

## 상업용 천연 항산화제의 사용에 따른 어유의 산화 안정성 연구

장지선 · 이윤희 · 홍장환<sup>1</sup> · 이기택<sup>†</sup>  
충남대학교 식품공학과, <sup>1</sup>네오메가(주)

### Oxidation Stability of Fish Oil Containing Commercially Available Antioxidants

Ji-Sun Jang, Yun-Hee Lee, Jang-Hwan Hong<sup>1</sup> and Ki-Teak Lee<sup>†</sup>

Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

<sup>1</sup>Neomega Corp., Chungnam National University TBI center 302, Daejeon 305-764, Korea

#### Abstract

The effects of commercially available antioxidants in fish oil were studied. Induction period of fish oil was determined from the oxidation curve by rancimat. The longest induction period was observed with catechin (1,000 ppm). Among the rosemary extracts (Antox1, Antox2, Antox3), the most effective antioxidant effect was observed with Antox3 even though higher amount (5,000 ppm) was needed compared to catechin. Compared to odor of control, catechin rather than Antox3 did not affect much the odor changes. When ascorbic palmitate, vitamin C, gallic acid, EDTA, citric acid, or propyl gallate as a synergist were added with catechin (500 ppm), vitamin C and ascorbic palmitate prolonged the induction period significantly. This effect was also observed with Antox3 (1,000 ppm). Among all combinations of catechin (500 ppm) and Antox3 (1,000 ppm) with synergists, the longest induction period was obtained from Antox3 with vitamin C (200 ppm), suggesting that this combination is most effective combination for retarding the oxidation in fish oil.

**Key words** : antioxidant, fish oil, synergist, rancimat

#### 서 론

기능성 지방산으로 알려져 있는  $\omega$ -3 (또는 n-3) 계열의 지방산 중 대표적인 것은 docosahexaenoic acid (DHA, C22:6), eicosapentaenoic acid (EPA, C20:5) 및  $\alpha$ -linolenic acid (C18:3) 이다. 특히 어유 중에는 이들 DHA 와 EPA 가 많이 함유되어 있다. DHA 와 EPA는 혈청 내 중성지방량을 저하시킬 뿐만 아니라 콜레스테롤의 함량도 저하시킨다는 보고가 있으며(1,2) 따라서 순환계 질환에 예방효과를 기대할 수 있다(3,4). 특히 DHA는 망막 및 두뇌 인지지방질의 구성성분으로 실험동물의 학습능력을 비롯한 뇌기능 향상에 기여한다는 결과가 보고되면서(5,6) 어유의 섭취에 대한 관심이 집중되고 있다. 그러나, 어유에 있는 DHA와 EPA는

이중결합수가 5와 6인 다가불포화지방산으로 어유 가공제품은 저장 시에 비린내가 생성되며, 제품의 풍미를 현저하게 떨어뜨린다. 따라서 어유를 식품소재로 이용하기 위해 산화를 억제하기 위한 방법이 강구되고 있다. 유지의 산화를 억제하는 방법으로는 산소의 차단, 빛과 열에너지의 차단, 프리라디칼 반응촉진 금속이온을 흡착시키는 물질을 첨가하는 방법(8,9) 등 여러 가지가 있으나, 가장 간편하면서도 효과적인 방법은 지질의 과산화 연쇄 반응을 차단하기 위하여 항산화제를 첨가하는 방법이다. 항산화제는 식품, 화장품, 의약품 산업 분야 등에서 널리 이용되고 있고, 특히 천연물로 만들어진 안전하고 강한 활성을 지닌 항산화제가 이용되고 있다(10,11). 그러나, 사용된 천연 항산화제 고유의 향이 존재할 수 있으므로, 산화방지를 위하여 첨가된 항산화제가 고유의 유지향에 영향을 미칠 가능성도 있다.

