

Free Radical Scavenger로서의 Plant Phenolics의 특성과 항산화 활성

이정수 · 최홍식

부산대학교 식품영양학과

1. 서 론

지질의 자동산화는 산소, 빛, 온도, 중금속, 색소, 수분 활성도, 효소 등과 같은 여러가지 인자들에 의해 촉매되며, 또한 지질을 구성하는 지방산의 불포화 정도에도 의존된다¹⁾. 항산화제는 산화로 인한 여러가지 바람직하지 않는 화합물의 형성을 방지하기 위해 지질 시스템 내에 첨가되어 진다. Phenolic 합성 항산화제로 널리 사용되고 있는 butylated hydroxy anisol(BHA), butylated hydroxy toluene(BHT)는 높은 안정도, 낮은 가격, 그리고 매우 높은 효율을 나타내나 합성 식품첨가물의 일반적인 기피 현상 뿐만 아니라 기타 부작용²⁾에 기인해 일정한 규제 하에 사용되고 있는 실정이다. 그리하여 인체에 무해한 천연 항산화제에 관한 연구가 오래전 부터 진행되어 왔다. 대부분 천연 항산화제들은 식물기원이다. 대부분의 식물들은 항산화능을 소유하는 화합물들을 함유하며 wood, bark, stems, leaves, fruit, roots, flowers, pollen, seeds 등의 식물 모든 부분에 존재하고 있다. 이들은 주로 polyphenolic 물질들이며, 천연 항산화제로서의 기능이 잘 알려져 있다³⁾.

이 plant phenolics의 항산화능은 극도로 작은 범위에서 매우 큰 범위로 다양하며 항산화제 역할로서는 reducing agent, free radical scavenger, prooxidant metals chelator, singlet oxygen quencher로 작용한다³⁻¹⁰⁾. 가장 공통적인 plant phenolic 항산화제에는 flavonoids(flavanols, isoflavones, flavones, catechins, flavanones), cinnamic acids derivatives, coumarins, tocopherols, polyfunctional organic acid 등이 있다. 일부가 금속 복합체를 형성하는 작용(secondary activity)을 하나, 주요기능은 이들의 primary antioxidant activity(free radical scavenger)에 있다고 하겠다.

Phenolic 항산화물질들은 지질의 자동산화 조건에 의해 생성된 free radical의 생성을 지연시키거나 활성을 저해

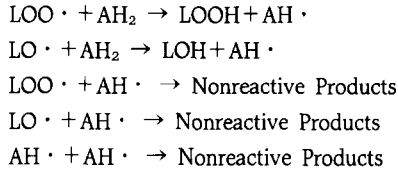
하여 산화 억제에 역할을 한다. 이 과정에서 phenolics 종류나 구조의 특성에 따라 자신이 산화되게 되는데 그 산화시기나 속도는 차이가 있다. 그러므로 phenolic 항산화제의 효과정도는 식물의 종류 및 항산화 성분의 종류에 따라 다르고 추출방법에 따라 차이가 난다고 할 수 있겠다^{3, 11, 12)}. 또한 phenolic 항산화제는 효소적 지질 산화의 예방에 효과적이다. 즉, lipoxygenase 활성도 저해함으로 지질 산화 억제능력을 가진다¹³⁻¹⁵⁾. 그러므로 이런 natural sources로 부터 얻어진 plant phenolic 항산화제의 개발과 식품, 화장품, 의약품에로의 응용은 앞으로 크게 기대된다.

본 논문에서는 free radical scavenger의 주요 특성과 plant phenolics의 항산화 메카니즘을 규명하고자 한다. 또한, plant phenolics계 주요 free radical scavenger 물질들의 특성과 이미 연구된 식물별 plant phenolic 물질의 항산화 활성에 관하여 고찰하고자 한다.

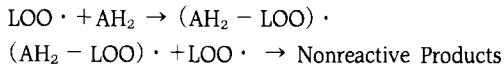
2. Free Radical Scavenger로서의 Plant Phenolics의 항산화작용

가. Hydrogen donor 또는 electron donor로서의 특성

Free radical scavenger의 기능은 연쇄반응에 의해 생성된 radical에 의해 자동산화를 억제하는 유형으로, hydrogen donor로 작용하는 기능과 electron donor로 작용하는 기능에 의해 전자이동복합체를 형성하는 것으로 생각되어 진다. 그러나 최근 자연에 가장 많은 phenolic 항산화제의 작용 메카니즘으로는 electron donor로서의 역할이 중요시 되고 있다⁴⁾. Free radical scavenger로 작용하는 phenolics(AH₂)은 hydrogen donor로서, free radical인 peroxy radical 혹은 alkoxy radical과 다음과 같이 반응한다.



