

—총설—

천연 항산화 성분

하 귀 현

중경공업전문대학 식품영양과

Natural Antioxidants

Kwi-Hyun Ha

Dept. of Food and Nutrition, Joong Kyoung Technical Junior College,
Taejon 155-3, Korea

Abstract

Lipid oxidation in foods produce the peroxidation products, toxic substance and rancidity odor. *In vivo*, lipid peroxidation by free radicals or molecular singlet oxygen cause such as a damage of DNA, cancer and aging. Accordingly, the development of new compound inhibit lipid oxidation in foods and *in vivo* is very important.

Antioxidants are generally used as a protection material of oxidation for a storage and preservation of foods. In terms of stability of foods and health for human, development of a high effective antioxidants in a nature is required.

In this point of view, this paper presents the research trends of a kind of natural antioxidative substances and its antioxidative activity.

Key words : lipid oxidation, antioxidants, natural antioxidative substance.

서 론

식품의 품질劣化는 미생물 등에 의한劣化와 산소에 의한 지질산화가 큰 문제이다. 특히 불포화지방산을 많이 함유하는 식품은 쉽게 산화되어 과산화물질을 생성하여 산화분해나 중합반응에 의한 산폐취와 독성의 발현에까지 이른다. 또 생체내에서는 지질의 과산화에 관계하는 활성산소 radical은 DNA의 손상, 돌연변이, 암 및 노화 등에 관여하고 있다¹⁾. 이런 상황하에 식품뿐 아니라 생체에 있어서 산화억제기능을 가지는 화합물이 크게 주목되고 있다. 식품의 저장이나 보존면에서 산화방지의 수단은 여러모로 시도되고 있지만 항산화제(산화방지제)의 이용이 일반적이다. 거의 모든 식물에 함유된 토코페롤은 천연 항산화제로 널리 이용되고 있다. 1950년대부터 합성 항산화제인 BHA(butylated hydroxyanisol), BHT(butylated hy-

droxytoluene)가 개발되어 많은 나라에서 이용되어 왔지만²⁾ 토코페롤은 효과면에서 조금 떨어지고 BHA, BHT는 효과는 뛰어나지만 발암, 폐와 간에 영향이 있음이 지적되어³⁾ 안전성에 관해서 논란이 되었다. 식품의 안전성과 건강에 대해 사회적으로 관심이 높아지므로서 천연물질에서 안전뿐만 아니라 효과가 높은 항산화제의 개발이 점점 기대되고 있다. 이러한 관점에서 각종 천연 항산화물질의 종류와 항산화성분의 연구동향을 조사하여 前報⁴⁾에서는 식물로부터 검색된 항산화물질중 tocopherol류, NDGA(nordihydroguaiaretic acid), guaiacum, coumarinicacid, gossypol, sesamol, flavone유도체, propylgalate 유도체, β -diketone류, caffeic acid, ferulic acid 등에 대해 보고하였다. 본보에서는 향신료, 생약, 해조류, 미생물대사물, 동물식품, 발효식품, 단백질가수분해물, 아미노카르보닐반응생성을 등에서 검색된 항산화물질에 대해 조사하였기에 보고하고자 한다.

Corresponding author : Kwi-Hyun Ha

천연 항산화물질과 항산화성

지금까지 항산화물질의 존재가 확인된 천연소재는 다양하지만 前報⁴⁾에 이어 천연소재로부터 검색된 천연항산화성분을 Table 1에 나타내었다.

이와 같이 천연물을 기원으로 하는 항산화성 화합물은 지금까지 많이 발견되어 왔다. 천연물 중의 항산화성물질의 종류는 주로 phenol계 화합물이며 1,3-di-

ketone type도 있다. 항산화활성이 우수한 것도 있지만 화합물 자신이 방향이나 신미성분이거나 착색성이 있는 것의 많고 식품의 풍미, 외관에 영향을 주므로 사용에 제약을 받는 경우도 있다. 최근에는 향신식물과 생약(한약)의 항산화물질의 검색도 행해지고 있다⁶⁾.

