

국내외기술정보

천연 산화방지제들의 항산화효과
측정법에 대한 고찰

이 옥 숙
표준화연구부

합성 식품첨가물에 대한 소비자들의 기피 현상으로 인해 식용유지나 식품 중 지방질성분의 산화안정성을 향상 시킬수 있는 천연 산화방지제에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. 천연 산화방지제의 항산화효과와 식용유지 및 에멀전의 산화안정성을 측정한다는 것은 산화의 조건이나 방법상의 모호성을 고려할 때 참 어려운 일이다. 천연 산화방지제가 발휘하는 항산화효과는 산화의 조건에 따라, 산화의 정도와 종말점을 분석하는 방법에 따라 신중하게 해석되어야 한다. 따라서 본 고에서는 지질의 산화안정성과 천연 산화방지제의 항산화효과를 측정하는데 있어 최근에 많이 사용되고 있는 몇몇 방법들에 대해 고찰하고자 한다.

산화, 그 중에서도 특히 자동산화를 일으킬 수 있는 물질들의 종류는 식용유지나 각종 식품 중의 지방질성분 이외에도 매우 다양하다. 이와 같은 산화되기 쉬운 물질들의 산화를 억제하는 작용은 일반적으로 항산화작용(antioxidant activity)으로 불려지고 있다.

자동산화는 공기 중의 산소와 기질분자 사이의 결합에 의해서 일어나는 유리라디칼 반응이므로 산소의 참여가 완전히 차단될 수 있는 경우에는 자동산화의 방지도 가능하다. 그러나 지속적으로 또는 간헐적으로 공기 중의 산소에 노출될 수 있는 여건하에 있는 기질의 경우, 어떤 물리적이거나 화학적 방법도 그 기질의 자동산화를 근원적으로 방지할 수는 없다.

현재까지 사용되어온 거의 모든 산화억제방법의 기본적인 작용은 자동산화의 초기반응에서 라디칼 형성요인 또는 라디칼 형성 촉진요인을 제거하거나, 자동산화의 연쇄반응에서 활성 유리 라디칼을

흡수, 제거함으로써 일부 라디칼 반응을 차단하여 자동산화속도를 억제하는데 있는 것으로 생각되고 있다. 한편 자동산화 속도의 억제는 유도기간(induction period)의 연장, 즉 산패발생시기의 연장을 그 결과로서 가져오게 한다.

이상과 같은 자동산화과정의 억제는 저장 또는 가열온도의 하향조정, 빛의 조사의 차단 등의 물리적 요인들 뿐 아니라 각종의 특정 화합물을 기질에 첨가함으로써도 달성할 수 있다. 이와 같이 한 기질의 자동산화를 효과적으로 억제하는 물질은 오래전부터 산화방지제(antioxidant)로 불리워져 왔다.

유지의 산화는 식품의 산패(rancidity)를 발생시키며 비록 유지의 함량이 극히 낮은 식품의 경우에 있어서도 그 식품의 저장수명을 결정하는데 있어서 종종 결정적인 요소가 된다. 고도 불포화지방의 산화기작이나 산화방지제들의 항산화작용 및 식품의 산패발생에 있어서의 지질 산화생성물들의 분

해 등에 대한 이해를 넓히기 위해 많은 연구들이 행해졌다. 지난 15~20년에 걸쳐 합성 산화방지제가 갖는, 그러나 아직은 잘 밝혀지지 않은, 위해적인 효과때문에 천연 산화방지제의 사용이 주목을 받고 있다.

지질의 산화안정성 측정에 대한 문헌들은 매우 방대하다. 그러나, 여러 가지 산화방지제들의 효과를 비교한 데이터들은 그 방법상에 있어 특히, 적절치 못한 산화조건, 채택과 같은 방법상의 문제점때문에 그 결과들을 이해하기가 어려울 때가 있다. 천연 산화방지제의 효과를 측정하는 것은 더우기 그것이 정제되지 않은 추출물일 경우 유지와 에멀전에 있어 복잡한 계면현상(interfacial phenomena)을 일으켜 분석상의 문제를 야기하기 때문에 특히 어렵다.