그리고 electron doner로서는 다음과 같이 반응할 수 있다.



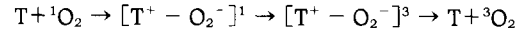
Phenolic 항산화제의 intermediate peroxy radical의 붕괴⁵⁾는 첫째; peroxy radical에 의해서 phenolic 항산화제로부터 H proton의 축출, 둘째; phenoxyl radical이 peroxide을 생성하기 위해 radical-radical coupling, 생성된 phenoxy radical(AH·)은 resonant form으로 안정하게 된다. 그리고 이는 C-H, O-H 수소원자에 대해 비반응적이며, 산소와도 반응하지 않으며, 최종적으로는 hydrogen-donating reducing agents(ascorbic acid 등)에 의해 재생(환원) 혹은 다른 radical-type fragment와 결합하게 된다. 그리하여 항산화능이 재생된 항산화제는 다시 지질 자동산화의 연쇄반응을 붕괴하는 역할을 하게 된다.

그 예로 linoleate의 자동산화에 미치는 phenolic 항산화제의 radical scavenger로서의 작용 결과, conjugated diene level의 감소, trans-trans isomers의 형성이 저해되고 있다. Phenolics은 항산화 활성의 결과로 분해되고, 그 분해물은 항산화 효과와 관련되며, para 위치의 polar constituents은 보다 높은 radical scavenger로서의 능력과 관련이 있다고 한다(Table 1.)⁶⁾.

나. 기타 항산화 관련 특성

Free radical scavenger 특성 외에 plant phenolics은 singlet oxygen quencher, synergist(metal chealtor), lipoxigenase 저해제로 작용한다.

지질에서 phenolics에 의한 singlet oxygen의 quenching reaction에 있어 전자전이는 빠른 proton 전이에 의해 수행되며, 이것은 singlet oxygen이 phenolics의 산화에 관련하는 것을 의미하는 것이 아니라 free radical 자동산화에 의한 phenolics 산화의 가능성을 의미하는 것이다. 그 예로서 tocopherols(T)의 경우는 아래와 같은 메커니즘을 따른다.



Tocopherols에 의한 singlet oxygen quenching은 singlet oxygen이 charge-transfer complex를 형성하기 위해 electron doner인 tocopherol과 반응하는 charge transfer 메커니즘에 의해 설명된다. 그리고 quenching effect는 α -tocopherol(100) > λ -tocopherol(26) > δ -tocopherol(10)순이라고 보고된 바 있다⁷⁾.

또한 지질 자동산화 연쇄반응에서 항산화 효과를 상승시키는 synergist의 작용은 세가지 유형으로 분류되어진다⁸⁾. 첫째; phenols과 amines와 같은 항산화물질들의 혼합물, 둘째; phenols, amines, 함황화합물과 같은 hydroperoxide eliminators, 셋째; 구연산, 인산과 같은 금속 chealtor들이다. 금속 chealtor 반응은 연속적으로 산화반응을 촉진하는 금속(구리, 철)의 붕괴 즉, 금속의 산화 촉진작용을 억제하여 주는 금속제거제로 작용하는 것으로 볼 수 있다. Phenolics의 항산화 상승효과는 α -tocopherol, citric acid, ascorbic acid, amino acids등과 같은 물질들과 공존할 때 더욱 커진다고 보고된 바 있다⁹⁾. Metal chealtor로 작용하는 경우, flavonols의 금속 chealtation은 α 링이 수산화된 5-hydroxy, 4-keto group 그리고 혹은 3-hydroxy, 4-keto group에서 발생된다고 연구 보고(quercetin-구리 복합체)된 바 있으며, β 링상 orthoquinol grouping 또한 metal-complexing activity가 증명된 바 있다¹⁰⁾.

그리고 또 다른 특성으로 lipoxigenase 저해 작용에 대한 ESR 연구에 의하면 일부 phenolics에 의해 lipoxigenase는 linoleate 산화 촉매형태인 ferric lipoxigenase(활성형)을 ferrous lipoxigenase(불활성형)로 환원됨이 밝혀진 바가 있다¹¹⁾. 이와같이 lipoxigenase 활성저해 결과, linoleate의 산화반응에서 conjugated diene의 생성저해 뿐만 아니라 산소흡수량을 감소시킨다는 보고도 있다¹¹⁾.