1. 향신료류

향신료 중에는 유지의 산화방지에 도움이 되는 것이 적지 않다⁷⁾. 특히 향신료가 항산화에 유효한 것은 이

Table 1. Antioxidant in a nature

명칭	소재	명칭	소재
<u>Spicesclass</u>		<u>Bacterial products</u>	
Eugenol	땅콩, 계피 클로버, 올스파이	<u>Liquid smoke</u>	<i>Bacillus cereus</i> <i>Lactobacillus-dextranum</i> <i>Sarcina lutea</i>
Isoeugenol	땅콩	<u>Antibiotics</u>	각종항생물질
Camphene	로즈마리, 세지, 생강	Guaiacol	훈액
Myristiphene	땅콩	Phenol	훈액
Methylcarbicol	아니즈, 바질	Cresol	훈액
Quercetin	고추, 양파	Xylenol	훈액
Cinnamaldehyde	겨자	Cresol	훈액
Methylmercaptan	마늘		
Dimethyldisulfide	마늘	<u>Synergist</u>	
Shogaol	생강	Phaselic acid	적클로버
Vanillin	바닐라, 감자껍질	Quinic acid	카카오원두
Rosmanole	로즈마리	Fuchsin acid	머위, 올리버
Cineole	로즈마리, 세지 타메리그, 바질	Chlorogenic acid	커피원두, 담배
Carnozole	로즈마리	Ferulic acid	보리
Thymol	올스파이스, 타임	Citric acid	각종과실
Rubianic acid	마죠람, 고추	Apple acid	사과
Gingeron	타임	Tartaric acid	포도, 과실
Capsaicin	고추	Lecithin	계란, 대두
Anetholum	아니스	Phytic acid	식물속
Caramel pigment	캬라멜	Ascorbic acid	야채, 과실
<u>Seaweeds, fish and Shell fish</u>		Sorbit	과실, 해조
Hormarine	김, 녹미채, 미역 새우, 마른오징어	Glycine	각종 식품
Bromophenol	해조류	Methionine	각종 식품
Tocopherol	미역	Trimethylamine	어류
<u>Fermented food of soybean</u>		Chelidanic acid	각종 식물
Trioxylflavone	텐페, 미소, 간장	DNA	생체조직
Tocopherol	텐페, 미소	RNA	생체조직
Melanodin	텐페, 미소		

Table 2. The modern study of antioxidant in spice

년대	연구자명	사용향신료명	연구내용
1938	D. J. Maveety	향신료의 분말, 오레오레진	유지의 산화방지
1947	B. M. Watts	향신료의 열 추출물	산화방지
	E. J. Lewis		
	S. R. Woodroff	세지의 분말	식육의 산화방지
	S. A. Kaloyeresas	아니스의 알콜 추출물	유지의 산화방지
1952	J. R. Chipault	향신료의 분말	
	S. C. Sethi	각종 향신료	
1957	M. Lofty and Hussein	거자	아마니유의 산화방지
	K. M. Marayanann	바닐라	식물성 쇼트닝
1958	B. M. Watts	마늘, 양파의 암즙액	w/o에멀션의 산화방지
1962	木原苦次郎 井上达三	클로버, 올스파이스, 생강	쿠키의 산화방지
	K. Hermann	올스파이스, 클로버, 로즈마리, 세지	라드, 마요네즈등의 산화방지 쇠고기, 생선육의 산화방지
1963	B. M. Watts	파세리, 고추, 양파, 셀러리	lipase활성
1965	A. F. Cross	검은 후추, 파프리카, 타임 후추, 클로버,	
1966	E. Halbert	후추, 생강, 파프리카, 계피 붉은 고추	
1968	H. J. Domling	로즈마리, 세지	산화방지물질의 검색
1969	藤尾秀治	생강, 마늘, 양파	돼지고기의 보존
	A. palitzsch	흰후추, 마조람	라드의 보존과 sinergist
1970	益山新六	아니스, 바닐라	산화방지
1974	A. Palitzsch	메스, 마조람	

들을 다양 사용하는 인도, 이집트, 남미 여러 나라에서 잘 알려져 있다. 육류나 식물류에 고추, 양파, 마늘 등을 사용하여 특유의 풍미와 장기간 보존 가능함이 인정되었다⁸⁾. 齊藤⁹⁾에 의하면, 향신료는 조리면에서는 탈취작용, 신미에 의한 탄액촉진작용 및 착색작용이 있으며 과학적으로는 항산화작용, 항균, 부패, 악리 및 산소부활작용이 있다고 한다. 향신료의 항산화성에 대해서는 Table 2¹⁰⁾에 나타낸 것처럼 1938년 Maveety 가 보고한 아래 많은 연구자에 의해 연구되어 왔다.

樋本¹¹⁾는 향신료와 깊은 관계를 가지는 훈액(초산 6.3%, 메탄올 2.0%, 아세톤 0.4%, 용해성 타르 7.1%, 수분 83.4%로 된 것)의 항산화성에 대해 보고했다. 또 齊藤¹²⁾ 등은 돼지기름에 0.1%의 각종 향신료분말을 첨가 했을 때의 항산화성은 세지, 메스, 로즈마리 등에 강한 항산화성이 있고 그 항산화력은 0.1% 첨가 했을 때의 BHA에 해당함을 인정했다. 木原¹³⁾은 향신

료에서 용제 추출한 것을 수용성 분말에 흡착시켜, 즉 흡착향신료를 이용한 돼지기름의 산화 안정성에 대한 효과를 조사한 결과 글로버가 가장 효과적이고 타임, 올스파이스, 생강의 순서였다고 보고하였다. 油-水 o/w에멀션계, 라드균일계에 대한 여러 향신료의 항산화성은 o/w에멀션계는 글로버가 라드 균일계는 로즈마리와 세지에 강한 항산화성이 인정되고 있다¹⁴⁾. Cort¹⁵⁾는 향신료의 분말과 그 에탄올 추출물에 대해 항산화성을 BHT와 비교 검토했다. 그 결과 분말첨가에서는 글로버가 가장 효과적이고 에탄올 추출물의 경우는 대부분의 향신료가 강한 항산화성을 나타내며 특히 로즈마리, 글로버, 메스의 항산화성이 강함을 나타냈다. 이상 향신료 분말 및 각종 추출물의 항산화성에 관한 연구의 추이를 조사하였으나 연구자에 따라 결과가 일치하지 않음을 알 수 있다. 이것은 향신료가 천연 물이므로 Table 3⁹⁾에 나타낸 것처럼 여러 변화를 받

