

항산화적 특성을 살린 식품소재의 개발

김 영 언
특용작물가공팀

암과 허혈성질환등에는 활성산소가 상당히 관여되어 있고 이것의 질병발생 기작의 해명과 항산화 물질의 영향에 대한 검토가 활발히 이루어지고 있다. 역학조사에서 이러한 질환과 음식과는 상당한 관련이 있는 것으로 나타나고 있고 예방의학의 관점에서도 식품중의 항산화성분이 주목받고 있다. 한편, 식품 그 자체는 산소와의 반응에 의하여 품질이 저하된다. 식품중에서의 산소에 의한 반응은 화학반응으로서는 위의 생체 내에서의 반응과 같은 것이고, 식품이 가진 항산화능을 향상시키는 것은 식품보존의 차원에서 중요한 과제이다. 이와같은 배경으로 최근 항산화적 기능을 내세운 식품(성분)에 관한 연구, 개발이 활발하다^{1,2)}. 예를들면 비타민 C와 E등 산화방지 효과를 목적으로 첨가물로 사용되고 있는 것, 카로티노이드나 플라보노이드등 첨가물은 아니지만 항산화적기능이 기대되는 식품 성분, 또는 성분의 수준은 같지만 차나 와인과 같은 항산화적 기능이(몸에 좋은)식품으로서 받아들여지고 있는 것 등 형태는 다양하지만 항산화적 기능이 식품개발의 key word의 하나인 것은 틀림없다. 그런데 항산화 기작은 그림1과 같이 활성산소의 생성을 억제하는 예방형과 생성된 것을 잡아주는 라디칼 연쇄반응 정지형으로 구분된다. 지금까

지 식품과 관련되어 연구된 항산화제는 거의 대부분이 후자의 기작에 의한 것이고 전자에 관련된 연구는 거의 없다. 그러나 후자의 라디칼 연쇄반응 정지형 항산화제는 실제 이용될 경우 조건에 따라 일정한 결과를 얻기가 어렵고 첨가량이 많아지면 역으로 산화를 촉진시키는 경우도 있다. 한편 예방형항산화제, 특히 이번에 주목해야 할 glutathione peroxidase(GSH-Px) 등의 peroxidase는 과산화지질에 직접 작용, 환원된 라디칼의 발생을 억제하기 때문에 생체 내에서의 항산화력에 큰 역할을 하는 것으로 생각되고 있다. 실제 혈관계질환이나 암 등의 지질 peroxide를 개시하는 라디칼 연쇄반응이 원인으로 생각되는 질병이나 스트레스 하에서는 조직중의 라디칼 양과 항산화효소 활성이 역의 상관관계에 있다는 것이 지적된 바 있어 질병의 발생과 항산화효소의 관련이 시사되고 있다^{3,4)}. 이 항산화효소는 생체로 있는 식품중에서도 항산화 작용을 할 것으로 기대된다. 이것은 종래의 항산화제처럼 첨가량에 의해 역작용을 나타내는 일이 없고, 또 단백질로 존재하기 때문에 식품중에 있어도 매우 안전하다⁵⁾.

지금까지도 이와같은 관점에서 생선⁶⁾이나 축육중^{7,8)}의 GSH-Px 활성을 측정하여 보존중의 지질산

화와의 관련 여부를 조사한 보고는 몇가지 있다. 그러나 이전의 방법에서는 식(1,2)의 반응에서 NADPH의 감소량을 자외흡수(340nm)에 의해 측정하였기⁹⁾ 때문에 NADPH의 재생계가 존재할 경우 정량이 불가능하다는 점과 시료용액의 혼탁함으로 인한 감도저하, 또 GSH-Px 이외의 지질 산화물 환원능을 평가하기가 불가능하다는 점 등의 결점이 있고 특히 식품중에서 중요하다고 생각되는

전체의 환원능을 나타내는지 의문을 가지게 된다.



그래서 본 연구에서는 HPLC상에서 hydroperoxide(R-OOH) 및 그 환원체로 존재하는 hydroxide를 정량하여 식품 전체의 환원능을 평가하고 환원형의 항산화작용이 강한 식품을 검색하였다.