3. Plant Phenolics계 주요 Free Radical Scavenger 물질들의 화학적 구조와 항산화 특성

가. Flavonoids계 물질

식물 생체에서 phenolics의 가장 중요한 group은 주로 catechins, proanthocyanidins, flavones, flavonols 그리고 이들의 glycosides로 구성되어 있다. Catechin, epigallocatechin은 tea extract의 항산화 활성의 기본 물질이며 epi-

catechin gallate과 epigallocatechin gallate는 세포막 지질의 free radical 연쇄반응 뿐만 아니라 mutagenicity와 DNA damaging activity를 저해할 것으로 증명되었다⁹⁾. 그리고 가장 일반적인 active dietary flavonols은 quercetin으로 이에 대한 항산화 효과는 많이 연구 보고된 바 있다^{3, 10)}.

Phenolics의 구조와 관련된 항산화 활성은 flavone의 구조 가운데 β링의 dihydroxylation, α링의 5, 7 hydroxylation, 그리고 3-hydroxy flavone의 3-glycosylation 등에 영향을 받는다고 알려져 있다^{3, 10)}. 또한 quercetin의 primary activity(free radical scavenger)와 hydroxyl groups 위치와의 관계를 연구한 결과를 보면, 항산화력을 나타내는 aromatic ring상 hydroxyl groups 위치에 의한 영향력 순위는 3', 4' > 5, 7 > 3이며, 3', 4'의 hydroxyl group의 메틸화에 의해 항산화력은 3%가 감소할 것으로 보고된 바 있다. 그리고 secondary activity인 금속 chealtor 능력에는 3 위치의 중요성을 강조하였다. 그리하여 quercetin의 가장 중요한 metal complexing portion은 3-hydroxy, 4-keto기이며, 3', 4'-ortho-diphenolic group은 어떤 금속 chealtor 능력도 볼 수 없었다. 그리고 2,3-glycosides의 glycosyl 치환이 monosaccharides일때 aglycones과 동일한 항산화능을 대략 소유하나 치환이 disaccharides인 rutin의 경우는 항산화능은 감소된다고 하였다³⁾. 그리하여 이와같이 hydroxylation의 위치와 정도는 항산화성을 측정시 일차적으로 중요하며, β링의 para-quinol 구조는 ortho-quinol구조보다 훨씬 더 큰 활성을 보여 주었으나 meta 배열은 항산화능상 어떤 영향도 미치지 않았다. 그러나 β링의 para, meta hydroxylation은 자연에 널리 일어나지는 않는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾.

결과적으로 phenolics에서 특이한 hydroxyl groups의 항산화효과는 수소원자가 상실될 때 안전한 free radical을 형성할 능력과 관련된다. 즉, 증가된 electron delocalization을 통해 형성된 radical의 안정화와 hydroxyl groups의 수에 의존하고 있음을 알 수 있다¹²⁾. 한편 일부 vegetable phenolics 가운데 flavans은 flavonols, phenolic acids보다 더욱 높은 lipoxygenase 활성저해 효과를 갖고 있다는 보고도 있다¹⁵⁾.

나. Tannins 및 이와 관련된 polyphenol계 물질

Tannins은 polyflavonoids로 flavan-3-ol units의 chain으로 구성되어 있으며 항산화성이 있다고 알려져

있다. 그리고 이들은 rat liver mitochondria와 microsomes에서 지질 과산화를 저해하는데, tannin이 풍부한 *Artemisia species*의 주성분인 dicaffeoylquinic acids는 이 systems에서 현저하게 항산화 효과를 나타낸다고 하였다¹⁶⁾. 이것은 chlorogenic acids, caffeic acids보다 더욱 강하였다. 이와같이 tannins은 지질 free radicals에 대해 proton donor로 작용을 한다고 생각되며 생성된 stable tanins radicals로 인하여 연쇄반응을 종결짓게 된다.

Hexahydroxy diphenoyl group를 가지는 geraniin과 같은 elagitannins의 radical scavenger 효과는 galloyl group으로 구성된 gallotannins 보다 더욱 강하기 때문에 geraniin은 ascorbic acid 또는 α-tocopherol 보다 몇 배의 methyl linoleate의 자동산화 저해효과를 가지게 된다¹⁶⁾.

한편 비교적 큰 분자량의 polyphenols의 radical scavenging activity는 강하나(-) epicatechin gallates와 같은 일부 작은 분자량의 polyphenols도 또한 강한 활성을 나타내는데 이는 여러가지 alkyl gallates와 DPPH radicals의 반응상 dialkyl hexahydroxydiphenates의 높은 생성량으로 확인된 바 있다(Fig. 1)¹⁶⁾.

