

기능성지질과 오메가-3 지방산의 식품 적용

Functional Lipids and Application of Omega-3 Fatty Acids to Conventional Foods

최 은 옥*
Eunok Choe*

인하대학교 식품영양학과
Department of Food and Nutrition, Inha University

I. 서론

기능성지질이란 넓은 의미로 식품에 특정한 물리, 화학 기능을 부여하거나, 또는 섭취하였을 때 특정한 건강상의 이익(benefit)을 제공하는 지질을 의미한다. 기능성지질에는 표 1과 같이 카로테노이드, 폴리페놀화합물, 토코페롤 및 토코트라이엔올, 파이토스테롤 등의 비비누화물질, 올레산, 감마리놀렌산, 공액리놀렌산, 오메가-6 지방산, 오메가-3 지방산 등의 지방산, 인지방질, 미강유, 참기름, 다이아실글리세롤(diacylglycerols, DAG) 등이 포함된다.

1980년대 후반 특정 식품 또는 식이 보충이 건강 증진에 기여하는 것이 소비자들에게 인식되기 시작한 이래 세계의 기능성 식품 시장은 미국, 유럽, 일본 등을 중심으로 성장하여 2008년 소비량은 1,520억달러에 달하였으며, 앞으로 전체 건강 식품의 1/4을 유지할 것으로 전망하고 있다(1). 특히 기능성지질 시장은 과학적으로 생리활성 및 식품기능성이 입증되고 산화안정

성 증진 기술이 개발되는 등 과학적 뒷받침에 힘입어 오메가-3, 오메가-6, 오메가-9 지방산 시장이 2007년 말까지 2003년 대비 60% 성장한 46억불 정도를 차지하였다 (2). 특히 오메가-3 지방산은 2009년 판매량이 2004년 기준으로 50배 정도 성장할 정도로 높은 성장율을 보였다. 오메가-3 지방산은 그림 1에서 보는

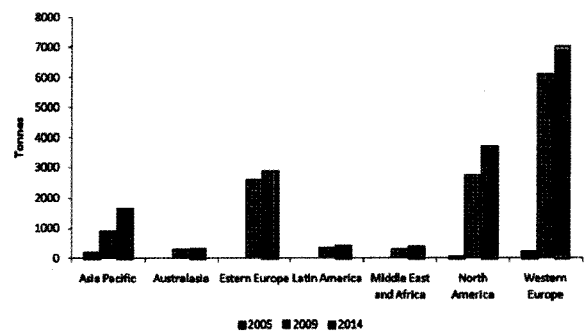


그림 1. 오메가3 지방산의 지역별 소비량 (출처; 문헌 3)

*Corresponding author: Eunok Choe
Department of Food and Nutrition, Inha University
253 Yonghyundong, Namku, Incheon, 402-751 Korea
Tel: +82-32-860-8125
Fax: +82-32-873-8125
email: eochoe@inha.ac.kr

표 1. 기능성 지질

성분	주장된 기능성	대표식품
카로테노이드	· 지방질 산화 및 암발생 억제 · 비타민 A 활성화	겨자씨(유), 올리브(유)
폴리페놀화합물	· 지방질 산화방지 및 항암 효과 · 파이토에스트로젠 기능 · 심혈관계 질환 및 발암위험 감소 · 고혈압 및 치매 예방효과 · 인지기능 증가 · 주름 개선	올리브(유), 포도씨(유)
토코페롤 및 토코트라이엔올	· 지방질 산화방지 · 비타민 E 활성화	대두(유), 옥수수(유), 팜유, 미강(유)
파이토스테롤	· 지방질 산화방지 · 콜레스테롤 흡수 억제 · 유방암, 대장암, 전립선암 위험 감소	sea buckthorn 유, 옥수수(유), 대두(유)
올레산	· 로렌조오일병(Adrenoleukodystrophy, ALD)의 진행 억제 · 혈압 저하	올리브유, 피칸(유), 돼지기름
감마리놀렌산	· 심장마비 및 당뇨 위험 감소 · 류머티스성 관절염 및 급성호흡곤란증후군 위험 감소 · 발암 억제 · 아토피성 피부염 예방 및 치료	달맞이꽃종자유, blackcurrant씨(유), 보라지(borage) 유, 삼씨유(hempseed oil)
공액리놀레산	· 체지방, 체중 감소 · 항암, 항동맥경화, 항당뇨, 항혈전 기능	캥거루고기, 양고기, 소고기, 버섯(Agaricusbisporus, Agaricusblazei)
오메가-6 지방산	· 총콜레스테롤 및 LDL 콜레스테롤 저하	대두(유), 옥수수(유), 해바라기씨(유)
오메가-3 지방산	· 관상동맥 및 심혈관계 질환 위험 감소 · 고혈압 감소 · 류머티스성 관절염 증상 완화 · 뇌 (인지기능 등), 망막, 신경 기능 관련 · 궤양성 대장염 감소	참치(유), 연어(유), 들깨(유), 아마씨(유)
인지방질	· 인지기능장애 위험 감소 가능성 · 지방질 산화방지	계란노른자, 대두
다이아실글리세롤	· 체지방 및 체중 감소	

바와 같이 특히 서유럽에서 세계 전체 매출액의 반 정도, 북아메리카와 동유럽에서 전체의 1/5을 차지할 정도로 유럽과 북아메리카에서 그 인기가 매우 높다(3). 태평양 아시아 지역의 오메가-3 소비량은 이보다 적지만 연성장율은 30% 정도로 매우 높아 전세계적으로 오메가-3 지방산의 소비는 앞으로도 꾸준히 증가

할 것으로 예측된다.

본 고에서는 기능성지질 중 중요 지방산인 감마리놀렌산, 공액리놀레산 및 오메가-3 지방산의 생리활성 기능을 고찰하고, 특히 시장 성장 속도가 빠른 오메가-3 지방산의 가공식품 적용을 위한 산화안정성 증진 연구를 소개하였다.



그림 2. 감마리놀렌산의 구조

II. 중요 지방산의 기능성

1. 감마리놀렌산 (Gamma linolenic acid, GLA, all-cis-6,9,12-octadecatrienoic acid)

감마리놀렌산 그림 2는 달맞이꽃(*evening primrose; Oenotherabiennis*)종자유에서 처음 분리되어 알려졌으며, blackcurrant seed oil, borage oil, 삼씨(*hempseed*)유에도 존재한다. *Mortierella*, *Mucor*, *Cunninghamella* 등 미생물도 GLA의 좋은 공급원이다(4, 5). 감마리놀렌산은 자기면역장애, 류마티스형 관절염(6), 아토피성습진(7) 등을 완화시키는 것이 보고되었으나 아직 확실하게 과학적으로 결론은 내려지지 않은 상태이다(8).

2. Conjugated linoleic acid (CLA)

CLA는 리놀레산의 위치이성체들로 식품에는 대부분 cis-9, trans-11(9c, 11t) 이성체가 많고 10t, 12c 이성체도 생물학적 활성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다(9). CLA는 리놀레산으로부터 그림 3에서 보는 바와 같이 고온에서 free radical 연쇄반응과 분자내 [1,3]-시그마결합 자리옮김 반응(*intramolecular [1,3]-sigmatropic rearrangement*)에 의해 생성된다(10). 리놀레산으로부터 1차적으로 9t, 11t 또는 10t, 12t 등의 trans, trans 형태의 CLA가 생성되며 이들이 200°C의 고온에서 분자내 재배열을 통해(9c, 11t), (9t, 11c), (10t, 12c)의 이성체들을 생성하고 이들은 다시 [1,5]-시그마결합 자리옮김 반응에 의해 (8t, 10c), (10c, 12t), (11c, 13t) 등의 다양한 CLA를 생성한다.

