

합성페놀성 산화방지제의 티아민 분해능

한명규 · 김준환* · 신효선

동국대학교 식품공학과, *국립보건원 위생부

Antithiamin Activities of Synthetic Phenolic Antioxidants

Myung-Kyu Han, Jun-Whan Kim* and Hyo-Sun Shin

Department of Food Sci. & Technol., Dongguk University, Seoul

*Department of Hygiene, National Institute of Health, Seoul

Abstract

Antithiamin activities of BHA, BHT, PG and TBHQ of synthetic phenolic antioxidants at various pH's and temperatures were studied. All antioxidants had little antithiamin activity as is the case with control group at pH 4 and 38°C, but antithiamin activity was stronger at 60°C than at 38°C under the same pH. Meanwhile, the destruction of thiamin incubated at 38°C was more rapid at pH 7 than at pH 4, and the destruction of thiamin at pH 7 was much more rapid at 60°C than at 38°C. BHA and BHT had little, or extremely slight antithiamin activity. Antithiamin activity of PG was comparatively strong, but TBHQ had the strongest antithiamin activity among synthetic phenolic antioxidants examined.

Key words : antithiamin activity, synthetic phenolic antioxidant

서 론

인간이 섭취하는 여러 가지 동식물성 식품 중에서 티아민 분해인자(antithiamin factor)들이 발견되고 있다. 즉, 게(*Penacus caramoto*), 홍합(*Tellina*), 잉어과의 물고기 등을 비롯한 동물성 식품⁽¹⁾과 고사리, 콩류(*Phaseolus radiatus*), 홍차, 시금치, 목화씨, 아마씨, 뽕은 양배추, blueberry, blackberry, black currant 등의 식물성 식품⁽²⁾에서 티아민 분해인자들이 보고되었다. 이러한 티아민 분해인자들의 대부분은 phenol과 flavonoid 화합물임이 확인되었다. 그리하여 각종 페놀성 화합물의 유도체들에 대한 티아민 분해능과 화학구조간에는 깊은 상관관계가 있음이 보고되어 있다^(3,4).

한편, 많은 폴리페놀성 화합물은 식품에서 좋은 산화방지제로서 작용한다⁽⁵⁾. 그러나 이러한 폴리페놀성 화합물은 티아민 분해능이 있을 것으로 추측된다. Yang 등⁽⁶⁾은 식물체 중에 존재하는 대표적인 페놀성 산화방지제로 작용하는 것 중에서 2종의 flavonoid 화합물(que-rcetin과 dihydroquercetin)과 2종의 cinnamic acid 유도체(caffeic acid와 chlorogenic acid)에 대한 티아민 분해능을 연구하는데, flavonoid 화합물은 cinnamic acid

유도체들 보다 산화방지력은 크나 티아민 분해능은 후자가 전자보다 크다고 보고하였다. 그러나 Horman 등⁽⁷⁾은 chlorogenic acid와 caffeic acid는 티아민 분해능이 없다고 보고하고 있어 폴리페놀성 화합물의 티아민 분해능에 대하여는 아직까지 논란의 여지가 있다고 하겠다. 한편, 식용유지 및 그 제품의 산화방지를 위하여 사용되는 합성 산화방지제들도 대부분 페놀성 화합물이므로 티아민 분해능이 있을 것으로 추측된다. 그러나 이들 합성 페놀성 산화방지제들의 티아민 분해능에 대한 연구는 현재까지 찾아 볼 수 없다.

따라서, 본 연구에서는 합성페놀성 산화방지제로 가장 많이 사용되는 BHA(butylated hydroxyanisole), BHT(butylated hydroxytoluene), PG(propyl gallate), TBHQ(tertiarybutyl hydroxyquinone)가 티아민 분해능을 가지고 있는지와 온도 및 pH가 티아민 분해능에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

재료 및 방법

시약

티아민은 thiamin hydrochloride(Waco 회사, Japan), 합성페놀성 산화방지제인 BHA, BHT(Waco 회사, Japan), PG(Fluka 회사, Switzerland), TBHQ(Sigma 회사, USA)는 특급 시약을 각각 사용하였다.

