polypropylene

Stabilizer	Melt flow rate(g/10min)					
	After 1 extrusion		After 3 extrusions		After 5 extrusions	
	At 500°F	At 540°F	At 500°F	At 540°F	At 500°F	At 540°F
None (Control)	0.96	2.2	4.25	8.1	6.01	28.2
BHT ^a	0.12	0.23	0.23	2.9	0.33	5.8
Anoxomer ^a	0.16	0.21	0.21	0.5	0.30	1.3

^aAt 1% level

<표 6> PROTECTIVE EFFECT OF ANOXOMER against oxidation of styrene butadiene bubble gum base, as measured by the oxygen bomb test

Sample	% oxidation after :						
	0 hr	12	24	36	48	60	70
Control	0	40	66	82	100	—	—
With 500ppm anoxomer	0	22	45	57	71	83	90
With 1,000ppm anoxomer	0	7	9	13	24	31	38

표 5에서 polypropylene의 加工安定性を 볼 수 있으며 또 탄성체(elastomer)에 대한 응용은 식용껌기초제(Gum base)로써 증명되었다. ANOXOMER는 500~1,000ppm으로 거품이 이는 껌기초제인 styrene-butadiene copolymer (SBR)에서 혼합할 수가 있었고 또 70°C에서 최초압력이 100 psig인 oxygen bomb test를 이용해서 껌기초제의 어떤 불안정한 sample과 비교한 결과 100 psig로부터 0 psig까지의 압력에서의 감소는 완전한 酸化를 가르켜 주었다.

표 6에서 보는 바와 같이 1,000ppm에서의 ANOXOMER는 酸化를 늦추는데 매우 효과적이었다. 즉 그 對照區는 48시간 후에는 완전히 산화되었는데 1,000ppm의 ANOXOMER를 갖은 sample에서는 일정한 지점을 기준으로 해서 24%만이 산화되었다. 비록 70시간 후에,

1,000 ppm의 ANOXOMER를 갖은 sample에서는 38%만이 산화되었다.

⑤ 結 論

ANOXOMER는 적절한 巨大分子의 重合體로써 非吸收性 物質이기 때문에 毒性으로 부터의 安定性を 確證하여 生物學的인 不活性을 갖는다는 것은 획기적인 抗酸化劑로 사료되며, 또 食品加工適性에 있어서도 기존 抗酸化劑의 性質 이상으로 여러가지 應用에 있어서 식품에 직접 또는 간접으로 抗酸化劑로써 一般目的에 효과적이라는 점은 매우 고무적이며 크게 각광받는 抗酸化劑가 되리라 믿는다.

〈지면관계로 참고문헌은 생략함〉

건강은 예방에서 행복은 건강에서