측정방법상 있을 수 있는 많은 함정들이 Ragnarsson과 Labuza에 의해 인지되었으나, 불행하게도 최근 그들의 견해가 간과되고 있다. 그들은 산화안정성 평가에 있어 측정방법을 잘못 선택함으로써 연구결과의 많은 부분들이 유효하지 않을 수 있다는 결론을 내리고 있다. 이와같이 지질의 산화와 관련된 데이터를 해석하는데 있어서는 실험에 사용된 방법들이 가지고 있는 제한성을 반드시 고려되어야 한다. 식품에 있어 천연 산화방지제의 사용과 새로운 식물유 및 혼합유의 개발이 관심거리가 되고 있는 요즈음 식품유지와 식품 지질의 산화안정성을 측정하고 산화방지제의 효과를 측정하는데 있어 최근 많이 사용되고 있는 방법들을 재검토하는 것은 바람직한 일이라고 사료된다.

안정성 가속시험 (Accelerated stability test)

유지의 산화안정성 또는 산화용이성을 측정하기 위해서는 표준화된 조건하에서 가속산화시험을 행하고 산화적 변패의 시점을 측정하기 위해 적절한 종말점이 결정된다. 온도, 금속 촉매제, 산소압, 진탕 등의 몇몇 변수들이 유지와 에멀전의 산화와 산패의 발생을 가속시키기 위해 조절될 수 있다. 유도기간이란 산패가 발생하는 시기 또는 유지의 물

리적·화학적 변화가 현저하여지는 시점까지의 기간을 말한다. 표준 조건하에서 측정된 유도기간의 길이는 일반적으로 항산화효과 판정의 지표로 사용된다. 그러나 실질적인 목적으로는 유도기간을 토대로 예견된 식품과 유지의 산화안정성은 실제제품의 저장 수명과 연관이 있어야 한다. 가속산화시험은 각 시험군별로 조정되어야 하며 그때의 시험 조건들은 가능한한 식품이 저장되는 조건과 유사하게 유지되어야 한다.

가열은 산화속도를 가속시킬 수 있는 가장 일반적이고도 효과적인 수단이다. 산화방지제 존재하에서는 지질산화의 활성화에너지가 증가하는데, 이는 산화방지제가 전체 활성화에너지를 증가시킴으로 산화반응속도를 늦추기 때문이다. $1/T$ 대 \log (전체 반응 상수)로 표시된 Arrhenius plot을 보면 온도가 감소할수록 산화방지 효과가 증가하는 것을 볼 수 있다. Ragnarsson과 Labuza에 의하면 일부 산화방지제의 경우 높은 온도에서 측정된 산화방지력은 그보다 낮은 온도에서 측정된 것보다 대개의 경우 낮다고 한다. 그러므로 산화방지제의 함량이 낮은 원래의 유지와 여기에 산화방지제가 첨가된 유지간에는 온도계수의 차이가 있게 된다. 산화방지제의 활성순위는 어떠한 온도조건에서 시험되었는가에 따라 달라진다. 따라서 낮은 온도에서의 항산화효과를 예견하기 위해서는 몇가지 다른 온도조건하에서 몇가지 시험을 병행할 필요가 있다.

제품의 저장수명을 측정하는 가속시험방법에 대해 Ragnarsson과 Labuza 및 Rossell이 이해하기 쉽게 고찰해 놓은 것이 있다. 전통적으로 사용되고 있는 안정성 시험들의 조건과 특징을 산화조건, 심한 정도순으로 <표 1>에 나타내었다. 실온에서 행한 안정성 시험은 그 조건이 식품의 실제 저장조건과 유사하기는 하지만 산화의 진행속도가 실제치에 도달하기에는 너무나 느리다. 더우기, 그러한 느린 산화조건에서는 오랜 저장기간동안 통제하기 어려운 여러 변수들에 의해 그 결과의 재현성이 떨어질 수 있다.

광선이나 금속으로 산화를 촉진시킴으로서 실험의 결과를 빨리 얻을 수는 있으나 광감제(sensitizer) 존재하에서의 광산화는 대개 식품에서 일어나

는 유리 라디칼 자동산화의 기작과는 다른 기작을 갖는다. 광산화(photo-oxidation)는 자동산화의 결과로 생성되는 것과는 다른 종류의 휘발성 분해 생성물을 형성하고 다른 정도의 냄새를 발생하는 냄새 전구물질들(flavor precursors)을 형성한다. 동시에, 금속에 의해 촉진되는 산화는 일차 과산화물의 양에 비해 더 많은 비율의 분해된 카아보닐 화합물들을 형성하는 점에서 일반적인 산화와 차이가 있다.