CLA는 항산화 및 항암 효과 및 피부, 큰창자, 유선 조직에서의 종양의 성장을 저해하는 것이 보고되었다

(11). 또한 CLA는 체지방 감소 및 체지방의 재배치 기능 등으로 체중조절효과가 있다는 보고도 있으나(12, 13)이 역시 아직 확실한 과학적 결론은 나지 않았다.

3. Omega-3 지방산

지방산을 필수적으로 섭취해야 한다는 인식은 리놀레산 등 오메가-6지방산에 대해 이미 오래 전에 있어 왔으나, 오메가-3 지방산의 필수 섭취에 대하여 소비자 들이 인식하게 된 것은 그리 오래되지 않았다. 우리의 식생활 특히 지방 섭취 패턴은 시대에 따라 변화하여 포화지방의 섭취가 늘어난 대신 오메가-3 지방산의 섭취가 줄어들면서 만성적인 질병이 증가되어 이 두 인자사이의 부분적인 관련성이 제기되면서(14, 15) 오메가-3 지방산에 대한 관심이 증가하였다. 식품에서 발견 되는 오메가-3 지방산은 그림 4의 알파 리놀렌산(*alpha-linolenic acid, ALA*), 에이코사펜타엔산(*eicosapentaenoic acid, EPA*), 도코사헥사엔산(*docosahexaenoic acid, DHA*)을 포함하며 최근에는 스테아리돈산(*stearidonic acid, SDA*)도 관심을 끌게 되었다. 오메가-3 지방산을 공급하는 자원으로는 EPA와 DHA가 풍부한 참치유 등의 어유외에도 식물자원으로 ALA가 풍부한 아마씨유, DHA를 공급하는 *Cryptocodinium cohnii* 와 *Schizochytrium* 등의 microalgae, EPA를 제공하는 갈조류인 켈프(*kelp*) 등이 있다. 삼씨유, 블랙커런트유, 지치(*echium*)씨유, *Cyanobacterium spirulina*는 SDA의 좋은 공급원이다. 우리나라에서는 오메가-3 지방산의 공급원으로 ALA 함량이 높은 들깨와 들깨유가 많은 관심을 받게 되었다.

오메가-3 지방산은 혈소판의 응집을 억제하고 중성 지방 수준을 낮춤으로써 관상동맥 및 심혈관계 질환 위험을 감소시킨다(16, 17). 또한 혈압 상승을 억제하며(18) 류머티스성 관절염의 증상 완화효과가 제시되었다(19). 물론 대부분의 유용 지질의 기능성이 사람을 대상으로 하기보다는 동물 실험에 기초를 두고 주장된 것은 사실이나, EPA, DHA 등의 오메가-3 지방산의 심장 건강 관련 기능성에 대해서는 많은 연구들이 강력하고 일관성 있는 결과를 보이고 있으므로 영

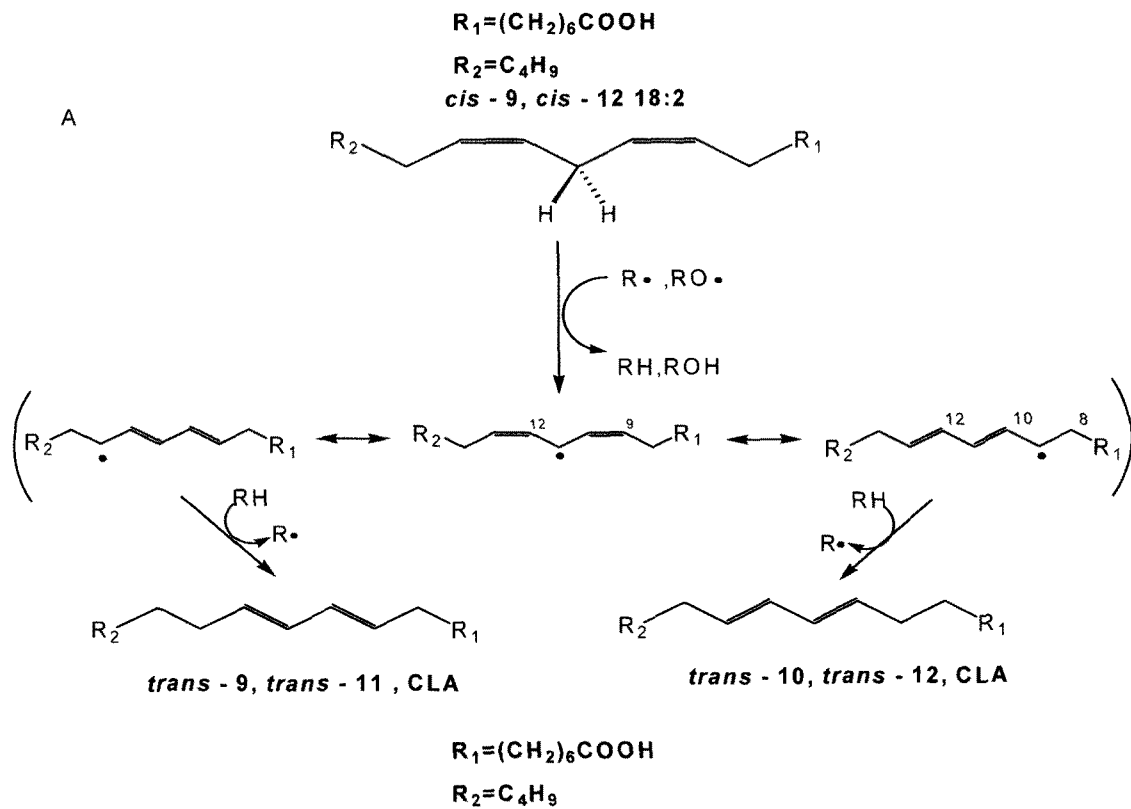
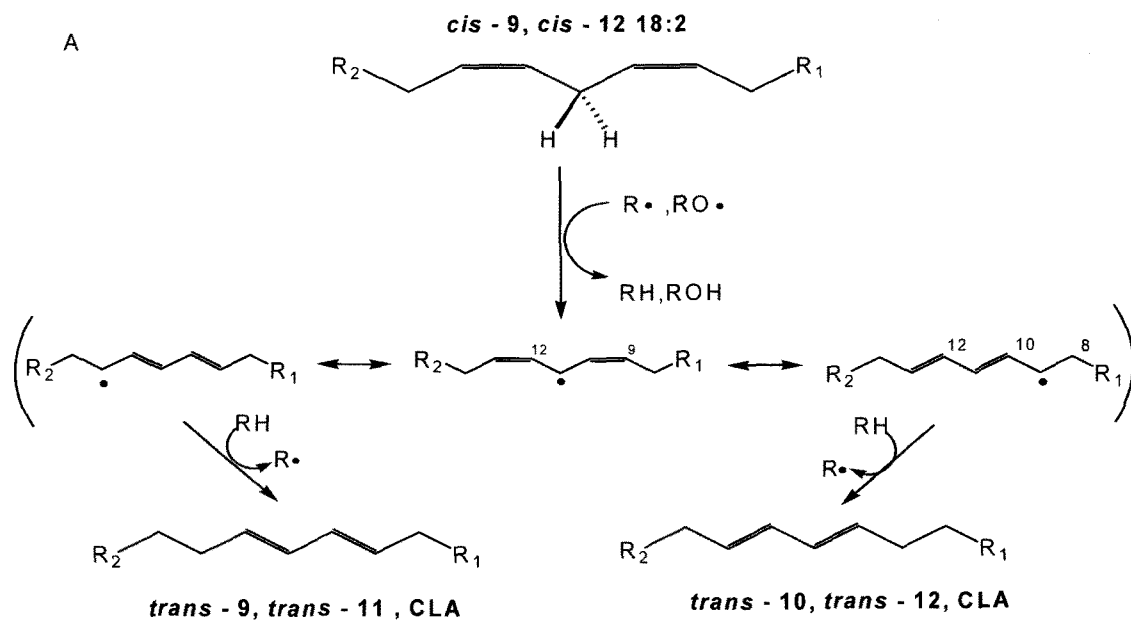


