

# 大豆의 抗酸化性에 대하여(下)

金 中 晚

〈원광대학교 농화학과 교수〉

## ⑥ 未知의 抗酸化因子

大豆粉 중에 있는 또 다른 형태의 抗酸化劑는 Green과 Hilditch는 大豆油 cake에서 抗酸化性을 가지는 농축물을 제시하였다. 이 濃縮物은 처음에 acetic acid와 같은 유기산에 침지한 후 methanol로 가열하고 이 metanol 抽出物은 냉아세톤으로 처리되었다. 그 다음 이 acetone 可溶層 환원당 시험에 양성이고, ferric chloride와 반응하여 색을 나타내는데 이 물질은 抗酸化力이 있고 점성의 gum으로 증발 농축하여 얻을 수 있다. 그들은 濃縮物(oil cake)로부터 얻은 oil중에서 보다 脫脂된 meal 중에 항산화성 성분이 많으며 그리고 종자 중에 존재하는 抗酸化物의 약 2~3%만이 착유시 기름에 들어간다고 하였다. 그러나 지금까지 보고를 종합하여 볼 때 脫脂大豆粉에 대한 全脂大豆의 抗酸化力을 비교한 실험수치는 아직 없다.

大豆 meal과 다른 種實 meal에서 酸-methanol-acetone process에 의해서 얻은 농축물은 현저한 환원성을 가지는데 Hilditch와 Paul 등에 의하면 이것이 탄수화물이라는 것과 ferric chlorid와 갈변반응을 일으키는 未知의 물질임을 암시하고 있다(ferric chloride는 phenol type의 화합물과 purple blue complex를 형성

한다). 그 화합물은 또한 소량의 인(P)과 질소(N)를 가지며 dry HCl에 노출되었을 때는 거의 완전히 抗酸化性을 상실한다. 이 화합물에 대한 확실한 보고는 없으나 acetone 不溶區分에서 발견되지 않는 phospholipid가 없는 유기염기로 보고 있다. Walfer(1941)는 acetone 可溶區分으로부터 methanol-acetone-process에 의해 산을 사용하지 않고 genistin을 분리하였고 Walz(1931)는 genistin과 genistein 모두가 reddish-violet ferric chloride반응을 나타낸다고 하였다. 이와 같이 항산화물질에 대한 성질은 아직도 불명확한 상태이다.

또 다른 抗酸化物質로 aromatic amines, sulfhydryl compound와 식물조직내에서 일차적인 抗酸化性을 나타내는 화합물과 또 다른 것은 synergist로 작용하는 것이 있다(Pratt)고 하나 이들 성분들이 大豆에 어느 수준으로 들어 있는지 아직 분석치가 없다. 어느 정도의 抗酸化作用은 phenolic acid의 誘導體에 의해 일어난다고 보는데 실제로 상당히 많은 양중에서 소량만이 脫脂大豆粉에 들어 있다고 본다(Areietal 1966), 大豆 flake는 약간의 殘溜油脂를 함유하는데 그 중에는 tocopherol과 붉은 색을 띠는 chroman-5, 6-quinone 화합물의 quinol 전구체를 가지고 있다. 이들 tocopherol과 이들 화합물은 植物性油와 아주 관계가 깊으며 그들의 抗酸化力은 大豆油에서도 커다란

표 2. 대두제품 중의 주요한 항산화 화합물들

Derivatives	Antioxidant components
Aqueous extracts	Isoflavone glycosides and their aglycones <sup>a</sup>
Organic solvent extracts	Tocopherols <sup>a</sup>
	Phospholipids <sup>b</sup>
	Flavonoids <sup>a</sup>
Soy protein concentrate	Isoflavone glycosides and their aglycones <sup>a</sup>
Soy protein isolate	
Textured vegetable protein	Phospholipids <sup>b</sup>
Protein hydrolyzate	Amino acids and peptides <sup>c</sup>

<sup>a</sup>: 일차항산화제, <sup>b</sup>: 상승제, <sup>c</sup>: 일차항산화제와 상승제

주요성을 가진다(Mattill, 1945). 물론 全脂大豆粉은 脫脂大豆에 비해서 이러한 油脂關係化合物的 함량이 상당히 높을 것으로 생각된다.