Table 3. The changing of a spice characteristic

1. 천연물으로서의 변화
1) 병충해의 영향 ----- 뿌리부패, 약제살포
2) 기후에 의한 차이-----기근, 우량, 일조시간
3) 수확시기의 차이----미숙, 과숙, 계절
4) 산지별의 차이-----토양, 비료
5) 종류의 차이
6) 경시변화-----수확후의 성분변화
7) 식물부위의 차이----꽃, 줄기, 잎, 종자
8) 등급별의 차이----입상형태대소, 이물혼입
9) 품종개량의 진보---개량에 의한 성분변화
2. 가공처리 공정중의 변화
1) 침적공정 ----- 수용성성분의 유출
2) 전조공정---풍선, 가열변화
3) 분쇄공정 --- 발열에 의한 정유손실
4) 체분리공정 --- 유효성분 함유 부위의 차
5) 혼합공정---혼합함비
6) 살균공정----gas, 방사선, 초음파

아 합성화학약품과 같이 항상 일정한 품질이 얻어지지 않고 또 피첨가식품의 종류 및 식품 중의 수분함량의 차이, 유화상태, 보존조건, 산화도의 측정법 차이 및 측정조건의 차이 등에 의해 그 결과가 다르기 때문이라 생각된다.

이들 연구결과를 종합하면 로즈마리, 세지를 중심으로 한 향초계 향신료와 글로버, 나쓰메그, 메스, 생강, 레드페퍼의 향신계 향신료에 항산화 효과가 있는 것으로 생각된다. 각 향신료의 항산화성분에 대해서는 Table 1에 나타낸 성분이 각각 동정되었으며, 이들 성분중 특히 티몰, 오이계놀, 제라니올에 강한 항산화성이 인정되며 글로버에 오이계놀이 15% 함유되어 있으므로 가장 강한 항산화성을 나타내는 것으로 본다^[16]. 또한 로즈마리에 대한 항산화성 연구는 활발하여 로즈마놀, 카르노솔이 보고되었다^[17~22]. 향신료에는 토코페롤도 많이 함유되어 있다. 그러나 세지, 로즈마리, 글로버, 메타리그 등의 토코페롤량은 항산화력이 약한 향신료에 비해 적다. 이들 항산화력은 토코페롤 함유량과는 관계없이 그 주요 항산화성분에 대해서는 불명한 점도 있고 실험방법에 따라 결과가 일치하지 않는 경우도 있다^[15, 23]. 생강의 항산화 특성에 대해서도 보고가 있어 표준합화합물의 메르캅탄류는 항산화성이

약하지만 모노설파이드류에는 강한 항산화력이 있음이 인정되고 있다^[24, 25]. 藤本^[26]등은 캡사이신의 신미를 약화시켜 항산화성분만을 남길 목적으로 많은 캡사이신 동족체를 합성하여 항산화성을 조사한 결과, 지방산이 길어짐에 따라 신미는 급격히 약해지나 항산화력은 캡사이신과 같은 정도라고 보고하고 있다. 또 후추의 건조과실을 마쇄해서 강한 항산화성분으로 5종의 페놀계아미드를 단리한 연구도 있다^[27].

2. 아미노산, 펩타이드, 단백질

유지의 산화 안정성에 미치는 아미노산의 효과에 대해서는 트립토판, 메티오닌, 페닐알라닌, 로이신 등에 꽤 강한 항산화성이 있으며 리놀산에 대해서는 히스티딘, 티로신, 메티오닌 등에 효과가 나타났다^[28]. 그러나 아미노산의 항산화력은 반드시 일정하지 않고 실험계가 비수계, 용액계, 고체계 또 지방산의 종류와 측정조건 등에 따라 다른 것이 많다^[29~31]. Remarker^[32]는 정어리유의 산화 안정성에 프롤린이 강한 항산화성을 나타냈음을 인정하고 名武^[33, 34]는 리놀산의 자동산화에 대해 합황아이노산인 시스틴이 메티오닌과 반대로 산화 촉진한다고 보고하고 있다. Farag^[35]는 시스틴, 페닌알라닌, 세린 등은 면실유의 용액계 비수계에 있어서 산화촉진적으로 작용한다고 보고하고 Ahmad^[36]는 홍화유와 면실유의 혼합유에서는 시스틴, 글루타민산은 어느 것이든지 산화촉진적임을 서술하고 있다.

