

Tryptophan과 Arginine의 대두유에 대한 항산화 및 상승효과

조희숙

목포대학교 생활과학대학 식품영양학과
(1998년 12월 19일 접수)

Antioxidant Effect of Tryptophan and Arginine on Soybean oil Rancidity

Hee-Sook Cho

Department of Food and Nutrition, Mokpo National University
(Received December 19, 1998)

Abstract

This study was conducted to investigate the antioxidant and synergistic effects upon different concentration (0.02, 0.1, 1%) of tryptophan and arginine of soybean oil during incubation at 60°C. Peroxide value(POV), acid value(AV) and thiobarbituric acid(TBA) value of each oil were monitored. Tryptophan and arginine showed antioxidative effects in all concentration. In case of incubating antioxidative effect of tryptophan was similar to that of TBHQ that of arginine was considerably higher than that of α -tocopherol, but was lower than that of tryptophan. Synergistic effects among tryptophan, arginine and some food antioxidant were shown to be available in all substrates and the best effect was shown in substrate added compound of tryptophan and α -tocopherol.

I. 서론

유지 또는 유지함유 식품의 산화는 식품의 영양가 및 품질의 저하를 일으킬 뿐만아니라 산화에 의해 생성된 각종 산화생성물이 생체내에서 DNA의 손상과 돌연변이, 발암, 노화 등에 관여하여 인체에 독성을 나타내기도 한다. 이러한 이유로 유지함유 식품 뿐만 아니라 생체에 있어서도 항산화 작용을 갖고있는 화합물들이 크게 주목을 받고 있다¹⁻³⁾. 유지의 산화를 억제하는 가장 간단한 방법은 산화방지제를 첨가하는 것인데 현재 가장 많이 사용되고 있는 BHA, BHT 및 TBHQ는 효과는 뛰어나지만 변이원성 및 발암성이 문제시되고 있으며 천연 항산화제인 tocopherol류 또한 식물성 기름에 대하여 항산화 효과가 낮고 가격이 상대적으로 비싼 단점이 있다⁴⁻⁵⁾. 따라서 항산화능이 높고 안전성이 확보된 천연 항산화제를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 연구초기에는 주로 천연 향신료에 대한 연구가 많아 rosemary, sage, thyme등이 다른 향신료에 비해 높은 항산화 활성⁶⁻⁷⁾을 갖는 것으로 보

고되었고, 여러 생약제 및 식용식물의 추출물에 대한 항산화 효과도 계속 보고되어 그 중 미역과 다시마 추출물⁸⁾, 소목의 추출물⁹⁾, 알로에 추출물¹⁰⁾ 및 오미자 추출물¹¹⁾ 등이 다른 생약제나 식물성분보다 항산화 활성이 높은 것으로 알려져 있다.

이미 밝혀진 천연 항산화제로는 단백질과 그의 가수분해물, 아미노산, flavonoid와 그의 유도체, 갈색화 반응물질 및 phenol 유도체 등이 있으며¹²⁾ 이들의 항산화력은 free radical 연쇄반응의 저해제, 일중항산소형성의 quencher 혹은 inhibitor, 금속의 불활성제로 작용함으로써 나타난다¹³⁾. 이들중 아미노산은 주로 부족한 아미노산을 보충하는 측면에서 식품에 사용되고 있으나 Janicki 등¹⁴⁾이 지질의 산화에 대하여 항산화성이 있다고 보고한 이래 그들의 항산화 효과에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. Rao 등¹⁵⁾은 지방함량이 높은 유제품인 ghee에 천연 항산화제로 아미노산을 첨가하였을 때 산화가 억제된다고 하였으며, Chen 등¹⁶⁾은 유지방의 산화에 대해 아미노산이 유도기간을 연장시키는 항산화제로 작용한다고 하였다. 특히 湯木(二)¹⁷⁾는

아미노산중 tryptophan이 유지의 가열산화시 산화억제 효과를 나타냈다고 보고하였고, 유 등¹⁸⁾은 tryptophan이 다른 아미노산보다 강한 항산화력을 나타낸다고 하였다. 열기성 아미노산인 arginine은 유지에 첨가시 항산화 활성이 증가될 뿐만아니라 softening과 유화성이 증가하여 항산화성도 우수한 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 그러나 이들의 농도에 따른 항산화 효과에 관한 보고나 식품 항산화제와의 상승효과에 관한 보고는 거의 없는 실정이다.