Corresponding author : Hyo-Sun Shin, Dept. of Food Sci. & Technol., Dongguk University, Jung-gu, Pil-dong, Seoul, 100-715

Table 1. Analysis condition of HPLC for thiamin determination

Detector	Absorbance detector model 440
Column	μ -Bondapak C (4 mm ID \times 300 mm)
Wave length	254 nm
Mobile phase	40% methanol with pic-B ₆
Sensitivity	0.02 Aups
Flow rate	1.5 ml/min
Chart speed	0.5 cm/min
Injection volume	5 μ l
Internal standard	Caffeine

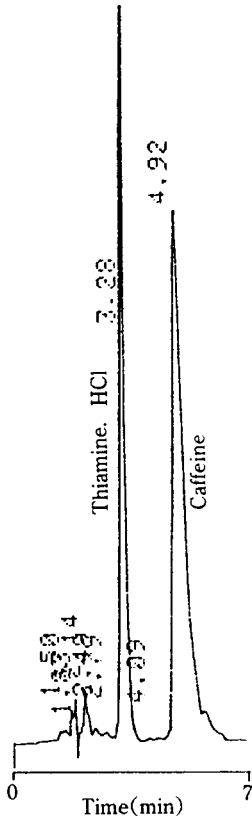


Fig. 1. HPLC chromatogram of thiamin

티아민 분해능 측정

Thiamin hydrochloride 용액(티아민으로서 625 μ g/ml ethanol) 2 ml와 같은 농도의 caffeine(내부표준물질) 용액 2 ml를 25 ml 메스플라스크에 넣고 여기에 BHA, BHT, PG, TBHQ용액(각 625 μ g/ml ethanol) 2 ml를 각각 가하였다. 별도로 산화방지제 용액 대신 ethanol 2 ml를 넣은 것을 대조군으로 하였다. 이상의 각 용액에 ethanol 8 ml를 넣은 다음 pH 4.0(0.2 M CH₃COONa와 0.2 M CH₃COOH)과 pH 7.0(0.2 M KH₂PO₄와 0.2 M NaOH를 50 : 29.54의 비)의 완충용액을 각각 가하여 25

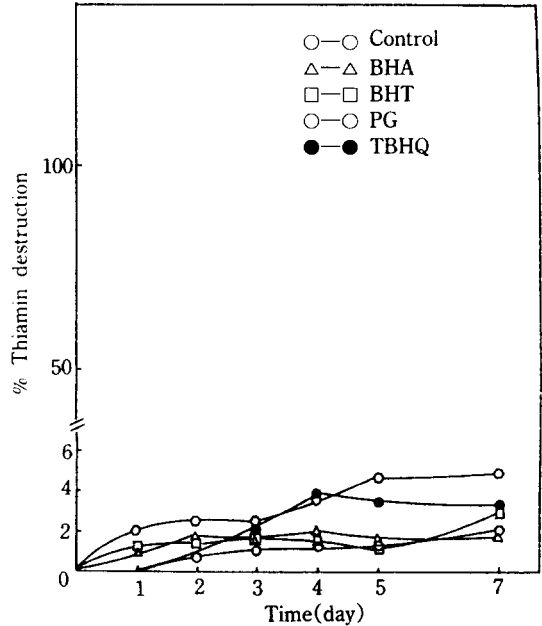


Fig. 2. Destruction of thiamin in presence of BHA, BHT, PG and TBHQ at pH 4 and 38°C

ml로 정용하여 티아민 [50 μ g/ml(1.85×10^{-4} M)] 및 산화방지제의 각 농도를 50 μ g/ml로 하였다. 이들 용액을 38°C와 60°C에서 각각 저장하면서 경과시간에 따라 산화방지제에 의하여 티아민이 파괴되는 정도를 시료용액 중의 티아민 잔존량을 정량하여 %로 표시하였다. 이때 티아민의 분리정량은 HPLC에 의하였으며, 그의 분석조건은 Table 1과 같고 대표적인 chromatogram은 Fig. 1과 같다.

결과 및 고찰

Thiamin hydrochloride 용액에 BHA, BHT, PG, TBHQ용액을 각각 혼합하고 pH 4로 한 것을 38°C에서 저장하면서 그 경과시간에 따라 산화방지제 종류에 대한 티아민 분해능을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다.