또한 좀더 아미노산의 유용성을 높이기 위해 각종 ester류가 만들어지고 있지만 기대하는 만큼의 효과는 얻어지고 있지 않다^[37]. 펩타이드의 항산화성은 로이신-리신, 이솔로이신-글리신, 리신-발린, 글리신-페닐알라닌으로 구성된 것에 강한 항산화성을 인정하고 있다^[38].

단백질의 항산화성에 대해서도 논의가 되고 있다. Kajimoto^[39, 40]는 단백질 그 자체는 항산화력이 약하지만 유지 중의 미량금속과 반응해서 복합체를 형성하므로서 어느 정도 산화촉진성이 억제된다고 보고했다. 또한, 단백질이나 아미노산과 금속 공존하에서의 유지 및 유지의 산화안정성에 대한 연구는 매우 많다. 梶本^[39]은 단백질이나 아미노산과 금속과의 복합체가 유지와 산화에 미치는 영향을 조사해서 리놀산의 자동산화에 있어서 구리 2가와 아미노산 복합체의 산화촉진효

과는 다른 천이금속에는 볼 수 없는 구리 고유의 것으로 설명하고 있다. 단백질의 가수분해물의 항산화성에 대해서는 山口 등^{41, 42)}과 Bishov^{43, 44)}의 연구가 있다. 山口 등은 대두 단백질의 염산분해물의 분자량 약 1,300, 산소 분해물에서는 2,500~3,000의 디펩타이드가 가장 강하다고 보고하고 있다. 또 건조계 모델식품의 항산화성은 가수분해물에 의한 항산화력이 현저하게 영향을 받는 것으로 보고했다^{41, 42, 45, 46)}. Bishov는 단백질의 가수분해물과 다른 항산화제와의 병용효과에 대해서 또 토코페롤과의 상승효과에 대해서도 조사했다^{43, 44)}. 아미노산, 펩타이드, 단백질은 그 종류, 실험계, 실험조건 등에 따른 항산화성이 인정되었다 하더라도 기대만큼의 효과는 얻어지고 있지 않다. 그래서 토코페롤, 당, 아스콜빈산, 오리자놀, 그외의 항산화제와의 병용에 의한 상승효과에 대한 연구가 많다. 渡邊²⁸⁾는 리놀산을 이용한 계에서는 아미노산과 토코페롤과의 상승효과가 있고 돼지기름에서는 메티오닌에 강한 상승효과를 인정하고 있다. Ahmad⁴⁷⁾는 아미노산은 BHA, BHT와 강한 상승효과를 나타내지만 홍화유油中에서는 TBHQ(t-butylhydroquinone), HQ(hydroquinone), PG(propylgallate)등의 항산화제와는 상승효과가 적음을 보고하고 있다. 岡田⁴⁸⁾는 일반적으로 산화촉진을 나타내는 시스틴은 토코페롤에 대해서는 상승효과를 가지지만, BHA의 존재하에서는 산화촉진적으로 작용한다고 보고하였다.

3. 메라노이딘

아미노산과 환원당 혹은 카르보닐 화합물과의 반응에 의해 생성하는 메라노이딘은 강한 항산화성을 가지는 것으로 알려져 있다^{49, 55)}. 튀김식품에 있어서는 식품에 함유된 아미노산이나 환원당의 반응에 의한 튀김조작 중에 메라노이딘이 생성되어 이용되는 경우가 많다. 예를 들면 도너초나 튀김파자의 튀김색은 메라노이딘에 의한 것으로 일반적으로 튀김색이 강한 제품의 경우는 기름이 안정하다. 메라노이딘의 항산화력은 글루코즈와 아미노산을 첨가 조제한 구운 과자의 돼지기름의 산화 안정성은 아미노산 단독의 항산화성에 비해 매우 강하다⁵⁵⁾.

아미노산과 글루코즈를 병용한 구운 과자에서는 바란, 글리신, 리진에 큰 효과를 인정하고 메라노이딘의

착색도 및 환원력과 항산화성과의 사이에는 비례관계가 있는 것으로 보고하고 있다. 다만, 무질소계의 갈변물은 합질소계 갈변물과 같은 정도의 환원력을 나타내면서 항산화력은 거의 인정되고 있지 않는 점에서 갈변물 중의 질소의 필요성을 역설하고 있다⁵⁶⁾. 메라노이딘의 항산화성은 토코페롤, BHA, 에리소르빈산 등과 강한 상승효과를 가진다^{57~59)}. 일반의 유지에는 이들의 항산화제가 튀김식품에 메라노이딘을 생성시킴으로써 보다 상승효과가 기대된다. 메라노이딘의 항산화기구는 복잡하고 유지 중의 과산화물의 분해, 라디칼 조해작용, 금속봉쇄작용 등 외에 미지의 기구도 생각할 수 있다. Gamyō⁶⁰⁾는 메라노이딘은 다수의 유리기를 가지므로 금속이온에 의해 현저한 응고 침전이 생기므로서 메라노이딘이 금속의 소거제로서 작용한다고 보고하고 있다. Kajimoto^{61, 62)}는 아미노산과 환원당의 갈변물 및 미소에서 분별한 갈변물과 금속이용이하게 반응한 복합체를 형성하는 일, 또 금속의 산화 촉매활성이 큰 금속일수록 메라노이딘과 용이하게 복합체를 형성하는 것을 보고하고 있다. 메라노이딘의 산화방지성을 이용하는 경우의 문제점은 메라노이딘이 기름에 녹기 어려운 일이나 그렇기 때문에 메라노이딘을 유지가공식품에 이용할 경우, 유지가 존재하는 상태에서 메라노이딘을 생성시키는 것이 중요하다. 그렇게 하면 메라노이딘의 생성과정에서 유동성의 항산화성분이 기름에 용해되어 효력을 발휘하는 것으로 생각되며 메라노이딘의 장점은 열 안정성이 뛰어나다는 것이다.