이에 본 연구에서는 식물성 유지인 대두유를 기질로하여 tryptophan과 arginine의 농도별 항산화 효과를 비교하고 적정농도를 설정하여 기존 항산화제인 TBHQ나 tocopherol과의 비교를 통해 이들의 항산화력의 범위를 추정하고자 하였다. 또한 tocopherol, ascorbic acid, citric acid와의 상승효과에 관해서도 조사하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 기질로 사용한 식용유는 대두유(오뚜기 주식회사)로 항산화제가 첨가되지 않은 것을 구입하여 사용하였다. 항산화력을 측정하기 위하여 사용한 아미노산은 tryptophan(Katayama Chemical Co., Japan)과 arginine(Tokyo Kasei Co., Japan)이었으며 그 효과를 비교하기 위하여 기존의 항산화제인 TBHQ(Tertiary butyl hydroquinone, Sigma Chemical Co., U.S.A.)와 α -tocopherol(Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

항산화 상승효과 측정을 위하여 α -tocopherol, ascorbic acid(Sigma Chemical Co., U.S.A.) citric acid(Sigma Chemical Co., U.S.A.)를 혼합하여 사용하였다. 또한 아미노산과 항산화제들을 유지에 첨가하기 위하여 유화제로 span 20(Sorbitan monolaurate, Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

2. 시료의 조제

Tryptophan과 arginine은 대두유에 대하여 0.02%, 0.1%, 1%(w/w)씩 첨가하였으며 TBHQ와 α -tocopherol도 기질유지에 대하여 0.02%가 되도록 첨가하여 시료를 조제하였다. 아미노산과 항산화제는 Shin 등²⁰⁾의 방법을 이용하여 유지에 첨가하였다. 즉 아미노산과 항산화제들을 각각 30% ethanol 용액에 녹인 후 유화제인 span 20을 용해시킨 유지에 서서히 첨가하면서 hot

plate magnetic stirrer로 교반하였다. 이때 hot plate의 온도는 60°C였으며 아미노산과 항산화제를 녹인 용액과 span 20은 각각 1%와 0.1%(w/w) 농도가 되도록 유지에 첨가하였다. 그리고 유지에 30% ethanol 용액과 span 20만을 첨가하여 control로 사용하였다. tryptophan과 arginine의 식품 항산화제에 대한 상승효과를 측정하기 위하여 유지에 각 아미노산과 항산화제의 동량 혼합물(w/w)을 0.02% 농도가 되도록 첨가하였다.