본 연구에서는 산화안정성이 낮은 어유에 현재 상용화되고 있는 천연항산화제 6종 (catechin 1종, rosemary extract

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : ktleee@cnu.ac.kr,  
Phone : 82-42-821-6729, Fax : 82-42-822-6729

3종, green tea extract 1종, carotene 1종)을 이용하여 각각의 항산화 능력 및 이들과 vitamin C 등의 synergists와 항산화 상승효과를 연구하였다. 또한 안정된 항산화력이 우수한 항산화제를 선택하였고, 이들의 사용이 전체 어유의 향에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전자코를 이용하여 향의 변화를 비교하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

어유는 네오메가 주식회사 제품인 정제어유 Nutin DHA27 (DHA 27% 함유, 토크페롤 0.5% 함유) 을 사용하였다. 항산화제로 사용된 catechin은 서도BNI(안산, Korea)에서 생산된 Planax이며, 로즈마리 추출물과 녹차 추출물은 향원 스파이스(성남, Korea)에서 생산된 Antox1, Antox2, Antox3, Gtox 를 사용하였다. carotene은 Cognis(서울, Korea) 제품을 사용하였다. 이들 중 수용성 항산화제는 catechin이며 지용성 항산화제는 carotene, Antox1, Antox2, Antox3 와 Gtox 이다. Synergist로는 gallic acid, EDTA, citric acid, vitamin C, ascorbic palmitate, propyl gallate로 6종의 synergist를 구입하여 사용하였다.

### 항산화제 조성물 제조

Catechin등 수용성 항산화제의 경우에는 어유에 녹지 않기 때문에 emulsion 화를 위하여 전체 정제어유량의 2% 농도의 glycerin mono olate (GMO)를 사용한 항산화제와 혼합하여 100℃에서 10분간 가열하여 glycerin mono olate (GMO)에 용해시킨 후 60℃로 가온된 어유에 첨가하였다. 지용성 항산화제의 경우에는 60℃로 가온된 어유에 직접 첨가 하였다.

### 산화 속도의 측정

자동산화 측정기체인 Rancimat (Rancimat 743, Metrohm, Switzerland)을 사용하여 항산화제가 어유의 산화 속도에 미치는 영향을 측정하였다. 가속실험(acceleration test)을 위하여 시료의 온도는 100℃, gas flow rate 20 L/h의 조건에서 실시하였다. 측정온도는 정제어유의 induction periods를 결정할 수 있는 온도인 100℃로 설정하였다.

### 전자코에 의한 향기 패턴 분석

어유의 향패턴 분석에 이용된 전자코는 (a-FOX 3,000 Electronic Nose System, Alpha M.O.S., Toulouse, France) 12개의 metal oxide sensor(MOS), 즉 SY/LG, SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCTI, SY/gCT, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2로 구성되어 있다. 각 향기패턴 구별을 위한 센서들 중 P10/1, P10/2, SY/AA, SY/gCT 센서들은 non polar

volatiles를 PA2, T30/1, SY/gCTI 센서들은 유기용매들을 감지하며, P40/1, SY/LG 센서들은 fluoride 및 chloride 들을, SY/G 센서는 ammonia 및 sulfur 화합물을, T70/2센서는 식품향기와 휘발성분들을 감지한다. 분석조건은 dry/humid air 의 비율이 20%가 되도록 온도는 35℃, 압력은 5 psi, 공기흐름은 150 mL/min으로 공기조절 시스템을 활용하여 설정하였다. 향기성분은 20 mL vial에 시료 1 mL을 취해서 각각 3반복으로 incubation 시간은 5분, 온도는 35℃, 진탕은 500 rpm으로 하여 얻은 headspace로부터 향기성분을 포집하였다. 여기서 얻은 향기성분 2 mL의 용량을 자동 시료 채취기 및 주입기를 이용하여 40℃로 유지되는 주사기에 취해서 0.5 mL/sec의 속도로 injection port에 주입하였다.