4. 생 약

최근 한약 중에서 효율적으로 생리활성을 가진 새로운 성분을 추출해 내는 연구가 행해지고 있다⁶³⁾. 생약 중에는 생강, 계피 등 향신료로 사용하고 있는 것도 있다. Toda⁶⁴⁾등은 107종의 생약의 메탄올추출물의 리놀산에 대한 공기산화억제효과를 조사해서 20종에 강한 활성이 있음을 인정했다. 또한 Ozawa등은 195종의 대만산 생약과 민간약초를 각종 용매로 추출해서 그 중 22종의 생약이 Table 4⁶⁵⁾에 나타낸 것처럼 강한 효과를 나타내었다.

메탄올추출구분에 활성을 나타내는 것이 많고, 그 중에서도 金不換(*Gynura japonica*), 紫地丁(*Osbeckia*

Table 4. Antioxidative effect of chinese medicine

생약의 종류	항산화성		
	에테르추출물	초산에틸추출물	메탄올추출물
<i>Dryopteris crassirhizoma</i> Naikai	+	+	+
<i>Tassilago farfara</i> L.	-	-	+
<i>Siegesbeckia orientalis</i> L.	-	++	++++
<i>Verbena officinalis</i> L.	-	+	++++
<i>Punica granatum</i> L.	-	+	++++
<i>Scutellaria barbata</i> D. Don	-	-	++
<i>Terminalia chebula</i> Retzus	-	+	++
<i>Asiasarum heterotropoides</i> F. Maekawa	+	-	+
<i>Sparganium stoloniferum</i> Buch. Hamil.	-	-	+
<i>Gynura japonica</i> (Thunb.) Juel	+++	++++	++
<i>Perilla frutescens</i> (L.).	+	++	++
<i>Polygonum aviculare</i> L.	-	-	++
<i>Hepericum japonicum</i> Thunb.	-	-	+++
<i>Gleditsia sinensis</i> Lam.	-	-	+++
<i>Osbeckia chinensis</i> L.	++	++++	++++
<i>Euryale ferox</i> Salisb.	+++	++++	+++
<i>Artemisia capillaris</i> Thunb.	++	+++	+++
<i>Uncaria kawakamii</i> Hayata	-	++++	+
<i>Mentha arvensis</i> L.	+	-	+
<i>Mosla formosana</i> Maxim.	++	+++	+++
<i>Crocus sativa</i> L.	-	-	+++
<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merr. et Perry	-	-	+

chinensis), 감실(*Euryale ferox*), 苔陳蒿(*Artemisia capillaris*), 香薷(*Mosla formosana*)는 각 추출구분에 있어서도 현저한 결과를 보이고 있다.

Su⁶⁵⁾등은 195종의 생약에 대해 항산화성을 조사해서 그 중 토코페롤을 함유하고 있지 않은 생약에 강한 항산화물질이 포함되어 있다고 보고했다. 또, 紫地中에 존재하고 있는 ellagic acid⁶⁶⁾는 이미 유가리나무의 잎의 항산화성분으로서 β-디케톤류와 함께 존재하고 있음이 명백하게 되고, 紫地中의 새로운 항산화 상승 작용을 가지는 성분으로서 Osbekic acid가 발견되고 있다^{67, 68)}. 또, 최근은 감초추출물을 유효성분으로 함유하는 천연항산화제의 산기준이 유성이므로 유지식품에 이용할 수 있다고 보고되고 있다⁶⁹⁾.

5. 스테로이드, 스쿠와렌

유지의 열산화에 대한 스테롤의 효과에 대해 Smis⁷⁰⁾등은 홍화유에 첨가한 경우, 일반의 식물 스테롤은

항산화성이 없고 4- α -methylsterine에 산화중합의 억제 효과를 인정하고 있다. 스쿠와렌의 항산화성에 대해서는 Smis⁷⁰⁾, Rao^{71, 72)}등에 의해 보고되고 있다. 자동산화 초기에 토코페롤보다 항산화력을 우수하지만 유도기를 지나면 효과는 감소한다. 유지 중의 스쿠와렌량은 대두에 137, 면실에 91, 야자 16, 올리브 과일에 9250 μg/g 이 함유되어 있다⁷³⁾.