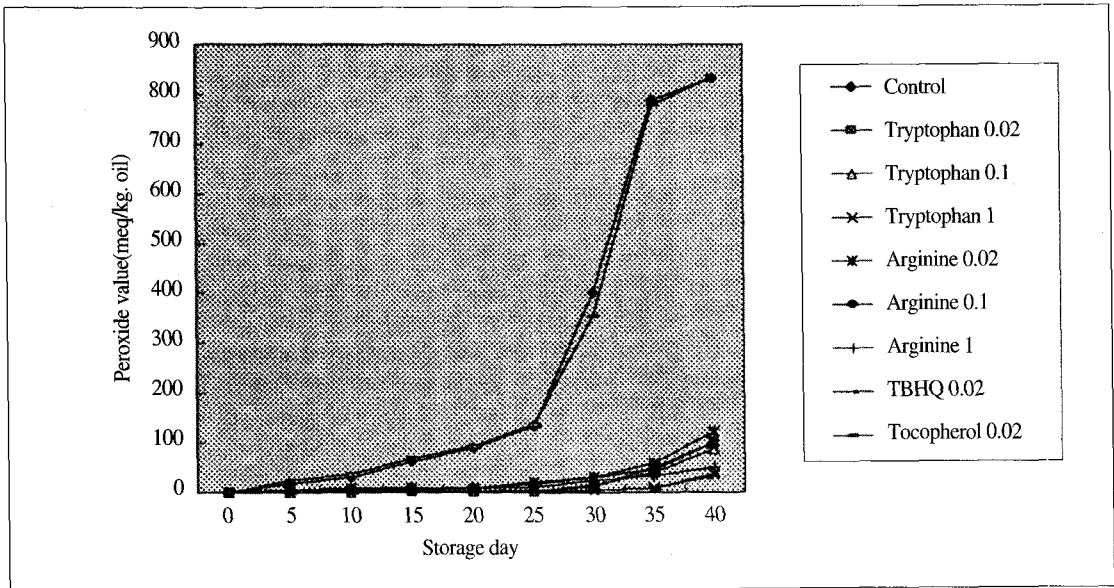
3. 항산화 및 상승효과의 측정

위 시료를 50ml 비이커에 20g씩 분취하여 60±2°C로 유지된 항온기에서 40일간 저장하면서 5일 간격으로 시료를 채취하여 유지의 자동산화에 대한 각 항산화제의 효과를 관찰하였으며 상승효과도 같은 방법으로 측정하였다. 항온저장시 각 시료유의 산패도를 알기 위하여 과산화물가(Peroxide value), 산가(Acid value) 및 TBA가(Thiobarbituric acid)를 측정하였다. 과산화물가는 AOCs official method 8-58²¹⁾으로 측정하였으며 meq/kg oil로 표시하였다. 산가는 標準油脂分析試驗法²²⁾, TBA가는 Sidwell법²³⁾으로 측정하였다. 한편 유도기간은 각 기질의 저장중의 과산화물가가 40 meq/kg oil에 도달할 때까지의 시간으로 임의적으로 정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. tryptophan과 arginine 및 기존항산화제의 효과 비교

대두유에 tryptophan과 arginine을 1, 0.1, 0.02%씩 그리고 TBHQ와 α -tocopherol을 각각 첨가하여 60°C에서 40일간 항온저장하면서 산패도를 측정하여 항산화 효과를 비교하였다. 항온저장시 각 기질유지의 과산화물가는 Fig. 1에 나타난 바와 같았다. 대두유에 대하여 tryptophan은 TBHQ보다 항산화 효과가 약간 낮았지만, 첨가량이 증가함에 따라 효과도 증가하였으며 특히 tryptophan을 1% 첨가한 경우는 TBHQ와 같은 강한 항산화 효과를 나타내었다. arginine은 첨가량이 높을수록 과산화물가가 낮았고 tryptophan과 마찬가지로 1%농도로 첨가한 것이 효과가 가장 좋은 것으로 나타났다. 또한 arginine은 tryptophan보다는 항산화 효과가 낮았으나 α -tocopherol보다는 월등히 높은 항산화력을 나타내었다. 아미노산이 항산화 효과를 나타내는 기전은 명확하게 밝혀져 있지 않으나 일부 아미노산의 항산화 기구가 추정, 보고되고 있다. Riisom²⁴⁾과 Chen 등¹⁶⁾은 아미노산의 항산화 효과에서 primary amino group이



<Fig. 1> Changes in peroxide values of soybean oil added tryptophan and arginine during storage at 60°C

주된 역할을 하며 side chain의 amino group도 약하지만 보호작용을 한다고 보고하였다. Cort 등²⁵⁾은 천연 항산화제인 토코페롤이 동물성 유지에서는 항산화 효과가 매우 크나 식물성 유지에서는 그 효과가 낮으며 합성 항산화제보다 항산화 효과가 매우 낮다고 보고 하였으며, 박 등²⁶⁾은 식용대두유와 라이드에 토코페롤을 첨가했을 때 대두유에서는 항산화 효과가 낮았으나, 라이드에서는 항산화 효과가 매우 높게 나타났다고 보고 하였다. Husain 등²⁷⁾의 보고에 의하면 α -tocopherol은 자동산화 중 고농도에서는 오히려 산화촉진 작용을 나타낸 것과 같이 본 실험에서도 α -tocopherol은 저장기간 전반에 걸쳐 control과 비슷한 값을 보여 항산화 효과가 없는 것으로 나타났으며 저장초기에는 과산화물가가 control보다 높아 산화촉진 작용을 나타내었다.