그림 3. 리놀레산으로부터 공액리놀레산(CLA)의 생성

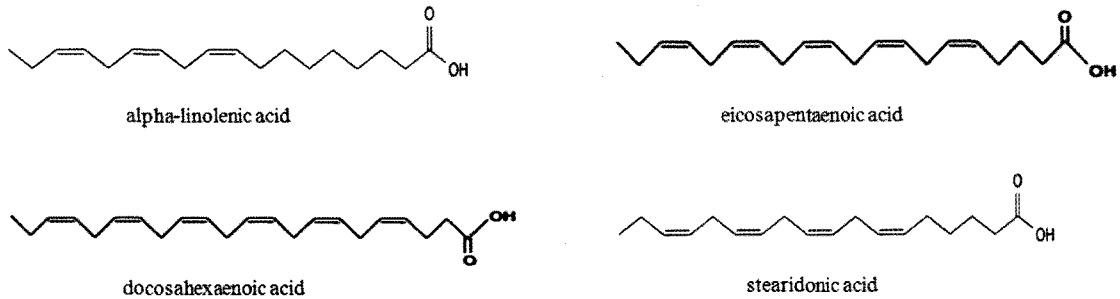


그림 4. 오메가3 지방산

국 영양재단 (British Nutrition Foundation, BNF)과 미국의 국립보건원(National Institutes of Health, NIH), 미국심장학회(American Heart Association, AHA)는 이들 지방산을 필수적으로 섭취할 것을 권하고 있다(20-22). 따라서 오메가-3 지방산의 필수 섭취에 대해 더 이상의 논란은 없으며 특히 ALA, EPA, DHA 등 긴사슬 다중불포화지방산에 대해서는 영양학적 측면뿐 아니라 심혈관계질환의 예방, 항염작용 등 매우 유용한 기능성 등으로 관심이 집중되고 있다. 또한 DHA가 뇌세포, 생식기관 등에서 많이 발견되고 유아의 시력, 신경 발달(visual, neural development)에 필수적인 역할을 하는 것이 보고되면서(23) 더욱 중요한 지방산으로 부각되기에 이르렀다. Euromonitor는 세계의 오메가-3 지방산 시장이 2009년에서 2014년 사이의 성장율이 24%에 달하며, 특히 사우디아라비아, 인도, 멕시코, 중국 등이 각각 182, 170, 126, 98% 성장율을 보이는 이머징마켓이 될 것으로 예측하였다(3).

III. 오메가-3 지방산의 가공식품에의 적용

1. 오메가-3 지방산 보강식품 시장

오메가-3 지방산의 섭취를 늘리는 가장 확실한 방법은 생선 섭취를 늘리는 것이지만, 심장 건강에 필요한 양만큼 적당한 가격으로 생선을 섭취하는 것은 현실적으로 쉽지 않다. 또한 오메가-3 지방산 함량이 높은 생선의 조리 중 빠른 산화로 인하여 발생하는 fishy

flavor로 인해 많은 사람들이 섭취를 꺼리는 경향도 있다. 그러므로 오메가-3 지방산을 많은 사람들이 평소에 먹는 보통 식품(conventional foods)에 보강함으로써 생선대신 이들 지방산이 보강된 여러 종류의 식품으로부터 건강한 심장을 위해 필요한 양을 섭취하는 것이 제시되어 이미 미국, 유럽, 일본 등 많은 나라에서 오메가-3 지방산을 첨가한 가공식품들을 폭발적으로 출시, 판매하고 있다. 특히 2004년 미국 FDA (Food and Drug Administration)가 EPA, DHA 등의 오메가-3 지방산이 함유되었다는 내용은 물론 이들 지방산이 심장병의 위험을 줄이는데 도움이 될 수 있다. 'may help reduce the risk of heart disease'라는 문구를 표시할 수 있도록 허가한 후 어린이용 우유음료 'Yoco P'tit Yoco a Boire Omega 3'에서부터 육류가공품 'Pimor Omega 3'에 이르기까지 북아메리카와 유럽에서 2007년에 약 1,300종류의 오메가-3 지방산 보강 식품이 등장하였다(24). 또한 과거 식물 기반인 ALA가 오메가-3 지방산의 주된 대상이었던 것이 2004년 이후 EPA와 DHA가 주된 오메가-3 지방산 대상으로 등장하게 되었다(25).

오메가-3 지방산을 첨가한 가공식품으로는 캔디류 (Chocolate Women's Wonder Bar; Ecco Bella Botanicals, Lyc-O-Mega 10 AL; LycoRed), 빵류 (Soft & Smooth Plus Breads Made with DHA Omega-3; Sara Lee®, 미국, Up® White Omega3 Sandwich; Tip Top®, 오스트레일리아, Van's Maple Fusion Premium Waffles; Van's International Foods, 미국, Biona Rye Omega 3 Bread; 영국), 마

가린 및 스프레드(Promise® Buttery spread/ Country Crock Spread; Unilever, EU, Spectrum Omega-3 Salad Dressing; 미국, Omega-3 Mayonnaise with Flax Oil; 미국), 파스타소스(Francesco Rinaldi ToBe Healthy; LiDestri Foods) 달걀, 파스타(Heinz Spiderman Pasta, Barilla Plus Enriched Multi-Grain Pasta; Barilla America), 우유(Neilson Dairy Oh! 1% Milk; Neilson Dairy) 및 우유음료(Yoco P'tit Yoco a Boire Omega 3; Nestle, Pomblueberry Chocolate Truffle Frozen Yogurt; Turkey Hill Dairy, 미국), 고기가공품(Pimor Omega 3; Primor, 포르투갈), 스낵(Omega Smart Bar®/ Omega3 Health Bars; 미국, Omega 3 Jennies Macaroons; 미국), 유아식 등이 있으며, 우리나라에서도 오메가3 지방산이 함유된 우유는 물론 두부도 최근 출시되었다.

