

# 大豆의 抗酸化性에 대하여(上)

金 中 晚

<원광대학교 농화학과 교수>

## ① 서 론

油脂는 단위중량당 높은 Calories供給源이며 또 세포구성분의 일원으로써 生理的 機能을 가지는 영양소이다. 그러나 식품 중의 油脂가 어떤 원인에 의하여 酸化되면 불쾌한 냄새를 낼 뿐만 아니라 위생적인 문제를 야기하여 榮養的으로 마이너스 효과를 나타낸다. 이런 마이너스 효과를 배제하기 위해서는 油脂의 保存安定性을 좋게 하지 않으면 안된다. 安定性을 높이기 위해서는 酸化를 촉진시키지 않는 조건에서 보존하는 것이 요구되며 또 한편으로는 油脂의 酸化에 대한 抵抗性을 부여하는 것도 필요히다.

抵抗性을 부여하는 효과적인 방법으로는 抗酸化劑를 添加하여 신속한 효과를 얻을 수 있다. 그러나 油脂의 抗酸化劑로 흔히 쓰이는 BHT(butyated hydroxy toluene)는 쥐의 실험에서 肝臟肥大를 일으킨다든가 突然變異誘發의 위험성있 있는 것으로 알려져 있는데 이런 위험성은 BHT만이 아니라 다른 人工抗酸化劑의 경우도 위험이 있기는 마찬가지이며 새로운 합성抗酸化劑가 개발된다고 하여도 사용전

에 충분한 安定性 試驗에 많은 시간과 경비가 드는 문제가 있고 식생활 수준이 향상됨에 따라서 자연식품에 대한 기호도는 물론 人工抗酸化劑를 添加하지 않고, 혹은 人工抗酸化劑 대신 天然抗酸化劑를 첨가한 식품에 높은 기호도를 갖고 있기 때문에 天然抗酸化劑의 개발과 이용은 식품과학자들의 관심거리가 아닐 수 없다.

그래서 食品科學者들은 천연물에 들어 있는 天然抗酸化劑의 탐색을 시작하였고 이제는 그들을 實用化하는 단계에 있다.

天然抗酸化劑로는 植物性油脂에 함유된 tocopherol, sesame oil 중에 들어 있는 sesamol, 기타 NDGA, reductones류, amine류, oxy산류, 각종 香辛料, vitamin C, flavonoid 등이 알려져 있다.

## ② 大豆 및 大豆製品의 抗酸化 効果

大豆蛋白質은 榮養的으로 우수하고 다양한 기능성을 가진 經濟的인 蛋白質源이기 때문에 蛋白質 強化, 肉代替原料, meat extender 등의 용도가 있으며, 또한 動物性 蛋白質보다

표 1. 여러가지 식품 중에서 효과적인 항산화력을 발휘하는 大豆粉 添加量

Product	Effective level of use (flour)	Comment	Reference
Lard	5--10%	Original condition of fat strongly influenced soy effectiveness	Musher(1935a)
Premier jus	2--6% (unspecified type)		Sylvester et al(1942)
Ghee(buffalo butter)	0.5, 1.0%(full-fat)	About equally effective	El-Sokkary and Ghoneim(1951)
Frozen pastry	5--20%(full-fat)	All concentrations were about equally effective 50°C storage	Overman(1947)
Raw pastry mixes and Baked pastry	10%(low-fat)		Overman(1951)
Ration biscuits	4--20%(defatted)	Progressively lower peroxide values with increasing conc	Lips et al(1949)
Dehydrated pork-corn meal scrapple	2.8%(full-fat)		Morgan and Watts (1948)
Frozen, precooked ground pork & Frozen, raw ground pork	2.5--7.5(full-fat)	No significant difference in peroxide values conc	Neill and Page(1956)
Degermed, uncooked corn meal-soy flour blend	15, 20%(toasted, defatted) or(commercial-process full-fat) or (extrusioncooked full-fat)	No flavor difference between 15% and 20% products	Bookwalter et al (1971a)
Degermed, uncooked corn meal-soy flour blend plus ferrous sulfate	15--25%(toasted, defatted)	No rancidity after storage	Anderson et al(1974)
Instant, fully cooked corn meal-soy flour-milk blend(plus 5% soybean oil)	27.5%(toasted, defatted)	Low peroxide values after storage	Bookwalter(1976)

값싼 蛋白質 資源이기 때문에 지금까지 大豆는 食品의 主, 副原料로 많이 이용되어 왔고 앞으로 그 利用度는 크게 증가할 것으로 본다.

