

어유의 산화안정성에 미치는 레시틴의 산화방지 작용

안태희·김진호·김현석·박기문·최춘연
오투기 중앙연구소

Antioxidative Effect of Commercial Lecithin on the Oxidative Stability of Fish Oil

Tae-Hoe Ahn, Jin-Ho Kim, Hyun-Suk Kim, Ki-Moon Park and Chun-Un Choi

Ottogi Research Center

Abstract

The antioxidative effects of three kinds of commercial lecithin in fish oil(EPA 25%, DHA 10%) were investigated through active oxygen method (AOM, hrs. at 97.8°C), Oven test, polymer test by gel chromatography and coloring test. Although there were difference of antioxidative effect among commercial lecithins, antioxidative effects of the lecithins added to the fish oil increased with increasing the concentration of lecithin. Lecithin III(acetone insoluble content 65%) had the greatest antioxidative effect and the addition of 1%, 5% and 10% enhanced the oxidative stability to 310%, 620% and 840%, respectively. The results also showed that the polymerization in presence of 10% lecithin III did not occur up to 10 hours at the AOM condition, and the degree of color(Gardner number) increased as storage time went by and was accerated at high temperature.

Key words: fish oil, antioxidative effect, lecithin

서 론

종래 산화방지제는 BHT, BHA, TBHQ 등 화학적 합성품이 넓게 사용되어 왔으나 최근 소비자들이 천연물을 선호하는 경향이 높아지면서 체내 안정성이 높은 천연 토코페롤 등의 천연물이 주류를 이루고 있다. 토코페롤은 대부분 식물유지에 함유되어 있고 다른 산화안정제에 비하여 열에 높은 안정성을 나타내고 있지만 불포화지방산이 많이 함유되어 있는 유지에는 산화방지 효과가 그다지 강하지 않다. 또한 산화방지능이 유지 중의 농도에 영향을 받기 때문에 어떤 일정량을 초과하면 산화방지 효과는 그 이상 증대하지 않고 오히려 산화를 촉진하는 것으로 알려지고 있다. 이와 같은 결점 때문에 천연 토코페롤 만으로는 충분한 산화방지 효과를 기대할 수 없다.

EPA 및 DHA가 함유된 n-3 계열의 어유는 지능향상⁽¹⁾, 항혈전, 항동맥경화, 중성지방저하, 콜레스테롤을 저하시키는 등⁽²⁾의 생리활성을 갖고 있어 건강식품 등으로 널리 이용되고 있지만 고도불포화지방산을 다량 함유하고 있어 극히 산패되기 쉬운 단점이 있으므로 이에 적절한 항산화제를 첨가하지 않으면 보존성이 문제시 된다.

유지의 항산화 물질에 대해서는 각종의 화합물이 효과를 갖고 있다는 것이 알려지고 있다⁽³⁾. 특히 가공식

품의 품질개량 및 기능성 향상 등의 목적으로 사용되고 있는 레시틴(인지질의 혼합물)에 관해서는 오래 전부터 산화방지제 및 산화방지 상승제⁽⁴⁾로 유효하다고 알려지고 있다. 또한 레시틴을 분획한 각종 인지질 각 성분때문에 효과가 다르다고 보고⁽⁵⁾되고 있다. 따라서 본 연구에서는 항산화성 뿐만 아니라 항 동맥경화증, 간장지질 대사촉진 등의 다양한 생리활성 기능⁽⁶⁾이 알려진 레시틴을 어유에 첨가하여 연구한 결과 우수한 산화방지 효과를 확인하였기에 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

재료

본 시험의 어유(EPA 함량 25%, DHA 함량 10%, 日本油脂(株))는 분별, 정제한 것을 사용하였고 초기 POV, AV는 각각 0.11 meq/kg, 0.02였다. 레시틴은 일본의 SLP 製油(株)제품(아세톤불용물 60%(I, phosphatidylcholine을 35%로 분획), 아세톤불용물 95%(IV)), 日淸製油(株)제품(아세톤불용물 90%(II), 아세톤불용물 60%(V)), 豊年製油(株)제품(아세톤불용물 65%(III), 아세톤불용물 60%(VI))이었고 토코페롤은 일본의 理研 Vitamin(株) 제품(토코페롤 함량 80%)이었다.