Euromonitor에 의하면 전 세계적으로 식품원료로 소비되는 오메가3 지방산의 44%는 포장빵류, 32%는 spreadable fats and oil, 20%는 우유 및 유제품에 사용되고 있다(26). 특히 오메가3 지방산 소비가 매우 높은 서부유럽의 경우 다른 지역에 비해 빵(48%)과 스프레드(42%)에 오메가3 지방산을 더 많이 사용하고 있다. 북아메리카에서 식품에 적용된 오메가3 지방산의 23%는 빵류, 14%는 스프레드가 차지하였다. 식생활 패턴 변화에 따른 심장 건강의 적신호는 앞으로 오메가3 지방산의 수요를 증가시킬 것이며, 오메가3 지방산의 가장 큰 공급원인 어유의 근본적인 문제점인 낮은 산화안정성과 생선냄새의 해결 성패에 따라 이 지방산들의 식품 적용 확장 여부가 달려 있다.

2. 오메가-3 지방산 보강 식품의 산화안정성 증진 방법

이미 언급한 바와 같이 오메가3 지방산을 다른 식품에 보강할 때 가장 큰 걸림돌은 낮은 산화안정성으로, 특히 오메가3 지방산이 풍부한 어유를 적용한 제품을 생산하고 저장하는 동안 수용할 수 있을 정도의 산화안정성과 관능특성(acceptable oxidative stability and sensory characteristics)을 확보하는 것이 가장 중요하다. 오메가3 지방산은 공기 중의 산소와 반

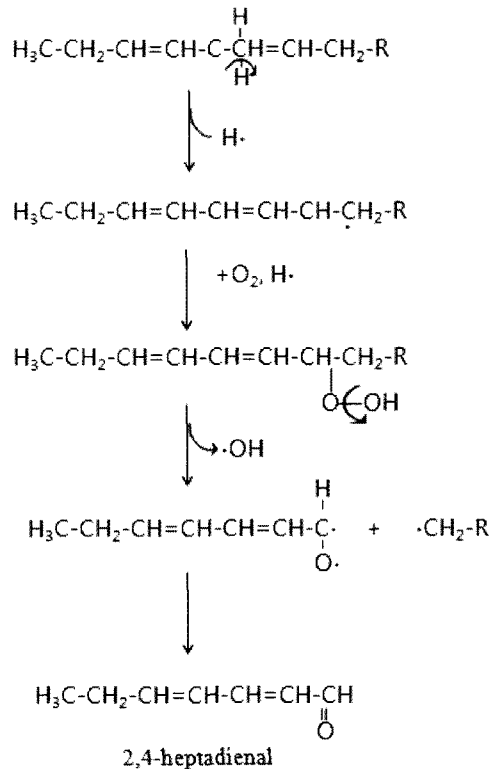


그림 5. 오메가3 지방산의 산화 및 분해에 의한 2,4-heptadienal의 생성 (R=C₉H₁₆COOH for ALA, C₁₁H₁₈COOH for EPA, C₁₃H₁₈COOH for DHA)

응하여 1차적으로 과산화물을 생성하며 이 과산화물이 분해되어 생성된 2,4-heptadienal, 2,6-nonadienal, 1-penten-3-one 등의 카보닐화합물(27, 28)로 인해 좋지않은 생선냄새 (fishy flavor)를 낸다(그림 5).

특히 highly polyunsaturated fatty acid인 ALA, EPA, DHA의 산화 속도는 이중결합이 1개인 올레산에 비해 25~200배 정도 빨라서(29, 30), 생선 냄새 화합물 생성이 많을 뿐만 아니라 생성 속도 또한 빠르므로 이들 지방산 보강 식품 제조에 있어서 지방산 산화억제는 제품의 성공 여부를 결정하는 중요한 열쇠이다. 오메가3 지방산이 보강된 식품의 산화안정성에 영향을 미치는 요인으로는 온도, 광선, 압력 등 가공 및 저장 조건은 물론 트리아실글리세롤 내에서의 오메가3 지방산의 위치, 산화방지제의 종류 및 함량, 단백질 등 식품내 다른 성분 등 매우 다양하다.

어유의 지방질을 재구성하여 트리아실글리세롤내의 sn-2 위치에 DHA를 위치하게 함으로써 어유의 산화 안정성을 높이거나(31) 재구성된 어유를 우유 음료와 마요네즈에 첨가하여 산화안정성을 증진시킨 연구(32)도 있다. 그러나 화학적 또는 효소반응에 의해 어유의 지방질을 재구성하는 것보다는 산화방지제 및 산소소거제, 또는 안정성이 높은 기름의 부가 첨가 등 주로 산화방지 성분을 이용하여 좀더 수월하게 산화를 억제하고 생선냄새를 극복하는 방법들이 더욱 많이 시

도되었다. 또한 오메가-3 지방산을 미세캡슐화하여 산소와의 접촉을 억제하는 방법도 몇몇 오메가-3 지방산 보강식품에 이용되고 있다. 빵류 및 파스타는 오메가-3 지방산을 미세캡슐 형태로 보강한 대표 식품이다. 어유-물 에멀전 droplet을 레세틴과 키토산의 multilayer system 등으로 코팅한 미세캡슐 오메가-3 지방산은 산소와의 접촉이 줄어 억제된 산화로 인해 생선냄새 등 off-flavor의 발생을 줄이고 낮은 산화로 인한(33) 손실율이 감소, 물에 잘 분산될 수 있는 장점이 있다. Lu와 Norziah(34)는 정제어유(menhaden oil)를 첨가한 식빵을 28 oC에서 3일간 저장하면서 생선비린내와 palatability, acceptability, 과산화물값과 아니시딘값 등을 평가하였을때, 과산화물값과 아니시딘값은 크게 변화하진 않았으나, palatability는 유의하게 감소하였으며 정제어유 첨가 적정 농도는 0.5%임을 보고하였다(그림 6). 또한 미세캡슐 형태로 오메가-3 지방산을 보강한 스파게티는 일반 스파게티와 자동산화 또는 광산화 안정성에 큰 차이가 없었다(35).

미세캡슐화가 오메가-3 지방산 보강식품의 산화를 억제하는데 효과적이긴 하지만 이들 지방산의 미세 입자화에 드는 비용과 미세캡슐 지방산의 체내 이용도 (bio-availability)가 아직 불확실한 단점이 있다. 따라서 많은 연구들은 산화방지제를 사용하는 방법을 모색하여 왔는데, 식품의 물리적 특성, 산화방지제의 식품 특히 에멀전식품에서의 서로 다른 상내 분배(partitioning among different phases), 식품 가공 공정 및 산화방지제의 구조 등에 따라 산화방지 효과가 다르게 나타났다(36). 오메가-3 지방산 보강 식품의 산화안정성 증진을 위하여 시도된 산화방지제로는 EDTA, 토크페롤, 폴리페놀, 시트르산, 아스코브산 등이 있다.

