식품의 조리 · 가공 중 기능성 변화

전 향 숙
(한국식품연구원)

1. Introduction

여러 역학 연구 결과를 통해 과일과 야채가 암, 심혈관 질환 등 성인병을 예방하는 효과가 있는 것으로 보고되었으며, 주된 활성 성분으로 phytochemical이 제안되었다. Phytochemical은 식물체로부터 생성되는 2차 대사산물로 과일, 야채, 향신료, 전통 약용 식물 등에 주로 존재하는 비영양성분이다. 성인병 예방과 관련한 phytochemical의 역학 연구 결과를 바탕으로 수많은 in vitro 및 in vivo 연구가 이루어졌으며 그 결과 phytochemical들이 (a) 혈중 콜레스테롤 수준 저하, 혈소판 응집 억제, 혈전용해 증가 등에 의한 심혈과 질환 예방 효과, (b) 발암원의 활성화 억제 또는 반응성 발암원의 해독화를 통한 암예방 효과, (c) 마크로파지 활성화 또는 T-cell 증식 촉진을 통한 면역증 증진, (d) 혈당 조절 효과, (e) 뇌보호 효과, (f) 항 미생물, 항바이러스 효과, (g) 노화 지연 효과 등이 있는 것으로 조사되었다. 이와 같은 건강증진효과를 바탕으로 phytochemical에 대한 연구는 주로 작용기작이나 구조-활성 관계에 집중되어 왔으며, 이를 통해 식의약품이나 의약품 전구체 형태로 개발하려는 노력이 계속되어왔다.

Phytochemical로 대별되는 생물활성 물질은 유전적인 요인과 환경적인 요인에 의해 원료 중 함량이 결정된다. 조리 또는 가공공정은 절단, 가열, 살균, 추출, 건조 등 여러 단위조작들로 이루어져 있으며 단위조작에 수반되는 고온 또는 급격한 pH 변화는 화합물의 안정성에 영향을 주어 활성물질의 변화가 야기될 수 있다. 원료농산물을 식이로 섭취하는 도중 이와 같은 공정을 거치면서 활성물질의 식이섭취량도 변화하게 된다. 섭취된 활성물질은 인체 내에서 일종의 metabolic stress로 작용하여 유전자 및 단백질 발현, 아울러 대사체 프로필에 변화를 초래하며 조리 또는 가공 공정에 의한 활성물질의 변화는 궁극적으로는 임상적인 질병의 유발 및 예방 작용을 나타내는 일련의 과정에도 영향을 미칠 수 있다(Fig. 1). 그러나 이들의 단위 공정에 의한 기능성 및 기능성 물질의 변화와 관련한 체계적인 연구는 미흡하며 가열, pH 변화 등에 따른 개별 phytochemical의 안정성이 부분적으로 연구되었을 뿐이다. 따라서 본 고에서는 여러 phytochemical group 중에서 flavonoids, organosulfur compounds와 carotenoids를 선택하여 조리 또는 가공 공정 조건에 따른 변화에 대해 고찰하고자 한다.

2. Flavonoids

1) 화학 및 생물활성

Flavonoids는 phytochemical의 대부분을 차지하는 큰 화합물군이며 phenolics 또는 polyphenol 류에 속한다. Flavonoids의 기본적인 화학구조는 두개의 방향족 환이 산소가 치환된 하나의 heterocycle로 연결된 형태이며 치환되는 종류에 따라 flavonoids의 종류가 달라진다. 고리가 수화 또는 산화되는 정도에 따라 13종으로 세분할 수 있으며 대표적인 flavonoids로는 anthocyanins(색소물질), flavonols(예, quercetin), isofalvones(예, genistein, daidzein), flavanols(예, catechin), flavones(예, luteolin)과 proanthocyanidins 또는 축합형 탄닌 등이 있다. Flavonoids는 관상심장

질환과 암예방효과가 있는 것으로 보고되고 있으며 주된 작용기작으로는 항산화 효과, 발암원의 활성화 효소 억제, 활성화된 발암원과 돌연변이원에 대한 소거 효과, 항증식효과 등이 알려져 있다.