산소흡수에 따른 무게의 증가에 토대를 둔 중량법(weight-gain method)은 그리 민감한 방법은 아니다. 이 시험법에서는 산화의 종말점에 도달하기 위해서는 고도 불포화지방에서 산패취가 감지되는 정도 이상의 산화정도가 요구된다. 60~70°C 에서 행해지는 오븐 테스트(Schaal oven test)는 그와 관련된 문제점이 적다. 이때 종말점은 낮은 산화정도에서 나타나며 그 결과는 실제로 측정된 저장수명과 잘 연관되어 진다. 60°C에서는 부반응의 수가 최소화되나 100°C 나 100°C 이상의 온도에서는 부반응에 의해 다른 결과들이 초래될 수 있다.

산소흡수법(oxygen uptake), 산소용기법(oxygen bomb), 활성산소법(active oxygen method, AOM) 및 랜시매트(Rancimat)법과 같이 고온에서 행해지는 시험들은 지질의 산화 기작이 상온에서와는 상당히 다르기 때문에 믿을만하지가 않다. 자동화된 AOM 및 랜시매트법에서는 산화결과 형성된 휘발성산에 의해 산화정도가 측정되는데 이 휘발성산들은 고온에서나 유용한 지표이므로 정상적인 저장조건에서는 그리 관련이 많지 않다.

고온에서 행해지는 안정성 시험법들이 갖는 제한성은 다음과 같다.

- 높은 온도에서는 산소의 용해도가 감소하기 때문에 산화속도가 그 산소농도에 의해 영향을 받게 되며 ;
- 산화가 급속도로 일어나 산소의 이용성이 급속도로 변화하며 ;
- 산화가 상당히 진행되어 산패취 발생이 감지되는 점 이상에서 유통기간이 측정되며
- 중합(polymerization)이나 환형성(cyclization)과 같은 부반응이 중요한 반응이 되나 이는 정상

- 적인 저장 온도에서는 연관이 없으며 ;
- 이러한 조건하에서 행해진 산화 분석치들은 의심스러운 값을 갖게 되며 ;
- butylated hydroxyanisole(BHA)과 butylated hydroxytoluene(BHT)과 같이 휘발성을 갖는 산화방지제들은 높은 온도에서 상당량 손실되며
- 천연 추출물의 페놀성 산화방지제들은 높은 온도에서 분해되는 등 여러가지 제한성을 갖게 된다.

표 1. 안정성 가속시험법들

시험법	조 건	특 징
상온저장 (Ambient storage)	실온 대기압	너무 느림
광선 (Light)	실온 대기압	기작이 다름
금속 촉매 (Metal catalyst)	실온 대기압	분해가 더 잘됨
중량법 (Weight-gain method)	30~80°C 대기압	종말점이 의심스러움
오븐시험법 (Schaal oven)	60~70°C 대기압	문제가 별로없음
산소흡수법 (Oxygen uptake)	80~100°C 대기압	기작이 다름
산소용기법 (Oxygen bomb)	99°C 65~115 psi O ₂	기작이 다름
활성 산소법 (Active oxygen)	98°C 공기주입	기작이 다름
랜시매트법 (Rancimat)	100~140°C	종말점이 의심스러움

100°C에서 산화된 유지에 대하여 과산화물가(peroxide value, P.V.), 공액다이엔(conjugated diene) 또는 카아보닐가(carbonyl value)를 측정하는 것은 일차 과산화물들이 상승된 온도조건하에서는 분해되어 다른 분해산물을 형성하기 때문에 그리 적합하지가 않다. 게다가 중합반응과 분해반응(cleavage reaction)과 같은 부반응이 발생하여 그 결과의 신뢰성도 떨어지게 된다. 유통기간의 중요성은 측정하고자하는 각 유지의 불포화도에 영향을 받는다. 종말점으로 50~100 meq/kg정도의 높은 과산화물가를 설정하는 것은 바람직하지 않은

것으로서 대두유의 경우 과산화물가가 10meq/kg 이하인 경우에도 냄새가 발생하고 품질의 변화가 일어날 수 있다.

문헌상의 몇몇 예들은 시험조건의 차이에 의해 얼마나 다른 결과가 얻어질 수 있는지를 보여 준다. 토코페롤의 여러 가지 동족체들, 아스콜빈산 및 아스콜빌 팔미테이트(ascorbyl palmitate)의 상대적인 항산화효과에 대한 일치하지 않는 결과들에 대해서는 이미 고찰된 바 있다.