EDTA는 오메가-3 지방산 보강 샐러드드레싱과 마요네즈에서 heptadienal 등의 off-flavor 화합물 생성을 억제하는 효과가 큰 것으로 보고되었다(37). 오메가-3 지방산 보강 마요네즈의 생선냄새는 O/W 계면 또는 물층에서의 오메가-3 지방산 과산화물이 금속 이온에 의해 분해되는 것과 매우 관련이 깊으며, 특히 pH 3.8의 산성 에멀전은 이러한 유지 산화에 의한 품질 감소를 더욱 촉진하였다(38). EDTA는 O/W 계면 또는 물층에 오메가-3 지방산의 과산화물은 물론 금

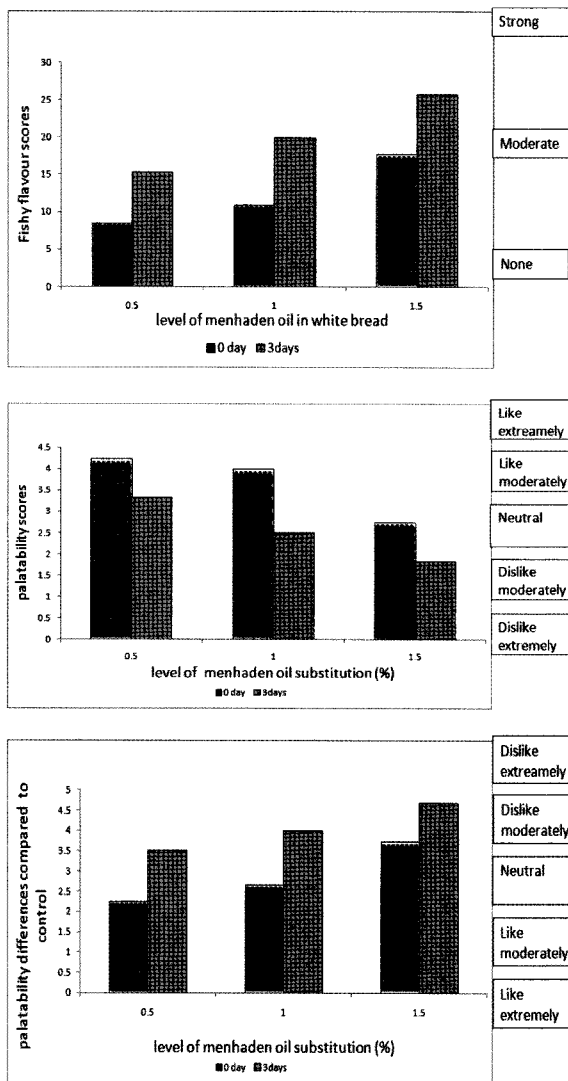


그림 6. 정제어유를 첨가한 식빵의 관능 평가 점수 (출처: 문헌 34)

속 이온과 함께 위치하여 금속을 킬레이트함으로써 더욱 효율적으로 산화를 억제할 수 있다. 즉, 오메가-6 지방산 과산화물보다 극성인 오메가-3 지방산 과산화물이 극성인 EDTA와 함께 대개 물층에 위치하여(39) 금속 이온에 의한 오메가-3 지방산 과산화물의 분해를 더욱 효율적으로 EDTA가 억제할 수 있으므로, 특히 마요네즈 제조시 유허제 목적으로 첨가하는 달걀 노른자의 포스비틴으로부터 유리된 철이온에 의한 오메가-3 지방산 보강 마요네즈의 산화를 억제시키는데 EDTA는 매우 중요한 산화방지제이다. 전체 기름의 1-1.5% 정도를 어유로 대체한 오메가-3 지방산 보강 마가린과 스프레드의 경우 EDTA를 첨가함으로써 산화안정성을 유지하면서도 전체 기름의 20% 정도를 어유로 대체할 수 있었다(40, 41). 그러나 EDTA의 산화방지 효과는 오메가-3 지방산 보강 식품의 조성 및 원료 기름 상태에 따라 차이가 있어서 어유 보강(0.5%) 우유 에멀전, 대구 간유(오메가-3 지방산 26%)를 1.5% 농도로 첨가한 탈지유 에멀전, 참치 유(오메가-3 지방산 38%)를 1.5% 농도로 첨가한 탈지유 에멀전에서 서로 다른 결과를 보였다(32, 42, 43).

EDTA와 같이 금속 이온의 sequestrant인 시트르산 에스터(100-200 ppm)는 오메가-3 지방산 보강(1%) 딸기향 요쿠르트 음료 제조에서 유지 산화를 억제하였으나, 이후 저장, 유통 중에는 유의한 효과를 나타내지 않았다(44). 그러나 다른 결과를 보이는 보고도 있어, 0.5% 농도로 어유를 보강한 우유를 냉장 온도(2°C)에서 12일 저장하는 동안 시트르산에스터

(1,840 ppm)가 어유 보강 우유에서의 heptadienal의 농도를 낮추어 오메가-3 지방산의 산화를 억제시켰음을 보여주었다(45).

산화 방지 기능이 뛰어나 기름과 유지 함유 식품에 오랫동안 널리 사용되어온 토코페롤 역시 오메가-3 지방산 보강 식품의 산화안정성 증진에 많이 사용되었으나 그 효과는 매우 다양하게 나타났다. 토코페롤, 특히 감마토코페롤은 오메가-3 지방산 보강 마요네즈 및 샐러드 드레싱의 유지 산화를 억제시켰으며, 산화방지 효과는 토코페롤 농도와 드레싱 조성에 좌우되었다(39). 그러나 달걀노른자를 유허제로 사용하고 기본 기름으로 rapeseed유(64%)를 사용한 어유(16%) 보강 마요네즈에 토코페롤을 부가적으로 첨가한 것은 마요네즈의 산화를 억제시키는데 도움이 되지 않았다(46). 이는 자동산화 경우 토코페롤의 산화방지제로서의 기전이 주로 라디칼 소거에 의하므로, 다음과 같이 금속 이온에 의하여 과산화물(ROOH)이 분해되어 생성된 알콕시라디칼(RO·) 및 퍼옥시라디칼(ROO·) 등의 라디칼에 의한 연쇄반응이 중요 산화 기전인 에멀전에서 토코페롤의 산화방지 기능은 제한적인 때문인 것으로 생각되며, EDTA가 어유 보강 식품에서 산화방지제로 중요한 작용을 보이는 한 이유이다.

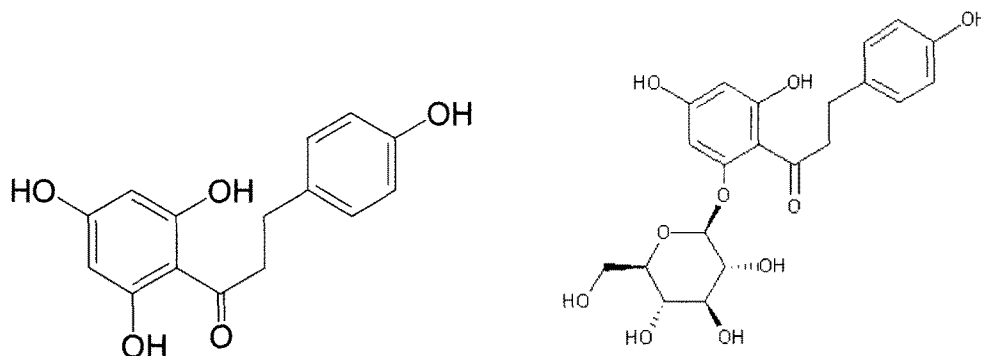
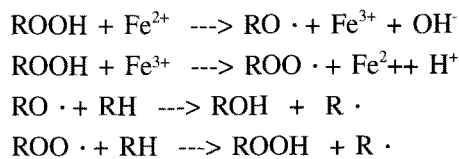


그림 7. Phloretin과 phloridzin의 구조

폴리페놀 화합물도 오메가3 지방산 보강식품의 산화안정성 증진을 위한 중요한 산화방지 성분이다. 사과껍질 등에서 발견되는 phloretin과 phloridzin(그림 7)은 오메가3 지방산 보강(1.5 mg/ mL) 셀러드 드레싱의 산화를 억제하였으며, phloretin보다 친유성이 덜한 phloridzin의 산화방지 효과가 컸다(39). 또한 폴리페놀 화합물이 주성분인 로즈마리 추출물(750 ppm)과 녹차추출물 (600 ppm)은 어유 보강(1.5%) Alaska Pollack 수리미 젤 제조시 산화에 의한 생선냄새를 마스킹하고, 조리 중 자유라디칼 생성을 억제하였으나 -18 oC에서 6-9개월간 장기 저장하는 경우 산화방지 효과는 나타나지 않았다(47). 이외에도 엑스트라 버진 올리브유의 폴리페놀추출물(0.005%)은 어유 보강 에멀전의 산화를 유의하게 억제하였다(36).