각 항산화물질을 첨가한 기질유지를 항온저장시키면서 과산화물가가 40meq/kg oil이 될 때까지의 소요시간을 유도기간으로 설정하여 control의 유도기간과 각 기질들의 유도기간을 측정한 결과는 Table 1과 같았다. 대두유에서 tryptophan 1% 첨가군과 TBHQ 첨가군이 비슷한 유도기간을 나타내었고 α -tocopherol 첨가군은 오히려 control의 유도기간보다 단축된 것으로 나타났다. 또한 tryptophan과 arginine의 첨가 농도별 유도기간을 살펴보면 tryptophan은 산가나 과산화물가에서 나타난 경향과 일치하여 농도가 높을수록 유도기간이 연장되는 것으로 나타났으나²⁶⁾ arginine은 유도기간 연장에

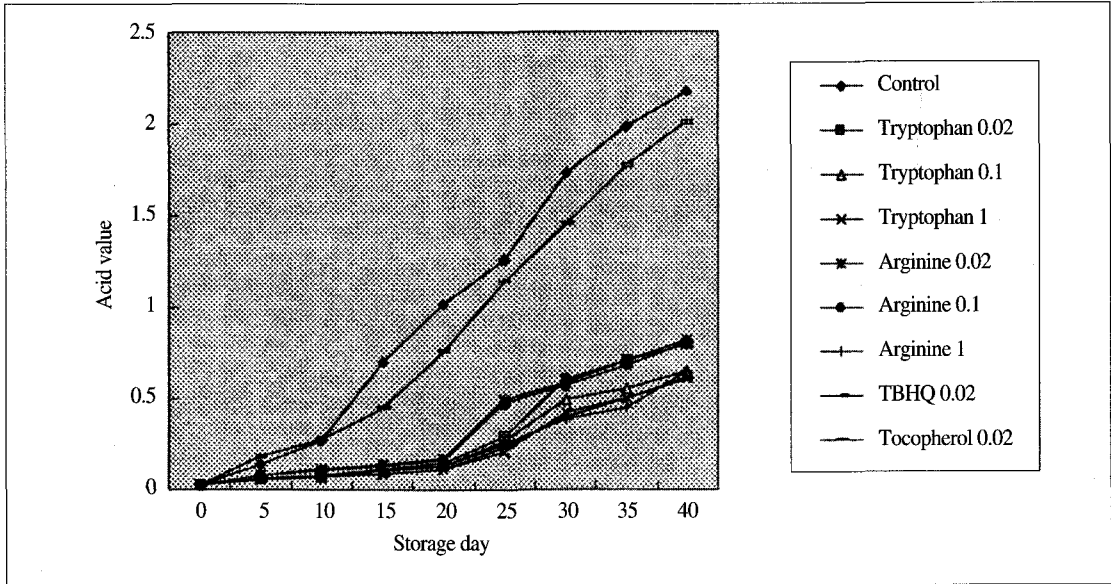
<Table 1> Effect of tryptophan and arginine on induction periods of oil storages at 60°C

Antioxidant (%)	Induction period (days)	
	Soybean oil	
Control		13
Tryptophan 0.02		34
Tryptophan 0.1		37
Tryptophan 1		42
Arginine 0.02		27
Arginine 0.1		28
Arginine 1		29
TBHQ 0.02		43
Tocopherol 0.02		11

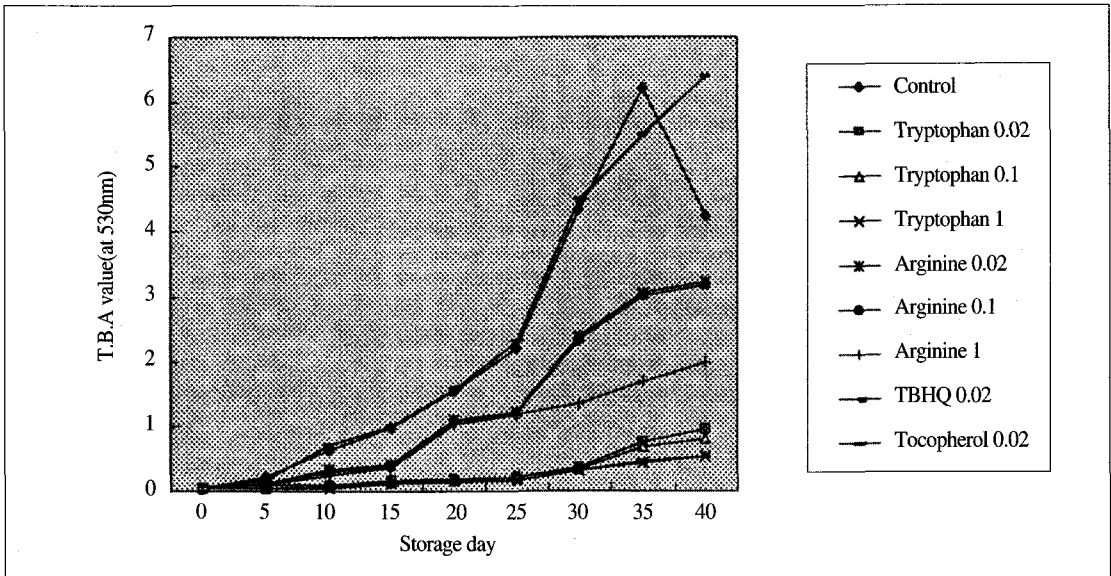
있어 농도간에 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