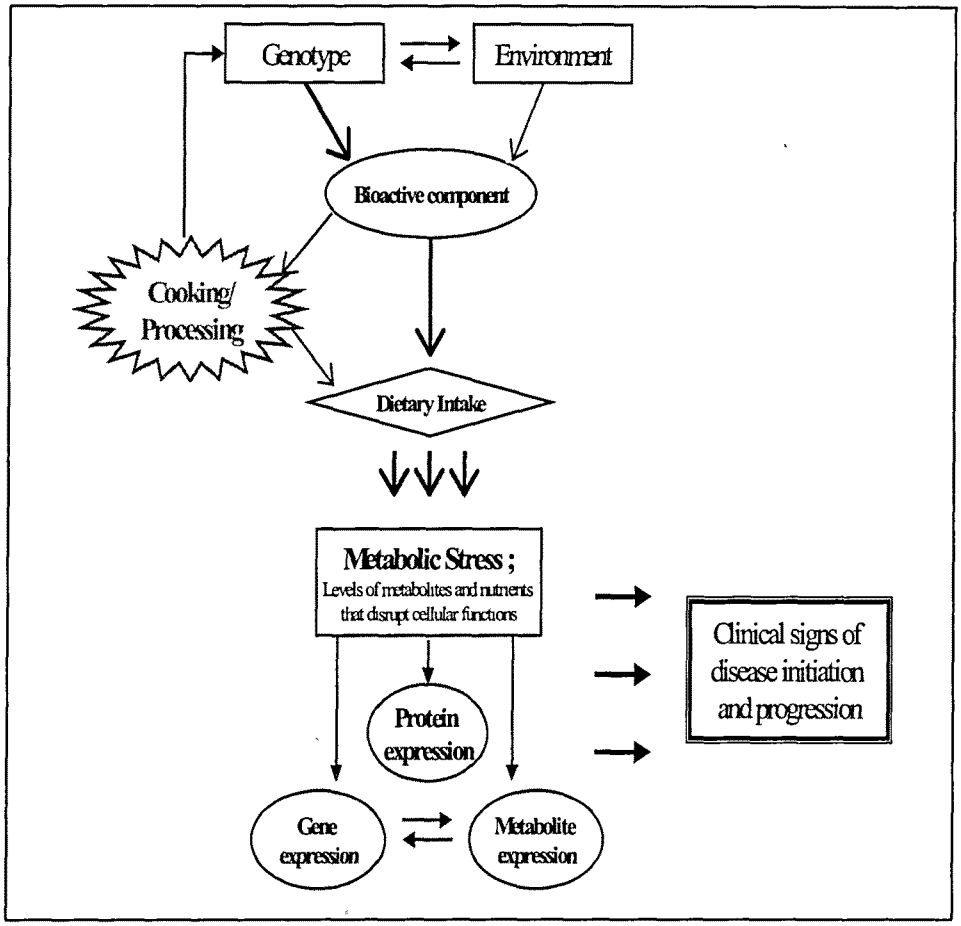

Fig. 1. Interaction by which environment and cooking/processing affect contents of bioactive components in functional foods and can lead to genetic control of these variables, resulting in clinical signs of disease initiation and progression.

2) 저장 중 변화

식품의 조리 또는 가공 공정 중 flavonoids 함량에 영향을 미치는 요인으로 원료의 저장, 전처리, 가열, pH 등을 선정하고 이에 따른 flavonoids 변화를 살펴보았다. 우선, 저장에 따른 식품 중 flavonoids 함량 변화는 분명하지 않다. -20℃에서 9개월간 저장하였을 때 bilberry의 quercetin 함량은 40% 감소하였으나 딸기에서는 32% 증가하는 것으로 조사되었으며 양파의 경우는 저장에 의해 quercetin glucoside 함량과 조성이 거의 변화하지 않는 것으로 관찰되었다. St. John's wort를 25℃와 40℃에서 저장하면서 flavonoid 변화를 살펴보면 rutin, quercetin, isoquercitrin과 같은 flavonols의 함량은 저장에 따라 크게 변화하지 않았으나 hypericins는 30일 저장에 의하여 35%정도 감소되었다. 이와 같이 측정한 flavonoids의 종류와 원료에 따라 저장에 따른 효과는 상이한 것으로 여겨진다.