아스코브산 팔미테이트(ascorbic acid palmitate, AP)는 50 ppm 정도의 낮은 농도로 첨가되었을 때 어유 보강(0.5%) 우유(42)와 어유 보강(10%) 셀러드 드레싱(37)의 산화를 억제하였으나, 아스코브산은 오메가3 지방산 보강(10-16%) 드레싱과 마요네즈에서 산화에 의한 생선냄새를 더욱 증가시켰다(39, 48, 49). 아스코브산(Asc)은 철이온(Fe^{2+})과 complex(Fe^{2+} -Asc)를 이루고 이 complex는 과산화물 분해를 촉진시킬 뿐 아니라 Fe^{3+} -Asc로 산화된다. 또한 유리된 형태의 아스코브산은 포스비틴의 Fe^{3+} 를 환원시켜 활성이 강한 Fe^{2+} 로 전환시킴으로써 오메가3 지방산 보강 식품의 산화를 촉진할 수 있다(49).

앞서 언급한 바와 같이 오메가3 지방산 보강 식품의 산화는 식품 자체의 조성, 가공 공정 등 여러 요인에 의해 영향을 받으므로 이들 식품의 산화 기전은 물론 이를 억제하기 위해 선택하는 산화방지제도 다양할 수 밖에 없다. 따라서 한 종류의 산화방지제보다는 여러 종류의 산화방지제 특히 유지 산화 억제 기전이 다른 산화방지제들을 혼합하여 오메가3 지방산 보강 식품에 적용하는 많은 연구들이 보고되었다. 어유 보강 셀러드드레싱에서 주로 금속 이온을 킬레이트하는 감마토코페롤과 아스코브산 팔미테이트의 혼합 첨가에 의해 증가하였으며, 어유 보강 (1.5%) 마가린에서도 토코페롤 (0.2%)-아스코브산 팔미테이트 (0.01%)-갈

산프로필(0.01%)의 혼합 첨가에 의한 증가된 산화방지효과가 관찰되었다(41). 이외에도 에리쓰브산소듐 (1000 ppm)-시트르산 소듐(0.5%)-로즈마리 추출물 (0.2%)의 혼합물이 오메가3 지방산 보강 (455 ppm) 칠면조 고기 패티와 돼지고기 소시지의 산화를 억제 하였음은 물론 87% 이상의 높은 DHA recovery를 보여 (50), 유지 산화 억제 기전이 다른 산화방지제를 혼합하여 사용하는 것이 오메가3 지방산 보강 식품의 산화안정성에 도움이 되는 것을 알 수 있다.

이러한 여러 연구 결과들은 천연으로 여러 산화방지제를 함유하고 있는 기름들이 오메가3 지방산 보강 식품의 산화억제에 도움을 줄 수 있을 것을 의미하며, 산화안정성이 뛰어난 평지씨유, 겨자씨유, 참기름 등 몇몇 기름에 의한 오메가3 지방산 보강 식품에서의 산화방지 효과가 보고되었다. 특히 고유의 좋은 향 (desirable flavor)을 가지고 산화에 안정한 비정제유 등은 오메가3 지방산 보강 식품의 취약점인 생선냄새와 산화문제를 동시에 해결할 수 있는 좋은 원료가 될 수 있다. 감마토코페롤(~700 ppm)을 천연으로 함유한 평지씨기름을 어유 보강 우유에 어유와 동량으

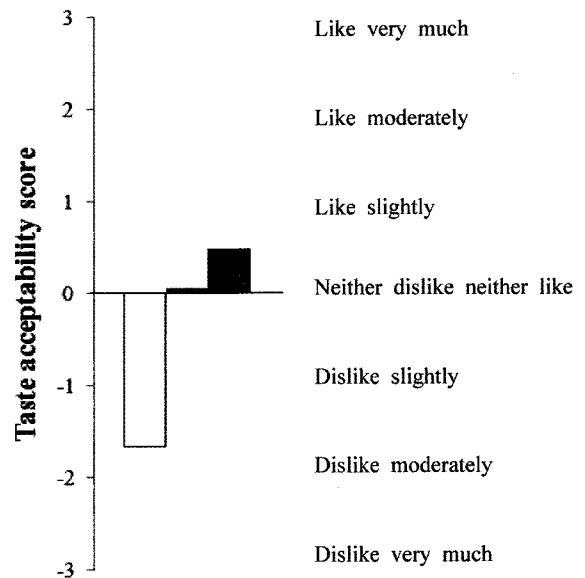


그림 8. 참기름과 겨자씨유 첨가에 따른 참치유 보강 에멀전의 taste acceptability (□; NO (Control), ■; Mustard oil, ▒; Sesame oil)

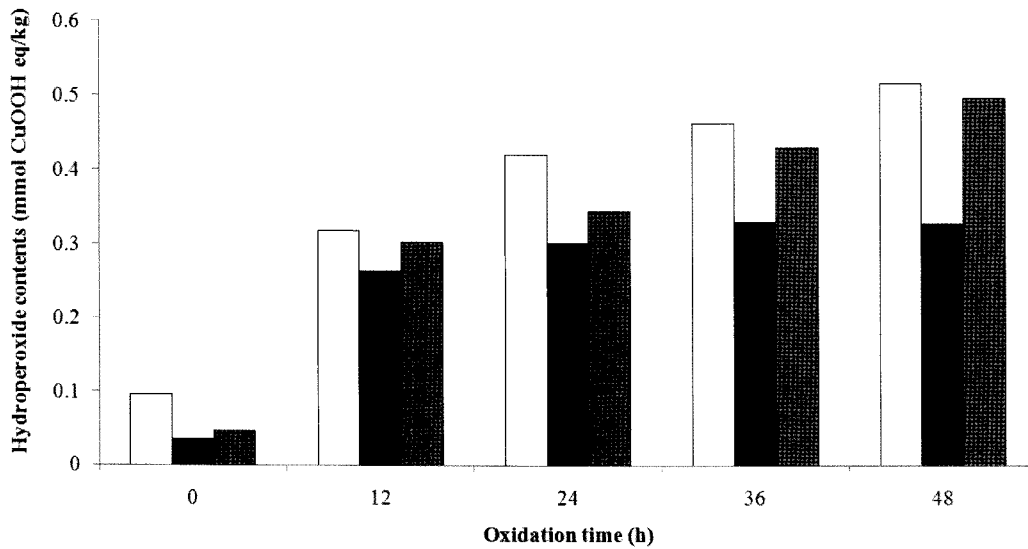


그림 9. 비정제유의 첨가가 참치유 보강 예멸전의 광산화(mmol cumene hydroperoxides equivalent/kg)에 미치는 영향 (□; NO (Control), ■; Mustard oil, ▨; Sesame oil)