이들 화합물들은 大豆粉의 ethanol 抽出物の 抗酸化効果와 관련이 있으며 이런 抗酸化性은 phospholipid 區分이 가지는 抗酸化力과 비슷하다(Dahle과 Nelson 1941), ethanol 抽出物은 熱水抽出物보다 훨씬 큰 抗酸化力을 가진다. 그 외에 大豆 중의 抗酸化物에 대한 문헌으로는 大豆粉에서 天然抗酸化劑의 분포를 논급한 Kapeller(1950)과 천연항산화제를 파괴시키지 않고 大豆製品의 쓴맛을 감소시키는 방법을 제시한 Schade(1954) 등이 있다. 표 2는 大豆粉에 존재하는 중요한 抗酸化劑 들이다.

## ⑦ 大豆粉에서 얻은 抗酸化濃縮物

### 1. 水抽出物

大豆나 大豆粉의 水抽出物이 抗酸化性을 발휘하게 하는 데는 농축방법이 쓰여지고 있다. Pratt(1972)는 生大豆(fresh soybean), 乾燥大

豆(dried soybeans), 大豆蛋白濃縮物(soybean protein concentrate), 脫脂大豆粉(defatted soy flour)으로부터 냉수나 熱水抽出物이 서로 다른 抗酸化力을 나타냈다고 하였다. 주로 신선한 大豆와 건조한 大豆같이 열로 酵素가 不活性化되는 공정을 거치지 않는 大豆製品의 熱水抽出物은 상당한 抗酸化活性을 나타냈지만 冷水抽出物을 100°C로 가열했을 때는 熱水抽出한 것과 같은 抗酸化活性을 가지는데 이것은 抽出物 중에 있는 lipoxygenase의 不活性化으로 생각한다. 가공중 加熱處理된 大豆蛋白濃縮物과 脫脂大豆粉은 熱水抽出物과 冷水抽出物에서 모두 같은 抗酸化性을 나타낸다. 大豆蛋白濃縮物이나 脫脂大豆粉의 抽出物은 生大豆나 건조한 大豆로부터 抽出하였을 때 보다 抗酸化力이 컸는데 이것은 가공중 어느 정도 농축되어 오는 濃縮效果로 보아야 할 것이다.

그외에 大豆製品 중에서의 抗酸化效果에 대한 것으로는 Pratt(1972)가 大豆에 존재하는 flavonoid의 抗酸化性은 페놀화합물 뿐만 아니라 芳香性 amine SH-화합물도 있음을 보고하였다. 또한 Buxton(1944a)은 無脂植物性粉의 水抽出物은 기름에 녹지 않으므로 油脂의 抗酸化劑로 사용하기는 부적당하기 때문에 이 水抽出物은 flavonoid glycoside가 油可溶性 aglycon으로 되도록 분해하여 변형시킬 수 있다고 하였다.

### 2. 有機溶媒에 의한 大豆의 抽出物

Alcohol이나 다른 油脂溶媒가 大豆 중에 抗酸化物質을 추출하여 농축하는 경우에 흔히 쓰인다. Green과 Hilditch(1937)는 특별한 형태의 抗酸化物質을 분리하기 위해서 희박한 유기산(eg, 2% acetic acid)용액으로 大豆粉

을 처리한 methanol과 冷 acetone을 써서 연속추출방법으로 분리하였는데 이것은 하나의 gum류로 이 물질은 현저한 抗酸化作用을 가지고 있었다. 이들 연구자는 열은 유기산 처리가 大豆粉으로부터 抗酸化物質을 분리하는데 좋은 효과를 보았다. Buxton(1944b)은 無脂植物性粉으로부터 얻은 ethanol 추출물은 여러가지 불리한 점이 있음을 지적하였다. 그중 하나는 이 抽出物은 油脂에 완전히 녹지 않으므로 油脂 내에서 이들 물질을 완전히 균질화하기는 곤란하다고 하였다.