3) 전처리에 의한 변화

원료 전처리에 의한 변화를 살펴보면, 대부분의 과일과 야채의 껍질에는 다량의 flavonoid가 존재한다. 따라서 껍질 벗기기, 선별 등 원료의 전처리 공정에 의해 상당량의 flavonoids가 손실된다. 사과주스 제조공정에서 주스 중 원료 사과의 flavonoid는 주로 압착박에 존재하며 주스 중 flavonoid 함량은 원료의 5~10%에 불과한 것으로 보고되고 있다. 주스 중 flavonoid 함량을 증가시키기 위하여 압착하기 전 단계에 알콜을 첨가하여 주스 중 flavonoid 이행율을 크게 증가시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 알콜 첨가 공정으로 제조된 사과 주스의 항산화능은 기존 공정으로 제조한 것의 10배 이상 증가되었으며 이는 주스로 이행된 flavonoid에 기인한 것으로 여겨진다. 침지에 의해 콩 isoflavonoid 함량이 변화되는데 침지 시간이 길어질수록 aglycone인 genistein, daidzein, glyciteins 함량은 증가하는 경향을 보이는 반면 glucosides, acetylglucosides, malonylglucoside, 총 isoflavone 함량은 감소하는 경향을 보이고 있다.

4) 가열에 의한 변화

가열은 조리 또는 가열 시 가장 중요한 단위공정의 하나이다. 가열에 의한 flavonoids 함량은 여러 조리 방법에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 토마토, 브로콜리, 양파는 조리 공정에 의해 quercetin 함량이 감소하는 것으로 보고되어 있으며, 조리방법에 따라 감소 정도는 차이가 있는 것으로 알려져 있다. Sauteing, baking 및 boiling에 따른 양파의 quercetin 함량 변화를 분석한 결과 sauteing과 baking에 의하여 quercetin 함량은 증가하는 반면 boiling에 의해 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 조리수(cooking water) 중에 quercetin이 추출되거나 화학적 분해 또는 열분해되는 것과 관련되어 있는 것으로 알려져 있다. 데치기(blanching), 끓이기(boiling), 마이크로웨이브, 튀기기(frying), 약하게 가온(heating at 60℃)하는 조리 조건에서 양파와 깍지콩(green bean)의 quercetin과 kaempferol 함량을 비교한 결과 대부분의 가열 공정에 의하여 quercetin함량은 25-50%, kaempferol 함량은 60-70% 정도 감소되었으며 마이크로웨이브처리와 다른 가열처리방법간의 flavonol 함량 변화는 관찰되지 않았으나 튀김 공정은 flavonoids 감소효과가 비교적 미약한 것으로 조사되었다. 한편 조리 또는 가공 공정에 의하여 flavonoids가 증가되는 경우도 있다. 잼 또는 주스 제조 시 65℃ 이상의 고온에서 가열할 때 ellagic acid의 함량이 증가하는 것으로 보고되고 있는데, 이는 elligitanins의 가수분해에 의해 세포벽으로부터 ellagic acid가 추출되기 때문인 것으로 사료된다.

두유 또는 두부제조 시 수반되는 가열공정에 의하여 isoflavone 함량도 변화된다. 100℃에서 30분간 가열 후 두유 중 daidzin, glycitin, genistin 등 glucosides 함량은 1.8-3.4배 증가되었고 acetylgenistin 역시 증가하는 것으로 관찰되었으나 malonylglucoside는 감소하는 경향이었고 aglycone은 유의적인 변화가 없었다.