어유의 지방산 조성은 Morisson과 Smith의 방법⁽⁹⁾에 따라 methyl ester화 하여 다음과 같은 조건에서 분석하였다. 이때 사용된 GC는 Hewlett Packard 5890(USA)였으며 사용된 column은 Polyethylene glycol을 도포한 DB WAX capillary column(0.25 mm×30m)이었다. Car-

Corresponding author: Tae-Hoe Ahn, Ottogi Research Center, 166-4 Pyeongchon-dong, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea

Table 1. Fatty acid composition(%) of fish oil

| | | | |
|----------------|-------|-------------|-------|
| 12 : 0 | 0.36 | 18 : 3(w-6) | 0.35 |
| 14 : 0 | 8.11 | 18-3(w-3) | 1.06 |
| 15 : 0 | 0.231 | 18-4(w-6) | 4.67 |
| 16 : 0 | 10.34 | 20 : 1(w-9) | 0.84 |
| 16 : 1 | 9.56 | 20 : 1(w-7) | 0.57 |
| 16 : 2, 16 : 3 | 0.41 | 20 : 4(w-6) | 1.41 |
| 17 : 0 | 1.64 | 20 : 4(w-3) | 1.11 |
| 17 : 1 | 1.36 | 20 : 5(w-3) | 25.01 |
| 16 : 4 | 3.69 | 22 : 1 | 1.06 |
| 18 : 0 | 0.84 | 21 : 5 | 0.83 |
| 18 : 1(w-6) | 7.96 | 22 : 5(w-3) | 2.41 |
| 18 : 1(w-7) | 2.75 | 22 : 6(w-3) | 10.51 |
| 18 : 2 | 1.32 | unknown | 1.51 |

rier gas는 helium을 50 ml/min로 흘리고, split ratio는 100 : 1로 하고 주입구 온도는 250C, column 온도는 180 C, 검출기는 FID이고 온도는 250C로 하였다. 실험에 사용한 어유의 지방산 조성은 Table 1과 같다.

AOM 시험

AOM시간은 Rancimat 679(Metrohm, 스위스)를 사용하여 공기량 3l/hr, 시료 2.5g, 온도 97.8± 0.2C의 조건에서 유도시간(induction time, IT)를 측정하였고¹⁰⁾ 상대시간(relative time, RT)은 각각의 유도시간을 항산화제인 레시틴을 첨가하지 않은 유도시간으로 나누어 계산하였으며 무첨가 시료의 상대 유도시간은 1이다.

Oven 시험

레시틴 첨가 및 무첨가 시료 각각 1g을 40 ml teflon/silicone disc가 있어 공기가 완전히 차단되는 reacti-vial (Pierce사)에 정확히 계량하여 37C로 조정된 전기향운기에 보존하면서 vial의 headspace내의 산소를 가스크로마토그래피(GC)로 분석하여 산화 정도를 측정하였고^(11,12) 시료가 소량일 때 사용하는 Lezerovich의 방법⁽¹³⁾에 의한 POV를 측정하여 비교하였다. Vial내의 산소분석은 Shimadzu Gas Chromatograph GC-84(gas sampler 부착)를 사용하였고 column은 MS 5A(60~80 mesh)이고 carrier gas는 helium을 50 ml/min 흘리고, column 온도는 50C, 주입구 및 검출기(TCD) 온도는 70C이고, gas sampler 주입량은 10 ml였다. 또한 칭량병에 20g씩 계량하여 37C 전기향운기에 보존하면서 일본기준유지 분석법, 2.4.12-71(日本 油化學協會)에 의해 POV를 측정하였다.

Polymer 함량측정

레시틴 첨가 및 무첨가 어유를 AOM 시험과 같은 조건에서 일정시간 반응시켜 시료간의 중합체 형성 정도를 비교하였으며 분석조건은 Pokorny 등의 방법⁽¹⁴⁾에 따라 HPLC로 분석하였다. 이때 사용된 HPLC는 JASCO TRI ROTAR-V였으며, column은 GPC Shodex KF 801,

802, 검출기는 Shodex RI(SE-51)을, 이동상은 tetrahydrofuran을 유속 2 ml/min의 조건하에서 분석하였다.

색도 측정시험

어유에 레시틴을 첨가하여 37C, 60C 전기향운기에 15일 저장 후 색도의 변화를 Gardner법⁽¹⁵⁾으로 측정하였다.

결과 및 고찰

AOM 시험

상업용 레시틴을 제품별, 농도별로 어유에 첨가하고 AOM 시험법으로 유도시간을 측정하여 산화안정성을 비교한 결과는 Table 2와 같다.