Nation oil products company(1943)는 油脂溶媒를 사용해서 大豆粉과 같은 油脂含有體로부터 抗酸化物質을 抽出하는 방법을 개발하여 영국 특허를 얻었다. 이때 사용하는 용매는 적어도 3개의 탄소를 갖는(예, isopropanol) 有機化合物로 규정되어 있다. 유기용매는 실온 이상의 온도에서는 지방질 물질을 녹일 수 있지만 대기온도 이하의 온도에서는 단지 부분적으로만 녹을 수 있는 것이었다. 이와 같은 공정과 응용에 대한 기법이 Buxton(1944a, 1948a, b), Buxton과 Dreyden(1945)에 의해 제시되었다.

그 技法은 全脂大豆粉과 脫脂大豆粉의 추출방법을 주된 내용으로 하고 있지만 抗酸化物質이 어떤 분포로 있는지 혹은 어떤 비교될 수 있는 抗酸化力을 가지고 있는지에 대한 데이터는 없다. 植物性油나 油脂含有體에 溶媒抽出法으로 얻어진 抗酸化物質의 농축물 1~5%를 첨가하여 抗酸化效果를 얻을 수 있는데 예를 들면 魚肝油로써 Vitamin A 농축물을 얻는데 보존효과가 있고(Buxton 1948a) 이러한 것은 ammonia의 첨가와 공동으로 抗酸化效果가 증가하게 된다.

Alcohol性용제 또는 다른 유기용제 추출물

의 抗酸化物質의 화학적인 조성은 사용된 용제의 선택성(Dahle and Nelson, 1941, Buxton 1944b), 大豆粉의 含油量, 酸前處理의 유무(Green and Hilditch 1937) 등에 따라서 변화가 있다고 본다. 抗酸化劑의 화학적인 조성에 대한 정보는 아직 없으나 flavonoid류(Walter, 1941) 뿐만 아니라 각종 tocopherol과 phospholipid(Buxton 1947)는 사용된 재료와 조건에 따라서 영향을 크게 받는 것으로 본다.

### ⑧ 大豆蛋白濃縮物 (soy protein concentrate=SPC)

大豆分離蛋白(soy protein isolate=SPI), 植物性 組織蛋白(textured vegetable protein=TVP)에서의 抗酸化성이 있음은 물론 大豆로부터 만들어진 SPC, SPI, TVP을 넣은 식품제에서도 抗酸化性的 발현을 볼 수 있는데 Sanger(1974) 등에 의하면 SPC와 SPI를 가지고 만든 제품에서 강한 抗酸化作用을 나타냈다고 하였는데 이것은 SPC, SPI에 남아있는 抗酸化物質에 기인된 것이며 TVP(textured vegetable protein)도 쇠기름에 대해서 현저한 抗酸化性を 보이고 또한 쇠고기 스프에서 TVP는 토마토, 양파, 당근, 미나리, 감자, green ben을 넣었을 때보다 높은 抗酸化活性을 나타냈으며 SPC도 마찬가지로 抗酸化效果를 나타냈다고 하였다. 이것은 大豆 중에 있는 抗酸化物質이 TVP, SPD, SPI의 제조시 이들에게로 이행됨을 반영하는 것이다. 이들 제품에서 flavonoid는 抗酸化作用에서 중요한 역할을 한다. 또한 Nash(1967) 등은 SPI의 抗酸化作用과 관련 물질은 ethanol抽出로 얻을 수 있는 phosphatidyl ethanolamine(cephalin)과 isoflavone, genistein같은 화합물이라고 하였다.