Anthocyanin의 경우 열에 의해 쉽게 파괴되며 특유의 적색 또는 청적색이 퇴색된다. Anthocyanin 색소의 발색과 불안정성은 tlavylium 구조에 기인하는 것으로 알려져 있다. Cyanidin-3-glucoside가 전체 anthocyanin의 91%를 차지하는 오미자추출액을 가열할 경우 가열온도와 시간이 증가할수록 파괴 정도가 크게 조사되었으며 동일한 가열조건에서는 pH가 높아짐에 따라 파괴정도가 컸다. pH 3-4에서 anthocyanin은 flavylium cation과 neutral tautomer와의 평형에 의해서, pH 4~6에서는 neutral tautomer에 의하여 anthocyanin의 색이 결정되므로 flavylium ring의 수화를 억제함으로써 anthocyanin의 색을 유지할 수 있게 된다. 가열 시 단당류인 glucose 또는 fructose를 첨가했을 때 가열에 의한 변색이 촉진되었고 이당류인 sucrose와 maltose에 의해 가열 변색은 억제되는 것으로 보고되고 있다. 이와 유사하게 black currant berry 유래의 anthocyanin 수용액을 이용한 연구에서도 anthocyanin의 열안정성은 fructose를 첨가함으로써 크게 감소되었고 sucrose나 aspartame에 의해서 열안정성이 높아지는 결과가 보고되었다. 또한 cyclodextrin 또는 maltodextrin과 같은 안정화제에 의해 가열에 의한 손실이 억제되는 것으로 보고되고 있다.

대표적인 flavanol인 catechin류의 경우 찌기(steaming)와 같은 가열 공정에 의해 polyphenol oxidase 등 효소가 불활성되어 산화반응이 억제된다. Catechin류는 각각의 isomer인 epicatechin, epigallocatechin, epicatechin gallate,

epigallocatechin gallate 등으로 전환된다. 이와 같은 epimerization은 녹차 제조 공정에서 일어나는 주된 변화이며 이와는 달리 홍차의 경우 차잎의 polyphenoloxidase와 peroxidase에 의한 효소적 산화반응에 의해 theaflavins나 thearubigins 등으로 전환된다. Theaflavin류는 catechin류보다 열안정성이 낮아 녹차 catechin이 100℃에서 2시간 가열했을 때 20% 정도 감소된 반면 theflavin은 80%이상 감소되는 것으로 보고되고 있다. 홍차 추출물의 항산화능은 추출 조건에 따라 달라지는데 60-100℃에서 5-20분간 추출하였을 때 항산화능은 추출온도보다는 추출 시간의 영향을 주로 받는 것으로 조사되었다.

5) pH에 의한 변화

조리 또는 가공 공정 중 pH 조건도 flavonoid 안정성에 영향을 미치는 주요 인자 중 하나이다. 우선 녹차 catechin과 theaflavin의 안정성을 조사하기 위하여 pH 5-7.4 조건에서 실온 저장하면서 함량을 분석한 결과, pH가 증가할수록 감소폭이 커서 pH 7.4에서는 6시간 저장했을 때 theaflavin 함량이 거의 100% 감소되었으나 pH 5에서는 20시간 이후에도 90%이상 잔존되는 것으로 보고되고 있다. pH를 5이하로 조정하고 실온에서 6개월간 저장하였을 때 pH가 낮을수록 theaflavin과 catechin 잔존량이 많았고 녹차 catechin이 theaflavin보다 안정한 것으로 조사되었다. 녹차 catechin 중에는 epigallocatechin과 epicatechin이 epigallocatechin gallate와 epicatechin gallate보다 안정한 것으로 조사되었다. Anthocyanin은 특유의 색과 안정성이 pH에 따라 크게 좌우되는데 열처리로 polyphenol oxidase를 불활성화시킨 자두를 pH 2.95, 3.45, 3.95 조건으로 실온에서 90일간 저장했을 때 pH 2.95에서는 anthocyanin이 77% 잔존하였으나 pH 3.45에서는 29%, pH 3.95에서는 8%만이 잔존되어 anthocyanin의 안정성에는 pH 조건이 매우 중요함을 시사하고 있으며 이와 같은 결과는 anthocyanin 수용액 또는 anthocyanin 추출액을 이용한 많은 모델 실험 결과로 뒷받침되고 있다.