로 첨가하였을때 우유의 산화안정성은 유의하게 개선되었으며, 프로필갈산과 시트르산 에스터를 부가적으로 첨가하였을때 이들에 의한 부가적인 산화방지 효과는 나타나지 않아(45) 천연으로 산화방지제를 함유한 기름만을 사용하여 어유 보강 식품의 산화안정성을 개선시킬 수 있음을 보여주었다. 참기름은 오메가 3 지방산의 산화억제뿐 아니라 어유의 근원적인 문제점인 fishy flavor를 해결할 수 있는 가능성을 보여주었다. 즉, 그림 8에서 보는 바와 같이 어유를 첨가한 카놀라유와 아세트산의 셀러드드레싱의 불편한 생선냄새를 참기름의 부가적 첨가에 의해 유의하게 감소시킨 것은 물론, 패넬들의 기호도를 'dislike'에서 'slightly like'로 크게 개선시켰으며(51), 그림 9는 겨자씨유와 참기름이 어유보강 셀러드 드레싱의 광산화안정성을 유의하게 증가시킴을 보여주었다(52). 참기름, 겨자씨유 등의 비정제유들은 대개 여러 종류의 산화방지 성분을 함유하고 있으며 특히 볶은 종자를 압착하여 제조한 기름들은 강한 고소한 향을 가지므로, 오메가-3 지방산 보강식품의 어유의 산화에서 유래된 생선냄새를 줄이거나 마스킹하고 산화안정성을 개선할 수 있는 훌륭한 원료 기름이 될 수 있다. 따라서 산

화에 안정하고 좋은 향을 가진 비정제유의 탐색과 이들의 적용은 오메가-3 지방산 보강 식품 시장 확대에 도움이 될 것으로 생각된다.

IV. 맺음말

GLA, CLA, 오메가-3 지방산 등 다양한 건강 증진 효과를 제공하는 기능성지질 시장은 꾸준히 확대되어 왔다. 특히 심혈관계 질환 예방과 관련하여 오메가-3 지방산 시장은 높은 성장률을 보였으나 하루 필요량을 특정 식품이나 캡슐이나 알약의 형태로 섭취하는 것보다 일상식품에서 섭취할 수 있도록 하려는 노력의 결과 많은 오메가-3 지방산 보강 식품들이 등장하게 되었다. 이들 식품의 성패는 수용할 수 있는 산화안정성 확보와 fishy flavor 감소에 달려있으며, 미세캡슐화, 지방질 재구성, 산화방지제 첨가 등의 여러 산화억제 기술들이 시도되고 있다. 이와 함께 산화에 안정하고 좋은 향을 가진 비정제유를 오메가-3 지방산 보강 식품에 적용하는 것도 좋은 방법의 하나가 될 것으로 생각한다.

참고문헌

1. Nutrition Business Journal. Available from: <http://nutrition-businessjournal.com/healthy-foods/market-research/2010-Healthy-Foods-Report/NBJ2010>. Accessed Nov. 30, 2010.
2. Report Buyer. Omega Fatty Acids: Trends in the Worldwide Food and Beverage Markets. Available from: http://www.reportbuyer.com/food_drink/diet_health_foods/functional_foods/omega_fatty_acids.html. Accessed Nov. 30, 2010.
3. Starling S. Omega-3 foods market bucks recession. Available from: <http://www.nutraingredients-usa.com/Consumer-Trends/Omega-3-foods-market-bucks-recession>. Accessed Nov. 30, 2010.
4. Hansson L, Dostalek M. Effect of culture conditions on mycelial growth and production of g-linolenic acid by the fungus *Mortierella ramanniana*. *Applied Microbiol. Biotechnol.* 28: 240-246 (1988)
5. Hansson L, Dostalek M, Sorenby B. Production of g-linolenic acid by the fungus *Mucor rouxii* in fed-batch and continuous culture. *Applied Microbiol. Biotechnol.* 31: 223-227 (1989)
6. Fan Y-Y, Chapkin RS. Importance of dietary r-linolenic acid in human health and nutrition. *J. Nutr.* 128: 1411 (1998)
7. Lovell CR, Burton JL, Horrobin DF. Treatment of atopic eczema with evening primrose oil. *Lancet* 1: 278 (1981)
8. Takwale A, Tan E, Agarwal S, Barclay G, Ahmed I, Hotchkiss K, Thompson JR, Chapman T, Berth-Jones J. Efficacy and tolerability of borage oil in adults and children with atopic eczema: randomised, double blind, placebo controlled, parallel group trial. *British Med. J.* 327: 1385 (2003)
9. Martin JC, Valeille K. Conjugated linoleic acids: all the same or to everyone its own function? *Reprod. Nutr. Dev.* 42:525-536 (2002)
10. Destailats F, Angers P. Thermally induced formation of conjugated isomers of linoleic acid. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107: 167-172 (2005)
11. Belury MA. Inhibition of carcinogenesis by conjugated linoleic acid: Potential mechanisms of action. *J. Nutr.* 132: 2995-2998 (2002)
12. Badinga L, Selberg KT, Dinges AC, Corner CW, Miles RD. Dietary conjugated linoleic acid alters hepatic lipid content and fatty acid composition in broiler chickens. *Poult. Sci.* 82: 111-116 (2003)
13. Yamasaki M, Ikeda A, Oji M, Tanaka Y, Hirao A, Kasai M, Iwata T, Tachibana H, Yamada K. Modulation of body fat and serum leptin levels by dietary conjugated linoleic acid in Sprague Dawley rats fed various fat-level diets. *Nutrition* 19: 30-35 (2003)
14. Gillum RF, Mussolino ME, Madans JH. The relationship between fish consumption and stroke incidence: The NHANES I Epidemiologic Follow-up Study (National Health and Nutrition Examination Survey). *Arch. Intern. Med.* 156: 537-542 (1996)
15. Stone, Neil J. Fish consumption, fish oil, lipids, and coronary heart disease. *Circulation.* 94: 2337-2340 (1996)
16. von Schacky C. role of omega-3 fatty acids in cardiovascular disease. *Curr. Atheroscler. Rep.* 5: 139-45 (2003)
17. Bucher HC, Hengstler P, Schindler C, Meier G. n-3 polyunsaturated fatty acids in coronary heart disease: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Am. J. Med.* 112: 298-304 (2002)
18. Mori, Trevor A, Bao, Danny Q, Burke, Valerie, Puddey, Ian B, Beilin, Lawrence J. Docosahexaenoic acid but not eicosapentaenoic acid lowers ambulatory blood pressure and heart rate in humans. *Hypertension.* 34: 253-260 (1993)
19. Fortin PR, Lew RA, Liang MH, Wright EA, Beckett LA, Chalmers TC, Sperling RI. Validation of a meta-analysis: The effects of fish oil in rheumatoid arthritis. *J. Clin. Epidemiol.* 48: 1379-1390 (1995)
20. Mugli R. Fortified Foods: A way to correct low intakes of EPA and DHA. pp 389-401. In: *Handbook of Functional Lipids*. Akoh CC (ed). Taylor and Francis, New York, USA (2006)
21. Simopoulos AP, Leaf A, Salem N. Workshop on the essentiality of and recommended dietary intakes for omega-6 and omega-3 fatty acids. *J. Am. Coll. Nutr.* 18: 487 (1999)
22. American Heart Association. AHA Scientific Statement: fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids and cardiovascular diseases. *Circulation.* 106: 2747 (2002)
23. Connor WE. Importance of n-3 fatty acids in health and diseases. *Am. J. Clin. Nutr.* 71: 171S (2000)
24. Mediterranean Diet Tips & News, Product News. Omega-3 fortification catches on. Available from: http://www.mezedit.com/2005/06/omega3_fortific.html. Accessed Dec. 12, 2010.
25. Douaud C. Omega-3 market to climb to \$7bn. Available from: <http://www.nutraingredients-usa.com/Consumer-Trends/Omega-3-market-to-climb-to-7bn>. Accessed Dec. 13, 2010.
26. The Free Library. Omega-3 fatty acids: the whole package: the omega-3 fortification of packaged foods shows strong growth, despite the recession!. Available from: <http://www.thefreelibrary.com>. Accessed Dec. 9, 2010.
27. Kochar SP. Oxidative pathways to the formation of off-flavors. pp. 168-225. In: *Food taints and off-flavours*. Saxby MJ (ed). Blackie & Academic Professional, Glasgow, UK (1996)
28. Jacobsen C, Hartvigsen K, Lund P, Meyer AS, Alder-Nissen J, Holstborg J, Holmer G. Oxidation in fish-oil-enriched mayonnaise 1. Assessment of propyl gallate as an antioxidant by