6. 인지질

인지질의 항산화성의 유무에 대해서는 논의가 많이 되고 있다. Oclott⁷⁴⁾는 게파린(호스파티닐에탄올아민)에 항산화 작용을 인정해 포스파티딜세린과 같이 이온화 하는 것에도 항산화성을 가진다고 보고하고 있다. Calkins⁷⁵⁾는 게파린의 경우는 인산잔기의 수산기가 free이므로 항산화적이고 레시틴은 양성이온이므로 항산화성을 가지고 있지 않는 것이라고 추측하고 있다. 浦上⁷⁶⁾은 인지질의 가수분해물인 글리세린 포스

포릴 에탄올아민산은 오레인산메틸을 기질로 한 경우에 포스포릴콜린에 항산화성이 있다고 인정하고 있다. 또 식물유지중의 토코페롤의 분해에 대한 인지질의 효과에 대한 보고도 있다⁷⁷⁾.

7. 대두발효가공식품

대두발효가공식품인 미소, 텐페(tempeh)등은 종래 유지의 산화 안정성이 높은 것으로 알려져 있고 항산화성에 대해서는 Ikehata⁷⁸⁾, Murata^{79, 80)}, Packett⁸¹⁾ 등에 의해 연구되고 있다. 텐페는 노이로스포라시트 히브이라(neurospora sitophila)의 작용으로 만들어진 일종의 보존식품이다. Ikehata⁷⁸⁾는 50% 텐페유를 함유한 옥수수기름은 25%의 텐페유와 0.01% 토코페롤, 혹은 0.03% α -토코페롤을 함유하는 것보다 높은 항산화성을 나타낸다고 보고하고 있다.

8. 어페, 해조류

새우, 마른 오징어, 김, 녹미채, 대황, 미역 등의 항산화 성분으로 포마린류, 해조 중에는 토코페롤이 함유되어 있다고 알려져 있다⁸²⁾.

9. 훈 액

훈액 중의 항산화 성분으로서 guaiacol, 페놀, m-, o-, p-의 각 크레롤, 2, 4-커시레놀, 3, 5-커시레놀, 크레오졸, 2, 6-디메톡시페놀 등이 동정되고 있고⁸³⁾ 어느 것이든 항산화성을 나타내고 또 훈액의 간접첨가법에서도 높은 보존효과를 얻고 있다.

10. 미생물

Smith⁸⁴⁾는 12종류의 미생물의 추출물에 대해 항산화성을 조사해서 *Bacillus cereus*, *Lactobacillus dextranum*, *Micrococcus fredenreichii*, *Sarcina lutea*의 메탄을 기용액 및 벤젠 기용액에 각각 항산화성을 인정했다. Nakakita 등은 *Penicillium janthinellum*으로부터 Fig. 1에 나타낸 것처럼 currulic acid [I], citriuin [II], protocatechunic acid [III]의 항산화 성분을 단리했고⁸⁵⁾ 또 2, 2'-methylenebis [IV]라는 항산화 성분을 추출하고 있다⁸⁶⁾. 또 *Eurotium chevalieri*로부터 페놀화합물인 flavoglaucin [V]⁸⁷⁾, *Penicillium commune*의 배양액으로부터 gentisyl alcohol

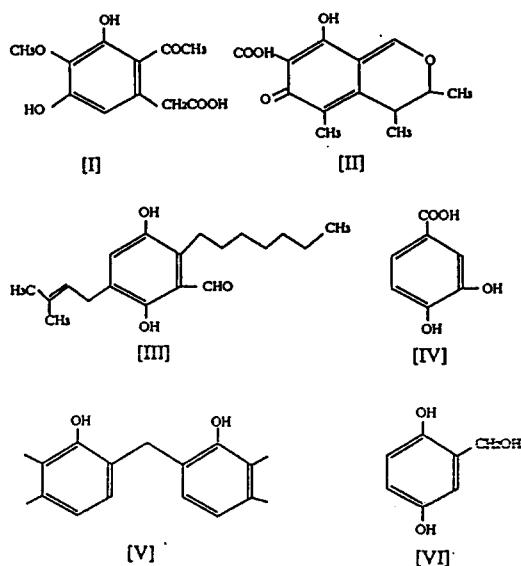


Fig. 1. Antioxidative substances of microorganism.

[VI]⁸⁸⁾, *Pencillium herquei*으로부터 적색물질의 항산화성분⁸⁹⁾도 발견되어 토코페롤과의 상승효과를 인정했으며 *Eurotium*족의 대사물의 항산화성에 대해서도 연구되고 있다⁹⁰⁾. 최근, Ishikawa 등⁹¹⁾은 *Penicillium* 족으로부터 생산되는 항산화제의 citrin에 대해서 시트린 분자중의 카르복실기의 proton이 항산화성에 기여하고 있음을 시사하고 있다.