일부 tannins과 관련된 polyphenols이 polymorphonuclear leukocytes에서 arachidonic acids 대사의 효소의존 과산화에 영향을 미친다는 보고에 의하면¹⁶⁾ geraniin, corilagin은 5-hydroperoxy-6, 8, 11, 14-eicosatetraenoic acid의 형성을 저해하며 훨씬 더 고농도에서 6-ketoprostaglandin F_{1α}, Thromboxane B₂, 12-hydroxy-5, 8, 10-heptadecatrienoic acid의 형성을 저해한다고 한다. 또한 primary cultured hepatocytes에서 carbon tetrachloride의 첨가로 발생된 cytotoxicity는 일부 hydrozable tannins, galloylated condensed tannins과 저분자 polyphenols에 의해 저해되는데 이것은 XX₁ radical에 의해 야기된 지질 과산화에 대해 tannins과 관련된 polyphenols이 radical scavenger로 작용한 것으로 보인다¹⁷⁾. 그리고 ocular lens의 산화적 손상은 geraniin, penta-o-galloyl-β-D-glucose, (-)-epigallocatechin gallate와 같은 일부 polyphenols에 의해 저해되었다는 연구 보고도 있다¹⁶⁾.

다. Hydroxycinnamic acids계 및 hydroxycinnamic acid derivatives

Hydroxycinnamic acids와 이들의 derivatives에는 p-coumaric, caffeic, ferulic acid가 거의 대부분이고 sinapic acid는 비교적 드물다. 또한, glycosides 보다는 esters형태

로 되어 있다. 그리고 chlorogenic acid는 특히 사과와 배에서 효소적 갈변의 중요한 물질이기도 하다¹⁸⁾.

항산화 활성은 그들의 구조와 관련되는데 모든 monophenol은 polyphenol보다 효율이 적으며 ortho 혹은 para 위치에 두번째 hydroxyl groups의 도입은 항산화 활성을 증진하는 것으로 앞서서도 설명되었으며, ortho-diphenol인 protocatechuic acid와 caffeic acid는 그들 각각의 monophenol인 p-hydroxybenzoic acid와 p-coumaric acid 보다 더욱 효율적이다(Table 2). Gentisic acid는 매우 높은 항산화 활성을 가지며, 다른 para-diphenol의 항산화 효율은 합성 항산화제인 hydroquinone, TBHQ에서도 역시 현저함이 알려져 있다. 그리고 3 hydroxyl groups을 가지는 gallic acid는 protocatechuic acid 보다 더욱 활성적이라고 보고되었다¹²⁾.

한편 cinnamic acids의 CH=CH-COOH group는 benzoic acids의 COOH group 보다 훨씬 더 큰 항산화 효율을 보이는데 이는 C=C 이중결합이 공명에 의한 radical의 안정화에 관여할 것으로 보인다고 한다. 또한 esterified 혹은 condensed phenolic acid의 항산화 효과를 비교해 보면, propyl gallate와 gallic acid의 유사한 항산화 활성은 alkyl esterification로 인해 항산화 효율이 변경되지 않음을 알 수 있다. 그리고 caffeic acid와 chlorogenic acid를 비교할 때, quinic acid에 의한 esterification은 phenolic acid의 항산화 활성이 감소되는 현상을 보였다. 당에 의한 esterification의 효과는 phenolics이 식물에서 glucosides로 존재하기 때문에 의의가 있는데, 그 예로 emulsion에서 oregano의 phenolic glucoside는 BHA와 거의 같은 수준의 항산화성을 확인할 수 있었다¹⁹⁾.

두 phenolic acids간 결합에 대한 ferulic acid와 curcumin, caffeic acid와 rosmarinic acid의 항산화 효율을 서로 비교할 때, 결합에 의하여 증진됨을 알 수 있었다. Curcumin은 ferulic acid 2분자가 축합된 것으로 hydroxyl groups이 같은 링에 없다 하더라도 diphenol이다. 그리고 이것이 갖는 central β -diketone group에 금속 chealtion의 가능성, 두 carbonyl 간에 놓여진 CH₂ group 수소의 현저한 lability에 의해 항산화 활성이 설명되며, radical의 안정화는 unpaired electron이 ketone function으로 delocalization과 관련된다고 보고된 바 있다¹²⁾.

4. 주요 식물별 plant phenolics의 특성과 항산화 활성

가. Seed 및 seed hulls

(1) Soybean

Soybean에서 분리된 flavonoids는 대부분이 isoflavones임이 독특하며, isoflavones은 거의 3 isoflavone 7-o-monglucosides이다(Fig. 2). 그리고 glycosides는 대응하는 aglycone의 약 100배 농도로 높게 나타나며, 5, 7, 5'-trihydroxyisoflavone(genistein)과 7, 4'-dihydroxyisoflavone(daidzein)의 7-o-monglucosides는 flavonoids의 거의 90%를 차지한다. 그리고 genistein glucoside은 daidzein glucoside의 3.5배 농도이며, 한 다른 isoflavone glycosides는 fresh soybean 혹은 dry soybean에서 발견되는 7, 4'-dihydroxy, 6-methoxy isoflavone-7-o-monglucoside로, 이 화합물의 aglycone은 glycitein으로 명명된다. 지질과산화 저해도는 대부분 isoflavone aglycones이 대응하는 glucosides 보다 높은 경향을 보여주고 있다^{3, 10)}.