더구나 大豆에는 몇 가지의 抗酸化 物質이 들어 있음이 알려져 이제는 抗酸化 機能을 기대하는 食品素材로써 인정받게 되었다.

표 1은 大豆粉을 첨가한 후 抗酸化 効果를 나타낸 여러가지 動物性 油脂, 고기제품류, 옥수수·두류, 혼합식품류를 열거한 것이다.

Jivaskova 등은 sponge cake에서, Burns와 Quackenbush 및 Wall과 Kelley은 vitamin A 製造에서 Putkowski는 통조림된 식물성 스프에서 抗酸化 作用이 있음을 확인하였다.

또한 표 1은 바람직한 抗酸化 効果를 발휘하

는데 요구되는 大豆의 농도도 제시하고 있다. 일찌기 Musher는 生大豆 5~10%를 첨가하여 lard의 저장수명을 크게 연장시켰는데 全脂大豆粉이 脫色되고 脫脂된 大豆粉에서보다 抗酸化 效果가 훨씬 크다는 것을 알게 되었다. 또한 大豆粉을 2%, 4%, 6%, 농도별로 添加하였을 때 농도에 비례해서 誘導期가 달랐다.

Sylvester 등은 誘導期를 연장하는데 있어서 大豆粉의 첨가효과는 大豆粉의 처리유무에 의해 크게 달라지며 大豆粉의 抗酸化 效果는 초기 誘導期를 연장하는데 效果의이라고 하였다.

El-Sokkary와 Ghonein은 ghee(buffalo fat)에 0.5~1.0%의 농도로 全脂大豆粉(full fat soybean flour)을 첨가했을 때 여과하지 않은 butter fat에 자연적으로 존재하는 천연 抗酸

化劑가 나타내는 것과 비슷한 誘導期 연장 效果를 준다고 하였고 Overman(1947)은 냉동 pastry에 全脂大豆粉을 5%, 10%, 15%, 20% 첨가하고 농도별 과산화물가(POV)를 조사한 결과 비례적으로 과산화물가가 변화함을 알았다.

Overman(1951)은 지방함량이 10% 정도로 낮은 大豆粉을 함유한 pastry는 baked pastry의 ordinary limit(관능적으로 산패가 인지될 때까지의 기간)의 3배 raw pastry mixes의 ordinary limit의 6배에 상당하는 저장기간 연장 效果가 있다고 하였다.

Lips 등은 動植物 혼합 shortening을 함유한 ration biscuist의 한 성분으로 脫脂大豆粉 flour을 4%, 12%, 20% 수준으로 첨가량을 달리 하여 biscuist를 만든 후 43.4°C에서 저장후 과산화물가를 조사한 결과 과산화물가는 大豆粉 첨가량의 증가에 따라 뚜렷한 감소를 보였다고 하였다.

Morgan과 Walts(1948)은 pork-corn meal mixture 제조에서 抗酸化劑로 2.8%의 全脂大豆粉을 사용하여 특별히 바람직한 dehydrate scrapple products을 만들었다. Neill과 Page(1956)는 2.5%, 5.0%, 7.5% 수준의 全脂大豆粉의 添加는 凍結挽肉을 만드는 조리중에 peroxide 생성을 效果的으로 억제함을 보고하였다. Book walter 등(1971)은 볶은 全脂大豆粉을 15% 수준으로 corn meal에 섞었을 때 충분한 安定性을 나타낸다고 하였다. 또한 Book walter(1976)는 충분히 호화된 옥수수粉, 無脂乾燥中乳, 大豆油, Vitamin, Mineral로 만들어진 한 instant food blend에 脫脂하여 볶은 大豆粉 27.5%을 첨가하여 충분한 安定性이 유지되었음을 확인하였다.

과산화물가는 BHA(butylated hydroxy anisole)와 BHT(butylated hydroxy toluene)을

첨가하거나 함유하지 않은 경우보다 현저히 낮은 값을 나타냈다. Anderson(1974)은 15~20%의 脫脂焙燒한 大豆粉을 첨가하고 40mg과 200mg의 FeSO<sub>4</sub>을 함유하고 胚를 제거한 corn meal에서 酸化的 酸敗의 발생이 억제되었다고 하였는데 이것은 한 Carrier로써 大豆粉을 사용하므로써 개선된 安定性이 관찰되었는데 즉 大豆粉 10g당 Vitamin A 10μg 혹은 그의 ester나 β-carotene을 혼합하였을 때 安定性이 개선되었다(Burns and Quackenbush)

抗酸化 效果에 영향을 주는 大豆粉에 대한 연구에서 또 생각할 점은 油脂의 함량 혹은 大豆粉이 받은 열처리 정도가 다른 大豆粉은 다른 결과를 나타내게 될 것이라는 점이다. 그러나 첨가된 大豆粉의 농도와 연어지는 抗酸化 安定性 사이의 뚜렷한 일반화된 데이터는 아직 없다. 그 이유는 食品 成分의 성질이 다르고 함유된 油脂의 특성 그리고 全脂 혹은 脫脂된 것인가 등이 아마도 결과를 복잡하게 하는 것으로 생각되기 때문이다.