즉, 대조군과 같이 산화방지제를 첨가한 것도 티아민이 거의 분해되지 않았다. 따라서 이와 같은 조건하에서는 합성페놀성 산화방지제들은 티아민 분해능을 가지고 있지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나 같은 pH에서 온도를 60°C로 하였을 경우는 Fig. 3에서와 같이 BHA와 BHT는 대조군과 비슷하게 티아민을 분해하였으나 PG와 TBHQ는 대조군 보다 분해능이 비교적 강하였다. 즉, BHA와 BHT 첨가군은 7일 후 각각 45.8% 및 45.8%의 티아민을 파괴시켜 대조군과 거의 같았고, PG와 TBHQ의 티아민 분해능은 각각 54.6%와 78.4%로

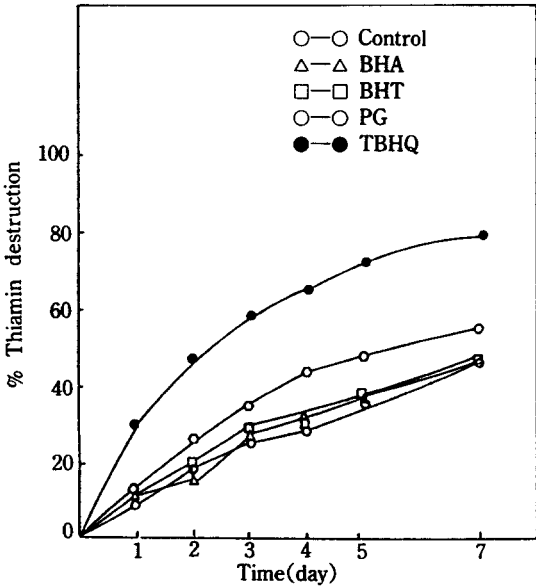


Fig. 3. Destruction of thiamin in presence of BHA, BHT, PG and TBHQ at pH 4 and 60°C

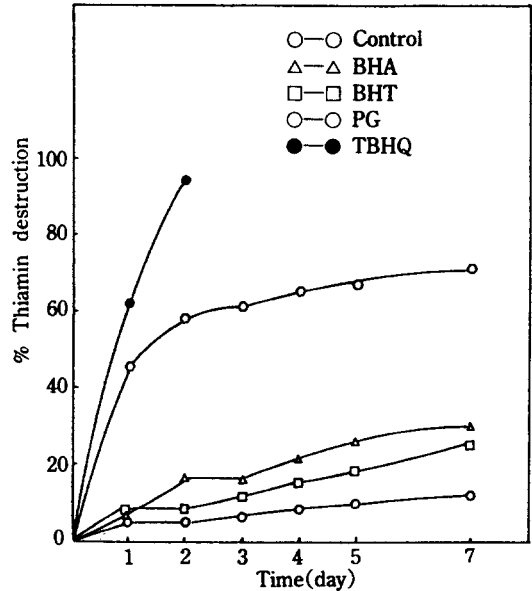


Fig. 4. Destruction of thiamin in presence of BHA, BHT, PG and TBHQ at pH 7 and 38°C

BHA와 BHT보다 티아민 분해능이 더 강했으며, 특히 TBHQ는 산화방지제 중 가장 티아민 분해능이 강했다.

한편, 시험용액을 pH 7로 하고 38°C와 60°C에서 각각 저장하면서 경과시간에 따라 산화방지제 종류별 티아민 분해능을 측정한 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다.

즉, Fig. 4에서와 같이 pH 7, 온도 38°C에서는 2일 경과 후 각 산화방지제의 티아민 분해능은 대조군 5.2%, BHA 6.2%, BHT 8.2%, PG 58.6%, TBHQ 93.6%로 BHA와 BHT는 대조군과 거의 같았고, PG와 TBHQ는 대조군보다 티아민 분해능이 매우 컸으며, 특히 TBHQ는 티아민 분해능이 가장 강했다. 또한 같은 pH에서 온도를 60°C로 하였을 경우는 Fig. 5에서와 같이 1일 경과 후 티아민 분해능은 대조군 32.2%, BHT 34.0%로 거의 같았고 BHA는 44.4%로 BHT보다 다소 강했으며, PG는 98.4%, TBHQ는 99.0%로 거의 완전히 분해되었다.

이상의 결과에서 티아민 분해는 산성에서 보다는 중성에서 더 쉽게 일어나며, 같은 pH일 경우 온도가 상승함에 따라 그 분해가 촉진됨을 알 수 있었다. 이와 같이 티아민은 산성보다는 중성 및 알칼리성에서 더욱 쉽게 분해되고 온도가 높아짐에 따라 그 분해가 촉진된다는 것은 잘 알려진 사실이다⁽⁶⁾. 그러나 같은 pH와 온도에서 산화방지제의 종류에 따라 티아민 분해능의 차이가 있는 것은 그 이유를 확실하게 설명하기는 어려우나, 산화방지제들의 구조와 관계가 있을 것으로 추측된다. 즉, 페놀성 화합물 중 orthohydroxy기를 가진 페놀 유도체는 티아민 분해능이 가장 현저하고 metahydroxy기를 가진 것은 그 분해능이 중간 정도이며 parahydroxy기를 가진