레시틴을 첨가하지 않은 시료구와 비교하여 상업용 레시틴의 제품별 항산화 효과는 제품별 차이는 있었으나 모두 뚜렷한 항산화 효과를 나타내었다. 토코페롤을 유지에 일정량 이상을 첨가하면 산화안정성이 줄어드는데 반하여 레시틴을 어유에 각각 1, 5, 10% 첨가시 첨가량이 증가할수록 모든 시료에서 산화안정성이 증가되었다. 즉 豊年 製油제품(III)은 각각 1, 5, 10% 첨가시 대조구에 비해 퍼센트 상대 유도시간이 310, 620, 840%로 증가되었고 phosphatidylcholine(PC)을 분획하여 35% 함유한 SLP 製油 제품(I)은 170, 270, 420%로 항산화성이 증가해 이 두 제품 사이에는 거의 2배 정도의 차이가 있었다. 6종의 레시틴 대조구중 PC의 구성비가 가장 높은 I군의 산화안정성이 저하된 이유는 문헌⁽¹⁷⁾에서와 같이 레시틴 중의 주요 구성성분인 PC의 산화안정성이 미약하기 때문이 아닌가 사료된다. 한편 레시틴 제품의 척도인 아세톤불용물 함량이 60% 이상인 본 실험에 사용한 I, II, III, IV, V, VI의 6군에서는 아세톤불용물 함량 차이에 의한 어유의 산화안정성 차이는 찾아볼 수 없었다. 이는 레시틴의 항산화성은 단순한 아세톤불용물에 의한 영향이라기 보다는 레시틴의 미량성분, 제조방법, 혹은 레시틴의 제조원료인 대두의 지배 지역에 따른 구성성분의 차이에 따라 차이가 있을 것으로 생각된다. 레시틴의 유지에 대한 항산화성은 과산화물의 분해작용에서 비롯되었다는 보고⁽¹⁶⁾도 있으나 레시틴은 많은 조성물로 구성되어 있기 때문에 그 기작을 규명하기 위해서는 많은 연구가 필요하리라 생각된다.

Oven 시험

Rancimat 법은 고온에서 공기를 강제적으로 주입하면서 시험하기 때문에 기질 및 항산화제의 종류에 따라 상온에서 저장할 때와 안정성에서 차이가 우려된다. 이와 같은 배경에서 레시틴을 어유에 첨가하여 37C 전기향운기에 공기가 밀폐되어 있는 vial에 저장하면서 잔존하는 산소량을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 레시틴 10, 20% 첨가시에는 산소량 감소 및 과산화물가의 증가가 완만한 양상을 보이고 있으나 토코페롤 1, 2% 첨가시

Table 2. Changes of the induction time of the fish oil depending on the lecithin products and concentrations

| Lecithin | Induction time | 1% | | 5% | | 10% | |
|----------|----------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | | Induction time | Relative time | Induction time | Relative time | Induction time | Relative time |
| Control | 1.3 | | | | | | |
| I | | 2.2 | 1.7 | 3.5 | 2.7 | 5.5 | 4.2 |
| II | | 3.0 | 2.3 | 8.0 | 6.2 | 8.5 | 6.5 |
| III | | 4.0 | 3.1 | 8.0 | 6.2 | 10.9 | 8.4 |
| IV | | 2.8 | 2.2 | 9.0 | 6.9 | 9.5 | 7.3 |
| V | | 2.1 | 1.6 | 5.1 | 3.9 | 8.3 | 6.4 |
| VI | | 2.6 | 2.0 | 4.5 | 3.5 | 9.5 | 7.3 |

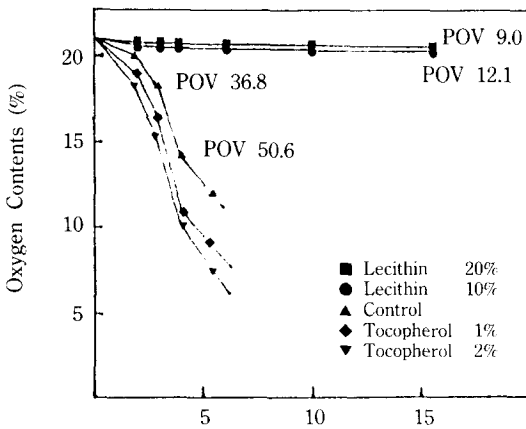


Fig. 1. Effects of lecithin and tocopherol on headspace oxygen contents of the fish oil during storage 37°C

에는 대조구보다 급격한 산소량의 감소 및 이에 따른 과산화물가의 증가를 보이고 있으므로 어유에서 레시틴은 토코페롤보다 훨씬 높은 산화안정성을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig.2의 저장시험에서도 레시틴의 어유에 대한 산화안정성은 앞의 AOM 시험과 시험간의 약간의 차이가 있었으나 레시틴은 첨가량이 증가할수록 강한 항산화 효과를 보여주고 있어 전보⁽¹⁸⁾에서와 같이 고온, 저온에서 우수한 항산화 효과가 있는 물질임을 알 수 있다. 이들 결과로부터 레시틴은 n-3 고도불포화지방산에 산화방지 효과가 큰 것으로 생각된다.