6) 기타

그 외에도 상압 또는 펄스 진공 조건에서 osmotic dehydration 처리와 같은 신규 단위공정에 의해서 flavonoid의 변화가 기대되는데 최소가공딸기를 대상으로 이들 공정을 적용한 경우 수분활성도(Aw)는 감소되고 미생물 안정성은 크게 증가되는 반면 딸기의 색이 변색되는 것으로 조사되어 anthocyanin 함량 감소가 수반된 것으로 추측된다. 한편 Aw에 따라서도 anthocyanin 안정성이 변화하는데 딸기에 주로 존재하는 anthocyanin인 pelargonidin-3-glucoside를 Aw 0.37~1.0의 조건에서 240일간 저장하면서 잔존량을 분석한 결과 Aw가 1.0일 때 저장 후 monomeric anthocyanin 함량은 약 110 mg/L였으나 Aw 0.44와 0.66에서는 230~250mg/L로 나타나 Aw가 낮을수록 anthocyanin은 안정한 것으로 조사되었다. 또한 가공 공정 중 flavonoids에 의해 효소적 갈색화도 촉진되어 orthodihydrin group을 지니고 있는 flavonoids가 철과 같은 금속 이온을 만나면 변색이 일어난다. 사과주스 제조 시 이와 같은 갈색화 반응은 조절되어야 하며 토마토와 곡류 가공 시 표피 제거 등을 통하여 변색 억제가 가능하다.

3. Organosulfur compounds

1) 화학 및 생물활성

마늘을 비롯한 백합과 식물의 활성본체는 주로 이들 원료를 가공할 때 생성되는 유기황화합물로 알려져있다. 가공 전 마늘의 유기황화합물은 γ-glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteins이며 자체적으로 가수분해되고 산화되어 alliin (S-alk(en)yl-cystein sulfoxide)으로 전환된다. alliin은 저온에서 마늘구를 저장할 때 자연적으로 축적되는데 활성 유기황화합물의 전구체이며 마늘 특유의 냄새는 없다. 마늘구를 절단, 분쇄하는 경우 조직이 파괴되면서 액포(valuole)에 존재하는 효소 allinase의 작용에 의해 매우 불안정하며 특유의 냄새를 지닌 alkyl alkane-thiosulfinates를 생성하게 되며 이

물질은 즉시 diallyl sulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide, dithiins, ajoene(4,5,9-trithiadodeca-1,6,11-triene-9-oxide)등의 지용성 유기황화합물로 분해된다. 동시에 γ-glutamyl cysteins는 S-allyl cystein과 S-allyl mercaptocystein과 같은 수용성 유기황화합물로도 전환된다.

함유황 유기화합물은 7,12-dimethylbenz[*a*]anthracene에 의해 유발되는 유방종양(mammary tumor), 1,2-dimethylhydrazine에 의해 유발된 결장암 및 간암, N-nitrosodiethylamine에 의해 유발된 폐종양(pulmonary tumor), benzo[*a*]pyrene으로 유발시킨 전위암(forestomach tumor)과 폐선종(pulmonary adenoma)에 대해 암예방효과가 있는 것으로 보고되고 있으며, 주된 작용기작으로는 주로 glutathione S-transferase 및 glutathione과 같은 해독화 단계를 활성화시키거나, cytochrome P4502E1나 1A와 같은 독성물질의 대사적 활성화에 관여하는 효소를 억제하거나 반응성 발암원과 세포내 목표분자와의 결합을 억제함으로써 암 예방 작용을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 아울러 마늘을 비롯한 *Allium*속 식물은 혈장 지질의 조절, 혈전분해, 혈소판 응집 저해에 의해 심혈관계 질환을 예방하는 것으로 보고되고 있다. 또한 마늘의 함유황 유기화합물은 *Escherichia coli, Listeria monocytogenes, Salmonella typhimurium, Staphylococcus aureus*등의 병원성 미생물의 생육을 억제하는 것으로 알려져 있다.