각 시료유를 60°C에서 40일간 항온저장시 산가의 변화는 Fig. 2에서 보는 바와 같았다.

tryptophan은 과산화물가의 경우와 유사하게 저장기간 전반에 걸쳐서 낮은 값을 나타내었고, tryptophan 1% 첨가시료는 TBHQ와 비슷한 정도의 항산화력을 나타내어 뚜렷한 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다. arginine은 tryptophan 보다는 항산화력이 낮았으나 α -tocopherol보다는 월등히 높은 항산화 효과를 보였다.



<Fig. 2> Changes in acid values of soybean oil added tryptophan and arginine during storage at 60°C



<Fig. 3> Changes in T.B.A. values of soybean oil added tryptophan and arginine during storage at 60°C

tryptophan과 arginine의 첨가농도별 항산화 효과는 둘 다 1%를 첨가했을 때 가장 효과가 좋은 것으로 나타나 0.02~1% 농도 범위에서는 일반적으로 첨가농도가 증가할수록 항산화력도 증가하는 것으로 나타났다. Marcuse 등²⁸⁾이 고농도의 아미노산을 첨가했을 때 산

화를 촉진시켰다고 보고한 것에 의하면 본 실험에서 사용한 농도 이상에서는 산화 촉진 효과가 나타날 수 있을 것으로 생각된다.

한편 유지의 항온저장시 TBA의 변화는 Fig. 3에 나타난 바와 같았다. 저장중 TBA가 control의 경우 저

장 35일경에 최대값을 나타낸 후 약간 감소하였고 tryptophan은 저장 기간 동안 낮은 값을 나타내어 강한 항산화 효과를 보였으며 특히 tryptophan 1% 농도에서는 TBHQ보다 더 높은 항산화력을 나타내었다. arginine은 tryptophan보다는 항산화 효과가 낮았으나 control 및 α -tocopherol과 비교해보면 지질 산화가 억제되는 효과를 볼 수 있었다. α -tocopherol은 저장기간 전반에 걸쳐 control보다 높아 과산화물가와 마찬가지로 산화촉진 작용을 나타내었다.

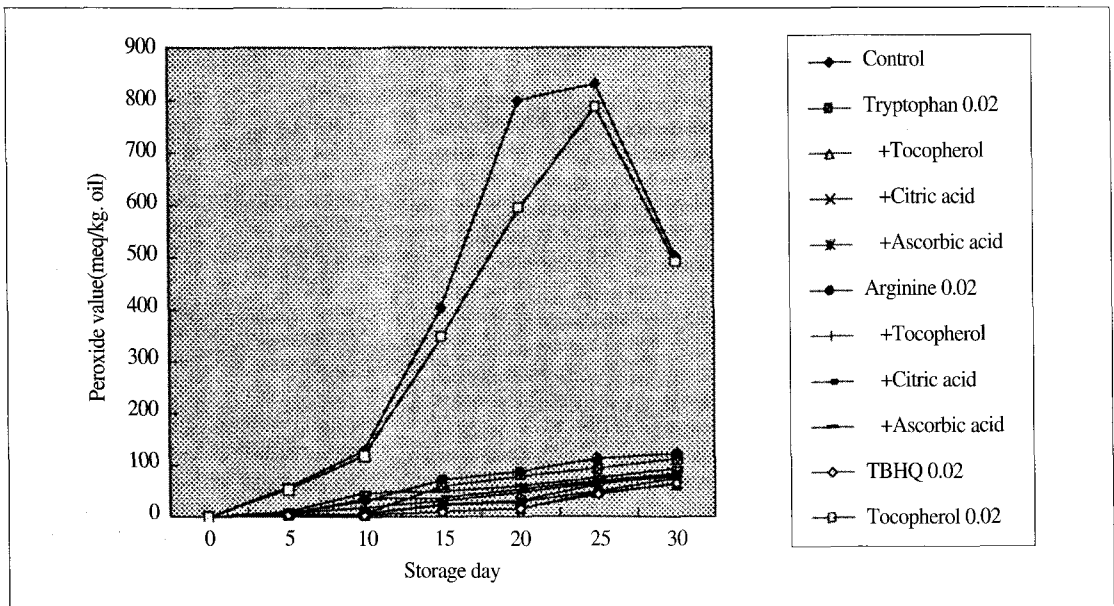
2. Tryptophan과 arginine의 기존 항산화제에 대한 상승효과