중합물 시험

중합물은 유지의 가열산화중 과산화물을 형성하는 산소와 유지 중의 2중 결합의 상호작용에 의해서 형성되는 물질로서 인체에 해로운 물질일 뿐만 아니라 튀김유에서는 점도증가, 기포성증가, 흡유율증가 등의 나쁜 영향을 끼친다⁽¹⁹⁾. Fig.3은 본 시험결과 중 AOM 및 Oven 시험에서 가장 우수한 항산화성을 갖고 있는 레시틴(III) 5, 10%를 첨가하여 AOM 조건에서 10시간 반응시킨 후

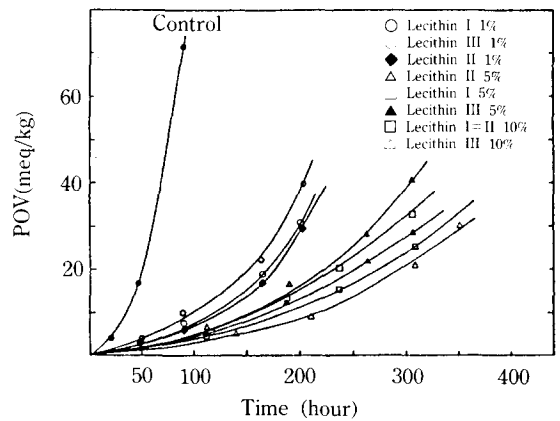


Fig. 2. Effects of lecithin products and concentrations on the oxidation of the fish oil by the oven test at 37°C

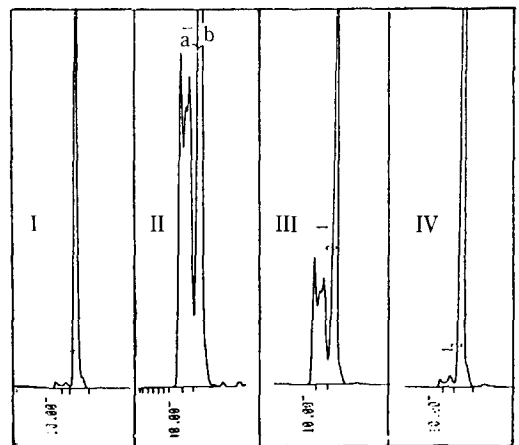


Fig. 3. Gel chromatogram of oxidized fish oil after 10 hours reaction in AOM condition

a: oligomer and polymer, b: Triglyceride, I: fish oil before reaction, II: no added, III: lecithin 5%, IV: lecithin 10%

중합물의 생성 정도를 나타낸 HPLC 크로마토그램이다. 주로 유지의 분해산물인 휘발성 물질의 포집에 의해

문 헌

Table 3. Changes of the color(gardner number) by the varying concentration of lecithins after storing for 15 days at 37° and 60°C

| Lecithin | I | | | II | | | III | | |
|----------|----------------|------|------|----|------|------|-----|------|------|
| | C ^a | 37°C | 60°C | C | 37°C | 60°C | C | 37°C | 60°C |
| 1% | 6 | 8 | 9 | 7 | 9 | 10 | 6 | 8 | 9 |
| 5% | 9 | 11 | 12 | 10 | 12 | 13 | 8 | 10 | 12 |
| 10% | 10 | 11 | 13 | 10 | 12 | 14 | 10 | 12 | 15 |

a: Control

전도도 값의 단위로 나타내는 Rancimat 시험에서 AOM 시간이 긴 시료구는 휘발성 물질이 생성되지 않고 유지의 열중합에 의한 비휘발성 물질만 많이 생성되기 때문이 아닐까하는 의문이 있을 수 있다. 그러나 Fig. 3과 같이 레시틴(III) 10%을 첨가하여 반응시킨 결과 비휘발성 물질인 중합물의 생성 정도가 AOM 시간(10시간)까지는 반응 전의 시료유와 거의 비슷한 크로마토그램을 보여 주고 있으나 5% 첨가 및 무첨가 시료구는 많은 중합물이 검출되는 것으로 보아 레시틴은 어유에 매우 높은 산화안정성이 있음을 알 수 있었다.