Chlorogenic, isochlorogenic, caffeic, ferulic, p-coumaric, syringic, vanillic, p-hydroxy benzoic acid를 포함하는 phenolic acids는 또한 soybean에 존재하며, cinnamic acid derivatives인 chlorogenic, isochlorogenic, caffeic acids는 lipid-a-queous 시스템에서 평가할 만한 항산화능을 가지고 있어 primary antioxidant와 synergist로서의 역할이 주목된다³⁾.

Soybean isoflavone의 aglycones-genistein, daidzein, glycitein와 phenolic acids는 soy HVP(hydrolyzed vegetable protein)를 제조할 때 이용된 열처리와 강산에 안정하였으나 chlorogenic acid, salicylic acid는 가수분해됨이 밝혀졌다³⁾. 그리고 soybean 발효식품인 tempeh는 비 발효된 soybean과 비교할 때 현저한 항산화 효과를 나타내었는데, 가장 강력한 항산화성 isoflavones는 6, 7, 4'-trihydroxyisoflavone으로 밝혀졌으며, linoleate의 aqueous suspensions에서 높은 활성을 보였다는 보고도 있다²⁰⁾. 또한, tocopherols과 isoflavones는 soybean에 발견된 주요 phenolics이며, tocopherols의 경우 발효과정에 따라 그 항산화 효과가 거의 일정하나 isoflavones의 lipophilic aglycones은 tempeh의 발효과정 동안 β -glucosidase에 의해 유리되어 항산화 효과를 증진시키는 작용을 하였다²¹⁾.

(2) Canary seed, peanut hulls 및 rice seed hulls

Canary seed ether extract은 lard, sardine oil에서 강력한 항산화 효과를 나타내며, 이 추출물의 활성 성분은 ste-

rol, caffeic acid의 triterpene alcohol esters로 부터 확인되었다. 항산화 화합물들에는 sitosterol, gramisterol, campesterol, cycloartenol와 caffeic acid의 esters가 있으며, 보다 적은 활성을 가진 화합물에는 24-methylene cycloartenol, brassicasterol, obtusifoliol, Δ -stigmastenol을 함유하는 caffeic acid esters이다¹⁰⁾.

Peanut hulls의 항산화능에 관한 varied maturity의 효과를 조사한 결과, peanuts hulls의 methanolic extract는 현저한 항산화능을 확인하였는데, linoleate의 과산화는 92.9~94.8%가 저해되었다. 그리고 total phenolics의 함량이 성숙함에 따라 증가되어 항산화능과 어떤 상관관계를 보였으며, 항산화능은 total phenolic 함량, 1.670mg/g에 도달한 후에 일정하게 유지하였다²²⁾.

Rice seed hulls의 항산화 방어계는 rice grain과 germ에 효과적인 화학적 보호를 하고 있으며, 이 보호 효과는 endogenous rice 항산화제인 α -tocopherol, oryzanol에 의한 것으로 알려져 있다. 그러나 최근 계속된 실험에서 rice seed hulls로 부터 항산화 성분을 분리 정제한 결과, 활성 성분은 flavonoids계 물질일 것으로 판명되었으며 α -tocopherol 정도의 강한 항산화력이 있는 isovitexin(C-glycosyl flavonoids)임을 확인하였다²³⁾.

나. Seed oil 및 기타 oils

(1) Sesame seed oil

강한 항산화능을 가지는 lignan compound 인 sesamin은 sesame seed extract로 부터 분리된 바 있다. 정제된 unroasted seed oil에 나타난 phenolic 항산화제의 항산화능을 비교한 결과, sesaminol과 episesaminols의 항산화능은 sesamol보다 높고 γ -tocopherol과 대략 동일하며 sesaminol과 episesaminol은 sesame oil에 함유된 대표적인 항산화제로 밝혀졌다. 또한 sesaminol은 상당히 높은 열저항성으로 인하여 residual sesaminol의 대부분이 180°C에서 10시간 가열 후에도 정제된 oil에 남아 있었다^{2~4)}.

Roasted seed oil의 구성성분간 synergistic action의 가능성을 조사한 결과는 0.005% sesamol은 γ -tocopherol과 더불어 항산화 작용을 증진시킨 것이 발견되었으며, sesame oil의 산화안정도는 이 두 물질의 synergistic action과 상관관계가 있음을 볼 수 있었다²⁵⁾.