### ③ 大豆粉중의 抗酸化 物質

Isoflavones, soybean(raw), defatted soy flour, soy protein concentrate, soy isolate는 抗酸化性을 가지고 있음이 여러 학자에 의해서 보고되었다(pratt, sangor 등 Hollar), Walz(1931)는 大豆粉으로부터 isoflavone glucosides, genistin과 daidzein을 분리하였다. 이것들은 가수분해되면 각각 aglucone genistein(5, 7, 4-trihydroxy isoflavone)과 glucose(1 : 1), aglucone daidzein(7, 4'-dihydroxy isoflavone)과 glucose(1 : 1)로 분해된다.

Walter(1941)는 Walz(1931)의 연구를 확인하기 위해 hexane추출 大豆프레이크로부터 genistine을 분리했다. genistine과 daidzein은

soybean에서 주된 phenol 물질이지만 Okano와 Beppu(1939)는 大豆에는 또 다른 isoflavones이 존재한다고 주장하였다. Gyorgy(1964) 등은 大豆醱酵製品의 일종인 tempeh로부터 isoflavones 6,7,4-trihydroxyisoflavone을 분리하였고, Nain(1973) 등은 그들이 glycitein이라고 부르게 된 Isoflavone(7,4-dihydroxy, 6-methoxyl isoflavone)을 大豆로부터 분리하였다.

Nain(1974) 등은 isoflavones의 99%가 glycosides 형태 [64%의 genistein, 23% daidzein과 13% glycitein 7-O- $\beta$ -glycoside]로 존재한다고 보고하였다. Okano와 Beppu(1940)는 大豆로부터 flavones을 분리하였는데 그 flavone들은 isoflavones과 그의 이성체로 그것들을 flavonoids(Harborne 1965)로 알려진 물에 녹는 phenolic glucoside 색소로 간주하였다.

Watts(1962)는 그 植物 flavonoide가 phenol성 抗酸物 중에서 가장 효능이 있다고 하였다. 이들 화합물들은 당(glycosidic form)과 결합한 형태로 존재하는데 이 당은 이들 化合物이 水溶性 性質을 갖게 하는데 기여하고 있다. 그래서 flavonoid glycosides는 냉수나 온수 모두에 잘 녹게 된다(Pratt and Watts(1964),

Pratt(1972), Honig(1969) 등은 脫脂大豆 flakes 중의 잔존 粗脂肪 區分에서 이들 aglycones과 함께 genistein과 daidzein이라는 glycosides을 분리하였다. 이들 isoflavonoid는 보통 脫脂 flake을 제조할 때 쓰는 pentane hexane보다 極性이 다소 있는 용제 혼합물인 hexane : ethanol : azeotrope에 의해서 脫脂 flake로부터 잔존 粗脂肪 區分과 함께 추출된다. Pratt와 Watts(1964)는 여러가지 植物體로부터 추출한 glycosides와 aglycone은 비슷한 抗酸化 作用을 가지고 있다고 하였다. 한편 Gyorgy 등은 대두를 酸加水分解하여 얻은

추출물과 곰팡이 효소로 配糖體가 加水分解되어 醱酵된 大豆로부터 얻은 추출물은 非醱酵 大豆로부터 얻은 추출물보다 높은 抗酸化力이 있다고 보고 하였다.

이러한 抗酸化性은 大豆製品을 투여한 쥐에서 溶血作用을 방지하는데 효과가 있다고 하였는데 그것은 抗酸化劑들이 아마도 직접적인 생물학적 작용을 통해서 보다 Vitamin E의 보호와 보존효과에 기인한다고 보고 있으며 그 aglucones, genistein, daidzein과 6,3,4-trihydroxy isoflavone이 醱酵產物에서 분리되었다. 이것은 그 aglucon이 원래의 isoflavone glucoside에 비해서 우수한 抗酸化力을 가지는 것으로 본다. 따라서 Gyorgy(1964) 등의 결과는 Pratt와 Watts(1964)의 결과와 달라서 이 flavonoid glycoside와 aglycones의 상대적인 抗酸化力은 모순이 된다고 생각된다. Harborne(1965)는 flavonoid는 glycoside로써 生細胞에서 만들어진다는데 그 glycoside는 앞에서 지적한 바와 같이 酵素作用 혹은 酸-加熱處理에 의해서 aglycone과 당으로 분해된다고 본다.