Tryptophan과 arginine을 몇가지 기존의 항산화제와 병용하여 그들의 상승효과를 살펴보기 위하여 동량의 α -tocopherol, ascorbic acid, citric acid와 혼합한 후 대두유에 0.02% 첨가하여 60°C에서 30일간 저장하면서 5일 간격으로 산패도를 측정하였으며 각 기질유지의 과산화물가, 산가 및 TBA가의 변화는 Fig. 4~6에 나타난 바와 같았다.

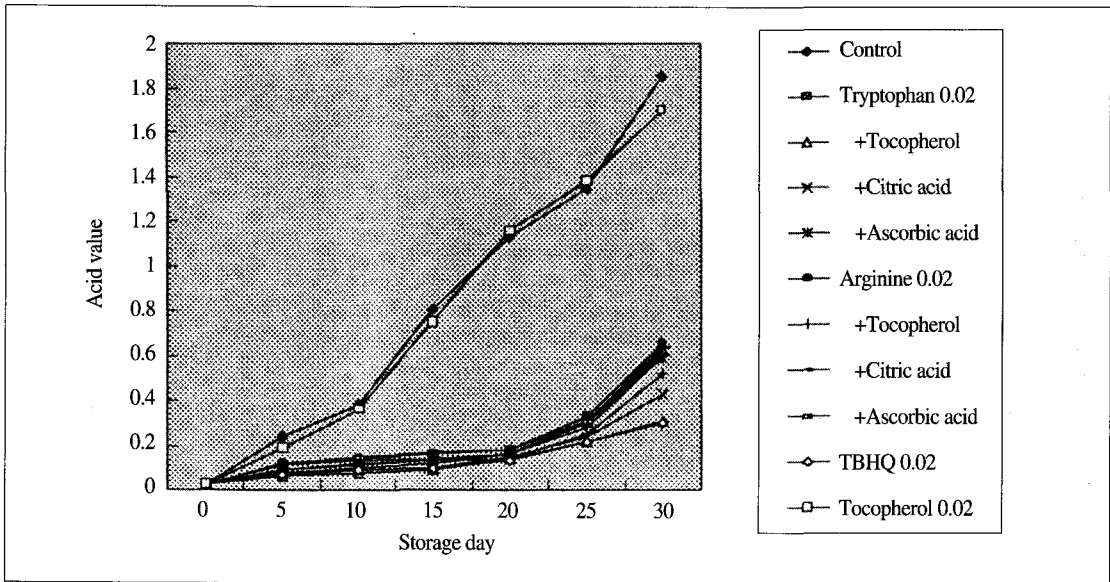
Tryptophan과 arginine만을 각각 0.02% 첨가한 것과 다른 항산화제와 병용한 것을 비교해보면 다른 항산화

제와 병용시 값의 증가가 더 낮아 항산화 상승효과가 있음을 확인할 수 있었으며 arginine 보다는 tryptophan이 효과가 더 높게 나타났다. 湯木嶋²⁷⁾은 tryptophan이 tocopherol과 synergist들의 항산화성을 증가시켰다고 보고하였는데 본 연구도 유사한 결과를 나타내었다.