2) 가열에 의한 변화

식품의 조리, 가공 공정 중 대표적인 단위공정인 가열은 마늘의 기능성에 부정적인 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 이와 유사하게 생마늘 추출물은 혈청 tromboxane B_2(TXB_2) 수준을 용량의존적으로 저하시키며 cyclooxy-genase 활성 억제효과도 관찰되었으나 가열처리한 마늘의 경우 TXB_2와 cyclooxygenase 활성에 아무 영향도 미치지 않는 것으로 보고되고 있다. 항산화 활성의 경우에도 100℃에서 20-60분 가열할 경우 항산화 활성이 손실되는 것으로 보고되고 있다. 미생물 증식 억제와 관련하여 마늘을 100℃에서 20분간 가열했을 때 세균 증식억제 효과가 감소되었으며 곰팡이를 대상으로 실험한 결과도 가열한 마늘의 경우 증식 억제 효과가 크게 감소하는 것으로 보고되고 있다. 암예방과 관련하여 마늘의 7,12-dimethylbenz[a]anthracene과 DNA adduct 형성 억제 효과를 조사한 결과 마이크로웨이브를 30초 처리하였을 때는 adduct 형성이 억제되었으나 60초 처리한 경우와 45분간 오븐에서 가열한 경우에는 adduct 억제 효과가 관찰되지 않는 것으로 보고되고 있다. 한편 마이크로웨이브 또는 오븐을 이용한 가열 시 마늘을 분쇄한 후 10분간 실온에서 방치한 다음 가열할 경우 adduct 형성 억제능이 관찰되었다. DNA adduct 형성에 대한 alliin과 diallyl disulfide, S-allyl cystein의 영향을 조사한 결과 diallyl disulfide와 S-allyl cystein은 adduct 형성을 억제하였으나 alliin은 영향을 미치지 않는 것으로 조사되어 이와 같은 결과를 통해 가열에 의한 adduct 형성 억제능의 소실은 이미 형성된 유기황화합물의 파괴보다는 alliinase가 불활성화되어 allyl sulfide가 생성되지 않기 때문인 것으로 추측된다. 마이크로웨이브를 10초간 처리하였을 때 alliinase 활성은 약 10%가량 잔존하는 것으로 조사되었으며 이 정도 잔존 활성에 의하여 adduct 억제에 필요한 정도의 allyl sulfide는 생성되는 것으로 생각된다. 이와는 상반된 결과로 100℃에서 20분 가열한 후에도 마늘의 항산화능이 크게 감소하지 않았다는 연구결과도 보고된 바 있으나 이때 활성본체로는 polyphenol과 tocopherol으로 제안되고 있다. 이와 같은 결과들을 종합할 때 alliinase의 작용과 가열에 의한 alliinase의 불활성화가 마늘의 기능성에 중요한 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. Carotenoids

주로 섭취되는 carotene은 비교적 열에 안정하나 trans에서 cis 형태로 isomeration이 일어난다. 이에 대한 대표적인 예로 5-cis-lycopene과 13-cis-β-carotene을 들 수 있다. 이들 변화는 원료의 종류, 조리방법, 온도, 시간 조건에 따라 달라지며 일반적으로는 온도가 높고 가열시간이 길수록 변화가 크게 나타난다. Blanching, pasteurization, sterilization 등 가열 조건에 따른 β-carotene의 isomerization을 조사한 결과 pasteurization 또는 121℃ 살균시에는

isomerization 정도는 낮았으나 130℃에서 살균 및 blanching에 의해 cis isomerization이 증가되는 것으로 조사되었다. Retinol equivalent를 지표로 했을 때 paprika oleoresin의 가열에 따른 변화는 100℃에서는 0-20시간동안 거의 변화가 없었고 110℃에서는 약간 감소되었고 120℃에서는 변화가 관찰되었다. 각 온도조건에서 가열 시간이 증가하면 retinol equivalent가 감소되었다. 한편 동결건조 및 동결에 의한 carotenoids의 변화는 거의 관찰되지 않으나 통조림에는 저산소조건에 의하여 30~55% 가량 감소되는 것으로 보고되고 있다.