Pratt(1963, 1972)은 flavonoides는 일차적으로 抗酸化劑이고 heme-catalyzed system에서 그들의 행동은 metal scavenger라기보다 유기 수용체로써 作用하는 것이 그들의 주요 역할이라고 하였다.

#### ④ 磷脂質(phospholipid)

大豆粉의 抗酸化性과 관련이 있는 또 다른 화합물로는 phospholipids을 들 수 있다. phospholipids의 단 한가지 부분이 大豆粉으로부터 상업적인 추출에 의해서 얻어지고 있다 (Smith and Adcirle 1972b).

Dahle와 Nelson(1941)은 같은 大豆으로부터

얼은 여러가지 抽出物과 oat flour와 大豆粉의 抗酸化 効果들을 peroxide value로써 비교하였다. 그들은 phospholipid와 ethanol ext.가 dry fresh milk에서 acetone, ether hexane으로 추출한 것보다 강한 抗酸化 効果를 있음을 보고하였다. 모든 경우에서 oat flour抽出物이 大豆粉 抽出物에서 보다 더욱 効果的이었다. 이러한 결과는 Musher(1935a,b)가 lard에서 사용했을 때 oat flour보다 大豆粉이 보다 効果的이었다는 결과와 모순이 생긴다. Oahle와 Nelson(1941)은 위와 같은 모순성은 서로 다른 食品系에서 사용했을 때 발생하는 모순성의 한 예라고 지적하였다. 일차적인 抗酸化劑와 synergist의 수준에서의 편차는 여러가지 synergist 効果의 다양성에 의해 좌우될 것으로 본다.

磷脂質은 phosphatic acid을 포함해서 soybean flake에서 얻어진 3% curd lipid 중 60%을 차지한다(Honing et al),

Oclott와 Mattill(1936)은 상품화된 lecithin은 true lecithin이 소량 함유될 뿐 antioxygenic agent는 실제로 cephalin이라고 주장하였다. Erdahl(1973) 등에 의한 최초의 분석결과를 보면 Soybean lecithin은 29.0%의 phosphatidyl cholin(lecithin), 23.5%의 phosphatidyl ethanol amine(cephalin), 15.1%의 phosphatidyl inositol, 7.0%의 phosphatidic acid와 7.9%未分析物質을 나타냈다. Olcott와 Mattill(1945)은 정제된 lecithin은 抗酸化劑로써의 效果가 떨어지며 그것은 사실 酸化促進作用을 한다고 하였다. Mattill(1945)은 cephalin이 phenolic inhibitor와 synergistic 관계에 있는데 순수한 lecithin에는 들어 있지 않다고 보았다.

Overman(1947)은 대개의 경우 大豆粉을 제조할 때 加熱處理를 하는데 이러한 加熱處理는 peroxidase와 lipase와 같은 大豆중의 酵素

를 파괴하는데는 効果的이지만 大豆粉의 抗酸化力은 감소되기 때문에 脂肪의 酸化는 가속된다. 그러나 최근에 Pratt(1972)는 신선한 大豆에서 산화가 촉진되는 것은 활성이 높은 lipoxygenase의 作用이 있기 때문이라고 하였다. 그래서 신선한 大豆粉에 비해서 상업적인 脫脂大豆에서는 과산화물의 생성은 아주 늦게 된다고 하였다. 이것은 脫脂과정에서 부분적으로 酵素가 不活性化되는 것을 반영한다. 그러나 加工工程중 磷脂質의 加熱變化에 대해서 Overman(1947)은 大豆粉의 製造工程중 Cephalin이 파괴되는 실험수치를 제시하지 않았다 결국 천연적인 抗酸化劑는 加熱處理過程중 다소의 變化가 일어날 것임을 쉽게 짐작할 수 있는 일이다. 따라서 加熱處理의 최적화는 酵素의 파괴와 抗酸化劑의 保護에 바람직하다고 본다. Bookwalter(1976) 등은 149°C에서 熱處理된 全脂大豆粉(extrusion processed)에서 발현된 酸敗를 관찰하였는데 안정한 生産物은 tertiary butyl hydroquinone을 첨가하거나, 135°C까지만 加熱하든가 보다 낮은 온도에서 加熱處理 되었을 때 얻을 수 있다고 하였다. Shcherbakov와 Malkháyan(1969)은 저장된 해바라기씨의 가열건조는 phosphatides, 대개 phosphatidic acid와 cephalin을 감소시키는 원인이 된다고 하였다. 따라서 抗酸化物質의 加熱處理에 의한 파괴유무나 저장된 기간의 길이는 分子變化의 정도를 보아서 알 수 있다.