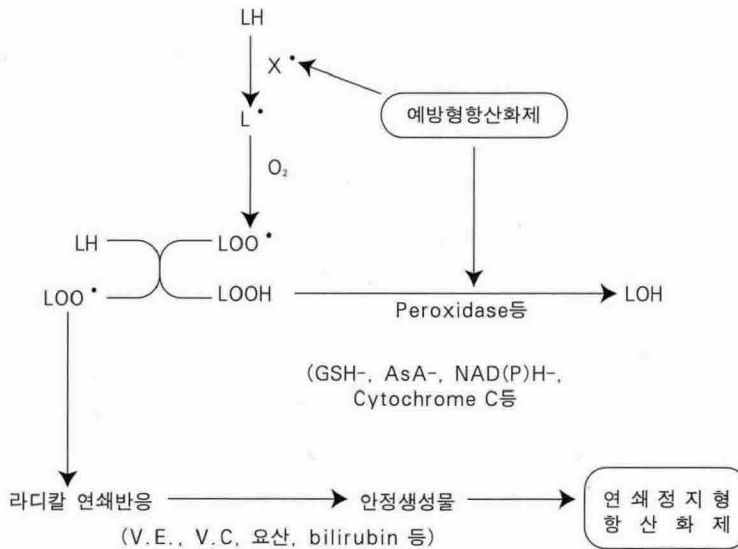


그림 1. 라디칼 연쇄반응과 항산화 기구

실 험

1. 시료조제

식품시료는 조리나 가공의 영향을 피하기 위해 생식 가능한 어패류(11종), 계란, 야채·과실(12종)을 사용하였다. 동결건조한 시료를 20배의 pH7.2 Tris buffer에서 추출액으로 만들었다. 우선 이 상태에서 환원능을 측정하였다. 다음에 이 추출액을 투석한 후 GSH를 첨가하여 환원능을 측정하였다. 이후 전자를 추출액의 환원능, 후자를 통상 GSH-Px를 측정할 때의 시료조제법이기에 때

문에 GSH-Px 유사 환원능이라 칭한다.

2. 반응·분석조건

대두 lipoxygenase 반응으로 얻은 linoleic acid-OOH를 3.5mM 함유한 pH7.4 Trisbuffer와 시료용액을 혼합한 후 37℃에서 5분간 유지하고 추출, 농축하여 HPLC 시료로 하였다. HPLC는 순상조건에서 칼럼에 통상의 실리카(4.6 × 150mm)를 사용하였고 hexane:2-propanol:acetic acid(98.98/1/0.02, 1ml/min)으로 용출(검출 : 235nm)하였다. R-OH는 8분, 미반응의 R-OOH는 9분 전후에서 용출되었다. 이러한 면적

치료부터 각각 정량하였다.

결 과

1. 어패류의 환원능

어패류의 환원능을 그림2에 나타내었다. 수치를 나타내는 축은 환원, 생성된 hydroxy체의 μmol 수를 시료의 건조중량으로 환산하여 표시한 것이다. 위의 막대는 추출액의 환원능, 아래 막대는 GSH-Px 유사활성 환원능을 표시한 것이다. 다랑어에는 GSH-Px 유사활성 환원능이 매우 높고, 또 이 투석내액을 100℃에서 15분 가열하면 환원능은 약 1/5로 감소하여 GSH-Px 활성의 영향이 큰 것으로 추측되었다. 참돔, 넙치에도 약간의 환원능이 확인되었고 정어리에는 거의 나타나지 않았다. 또, 여기에는 표시하지 않았지만 가다랭이에도 다랑어의 1/2정도의 강한 환원력이 존재하였다. 적혈구에서의 GSH-Px 활성은 잘 알려져 있다. 이번에 근육중에 heme-단백을 많이 함유한 다랑어와 가다랭이에서 전형적인 GSH-Px 활성이 발견되어 환원능과 heme함량의 관련성에 흥미를 가지게 되었다. 어류 이외의 수산물에는 새우, 가리비 패주에