## 결과 및 고찰

### 온도에 따른 induction period

정제어유에 catechin 500 ppm, Antox3 1,000 ppm를 이용하여 산화온도 80℃, 90℃, 100℃에서 rancimat 테스트한 결과를 표시하였다(Table 1). Induction period 는 시간에 따른 conductivity 그래프의 미분곡선의 정점, 즉 유지의 산화가 급격하게 진행되기 시작하는 시간으로 규정하고 있다. 측정결과 catechin 500 ppm을 사용한 경우 100℃ 4.35 hr, 90℃일때 7.45 hr 이었고, 80℃일때 가장 긴 16.11 hr이었다.

Antox3 1,000 ppm 를 첨가했을 경우 80℃(9.88 hr)와 90℃ (4.45 hr) 에 비하여 100℃로 산화 시켰을 경우에 induction period가 가장 짧고 (2.04 hr), 측정 장비가 자동으로 induction period를 정할 수 있는 온도였다. 따라서 향후의 실험에서는 100℃에서 실험을 진행하기로 하였다.

Table 1. Induction periods of catechin (500 ppm) and Antox3 (1,000 ppm) depending on the temperatures

Time (hr)	Catechin 500 ppm			Antox3 1,000 ppm		
	80℃	90℃	100℃	80℃	90℃	100℃
	16.11	7.45	4.35	9.88	4.45	2.04

### 상업용 천연 항산화제 효과

항산화제로써 녹차추출물(catechin, Gtox), 로즈마리 추출물(Antox1, Antox2, Antox3), carotene로 총 6종을 정제어유에 첨가하여 측정하였다. catechin 500 ppm를 첨가한 시료가 다른 항산화제를 첨가한 시료에 비해 induction periods 가 길었다. 특히 catechin 500 ppm 은 Antox1 1,000 ppm, Antox2 1,000 ppm, Antox3 1,000 ppm, Gtox 1,000 ppm, carotene 1,000 ppm 에 비해 50%를 사용한 것을 감안할 때 정제어유에서 그 항산화성이 매우 우수하다고 볼 수 있다(Table 2).

**Table 2. Induction periods depending on the various concentrations of catechin, Antox1, Antox2, Antox3, Gtox and carotene in refined fish oil**

	Concentration (ppm)	Induction period time (hr)
Control	0	0.65
	50	1.75
	100	2.24
Catechin	250	3.10
	500	4.35
	1000	4.62
	1000	1.46
Antox2	1000	1.85
Antox3	1000	2.04
	2500	3.1
	5000	4.43
Gtox	1000	1.88
Carotene	1000	0.71

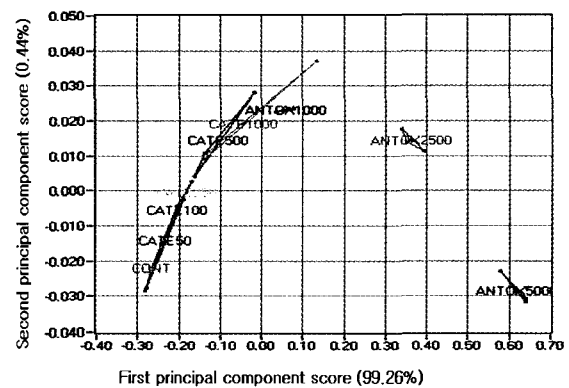
이들 중 효과가 높은 catechin과 Antox3을 서로 다른 농도에서 비교하고자 하였다. catechin의 첨가량은 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm 로 각 시료에서 항산화제의 사용량을 달리하였으며, 그 결과 catechin의 사용량을 50 ppm만 사용하여도 항산화제 무 첨가의 경우와 비교하여 약 3배의 항산화 효과를 나타내었고, 500 ppm을 사용한 경우에는 약 7배의 항산화력을 보였다(Table 2). 이 결과로써 catechin은 50 ppm 에서도 뛰어난 항산화 효과를 나타내며 500 ppm을 사용한 경우까지는 제품의 물성에 미치는 영향과 경제성에 영향을 미치지 않기 때문에 그 사용량은 50 ppm~500 ppm가 적당한 것으로 사료된다(Table 2). Antox3는 제조업체의 권장사용량인 300 ppm~1,000 ppm 중 최대 농도에서도 catechin의 항산화능에는 미치지 못하였다. 한편, Antox3의 첨가량을 1,000 ppm, 2,500 ppm, 5,000 ppm로 조절하여 산화안정성을 측정하였다. 그 결과 Antox3 5,000 ppm를 첨가한 시료의 induction periods가 4.43 hr로 가장 긴 것으로 나타났다. 이것은 catechin 500 ppm의 induction periods인 4.35 hr보다 연장된 수치이다.