결 론

지금까지 연구된 많은 천연 항산화 물질 중 최근의 새로운 항산화 성분에 대해 서술했지만 식품의 응용뿐만 아니라 근년은 생체내의 과산화 지질의 거동에 큰 관심이 주목되고 있고, 안정성을 계속 고려해 천연의 항산화 물질의 검색이 많이 행해지고 있음을 알 수 있다. 지금까지 이용되고 있는 α -토코페롤이나 vitamin C 또 카로티노이드와 프라보노이드 등의 효과를 더욱 유효하게 하기 위해 새로운 천연항산화 물질과의 상승효과도 필요하다고 생각된다. 더우기 항산화 기구의 해명과 화학구조의 활성, 안정성과의 상관을 명백히

하는 것이 앞으로의 연구과제라 볼 수 있다.

참고문헌

1. Halliwell, B. and Gutteridge, J.M.C., 著 松尾光芳 譯: フリ-ラジカルと生體, 學會出版センタ-, p. 299(1988)
2. Lea, C. H. : Chemistry & Industry, 178 (1952)
3. Branen, A. L. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 59 (1975)
4. 하귀현 : 경동전문대학 논문집 vol. 2, p. 221 (1993)
5. 梶本五郎 : 抗酸化制の理論と實際, 三秀書房, p. 4(1984)
6. 中谷延二 : 最近の天然抗酸化物質の研究, 日本食品工業學會誌, 37(7), 569(1990)
7. 齊藤浩 : 食の科學, 13, 62(1973)
8. 益山新六 : 油化學, 19, 675(1970)
9. 齊藤浩 : 油化學, 26, 754(1977)
10. 太田靜行 : 油脂食品の老化とその防止, 辛書房, p. 127(1985)
11. 梶本五郎, 池田美佐男 : 營養と食量, 22, 611 (1969)
12. 齊藤浩, 木村雄吉, 板本知紀 : 營養と食糧, 29, 404(1976)
13. 木原芳次郎, 井上タツ : 食品工業學會誌, 9, 290 (1962)
14. Chipault, J. R. : Food Engineering, April, 134(1957)
15. Cor t, W. H. : *Food Tech.*, 28, 60(1974)
16. Kramer, R. E. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62, 111(1985)
17. Nakatani, N. and Inatani, R. : *Agric. Biol. Chem.*, 45, 2385(1981)
18. Inatani, R., Nakatani, N., Fuma, H. and Seto, H. : *Agric. Biol. Chem.*, 46, 1661(1982)
19. Wu, J. W., Lee, M. H., Ho, C. T. and Chang, S. S. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 339(1982)
20. Inatani, R., Nakatani, N and Fuma, H. : *Agric. Biol. Chem.*, 47, 521(1983)
21. Nakatani, N. and Inatani, R. : *Agric. Biol. Chem.*, 49, 2081(1984)
22. 中谷延二 : 香料, 143, 11(1984)
23. Sherwin, E. R. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 430(1976)
24. Lee, Y. B., Kim, Y. S. and Ashmore, C. R. : *J. Food Soc.*, 51, 20(1986)
25. 内藤茂三, 山口直彦, 橫尾良夫 : 食品工業學會誌, 28, 465(1981)
26. 藤本健四朗, 官野安廣, 食田尚志 : 油化學, 29, 419(1980)
27. Nakatani, N., Inatani, R., Ohta, H. and Nishioka, A. : *Environ. Health Perspect.*, 67, 135 (1986)
28. 渡邊辛雄, 綾野雄辛 : 營養と食糧, 25, 621(1972)
29. 名武昌人 : 營養と食糧, 24, 63(1971)
30. 青山捨, 丸山武紀, 兼松弘, 新谷助, 塚本正人, 東海林戊, 松本太朗 : 油化學, 36, 662(1987)
31. Riisom, T., Sims, R. J. and Fiorti, J. A. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 57, 354(1980)
32. Remaker, G. D. : *J. Food Sci. Tech.*, 11, 1 (1974)
33. 名武昌人, 國野源一 : 營養と食糧, 26, 245(1973)
34. 名武昌人, 國野源一 : 營養と食糧, 26, 251(1973)
35. Farag, R. S., Osman, S. A., Hallabo, S. A. S. and Nasr, A. A. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 837(1983)
36. Ahmad, M. M., Hakim, S. A. and Shehata, A. A. Y. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 837 (1983)
37. 湯木悅二, 石川行弘, 吉和哲朗 : 油化學, 23, 714 (1974)
38. Kawashima, K., Itoh, H., Miyoshi, M. and Chibata, I. : *Chem. Pharm. Bull.*, 27, 1912 (1979)
39. 梶本五朗, 吉田弘美 : 油化學, 21, 842(1972)
40. 梶本五朗, 吉田弘美 : 油化學, 23, 83(1974)
41. 山口直彦, 橫尾良夫, 藤券正生 : 食品工業學會誌, 22, 431(1975)