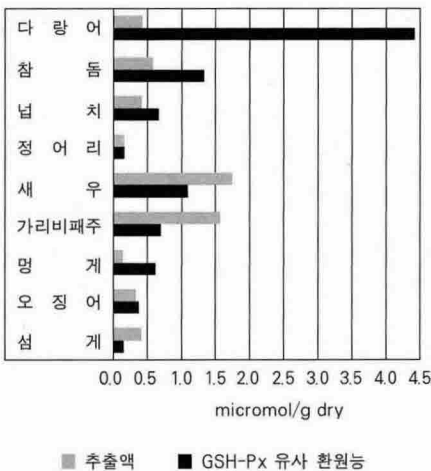


그림 2. 어패류의 환원능

서 비교적 강한 환원능이 발견되었다. 이것들은 추출액 그 자체에서 보다 높은 환원력을 나타내었다. 명게에서는 높지는 않지만 GSH를 첨가한 경우에 환원능이 상승하였다.

2. 계란의 환원능

건조중량에 따른 데이터에 있지만 난백에는 상당히 높은 환원능이 존재하고 있다(그림 3). 이것은 GSH를 첨가하지 않은 조건에서는 거의 나타나지 않아 GSH-Px 유사활성이 있다고 생각되었다. 한편 난황에서도 약간 높은 환원능이 존재하고 있다. 여기에서는 GSH를 첨가하지 않았으나 환원능에는 거의 변화가 없었다.

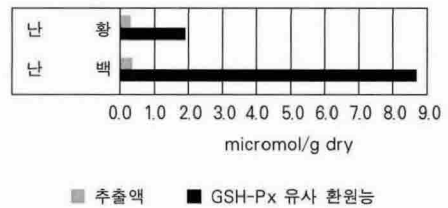


그림 3. 계란의 환원능

3. 야채, 과일류의 환원능

야채, 과일류는 오이, 무우, 당근, 토마토, 수박, 바나나, 파인애플, 키위, 그레이프 프루트, 매론, 굴 및 파의 12종류를 시료로 하였다. 이 중 파를 제외하고는 환원능이 매우 낮았기 때문에 그림을 생략하였다. 건조중량당 최대치를 나타내었던 오이에서도 0.1 μmol 정도로 그림 2의 어패류의 어느 것 보다도 환원능이 낮았다. 일반적으로 항산화력이 높다고 생각되었던 토마토, 당근에서도 환원능은 그다지 높지 않았다.

4. 파의 환원능

파는 시료중에서 건조중량당 최대의 환원능을 나타내었다(그림 4). 그림중 윗부분의 2개의 막대는 지금까지 같은 추출액의 환원능 및 GSH-Px 유사

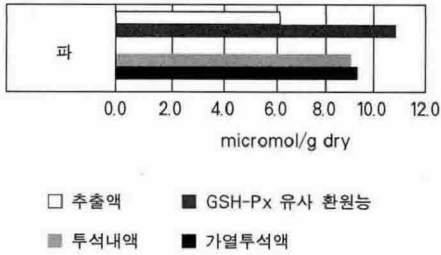


그림 4. 과의 환원능

환원능을 표시한 것이다. 아래 부분의 2개의 막대 중 위의 것은 투석내액에 GSH를 첨가하지 않고 측정된 것, 즉 단백질 등의 고분자물질에 의한 GSH-Px에는 없는 환원 활성을, 아래는 투석내액을 100℃에서 15분간 가열했을 때의 환원능을 표시하였다. 투석내액에 강한 환원력이 발견되었는데

이것은 GSH의 유무에 의존하지 않고 가열시에도 환원능이 그다지 감소하지 않는 점으로 보아 GSH-Px에는 없는 열에 안정한 화합물에 의한 환원능 때문인 것으로 추측되었다. 가열시에도 환원능이 유지된다는 점에서 효과적으로 이용할 수 있을 것으로 생각되고, 과연 이것이 어떤 성분에 의한 것인지, 또 과 종류의 식물에 공통적인 경향인지는 이후의 검토 과제이다.

이상, 새로운 항산화능 측정법으로서 HPLC를 이용한 식품의 환원능의 평가방법에 관련하여 기술하였다. 이후, GSH-Px 활성과의 상관성과 환원능이 강한 식품에 대해서, 가공이나 조리의 영향, 기타 항산화성이 강한 식품과의 조합에 의한 항산화 특성의 변화 등에 대해서 검토하여 항산화적 가능성을 가진 식품을 개발할 예정이다.

〈출처〉 食品と技術 1997. 8(11~15)