이외 Antox3 1,000 ppm, 2,500 ppm의 induction periods는 각각 2.04 hr, 3.11 hr이고, 2차 실험에서 나타난 catechin 100 ppm, 250 ppm의 induction periods는 각각 2.24 hr, 3.1 hr인 것을 비교해 볼 때 Antox3의 항산화성은 catechin의 약 1/10로 볼 수 있다(Table 2).

#### 항산화제 첨가량에 따른 각 처리군 별 향기성분 패턴 비교

본 실험에서 항산화제 첨가량에 따른 향기성분 패턴을 분석하기 위하여 가장 항산화성이 우수하였던 catechin과 Antox3의 첨가량에 따른 향기패턴을 전자코를 이용하여

조사하였다. Fig.1 에서 획득된 자료 값들을 principal component analysis(PCA)를 통하여 나타내었고, 이에 제1주 성분 값의 기여율은 99.26%로 나타났다. 이는 항산화제 첨가량에 따른 어유의 향기성분 구분이 전자코로 가능하다는 의미이다. 각 그림 상에서 catechin의 경우 농도가 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 1,000 ppm 순으로 올라감에 따라 control과 멀어짐을 보이며 Antox3의 경우 각 1,000 ppm, 2,500 ppm, 5,000 ppm 농도에서 각각 다른 위치를 점하고 있어 control과 확연한 차이를 보임을 볼 수 있다. catechin 50 ppm 의 경우 제1주성분의 값은 -0.23으로 나타났으며 catechin 1,000 ppm은 제1주성분의 값이 -0.05로 큰 변화는 보이지 않았으나 각 농도별로 차이가 있음을 확인할 수 있다. Antox3의 경우 Antox 1,000 ppm은 제일 주성분값이 0.06 으로 Antox 2,500 ppm은 0.37 그리고 Antox 5,000 ppm 은 0.62의 값을 보이면서 큰 차이를 보였다. Control과 catechin 50~250 ppm에서는 향 구분에 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 catechin의 첨가량 250 ppm까지는 어유에 별다른 영향을 주지 않았음을 의미한다. Catechin 500 ppm 부터 차이가 생기면서 catechin 1,000 ppm, Antox3 1,000 ppm 이렇게 세 개의 시료가 한 그룹으로 나타났으며 나머지 Antox3 2,500 ppm과 Antox3 5,000 ppm이 각각 다른 위치에서 향의 패턴이 나타나면서 전체 네 개의 그룹으로 나누어 졌다. 이로써 어유가 사용된 항산화제의 농도가 올라감에 따라 향기가 변하여 전자코에서 구별되어 지며, 본래의 향과 구별되어 짐을 알 수 있었다.



**Fig. 1. Principal component analysis (PCA) plot from the electronic nose on fish oil containing catechin (50, 100, 250, 500, 1000 ppm) and Antox3 (1,000, 2,500, 5,000 ppm).**

#### 상승제(Synergist) 첨가 효과

일반 식용유지에는 토크페롤 등이 천연항산화제로 사용되고 있고, 이외에 보조제로서 synergy효과를 나타내는 synergist들이 알려져 있다(12-14). 이러한 synergist들이 천연항산화제인 catechin 및 로즈마리 추출물 등에도 상승효과를 보이는지 알아보기 위하여 gallic acid, EDTA, citric acid, vitamin C, ascorbic palmitate, propyl gallate 총 6종의

synergist를 사용하였다.