## ⑨ 大豆蛋白質의 加水分解物의 抗酸化力

蛋白質 加水分解物은 아미노酸과 peptide (Bishov and Henick, 1975)인데 이것은 보통 protease에 의한 酸素分解와 HCl에 의한 加水分解에 의해서 얻어진다. Bishov(1967) 등은 植物性 蛋白質의 加水分解物이 油脂에 대해서 安定化作用이 있다고 했고 Later, Bishov와 Henick(1975)는 加水分解된 植物性 蛋白質은 페놀성 抗酸化劑, BHT, BHA와 Synergist 관계가 있다고 하였다. 또한 Hiyoshi와 Nonaka (1973)는 大豆蛋白質과 상용화된 protease로 만들어진 加水分解物로 日本特許를 얻었다. 이 加水分解物은 건조물로 볼 때 1.3% 아미노酸과 84.2% peptide로 구성되었고 이 加水分解物을 3~5% 수준으로 添加하면 linoleic acid( $2 \times 10^{-2}M$ )의 20% alcohol 용액에서 과산화물價의 증가를 지연시켰다.

이 가수분해된 大豆蛋白은 아미노酸과 peptide 외에 많은 화합물들이 발견되는데 (Manley and Fagerson 1970) 특히 抗酸化力을 가진 isoflavones와 다른 화합물들이 상용화된 大豆蛋白 加水分解物에 들어 있다. 또한 Yamaguchi (1980) 등은 乾燥 Model食品에 대한 大豆蛋白質 加水分解物의 抗酸化力 研究에서 다음과 같은 결과를 얻었다. 효소에 의한 大豆蛋白質 加水分解物의 抗酸化力 研究에서 다음과 같은 蛋白質 加水分解物의 分解率이 3.7~7.8%일 때는 거의 抗酸化力이 인정되지 않았고 17.7% 이상일 때 抗酸化力이 뚜렷하였고 添加量은 3% 이상일 때 抗酸化力이 인정되었으며 d- $\delta$ -tocopherol과 synergist 관계를 나타냈다. 또한 Yamaguchi 등은 抗酸化物質로서 蛋白質 加水

分解物을 biscuits에 응용해서 염산 加水分解物을 0.25~5% 범위로 添加하여 보았는데 모든 경우 抗酸化性이 인정되었고 効果는 添加量에 비례하여 현저히 증가하였으나 1% 이상의 첨가경우는 잘변현상이 있었다. 또한 분해율 20% 전후일 때의 抗酸化力은 분해율 5~6%일 때와 비해서 전자가 현저히 크다.

## ⑨ 맺 음 말

油脂의 酸化율 억제하려는 노력은 식품공업에서 계속되어 왔고 계속될 문제이다. 不飽和 油脂가 증가되는 소비 경향과 合成 抗酸化劑에 대한 불안한 심리는 천연물로부터 효과적인 抗酸化劑를 얻으려는 노력을 자극하고 있다.

## 참 고 문 헌

- 山口直彦 · 内藤茂三 · 横尾良夫 · 藤卷正生乾 : 燥系モデル食品に對する 大豆蛋白質加水分解物の 抗酸化力. 日本食品工業學會誌 第27卷 第2號 51 (1980).
- 山口直彦 · 内藤茂三 · 横尾良夫 · 藤卷正生 : 抗酸化物質七しこ蛋白質加水分解物をビスケットへの應用. 日本食品工業學會誌 第27卷 第2號 56(1980).
- Bishov, S.J. and Henick, A.S. Food Technol, 37 : 873(1972).
- Okano, K. and Beppu, I.J. Agric Chem, soc. Jpn. 15 : 645 [In Chem, Abstr 1940, 34(2) : 429] (1939).
- Pratt, D.E. and Watts, B.M. J. Food Sci 29 : 27(1964).
- DANE PRATT and PAULAM, BIRAC J. Food Sci vol. 44(1979)
- Hammerschmidt, P.A. and Pratt. D.E. J. Food Sci. 43 : 556(1978)
- Naim, M., Gestetner, B. Bondi, A. and Dirk, Y.J. Agric Food chem. 24 : 1174(1976).
- Praff, D.E.J. Food Sci. 37 : 322(1972)
- J.J. Yee. W.F. Shipe, and J.E. Kinsella, J. Food Sci vol. 45(1980).
- Pratt, D.E. J. Food Sci 37 : 322(1972)
- Kisoon Rhee, Yolanda, Ziprin and Khee Choon Rhee J. Food Sci vol. 44(1979).
- Patricia A. Hammerschmidt and Dan E. Pratt, J. Food Sci vol. 43(1978).