색도

레시틴에 카로티노이드계 색소가 함유된 제품의 정도에 따라서 레시틴이 첨가된 시료의 초기 색도에 차이가 있었지만, 저장온도에 따라 Table 3과 같이 색도에 차이가 있음을 알 수 있었다. 이는 레시틴을 구성하는 인지질 중의 아민기와 유지의 산패가 진행됨에 따라 발생하는 카르보닐 화합물과의 Maillard 반응으로 인한 갈변화가 아닌가 생각된다⁽²⁰⁾. 또한 Maillard 반응물 자체도 항산화 효과가 있다는 이론을 상기해 볼때 레시틴은 항산화 활성을 일정시간 유지한 뒤 항산화능을 소실해 버리는 토코페롤과는 달리, primary antioxidant 효과가 있을 뿐만 아니라 분해물도 효과가 있기 때문에 첨가량을 증가할수록 항산화 효과가 증대되지 않는가 사료된다.

요 약

EPA 및 DHA가 각각 25, 10% 함유된 어유에 상업용 레시틴을 첨가하여 어유의 산화안정성에 미치는 레시틴의 산화 방지효과를 AOM 시험, Oven 시험, 중합물 시험, 색도 시험 등을 통해서 비교하였다. 레시틴을 첨가한 산화안정성은 제품의 종류에 따라 산화안정성에 차이는 있었으나 첨가량이 증가할수록 산화안정성이 증가됨을 알 수 있었다. 가장 우수한 항산화성을 갖고 있었던 레시틴(III)을 1, 5, 10%을 첨가함에 따라 AOM 조건에서 유도시간이 각각 310, 620, 840%로 증가하였다. 또한 레시틴(III)을 10% 첨가한 시료구에서는 AOM 조건에서 10시간까지 중합물이 생성되지 않았으나 색도는 저장시간이 경과할수록 증가하였고 고온에서 더욱 가속화되었다.

- 鈴木平光：魚を食べると頭が良くなる. KK 베스트セラーズ, p.48, 70(1991)
- William, E.M. Lands: Fish and Human Health. AP, New York, pp.20-90(1986)
- Anon: Antioxidants. *Food Technol.*, **40**, 94(1986)
- 湯木悦二, 守本京三, 石川行弘：豚脂中のトコフェロールの熱酸化に及ぼす大豆レシチンの効果について. *油化学*, **29**, 764(1980)
- 青山稔, 丸山武紀, 兼松弘, 新谷助：トコフェロールの酸化防止効果向上に関する研究. *油化学*, **35**, 162(1986)
- Nasner, A.: Die antioxidation eigenschaften von lecithin. *Fette Seifen Anstr.*, **87**, 477(1985)
- Kashima, M., Cha, G.S., Isoda, Y., Hirano, I. and Miyazawa, T.: The antioxidant effects of phospholipids on perilla oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 119(1991)
- 高行植：機能性食品素材として的大豆レシチン. *New Food Ind.*, **31**, 17(1989)
- Morrison, W.R. and Smith, L.M.: Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipid with boron fluoride-methanol. *J. Lipid Res.*, **5**, 600(1964)
- Woestenburg, W.J. and Zaalberg, J.: Determination of the oxidative stability of edible oils. *Fette Seifen Anstr.*, **88**, 53(1986)
- 김인화, 윤석후：가스크로마토그래피에 의한 식용유의 향미 안정성 측정. *한국식품과학회지*, **20**, 732(1988)
- Mistry, B.S. and Min, D.B.: Prooxidant effects of monoglycerides and diglycerides in soybean oil. *J. Food Sci.*, **53**, 1986(1988)
- Lezerovich, A.: Determination of peroxide values by conventional difference and difference-derivative spectrophotometry. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1495(1985)
- Pokorny, J., Kundu, M.K., Pokorny, S., Bleha, M. and Coupek, J.: Products of thermooxidative polymerization of vegetable oils. *Narung*, **20**, 157(1976)
- A.O.C.S.: *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society*. Official Method Td La-64, 3rd ed.(1973)
- Lee, J.H., Fujimoto, K. and Kaneta, T.: Peroxide decomposing activities of antarctic Krill lipids and certain other oils. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2001(1983)
- Miyazawa, T., Yamaguchi, M., Lee, J.H., Fujimoto, K. and Kaneta, T.: Decomposition of lipid hydroperoxide by choline and ethanolamine. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1375(1984)
- 안태희, 김성준, 박성준, 김현위, 박기문, 최춘연：들기름의 산화안정성에 미치는 레시틴의 산화방지 작용. *한국식품과학회지*, **23**, 251(1991)
- 大田靜行：油脂食品の劣化とその防止. *幸書房*, p.259, 337(1977)
- Husain, S.R., Tero, J. and Matsushida, S.: Effect of browning reaction products of phospholipids on autooxidation of methyl linolate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1457(1986)

(1991년 6월 28일 접수)