100°C에서 행한 랜시매트 시험법에 의하면 대두유와 돼지기름의 산화안정성을 향상시키는 인지질 성분 가운데 포스파티딜에타놀라민(phosphatidylethanolamine, PE)이 가장 효과적이었다. 그러나 대두유는 천연 토코페롤 및 토코페롤과 상승적으로 작용하는 인지질을 함유하고 있기 때문에 그 효과는 온도에 매우 의존적이다. 이와같이 100°C에서 인지질과 토코페롤의 효과를 비교하는 연구에서 PE는 토코페롤과 상승작용을 나타낸다. 그러나 또 다른 연구에서는 디팔미토일포스타티딜에타놀라민(dipalmitoylphosphatidylethanolamine, DPPE)은 80°C이상의 온도에서만 상승작용이 발휘된다는 것을 보여주고 있다. 60°C에서 DPPE는 알파 토코페롤과 거의 상승작용을 발휘하지 않는다. 이러한 상승작용에 대한 온도의 영향에 대해서는 상승된 온도에서 인지질은 항산화활성을 갖게 된다는 Husain 등의 연구에 의해 그 원인이 명백해졌다. 이들은 50°C에서 난황 인지질이 메틸리놀레이트(methyl linoleate)의 산화안정성을 향상시키는 효과에 대하여 연구하였다. 180°C로 가열할 때 포스파티딜콜린(phosphatidylcholine, PC)과 PE는 갈색물질을 형성하며 이 물질들은 리놀레이트 하이드로퍼록사이드(linoleate hydroperoxide)의 형성을 저해하였다. 포화된 PC와 PE는 알파 토코페롤과 상승효과를 발휘하지 않았다. 그러므로 인지질, 특히 PE가 보여준 토코페롤과의 높은 상승효과는 결국 높은 온도에서 형성된 갈색물질에 의한 것이다.

다른 연구자들은 두 온도대에서 산화의 정도를 과산화물가로 측정하면서 대두유의 산화안정성을 카놀라유와 해바라기유의 산화안정성과 비교하였다. 그 결과를 보면, 60°C에서는 대두유의 안정성

이 가장 좋았고, 그 다음은 카놀라유, 해바라기유 순이었으나 100°C에서, AOM과 랜시매트법으로 측정했을 때 그 산화안정성은 카놀라유 > 대두유 > 해바라기유 순이었다. 60°C에서 과산화물가를 토대로 측정된 산화안정성은 관능평가와 가스크로마토그래피에 의한 휘발물질 분석결과와 잘 일치하였다. 이와같이 대두유는 카놀라유와 해바라기유에 비해 높은 관능점수와 낮은 휘발물질 함량을 갖는다. 이러한 연구결과는 각 식물성유지의 산화안정성 측정에 있어 산화온도와 산화를 측정하는데 사용된 분석방법에 따라 얼마나 다른 결과를 가져올 수 있는가를 말해주고 있다. 그러므로 Ragnarsson과 Labuza의 견해에 맞추어, 여러 유지의 산화안정성을 비교하기 위해서는 여러 온도에서 시험할 필요가 있다.

산화방법

지질의 산화정도를 측정하는 방법들에 대해서는 여러 연구자들에 의해 이미 고찰된 바 있다. 그들의 고찰에는 유지를 일정 조건에서 적절한 종말점까지 산화시키고 그 산화의 정도를 측정하는 것까지 포함하는 산화안정성 측정 전반에 대한 것이 언급되어 있다. 그 내용 중에는 제품의 저장수명과 소비자의 기호도를 예견하는데 얼마만큼 유용한가에 따라 관능검사 > 상부공간의 휘발물질 > 산소흡수 > 과산화물가 > 티오바비츄린산 반응 물질(thiobarbituric acid reactive substances, TBARS) > 리놀레인산과의 부산화에 의한 카로틴의 탈색 > 랜시매트 시험법의 증가된 온도하에서 형성된 단쇄(short-chain) 산에 의한 전도도 순으로 그 방법의 유용성에 서열을 매기고 있다.