Vitamin C를 제외한 나머지 synergist는 catechin을 정제 어유에 첨가하기 위한 유용화 과정에 첨가하여 용해시켜 사용하였다. Vitamin C는 전체 시료량의 0.08%를 증류수에 먼저 녹여 준 후 이를 catechin 유용화 과정에 첨가하였다. gallic acid는 20 ppm, propyl gallate는 10 ppm, 이외 나머지 synergist는 모두 200 ppm을 전체 시료에 대비하여 첨가하였다.

Catechin을 주 항산화제로 사용한 경우 vitamin C와 ascorbic palmitate의 synergist가 첨가하지 않은 control에 비해 약 1시간 이상 증가 하였다. gallic acid, EDTA, citric acid, propyl gallate 부가한 시료는 오히려 control에 비해 induction periods가 감소하여 synergist로써 효용성이 없음을 알 수 있었다(Fig. 2).

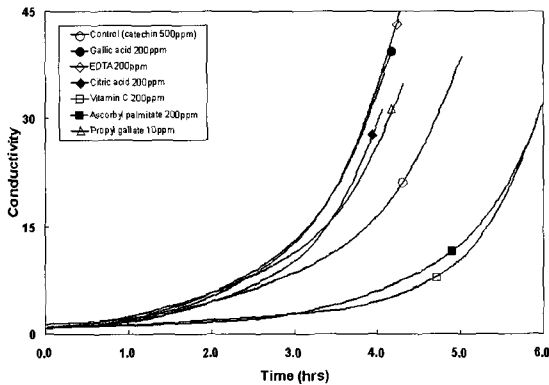


Fig. 2. Effects of the different synergists with catechin (500 ppm) on the induction periods.

주 항산화제로 Antox 3를 사용한 경우에도 catechin을 사용한 경우와 같이 synergist들의 효과가 있는지를 살펴보기 위하여 같은 실험을 진행하였다.

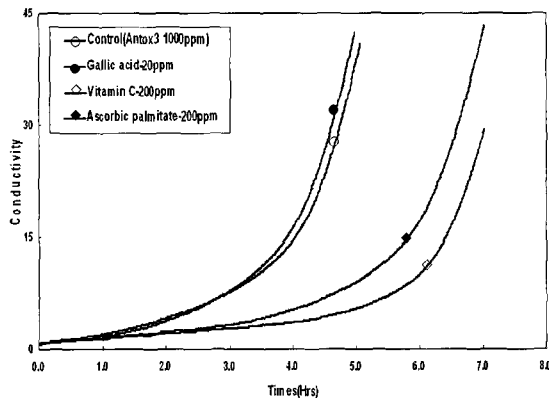


Fig. 3. Effects of the different synergists with Antox3 (1,000 ppm) on the induction periods.

Vitamin C와 ascorbic palmitate의 synergist를 부가한 시료의 induction periods가 synergist 를 첨가하지 않은 control에 비해 약 2시간 가량 증가하였다. Gallic acid를 부가한 시료는 catechin에서와 마찬가지로 오히려 control에 비해 induction periods가 감소하여 synergist로써 효용이 없었다 (Fig. 3).