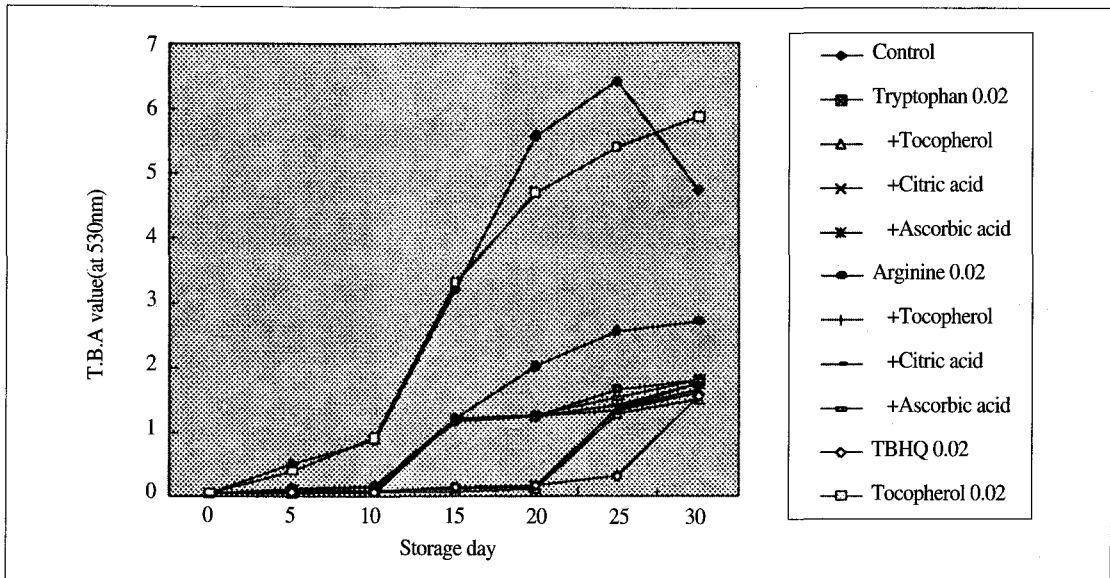
α -tocopherol은 단독으로 첨가시 거의 항산화효과가 없는 것으로 나타났는데 tryptophan이나 arginine과 병용시 항산화 효과가 매우 크게 나타났으며 특히 tryptophan과 α -tocopherol 혼합 첨가군은 과산화물가와 산가에서 TBHQ첨가군과 비슷한 항산화 효과를 보여 tryptophan과 arginine이 기존의 항산화제에 대하여 상승효과가 있음을 알 수 있었다. 또한 1차 항산화제로 작용하는 α -tocopherol에 대한 이들 아미노산의 상승효과가 synergist로 작용하는 citric acid나 ascorbic acid에 대한 상승효과보다 더 높은 것을 알 수 있었다. 이는 손 등³⁾이 양과겍집의 메탄올 추출물을 천연 토코페롤과 병용하여 사용할 때 가장 항산화 효과가 높았다는 결과와 유사하였다. 또한 박등²⁶⁾이 methionine과 lysine에 천연 토코페롤을 병용시 토코페롤 단독으로 사용했을 때 보다 항산화 효과가 월등히 높게 나타났다고 보고한 결과와도 유사하였다.



<Fig. 4> Synergistic effect of tryptophan and arginine for antioxidant by peroxide values of soybean oil during storage at 60°C



<Fig. 5> Synergistic effect of tryptophan and arginine for antioxidant by acid values of soybean oil during storage at 60°C



<Fig. 6> Synergistic effect of tryptophan and arginine for antioxidant by T.B.A. values of soybean oil during storage at 60°C

IV. 요약

식용대두유의 항온저장시 tryptophan과 arginine의 첨가농도에 따른 항산화 효과 및 기존 항산화제들의 항

산화력에 대한 상승효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

유지의 항온저장시 tryptophan과 arginine을 각 농도 별로 첨가한 경우 모든 시료에서 항산화 효과를 나타냈으며 특히 tryptophan 1%를 첨가하였을 때 가장 효

과가 좋았고 그 정도는 TBHQ를 첨가한 경우와 비슷하였다. 또한 tryptophan과 arginine첨가시료는 α -tocopherol보다 월등히 높은 항산화 효과를 보였다. tryptophan과 arginine을 α -tocopherol, ascorbic acid, citric acid와 혼합하여 대두유에 첨가했을 때 α -tocopherol과의 혼합물이 상승효과가 가장 높았다. 또한 citric acid나 ascorbic acid의 혼합물도 약하지만 상승효과를 보였다.

이상의 결과를 볼 때 tryptophan과 arginine은 유지에 대하여 항산화저장시 모두 항산화 효과가 있었으며 특히 1%농도에서 가장 높게 나타났고 다른 항산화제와 병용했을 때 상승효과가 매우 우수하였음을 알 수 있었다.