냄새와 풍미에 근거한 관능검사 방법이 식품에 대한 소비자들의 기호와 연관된 가장 유용한 정보를 제공해 준다. 비록 이 방법은 너무 예민하기는 하지만 관능요원들이 받은 훈련의 질에 매우 많은 영향을 받는다. 동일한 식품에 대해서라도 실험실별로 관능요원들에 따라 매우 다양한 점수를 나타낼 수 있다. 가스크로마토그래피에 의한 휘발성 물

질의 분석은 풍미의 측정과 밀접한 연관이 있으며 따라서 관능 검사의 결과와 비교될 만한 가장 적합한 방법이다. 가스크로마토그래피 방법은 풍미와 냄새에 연관된 휘발물질 및 그 전구물질에 기원을 둔 유용한 데이터를 제공할 수 있다. 전체 및 각 휘발물질의 발생 정도가 관능검사의 결과와 연관될 수 있지만 각 휘발물질이 풍미에 미치는 중요도나 식품 지질의 풍미 안정성에 미치는 영향은 때로는 측정하기가 어렵다.

산소흡수법은 민감도에 제한이 있으며 유도기간이 종료된 정도의 높은 산화정도를 요구한다. 과산화물가의 측정은 지질의 산화를 측정하는데 있어 관능검사나 휘발물질에 대한 상부공간 분석법보다 덜 민감하고 정밀하지 못한 경험적인 측정방법이다. 산소흡수와 과산화물가 측정에 의한 정보는 60°C 이상의 온도에서 쉽게 분해되는 하이드로퍼록사이드의 양과 연관되어 있다. AOM 조건에서 가열된 지질의 과산화물가는 정상적 저장조건하에서의 산화정도와는 그 연관성이 적거나 거의 없다.

TBA가 측정은 불포화지질의 산화생성물과 TBA와의 반응에 의한 정색반응에 근거를 두고 있다. 이 방법은 민감하고 매우 정확하고도 간편한 방법이나 그 정보가 때로 오인될 수 있으며 많은 이차 산화생성물들이 TBARS를 형성하기 때문에 그리 특이적이지는 않다. 이중결합을 3개 이상 함유하는 고도 불포화지방산의 산화생성물에 대해 더욱 민감한 시험법이며, 주로 올레인산과 리놀레인산을 함유하는 지질의 산화생성물을 측정하는데는 그리 적당하지 못하다. TBA가는 갈색화 반응 생성물과 단백질 및 당의 분해산물과 같은 TBA 발색을 간섭하는 여러 성분들에 의해 더 높게 측정될 수 있다.

리놀레인산의 부산화(co-oxidation)에 의한 카로틴 탈색 정도에 대한 비색법은 간편하고도 민감한 방법이나 조제 추출물에 함유되어 있는 산화제 및 환원제에 의해 간섭을 받을 수 있다. 더우기 지질은 자연계에서 주로 트리글리세라이드의 형태로 존재하므로 리놀레인산은 그리 적절한 기질이 아니다.

랜시매트는 100°C나 그 이상의 온도에서 이루어지는 지방의 자동산화 과정에서 생성되는 의산(formic acid)과 같은 저급 지방산에 의한 전도도

(conductivity)의 변화를 자동적으로 측정하는 장치이다. 이 방법은 다른 방법들에 비해서 측정치를 얻기 위해서는 과산화물가 100 meq/kg 이상의 높은 정도의 산화 수준이 요구된다. 즉 정상적인 조건과는 거리가 너무 먼 산패수준에서 측정가능한 양의 유기산이 얻어지므로 높은 온도가 요구되기 때문에 종말점 산화지표는 그리 믿을만 하지 않다.

천연 산화방지제

식품에 천연 첨가물을 사용하려는 세계적인 추세 때문에 최근 천연 산화방지제에 대한 관심이 집중되고 있다. 천연 산화방지제는 그들이 식물체에 존재하고 있기 때문에 안전할 것으로 생각되며 합성 산화방지제에 비해 훨씬 바람직한 것으로 생각된다. 식품업계와 의료계에서 천연 산화방지제에 관심을 갖는 이유도 그들이 가지고 있는 건강상의 잠재적인 유효성에 기인하는 것이다. 식물체의 폴리페놀성 화합물들은 항돌연변이성과 항암작용을 가지고 있으며 아라키돈산 대사 조절제로서 작용하는 것으로 알려져 있다.