42. 山口直彦, 内藤茂三, 横尾良夫, 藤卷正生: 食品工業學會誌, 27, 57(1980)
43. Bishov, S. J. and Henick, A. S. : *J. Food Sci.*, 37, 873(1972)
44. Bishov, S. J. and Henick, A. S. : *J. Food Sci.*, 40, 345(1975)
45. 山口直彦, 横尾良夫, 藤卷正生 : 食品工業學會誌, 26, 65(1979)
46. 山口直彦, 内藤茂三, 横尾良夫, 藤卷正生 : 食品工業學會誌, 27, 56(1980)
47. Ahmad, M. M., Hakim, S. E. and Shehata, A. A. Y. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 468 (1983)
48. 岡田辛藏, 永井外夫, 番匠悦子 : 衛生化學, 26, 1 (1980)
49. 山口直彦, 横尾良夫, 小山吉人 : 食品工業學會誌, 11, 184(1964)
50. 山口直彦, 小山吉人 : 食品工業學會誌, 14, 106 (1967)
51. 山口直彦, 小山吉人 : 食品工業學會誌, 14, 110 (1967)
52. 山口直彦, 小山吉人 : 食品工業學會誌, 14, 281 (1967)
53. 山口直彦 : 食品工業學會誌, 16, 94(1969)
54. 山口直彦 : 油化學, 18, 111(1969)
55. 加藤博通 : 食品衛生誌, 14, 343(1973)
56. 桐ヶ谷紀昌, 加藤博通, 藤卷正生 : 農藝化學誌, 45, 292(1971)
57. 山口直彦, 藤卷正生 : 食品工業學會誌, 21, 13 (1974)
58. 加藤博通, 堀江敏子, 藤卷正生 : 營養と食糧, 29, 179(1976)
59. Yamaguchi, N., Kojima, Y. and Fujimaki, M. : *Prog. Food Nutr. Sci.*, 5, 429(1981)
60. Gomyo, T. and Horikoshi, M. : *Agric. Biol. Chem.*, 40, 33(1976)
61. 梶本五郎, 吉田弘美, 高森由紀子 : 油化學, 24, 582(1975)
62. 梶本五郎, 吉田弘美 : 油化學, 24, 297(1975)
63. 大澤俊彦 : フードケミカル, 2, 59(1988).
64. Toda, S., Tanizawa, H., Arichi, H. and Takino, Y. : *Yukagaku*, 104, 394(1984)
65. Su, J. D., Osawa, T. and Namiki, M. : *Agric. Biol. Chem.*, 50, 199(1986)
66. Su, J. D., Osawa, T., Kawakishi, S. and Namiki, M. : *Agric. Biol. Chem.*, 51, 2801 (1987)
67. Osawa, T., Ide, A., Su, J. D. and Namiki, M. : *J. Agric. Food Chem.*, 35, 808(1987)
68. Su, J. D., Osawa, T., Kawakishi, S. and Namiki, M. : *Agric. Biol. Chem.*, 51, 3449 (1987)
69. 高柿了士 : フードケミカル, 2, 75(1988)
70. Sims, R. J., Fioriti, J. A. and Kanuk, M. J. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49, 298(1972)
71. Rao, M. K. G., and Achaya, K. T. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44, 296 (1968)
72. Rao, M. K. G., Rao, S. V. and Achaya, K. T. : *J. Sci. Food Agric.*, 16, 121(1965)
73. Gutfinger, T. and Letan, A. : *Lipids*, 9, 658 (1974)
74. Olicott, H. S. and Mattil, H. A. : *Oil and Soap*, 13, 98(1936)
75. Caikins, V. P. : *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 384 (1947)
76. 浦上智子, 梅谷恵子, 森川尚子 : 油化學, 16, 406 (1967)
77. 梶本五郎, 大西久子, 吉田廣美, 芝原草 : 食品工業學會誌, 61, 191(1987)
78. Ikehata, H., Wakaizumi, M. and Murata, K. : *Agric. Biol. Chem.*, 32, 749(1968)
79. Murata, K. and Sugimoto, Y. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51, 377(1974)
80. Murata, K. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 799 (1988)
81. Packett, L. V., Chen, L. H. and Liun, J. Y. : *J. Food Sci.*, 36, 798(1971)
82. 兼松弘, 牛草壽昭, 丸山武紀, 新谷, 松本五郎 : 營養食糧學會誌, 36, 239(1983)
83. 梶本五郎, 池田美佐男 : 營養と食糧, 29, 404

(1976)

84. Smith, J. L. and Alford, J. A. : *Lipids*, **5**, 795(1970)
85. Aoyama, T., Nakakita, Y., Nakagawa, M. and Sakai, H. : *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2369 (1984)
86. Nakakita, Y., Yomosa, K., Hirota, A. and Sakai, H. : *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 239(1984)
87. Ishikawa, Y., Morimoto, K. and Hamasaki, T. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1864(1984)
88. Ishikawa, Y., Motimoto, K. and Hamasaki, T. : *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **35**, 903(1986)
89. Morimoto, K., Yosiwa, T., Ishikawa, Y. and Hamasaki, T. : *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **36**, 10(1987)
90. Ishikawa, Y., Morimoto, K. and Hamasaki, T. : *J. Food Sci.*, **50**, 1742(1985)
91. Ishikawa, Y., Morimoto, K. and Hamasaki, T. : *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **37**, 51(1988)

(1995년 5월 19일 수리)