요 약

어유에 catechin, 로즈마리 추출물 (Antox1, Antox2, Antox3), carotene, 녹차 추출물 (Gtox) 등을 첨가하여 각각의 항산화력을 rancimat을 이용하여 측정하였으며, synergist와의 상승효과를 측정하였다. 사용된 항산화제 6종 중에서 catechin 500 ppm을 첨가한 시료의 induction periods time이 4.35 hr로 control의 0.65 hr보다 3.7 hr의 차이를 보이면서 크게 나타났다. Catechin과 Antox3에 synergist인 gallic acid, EDTA, citric acid, vitamin C, ascorbic acid, propyl gallate를 사용하여 항산화 상승효과를 비교하였다. Catechin을 주 항산화제로 사용한 경우 vitamin C와 ascorbic acid의 synergist를 첨가하지 않은 control에 비해 약 1시간 이상 증가 하였으며 Antox3의 경우 vitamin C와 ascorbic acid의 synergist를 첨가하였을 때 control에 비해 약 2시간 가량 증가함을 보였다. 그러나 전자코를 이용한 향구분 조사에 따르면, 이들 천연 항산화제를 사용하였을 때 본래의 어유취에 영향을 주는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업에 의하여 수행된 연구 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Murphy, M.G., Wright, V., Ackman, R.G. and Horackova, M. (1997) Diets enriched in menhaden fish oil, seal oil, or shark liver oil have distinct effects on the lipid and fatty-acid composition of guinea pig heart. *Mol. Cellular Biochem.*, 177, 257-269
2. Shirai, N. and Suzuki, H. (2003) Effects of simultaneous docosahexaenoic acid and catechin intakes on the plasma and liver lipids in low and high fat diet fed mice. *J. Nutr. Res.*, 23, 959-969
3. Bourre, J.M.E., Dumont, O.L., Piciotti, M.J., Clément, M.E. and Durand, G.A. (1997) Comparison of vegetable and fish oil in the provision of N-3 polyunsaturated fatty

- acids for nervous tissue and selected organs. *J. Nutr. Biochem.*, 8, 472-478
4. Nardini, M., D'Aquino, M., Tomassi, G., Gentili, V., Felice, M.D. and Scaccini, C. (1995) Dietary fish oil enhances plasma and LDL oxidative modification in rats. *J. Nutr. Biochem.*, 6, 474-480
  5. Chung, K.S. and Park, H.S. (1996) Effect of DHA-rich fish oil on brain development and learning ability. *Korean J. Nutr.*, 29, 267-277
  6. Lee, H.J. and Kim, S.H. (1994) Effect of fish oil on brain fatty acid composition and learning performance in rats. *Korean J. Nutr.*, 27, 901-909
  7. Byun, H.S., Kim, S.B. and Park, Y.H. (1986) Antioxidative effect of ginger extracts on fish oil. *Bull. Korean Fish Soc.*, 19, 327-332
  8. Calligaris, S. and Nicoli, M.C. (2006) Effect of selected ions from lyotropic series on lipid oxidation rate. *Food Chem.*, 94, 130-134
  9. Rontani, J.F., Marty, J.C., Miquel, J.C. and Volkman, J.K. (2006) Free radical oxidation (autoxidation) of alkenones and other microalgal lipids in seawater. *Organic Geochem. In Press.*
  10. Chen, Z.Y. and Chan, P.T. (1996) Antioxidative activity of green tea catechins in canola oil. *Chem. Phys. Lipids*, 82, 163-172
  11. Chena, Z.Y., Wang, L.Y., Chan, P.T., Zhang, Z., Chung, H.Y. and Liang, C. (1998) Antioxidative activity of green tea catechin extract compared with rosemary extract. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75, 1141-1145
  12. Vicetti, R., Ishitani, T., Salas, A. and Ayala, M. (2005) Use of alpha-tocopherol combined with synergists and compared to other antioxidants on the oxidative stability of sardine skin lipids. *J. Food Comp. Anal.*, 18, 131-137
  13. Chang, Y.S., Choi, U., Shin, D.H. and Shin, J.I. (1992) Synergistic effect of *Rhus javanica linne* ethanol extract containing several synergist. *Korean. J. Food Sci. Technol.*, 24, 149-153
  14. Sommers, C.H., Fan, X., Handel, A.P. and Sokorai, K.B. (2003) Effect of citric acid on the radiation resistance of *Listeria monocytogenes* and frankfurter quality factors. *Meat Sci.*, 63, 407-415

---

(접수 2005년 11월 23일, 채택 2006년 1월 27일)