(2) Eucalyptus oil 및 기타 oils

76가지 다른 종류의 plant leaf waxes의 항산화성을 조

사한 결과 Eucalyptus와 Prunus species으로 부터 추출된 leaf waxes에서 가장 강한 항산화능을 보였다.

그리하여 17가지 다른 유형의 Eucalyptus leaf waxes에서 crude chloroform extract의 항산화 활성을 조사한 결과, 반 이상이 강한 항산화 활성을 보였으며, n-tritriacontane-16, 18-dione과 4-hydroxy-tritriacontane-16, 18-dione이 분리 확인되었다. 그리고 구조와 활성간의 관계에서는 β -diketones의 여러가지 다른 유형들을 조사 분석한 결과, 항산화 활성은 단순한 구조를 가진 β -diketone acetyl acetone, cyclic β -diketone, syncarpic acid, conjugated β -diketones 부분의 enol이 radical scavenger 역할에 관여하였음을 볼 수 있었다(Fig. 3)²⁶⁾.

이외에도 palm oil에 함유된 항산화 관련물질에 관한 것도 보고되어 있다²⁷⁾.

다. 향신료

(1) Rosemary

Rosemanol은 BHT, α -tocopherol 보다 더욱 항산화 활성이 강하였으며 모든 terpenoids는 무색, 무미, 무취로 식품첨가물로 적당할 것으로 사료되었다²⁸⁾. Rosemary extract와 정제된 성분의 1ard에 대한 항산화 효과를 측정 한 결과, carnosol과 carnosic acid는 합성 항산화제인 BHA, BHT보다 더 강한 활성을 가졌다. 또한 rosmariquinone도 rosmary 잎으로 부터 분리하여 항산화능을 조사한 결과, BHA 보다는 더욱 높고 BHT 보다는 약간 더 낮다고 하였다²⁹⁾.

(2) Oregano 및 Thyme

Organo잎으로 부터 분리된 phenolic acids, 특히 2-caffeoyloxy-3-[2-(4-hydroxy benzyl))-4, 5-dihydroxy] phenyl propionic acid와 phenyl glucoside는 BHA와 비교할 만한 활성을 보이며 분리된 모든 성분은 α -tocopherol 보다 항산화력이 높다고 보고되었다²⁸⁾.

Thymol과 charbacrol은 thyme oil의 특징적인 방향에 기여하는 주 성분으로 항산화성을 나타낼 것으로 알려져 왔다. 비 휘발성 부분의 약산성 분획은 항산화능을 나타내므로 5 종류의 biphenyls, thymol의 dimers, 6 종류의 고도로 methoxylated flavonoids를 분리하여 항산화 효과를 측정 한 결과, 일부 화합물이 BHT와 유사한 강한 활성을 보여 주었다²⁸⁾.

(3) Pepper류

Black pepper와 white pepper의 항산화 활성은 낮으나 methylene chloride extracts이 분획되었을 때, 약산성 분획은 강력한 활성이 보여졌다²⁸⁾.

Chili pepper와 red pepper는 genus *Capsicum*에 속하는 popular spices로 capsacin을 함유하며 비교적 높은 항산화 효과를 보였다. Chili pepper로 분리된 capsacinoid는 capsaicinol이라 명명되며, capsacin의 특징적인 매운 맛을 나타내지 않으면서 강력한 항산화 효과를 나타내었다²⁹⁾.

또한 *Capsicum* red pepper에 관한 연구 결과, 항산화성 amides는 분리 정제되어 8-methyl-6E-nonenamide와 N-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-7-hydroxy-8-methyl-5E-nonenamide일 것으로 확인되었고 후자는 linoleate에 대해 α -tocopherol과 유사한 항산화활성을 보여 주었다³⁰⁾.

Green pepper의 pods에는 quercetin, quercitrin이 있고, seeds에는 quercetin, quercitrin, quercetin 3-monoglucoside, quercetin 3-diglucoside, caffeic acid 등이 확인되었으며 malondialdehyde(MDA) 생성저해작용을 한 것으로 보고된 바 있다(Table 3)³¹⁾.

라. Tea 및 과실 야채류

(1) Green tea와 black tea

약 30% polyphenyls을 함유하며, 가장 중요한 것은 flavanols 혹은 tea catechin이다. Total catechins의 50~60%를 나타내는 epigallocatechingallate(EGCG)는 항산화능에서 가장 현저한 역할을 하고 있다(Fig. 4). 가장 중요한 polyphenolics에는 flavanols(catechins)이며 (+)-catechin, (+)-gallocatechin, (-)-epicatechin(EC), (-)epicatechingallate(ECG), (-)epigallocatechin(ECG), (-)-epigallocatechingallate(EGCG)가 있다. 그리고 97.8°C에서 4종류 catechin의 항산화 효과를 실험한 결과, 활성은 EC<ECG<EGC<EGCG 순서이며 5'-hydroxyl group과 gallic acid group은 항산화 효과의 증진에 큰 역할을 한 것으로 확인되었다⁹⁾.