Cephalin의 synergistic activity는 phospholic acid group에서 이온화할 수 있는 水素數에 의해서 지배된다(Oclott and Mattill 1936). Oclott와 Mattill(1941)은 phosphoric acid가 tocopherol의 再生에 따른 toco(hydro) quinon의 ring closure을 促進하는데 그 결과 油脂酸化 때 誘導期를 연장시키게 된다고 하였다. 그러나 Bailey와 Heuge(1944)은 lecithin製品

과 phosphoric acid가 만일 脫臭하기 전에 酸化된 油脂에 添加되면 우수한 抗酸化 效果를 나타내는 사실에도 불구하고 脫臭 中에서는 tocoquinone(tocopherol의 酸化된 상태)으로부터 tocopherol로 再生되는지는 명백하지 않다. 오히려 이런 안정제의 사용은 tocopherol이 tocoquinone이나 다른 비환원성 chroman으로 전환되는게 아닌가 한다. Schwab(1950) 등에 의하면 phosphatides가 가지는 다소의 synergistis로서의 效果는 磷酸化合物이 天然 scavenging 活性을 가지기 때문이다. 철과 구리같은 酸化促進劑의 除去는 일차 抗酸化劑의 抗酸化性을 보다 길게 유지할 수 있게 한다.

### ⑤ 아미노酸과 peptides

아미노산과 peptide는 抗酸化 活性을 가지는데 이들 化合物은 生育중 不完全한 蛋白質 合成이나 어떤 蛋白質의 分解에 의해서 들어 있게 된다(Smith and Circle 1972b). Marcuse는 cystein을 제외하고 수많은 아미노酸은 潜在的인 抗酸化 效果를 가지지만 어느 경우에는 酸化促進物으로써 혹은 불확실하게 작용한다. 예를 들면 적당한 환경에서 아주 낮은 농도는 비교적 강한 抗酸化性을 나타내지만 농도가 증가함에 따라서 최대 抗酸化 效果를 나타낸 후에는 대개의 아미노酸은 酸化促進效果를 나타낸다. 낮은 pH 역시 酸化促進的인 作用을 나타내는 경향이 있고 cysteine는 보통 酸化促

進作用을 갖지만 어떤 조건하에서는 抗酸化劑가 된다(Marcuse, Kareletal, Scarborough and Watts), Methionine의 抗酸化性質은 역시 Siechowski(1971)에 의해 연구되었는데 그는 산화 지연정도는 methionine의 양과 밀접한 관계가 있음을 알았다. 大豆製品에 methionine의 첨가는 大豆蛋白質의 제일 제한 아미노酸을 보강함은 물론 生産物의 抗酸化 特性에도 영향을 준다.

아미노酸 뿐만 아니라 peptides도 抗酸化性을 가진다. Tocopherol이 들어 있지 않은 옥수수油와 동결건조 model system에서 Bishor와 Henick(1972)는 加水分解된 大豆蛋白質의 분자량이 700 이하일 때 抗酸化效果가 우수하다고 하였다. 어떻게든 加水分解된 大豆蛋白質(peptide-amino acid 혼합물)과 아미노酸은 일차적인 抗酸化劑로 作用할 수 있다(Bishor and Henick 1972, 1975., Marcuse 1960). 아미노酸 뿐만 아니라 peptide-amino acid 혼합물은  $\alpha$ -tocopherol같은 케놀성 抗酸化劑와 synergistic 관계를 보인다. Marcuse(1960)에 의하면 아미노酸의 synergistic 效果는 酸化促進 微量金屬의 chelation 혹은 酸化된 일차 抗酸化劑의 再生에 근거하여 설명될 수 있다. Bishor와 Henick(1975)는 peptide-amino acid의 synergistic 作用은 오로지 酸化觸媒金屬의 不活性化로만 생각할 수 없는 아직도 불명확한 현상이라고 하였다.

(다음호에 계속)