천연 산화방지제에 관해 이해하기 쉽게 서술한 몇몇 문헌들이 최근에 발표되었다. 불행하게도 일반적인 지질산화의 측정과 마찬가지로 식물체 추출물과 향신료의 항산화효과를 비교한 데이터들은 그 시험방법의 다양함과 산화조건의 의문성들 때문에 서로 비교 평가하기가 어렵다. 식용유지와 식품 지질 기질에 광범위하게 사용되고 있는 천연 산화방지제의 산화안정성시험에 있어 산화조건은 실온에서 180°C까지 다양하며, 종료점도 다양하고 산화정도를 측정하는 방법도 매우 다양하다(표 2).

조제 식물체 추출물의 산화안정성을 비교하는데 있어 활성을 가진 페놀성 화합물의 농도에 대한 지식없이 그저 임의의 다양한 농도로 첨가하고 있기 때문에 그 비교가 더욱 복잡하게 된다. 로즈마리 추출물의 산화안정성은 그것이 유일하게 상업적으로 유용한 천연 산화방지제이기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 로즈마리 추출물의 항산화 활성 성분들에 대해서는 현재 잘 알려져 있으며, 그러한

표 2. 천연 산화방지제의 항산화효과 측정의 여러 가지 조건들

천연산화방지제	기질	안정성 시험	온도/조건	방법(종말점)
향신료	옥수수유에멀전	와버어그	40°C	산소흡수
	돼지기름, 파이껍질	AOM	98°C	과산화물가
하이드록시플라본	메틸리놀레이트	코발트 촉매	실온	산소흡수
	에멀전	철 촉매	실온	과산화물가
플라보노이드	돼지기름	오븐	60°C	유도기간 (과산화물가 25)
로즈마리	닭기름	오븐	60°C	과산화물가
	대두유	—	실온	관능검사
폴리페놀화합물 (잎부분)	돼지기름, 대두유	Astell	100°C	유도기간, 과산화물가
로즈마리, 세이지, 코코아 껍질	닭기름, 감자후레이크	오븐 —	90°C UV	유도기간, 상부공간, 잔존산소, 관능검사, 카로티노이드
로즈마리	돼지기름	오븐	60°C	과산화물가
폴리하이드록시 플라보노이드	돼지기름	랜시매트	140°C	전도도
하이드록시 아이소플라본	돼지기름	랜시매트	100°C	전도도
로즈마리	리놀레인산	—	실온	TBA 반응물
플라보노이드(땅콩)	카로틴-리놀레인산	탈색	TLC	Visible(470nm)
로즈마리퀴논	돼지기름	오븐	60°C	과산화물가
카노솔, 로즈마늘	돼지기름	AOM	98°C	과산화물가
카테킨(차)	돼지기름	AOM	98°C	과산화물가
바닐린	시리얼 후레이크	—	실온	상부공간, 관능검사, 잔존산소
로즈마리, 카노신산 및 상승제	돼지기름, 땅콩기름, 돼지기름	랜시매트 랜시매트	100°C 140°C	전도도 전도도
플라본, 플라바논, 플라보노이드	옥수수유, 돼지기름	랜시매트	100°C	전도도 (과산화물가 50)
로즈마리	감자 후레이크, 밀 후레이크, 돼지고기 패티	실온	20°C	상부공간 (펜텐)
귀리 추출물	대두유	오븐	32°C, 60°C 180°C	과산화물가(유도기간) 공액다이엔
아이소플라본(대두)	닭기름, 닭 올레인, 카로틴, 리놀레인산	랜시매트 오븐	100°C 37°C	전도도 HPLC(234nm)
폴리페놀즈(녹차)	닭기름	탈색	UV	Visible(450nm)
로즈마리, 카노신산, 우루솔린산	돼지기름, 리놀레인산	랜시매트	100°C 110°C	유도기간, 산패도 유도기간
		리폭시제네이스	22°C	IC ₅₀

것에는 rosmarinic acid, carnosol, carnosic acid, rosmaridiphenol 및 carnosolic acid가 있다. Carnosol은 로즈마리 추출물의 항산화 활성의 90%를 점유하는 것으로 보고되어 있다. 20°C에 저장된 감자 후레이크의 펜텐(pentane) 함량을 측정 한 결과 Löliger는 그 항산화력의 크기는 BHA와 BHT의 1:1 혼합액 (200ppm) 로즈마리 추출물 (500ppm) 차 추출물 500ppm 순인 것을 보고하였다. 그러나 산화방지 추출물의 활성 성분의 양에 대한 지식이 없이 이러한 결과를 해석한다는 것은 어려운 일이다.