Black tea에 있어 tea catechin의 산화적 dimer 즉, theaflavin monogallate B, theaflavin digallate는 catechin monomer보다 훨씬 더 강한 lipoxygenase 저해 활성을 가지며 다른 구조적으로 관련된 theaflavins, theaflavin monogallate A는 저해 활성이 없는 것으로 보고 되었다³³⁾.

(2) 기타 과실 야채류

Osage orange의 isoflavone 항산화제인 pomiferin은

osajin보다 항산화능이 높으며, trace osajin+0.005% citric acid+0.1% pomiferin 첨가구는 0.1% BHA 첨가구보다 1.5배 더 높은 항산화 활성을 보여 주었다¹⁰⁾.

포도에 함유된 phenolics은 효과적인 free radical quencher, antioxidative protector, antioxidant regenerator로 작용하며, flavonoids, phenolic acids는 고도불포화지방산 및 저밀도 지단백질의 과산화를 효과적으로 저해시켰다고 하였다. 그리고 macrophage foam cell 형성을 감소하여 atherosclerosis 억제에 효과적이며, cyclooxygenase와 lipoxygenase의 활성을 저해하여 arachidonic acids cascade를 down-regulation하고 thromboxane과 eicosanoids의 합성을 감소시키는 연구 보고된 바 있다³⁴⁾.

Sweet potato에는 chlorogenic acid, isochlorogenic acid -1, -2, -3, caffeic acid 4-O-caffeoylquinic acid가 확인되었고 chlorogenic acid, isochlorogenic acids는 단지 작은 항산화 활성을 나타내었다. Sweet potato extracts의 효과적인 항산화능은 아미노산과 phenolics의 synergistic effect에 주로 기인한다고 보고된 바 있다³⁵⁾. 그리고 potato peels에서는 quercetin, quercetin 3-diglucoside, caffeic acid, chlorogenic acid등이 확인되었고 MDA 생성저해작용을 한다고 하였다³¹⁾.

그리고 Green onions은 quercetin을 함유하며 tops extract은 quercetin, myricetin 3-monoglucosides, quercitrin (quercetin 3-rhamnoside)이 분리 확인되었고 MDA 생성저해작용을 하였다(Table 3)³¹⁾.

5. 결 론

Plant phenolics은 식물 생체에 널리 분포되어 있으므로 매일 일정량이 식품으로 섭취되어지고 있으며, 이 물질들은 식품 외에도 일부 향신료 및 의약품으로 이용되어지고 있다. 본 논문에서는 plant phenolics의 free radical scavenger로서의 주요 작용을 포함한 항산화 메커니즘과 기타 항산화 특성, 그리고 plant phenolic계 free radical scavenger 물질인 flavonoids와 hydroxycinnamic acids 및 hydroxycinnamic acid derivatives의 항산화 활성과 구조 간의 관계에 초점을 두어 고찰하였다. 또한 주요 식물별 plant phenolics 물질의 특성과 항산화 활성에 대하여도 검토하였다.

Phenolics의 항산화 활성은 오래전 부터 인식되어 왔고 phenolic 황산화제를 함유하는 식품 또는 자연물질의 개

발과 연구는 식품, 화장품, 의약품 산업에서 계속 관심의 대상이 될 것이며, 앞으로의 응용이 크게 기대 되어진다. Phenolics에서 중요하게 지적되고 있는 생물학적 활성은 mutagenesis와 carcinogenesis 저해효과이며, 이는 본 논문에서 언급한 free radical scavenger로서의 활성과 그 항산화 작용 메카니즘에 깊은 관련이 있을 것으로 믿어지며 최근 이에 대한 관심이 높아지고 있다.