■참고문헌

- Hofeman, D.G. and Hoekwtra, W.G.: Protein against carbon tetrachloride induced lipid peroxidation in the rat by dietary vitamin E and selenium and methionine as measured by ethane evolution. *J. Nutr.* 107:667-670, 1977.
- Frankel, E.N.: Lipid oxidation: Mechanism, products and biological significance. *J. Am. Oil Chem Soc.* 61: 1908, 1984.
- 손종연 · 손홍수 · 조원대 · 양과걸질 추출물의 항산화 및 상승효과. *한국조리과학회지* 14(1): 15-20, 1998.
- Branen, A.L.: Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *JAOCS* 52: 59, 1975.
- Cort, W.M.: Antioxidant activity of tocopherols and ascorbyl palmitate and ascorbic acid and their mode of action. *JAOCS* 51: 321, 1984.
- Farag, R.S., Badei, A.Z.M.A., Hawe, F.M. and Elbaroty, G.S.A.: Antioxidant activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media. *JAOCS* 66: 792, 1989.
- Farag, R.S., et al: Influence of thyme and clove essential oils on cottonseed oil oxidation. *JAOCS* 66: 800, 1989.
- 조순영 · 유병진 · 장미화: 수산 미이용 자원중에 존재하는 항산화물질의 검색. *한국식품과학회지* 26(4): 417, 1994.
- 임대관 · 최웅 · 신동화: 소목 추출물의 항산화효과. *한국식품과학회지* 28(1): 77, 1996.
- 우나리아 · 안명수 · 이기영: Aloe 추출물의 유지에 대한 항산화효과. *한국조리과학회지* 11(5): 536, 1995.
- 장은희 · 표영희 · 안명수: 오미자 추출물의 항산화 효과. *한국조리과학회지* 12(3): 372, 1996.
- 최웅 · 신동화 · 장영상 · 신재익: 식용유지에 대한 붉나무 추출물의 항산화효과. *한국식품과학회지* 24(1): 320, 1992.
- 김은정. 생강추출물의 항산화 효과에 관한 연구. 성신여자대학교 대학원 석사학위논문, 1991.
- Janicki, J. and Gogolewski, M.: Synergistic effect of amino acid on oxidative property of α -tocopherol. *Przemysl spozywowy* 12:412-20, 1958.
- Rao, P.V. and Lauzanne, E.: Use of antioxidants in ghee. *Indian J. of dairy Science* 43(3): 351-63, 1991.
- Chen, Z.Y. and Nawar, W.W.: The role of amino acids in the autoxidation of milk fat. *JAOCS* 68(1): 47-50, 1991.
- 湯木悦二: Effect of amino acids on the deterioration of oil during pan-frying. *調理科學* 24(1): 2-5, 1991.
- 유병지 · 이강호 · 김장량 · 이종호: 아미노산-Xylose 갈변반응물질의 항산화성. *한국수산학회지* 19(1), 1986.
- Morelle, J. and Lauzanne, E.: Fatty acid basic amino acid associations with softening, emulsifying and antioxidant properties, French Patent Application, FR2 587 900A1, 1987.
- Shin, H.K. and H. D.: Antioxidative effect of ascorbic acid solubilized in oil via reversed micelle. *J.Food Sci.* 55(1): 247-52, 1990.
- 日本油化學協會: 標準油脂分析試驗法. 2.4.1-83, 1994.
- AOCS: Method Cd 1-25. In: "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition. American Oil Chemists Society, Chicago 1990.
- Sidwell, C. G., Salwin, H., Benca, M. and Mitdndll Jr. J. H.: The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation. *J. of the Ame. Oil. Chemists Society* 31: 603, 1954.
- Riison, T. and Sim, R.J.: Effect of amino acids on the autoxidation of safflower oil in emulsions. *JAOCS* 57: 354-359, 1980.
- Cort, W.H.: 6-hydroxy chroman-2-carboxylic acid: Novel antioxidant. *JAOCS* 51(6): 200-207, 1974.
- 박성원 · 안명수: 유지의 산화에 대한 Methionine과 Lysine의 항산화 효과. *한국조리과학회지* 10(1): 57-62, 1994.
- Husain, S. R., Cllad, J. and Cllard P.: α -Tocopherol peroxide effect and malondialdehyde production.

JAOCS 64: 109, 1987.

28) Marcuse, R.: Zurwiring von amino saeuren berder

fat oxidation. Fat seifen an strichmitted 63: 940-4,
1962.