AOM 조건하에서 차 추출물의 돼지기름 안정화 효과에 대한 최근의 연구에서 이들 물질은 알파-토코페롤이나 BHA보다 훨씬 효과적이라는 것을 보여준다. 차 카테킨의 활성은 epigallocatechin gallate > epigallocatechin > epicatechin gallate > epicatechin 순이라고 보고되어 있다. 활성 산소류에 대한 소거활성을 spin trapping법으로 측정 한 결과 녹차의 물추출 분획물과 조제 녹차 폴리페놀류들이 아스콜빈산이나 로즈마리 추출물보다 더 높은 항산화활성을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 조제 추출물의 항산화력에 대한 비교 평가가 여러 가지 실험에 나타나 있지만(표 2), 항산화 효과와 활성 성분의 농도간의 연관성에 대한 이해없이 그러한 평가를 하는 것은 어려운 일이다. 예를 들어서, 전통적인 압착법에 의해 얻어진 정제하지 않은 올리브유(virgin olive oil)는 높은 농도로 폴리페놀 화합물을 함유하고 있기 때문에 오히려 산업적으로 추출된 올리브유에 비해 높은 산화안정성을 갖게 된다. 이와 유사한 것으로, 포도주의 페놀 혼합물들이 체내 저밀도 리포프로테인의 산화를 억제하는데 이때의 항산화활성은 알파 토코페롤의 효과보다 상당히 높으며, 퀘세틴(quecetin)과는 같은 정도를 보이는 것으로 나타났다.

산화안정성 측정의 추천할 만한 방법

식물체가 발휘하는 항산화성에 대한 지대한 관심과 믿을 만한 정보 공급에 대한 필요성 때문에,

시험방법이 결과에 미칠 수 있는 영향과 측정 대상 물질의 특성에 대해서 가능한 명확하게 파악하는 것이 결정적으로 중요하다. 각기 다른 식품 지질 시스템과 각기 다른 항산화 시스템에서는 산화안정성을 측정하는 방법을 각각 표준화하는 것이 필요하다. 토코페롤이나 그 밖의 천연 산화방지제의 효과에 대해 터무니없는 결과가 나오는 것을 막기 위해 자연적으로 존재하는 토코페롤을 제거한 고도불포화 식용유지를 기질로 실험한 결과가 필요하다. 식용유지의 산화안정성과 식품 지질시스템내에서의 산화방지제의 활성을 유효하게 비교하기 위해서는 몇 가지 다른 저장조건하에서, 산화속도를 고려하여 가급적이면 40~60°C 범위에서, 적절히 흔들며 주면서 시험하는 것이 바람직하다. 각 시험은 각 유지 또는 식품에 대해, 자동산화에 대한 역제가 필요한 정도의, 실제상태와 유사한 조건으로 유지되는 가속화된 산화조건하에서 행해져야만 한다.

산화의 정도는 하나 이상의 방법으로 측정하되, 지질 산화의 초기 물질과 분해물질을 포함하는 각기 다른 형태의 생성물을 측정하는 방법을 이용, 적절한 간격을 두고 측정해야만 한다. 하이드로퍼록사이드와 같은 산화의 초기산물들은 과산화물이 또는 자외선 흡광계를 이용한 공액다이엔의 측정과 같은 방법에 의해 측정될 수 있다. 산화 분해생성물들은 카아보닐 화합물들의 분석이나 가스크로마토그래피에 의한 휘발물질의 분석으로 측정될 수 있다. 초기 산물들은 냄새 화합물들의 전구체에 대한 정보를 제공해 주며, 분해 생성물들은 품질에 영향을 미치는 냄새 물질들과 직접적으로 연관되어 있다.

여러가지 천연 산화방지제들의 효과는 알파-토코페롤, BHA 또는 BHT와 같은 순수 표준물을 사용하여 같은 물농도로 첨가하여 비교해야 한다. 조제 식물추출물에 존재하는 천연 산화방지제의 수준을 더욱 유효하게 비교하기 위해서는 페놀성 화합물과 같은 활성성분을 기초로, 또는 산화를 50% 저해하는 데 필요한 페놀성 물질의 농도를 기초로 시험 하는 것이 바람직 하다.

(출처 : Trends in Food Science & Technology (1993), Vol.4 No.7)