참 고 문 헌

- Halliwell, B. and Chirico, S., *Am. J. Clin. Nutr.*, **57**, 715S~725S(1993).
- Macgregor, J. T., Wehr, C. M., Manners, G. D., Jurd, L., Minkler, J. L. and Carrano, A. V., *Muta. Res.*, **124**, 255~270(1983).
- Pratt, D. E., In *Phenolic compounds in Food and Their Effects on Health(II), Antioxidants and Cancer Prevention*, Huang, M. T., Ho, S. T. and Lee, C. Y.(Eds.), pp. 54~71, Am, Chem. Soc., Washington, DC(1992).
- 大澤俊彦, *食品工業*, **34**, 20~28(1992).
- Yamauchi, R., Matsui, T., Kato, K. and Ueno, Y., *Lipids*, **25**, 152~158(1990).
- Chimi, H., Cillard, J., Cillard, P. and Rahmani, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 307~312(1991).
- Min, D. B., Lee, S. H. and Lee, E. C., In *Flavor Chemistry of Lipid Foods*, Min, D. B. and Smouse, T. H. (Eds.), pp. 57~97, Am. Oil Chem Soc., Champaign, Illinois(1989).
- Ikeda, N. and Fukuzumi, K., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 360~366(1977).
- Matsuzaki, T. and Hara, Y., *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **59**, 129~134(1985).
- Houlihan, C. M. and Ho, C. T., In *Flavor Chemistry of Fats and Oils*, Min, D. B. and Smouse, T. H. (Eds.), pp. 117~143. Am. Oil Chem. Soc.(1985).
- Chimi, H., Sadik, A., Tutour, B. L. and Rahmani, M., *R. Fr. des Corps. Gras*, **35**, 339~344(1988).
- Cuvelier, M. E., Richard, H. and Berset, C., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 324~325(1992).
- Kemal, C., Flamberg, P. L., Olsen, R. K. and Shorter, A. L., *Biochemistry*, **26**, 7064~7072(1987).
- King, D. L. and Klein, B. P., *J. Food Sci.*, **52**, 220~221(1987).
- Oszmianski, J. and Lee, C. Y., *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 688~690(1990).
- Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T., In *Phenolic Compunds in Food and Their Effects on Health(II), Antioxidants and Cancer Prevention*, Huang, M. T., H, S. T. and Lee, C. Y.(Eds.), pp. 87~97, Am, Chem. Soc., Washington, DCA1(1992).
- Adzet, T., Camarasa, J. and Laguna, J. C., *J. Natual Products*, **50**, 612~617(1987).
- Oszmianski, J. and Lee, C. Y., *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1202~1204(1990).
- Nakatani, N. and Kikuzaki, H., *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 2727~2732(1987).
- Ikehata, H., Wakaizumi, M. and Murata, K., *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 740~746(1968),
- Murakami, H., Asakawa, T., Terao, T. and Matsu-shita, S., *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2971~2975(1984).
- Yen, G. C., Duh, P. D. and Tsai, C. L., *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 67~70(1993).
- Ramarathnam, N., Osawa, T., Namiki, M. and Kawakishi, S., *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 316~319(1989),
- Osawa, T., In *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health(II), Antioxidants and Cancer Prevention*, Huang, M. T., Ho, S. T. and Lee, C. Y.(Eds.), pp. 135~149, Am, Chem. Soc., Washington, DC(1992).
- Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T. and Namiki, M., *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 857~862(1986).
- Osawa, T. and Namiki, M., *J. Agr. Food Chem.*, **33**, 777~780(1985).
- Das, N. P. and Pereira, J. A., *J. Am. Oil Chem Soc.*, **67**, 255~258(1990).
- Nakatain, N., In *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health(II), Antioxidants and Cancer Prevention*, Huang, M. T., Ho, S. T. and Lee, C. Y. (Eds.), pp. 72~86, Am, Chem. Soc., Washington,

- DC(1992).
29. Inatani, R., Nakatani, N. and Fuwa, H., *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 521~528(1983).
30. Nakatani, N., Tachibana, Y. and Kikuzaki, H., In *Medical, Biochemical and Chemical aspects of Free radicals*, Vol. II, Hayaishi, O., Niki, E., Kondo, M. and Yoshikawa, T.(Eds.), Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam-New York-Oxford-Tokyo, pp. 453~460(1989).
31. Pratt, D. E., *J. Food Sci.*, **30**, 737~740(1965).
32. Imai, S., Morikiyo, M., Furihata, K., Hayakawa, Y. and Setom G., *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 2367~2371 (1990).
33. Mori, Y. and Mitani, A., *Jpn. Home Economics*, **29**, 148~151(1978).
34. Kinsella, J. E., Frankel, E., German, B. and Kanner, J., *Food Technol.*, **47**, 85~89(1993).
35. Hayase, F. and Kato, H., *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **30**, 37~46(1984).

연구회 회비 납부 안내

본 연구회의 회원으로서 1993년도 회비(정회원 10,000원, 학생회원 5,000원, 협찬회원 150,000원, 특별회원 100,000원)를 납부하지 않으신 분은 체신부 부산대학교 우체국(고객번호: 600585-0007896, 가입자명: 최홍식)으로, 무통장 예입영수증을 사용하셔서 온라인으로 송금해 주시기 바랍니다. 조속한 시일내에 납부하시어 본 연구회의 운영에 적극 협조해 주시면 대단히 감사하겠습니다.