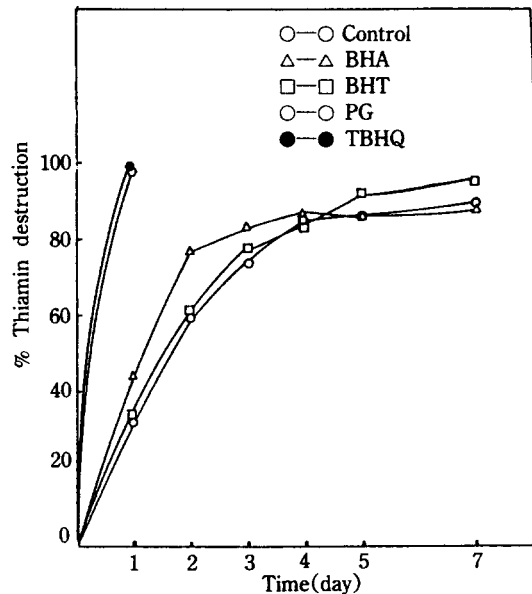


Fig. 5. Destruction of thiamin in presence of BHA, BHT, PG and TBHQ at pH 7 and 60°C

것은 분해능이 없다고 보고되고 있다^(3,4). 그러나 본 연구결과에서 PG와 TBHQ가 BHA와 BHT보다 티아민 분해능이 큰 것은 지금까지 연구결과^(3,4)들로부터 예상할 수 있으나, 본 실험에서 TBHQ가 PG보다 티아민 분해능이 큰 것은 지금까지의 연구결과로부터 설명하기 어렵다. 따라서 이에 대하여는 앞으로 더 깊은 연구가 이

루어져야 할 것이다. 또한 pH와 온도에 대한 합성 산화방지제의 안정성도 티아민 분해능과 관련이 있을 것으로 예상되는데, 이에 대하여도 앞으로 더 깊은 연구가 필요할 것이다.

요 약

합성페놀성 산화방지제인 BHA, BHT, PG 및 TBHQ의 티아민 분해능에 대한 pH 및 온도의 영향을 연구하였다. 모든 산화방지제는 pH 4의 38°C에서는 대조군과 같이 티아민 분해능이 거의 없었으나, 같은 pH의 60°C에서는 38°C 때 보다 그 분해능이 더 컸다. 한편, pH 7의 38°C에서는 같은 온도의 pH 4 때 보다 티아민 분해능이 더 빨랐고, 또 pH 7의 60°C에서는 같은 pH의 38°C에서 보다 그 분해능이 더 컸다. 합성 산화방지제 중 BHA와 BHT의 티아민 분해능은 대조군과 비슷한 수준으로 거의 없거나 가장 낮았고, PG는 그 분해능이 비교적 컸으며, TBHQ는 그 분해능이 가장 컸다.

문 헌

1. Somogyi, J.C. : Antitiamin. In *Toxicants Occurring Naturally in Foods*, National Academy of Science, 2nd ed., p. 257(1973)
2. Concon, J.M. : *Food Toxicology*, Part A., Marcel Dekker, Inc., p. 429(1988)
3. Somogyi, J.C. and Bonicke, R. : Connection between chemical structure and antithiamin activity in various phenol derivatives. *Internat. J. Vit. Nutr. Res.*, **39**, 44 (1969)
4. Davis, J.S. and Somogyi, J.C. : Reaction mechanism of the inactivation of thiamine by 3,4-dihydroxy cinnamic acid. *Internat. J. Vit. Nutr. Res.*, **39**, 401(1969)
5. Dugan, L.R. : Natural antioxidants. In *Autoxidation in Food and Biological System*, Simic, M.G. and Karel, M. (ed), Plenum Press, New York, p. 261(1980)
6. Yang, P.F. and Pratt, D.E. : Antithiamin activity of polyphenolic antioxidants. *J. Food Sci.*, **49**, 489(1984)
7. Horman, I., Brambilla, E. and Stalder, R. : Evidence against the reported antithiamin effect of caffeic acid and chlorogenic acids. *Internat. J. Vit. Nutr. Res.*, **51**, 385(1981)
8. Dwivedi, B.N. and Anold, R.G. : Chemistry of thiamine degradation in food products and model systems. *J. Agr. Food Chem.*, **21**, 54(1973)

(1990년 4월 13일 접수)