References

Agarwal KC. Therapeutic actions of garlic constituents. Med. Res. Rev., 16:111-124 (1996)

Ali M. Mechanism by which garlic inhibits cyclooxygenase activity. Effect of raw versus boiled garlic extract on the synthesis of prostanoids. Prostaglandins Leukot. Essent. Fatty Acids. 53.397-400 (1995)

Apitz-Castro R, Cabrera S, Cruz MR, Ledezma E, Jain MK. Effects of garlic extract and of three pure components isolated from it on human platelet aggregation, arachidonate metabolism, release reaction and platelet ultrastructure. Thromb. Res., 32.155-169 (1983)

Ariga T, Oshiba S, Tamada T. Platelet aggregation inhibitor in garlic. Lancet, I(8212): 150-151 (1981)

Bordia T, Mohammed N, Thomson M, Ali M. An evauation of garlic and onion as antithrombotic agents. Prostaglandins Leukot. Essent. Fatty Acids 54:183-186 (1996)

Dekker M, Verkerk R, Van der Sluis AA, Khokhar S, Jongen WMF. Analysing the antioxidant activity of food products: processing and matrix effects. Toxicol. In vitro, 13:797-799 (1999)

Ewald C, Fjekner-Modig S, Johansson K, Sjoholm I, Akesson B. Effect of processing on major flavonoids I processed onions, green beans, and peas. Food Chem., 64:231-235 (1999)

Garzone GA, Wrolstad RE. The stability of pelargonidin-based anthocyanins at varying water activity. Food Chem., 75.185-196 (2001)

Gebhardt R, Beck H. Differential inhibitory effects of garlic derived organosulfur compounds on cholesterol biosynthesis in primary rat hepatocyte cultures. Lipids, 31:1269-1276 (1996)

Gorinstein S, Drzewiecki J, Leontowicz H, Leontowicz M, Najman K, Jastrzebski Z, Zachwieja Z, Barton H, Shtabsky B, Katrich E, Trakhtenberg S. Comparison of the bioactive compounds and antioxidant potentials of fresh and cooked Polish, Ukrainian, and Israeli garlic. J Agric Food Chem. 2005 Apr 6;53(7):2726-32.

Harenberg J, Giese C, Zimmermann R. Effect of dried garlic on blood coagulation, fibrinolysis, platelet aggregation and serum cholesterol levels in patients with hyperlipoproteinemia, Atherosclerosis, 74:247-249 (1988)

Lombard K, Peffley E, Geoffriau E, Thompson L, Herring A. Quercetin in onion (Allium cepa L.) after heat-treatment simulating home preparation. J. Food Comp. Anal., 18.571-581 (2005)

Moreno J, Chiralt A, Escriche I, Serra JA. Effect of bl;anching/osmotic dehydration combined methods on quality and stability of minimally processed strawberries. Food Res. Int., 33:609-616 (2000)

Prasad K, Laxdal VA, Yu M, Raney BL. Evaluation of hydroxyl radical-scavenging property of garlic. Mol. Cell. Biochem. 154:55-63 (1996)

Perez-Galvez A, Jaren-Galan M, Minguez-Mosquera MI. Impact of the increased thermal processing on retinol equivalent values of paprika oleoresins. J. Food Eng, 71:379-385 (2005)

Su YL, Keung LK, Huang Y, Chen ZY. Stability of tea theaflavins and catechins. Food Chem., 83:189-195 (2003)

Wesche-Ebeling P, Argaiz-Jamet A, Hernandez-Porras LG, Lopez-Malo A. Preservation factors and processing effects on anthocyanin pigments in plums. Food Chem., 57:399-403 (1996)

Yilmaz Y, Toledo RT. Health aspects of functional grape seed constituents. Trends Food Sci. Technol., 15.422-433 (2004)