- discriminant partial least squares regression analysis. *Eur. Food Res. Technol.* 210: 13-30 (1999)
29. Cho S-Y, Miyashita K, Miyazawa T, Fujimoto K, Kaneda T. Autoxidation of ethyl eicosapentaenoate and docosahexaenoate under light irradiation. *Nippon Suisan Gakkaishi.* 53: 813-817 (1987)
 30. Valentine R, Valentine D. DHA/EPA membranes as targets of oxidative damage. pp. 107-117. In: *Omega-3 Fatty Acids and the DHA Principle*, CRC Press. USA (2010)
 31. Wijesundera C, Ceccato C, Watkins P, Fagan P, Fraser B, Thienthong B, Perlmutter P. Docosahexaenoic acid is more stable to oxidation when located at the sn-2 position of triacylglycerol compared to sn-1(3). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85: 543-548 (2008)
 32. Timm-Heinrich M, Xu X, Nielsen NS, Jacobsen C. Oxidative stability of mayonnaise and milk drink produced with structured lipids based on fish oil and caprylic acid. *Eur. Food Res. Technol.* 219: 32-41 (2004)
 33. Klinkesorn U, Sophanodora P, Chinachoti P, McClements DJ, Decker EA. Increasing the oxidative stability of liquid and dried tuna oil-in-water emulsions with electrostatic layer-by-layer deposition. *J. Agric. Food Chem.* 53: 4561-4566 (2005)
 34. Lu FSH, Norziah MH. Stability of docosahexaenoic acid and eicosapentaenoic acid in breads after baking and upon storage. *J. Food Sci. Tech.* 45: 821-827 (2010)
 35. Verardo V, Ferioli F, Riciputi Y, Iafelice G. Evaluation of lipid oxidation in spaghetti pasta enriched with long chain n-3 polyunsaturated fatty acids under different storage conditions. *Food Chem.* 144: 472-477 (2009)
 36. Medina I, Gonzalez MJ, Pazos M, Medaglia DD, Raffaele S, Gallardo JM. Activity of plant extracts for preserving functional food containing n-3 PUFA. *Eur. Food Res. Tech.* 217: 301-307 (2003)
 37. Let MB, Jacobsen C, Meyer AS. Ascorbyl palmitate, γ -tocopherol, and EDTA affect lipid oxidation in fish oil enriched salad dressing differently. *J. Agric. Food Chem.* 55: 2369-2375 (2007)
 38. Jacobsen C, Timm, M, Meyer AS. Oxidation in fish oil enriched mayonnaise: Ascorbic acid and low pH increase oxidative deterioration. *J. Agric. Food Chem.* 49: 3947-3956 (2001)
 39. Vasantha Rupasinghe HP, Yasmin A. Inhibition of oxidation of aqueous emulsions of omega-3 fatty acids and fish oil by phloretin and phloridzin. *Molecules.* 15: 251-257 (2010)
 40. Young FV, From V, Barlow SM, Madsen J. Using unhydrogenated fish oil in margarine. *Inform.* 1: 731-741 (1990)
 41. Jacobsen C. Omega-3s in food emulsions: overview and case studies. *Agro Food Industry Hi-Tech.* 19: 9-11 (2008)
 42. Let MB, Jacobsen C, Pham KA, Meyer AS. Protection against oxidation of fish-oil-enriched milk emulsions through addition of rapeseed oil or antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* 53: 5429-5437 (2005)
 43. Let MB, Jacobsen C, Frankel EN, Meyer AS. Oxidative flavor deterioration of fish oil enriched milk. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105: 518-528 (2003)
 44. Nielsen NS, Debnath D, Jacobsen C. Oxidative stability of fish oil enriched drinking yoghurt. *J. Dairy Sci.* 17: 1478-1485 (2007)
 45. Let MB, Jacobsen C, Meyer AS. Effects of fish oil type, lipid antioxidants and presence of rapeseed oil on oxidative flavour stability of fish oil enriched milk. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106: 170-182 (2004)
 46. Jacobsen C, Hartvigsen K, Lund P, Thomsen MK, Skibsted LH, Holmer G, Alder-Nissen J, Meyer AS. Oxidation in fish oil-enriched mayonnaise: 4. Effect of tocopherol concentration on oxidative deterioration. *Eur. Food Res. Technol.* 212: 308-218 (2001)
 47. Perez-Mateos M, Lanier TC, Boyd LC. Effects of rosemary and green tea extracts on frozen surimi gels fortified with omega-3 fatty acids. *J. Sci. Food Agric.* 86: 558-567 (2006)
 48. Adler-Nissen J, Meyer AS. Effect of ascorbic acid on iron release from the emulsifier interface and on the oxidative flavor deterioration in fish oil enriched mayonnaise. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4917-4926 (1999)
 49. Jacobsen C, Timm M. Oxidation in fish oil enriched mayonnaise: Ascorbic acid and low pH increase oxidative deterioration. *J. Agric. Food Chem.* 49: 3947-3956 (2001)
 50. Lee S, Faustman C, Djordjevic D, Faraji H, Decker EA. Effect of antioxidants on stabilization of meat products fortified with n-3 fatty acids. *Meat Sci.* 72: 18-24 (2006)
 51. 안소진, 김나경, 최은옥. 어유보강 emulsion의 fishy flavor 감소 효과 및 색을 위한 미정제유 첨가 효과 (초록번호 FCO-10). 2010년 춘계학술대회. 5월 14일. 연세대학교, 서울, 한국. 한국식품조리과학회, 서울, 한국 (2010)
 52. An S, Kim N, Choe E. Addition effects of unrefined oil on the antioxidant activity of tuna oil-added emulsion (abstract no P5-14). 6th International Symposium on Biocatalysis and Biotechnology. Nov. 17-19, Hoam Faculty House, Seoul, Korea. International Society of Biocatalysis and Biotechnology, Taichung, Taiwan and Asian Section of American Oil Chemists' Society, Urbana-Champaign, IL, USA (2010)