

Lysinoalanine에 대한 小考



金 中 晚

(圓光大 教授)

서 론

인간의 조작본능의 지혜는 단백질식품의 소화성, 저장성, 상품성, 위생성 등을 향상시키는데도 옛날부터 활용되어 온바 가열한다든지 저온저장을 한다든지 pH를 조절하는 등의 물리적 화학적인 조작을 가하여 왔다.

그러나, 이러한 조작결과는 반드시 유리한 것만은 아니어서 경우에 따라서는 영양소의 유실 및 파괴, 유해물질의 생성이 수반되어 영양적 손실과 위생적 문제가 제기되는 경우가 있다. 그러나, 이러한 기술적 오류는 그의 원인을 알고 있을때 조리가공 조건을 적당하게 개선하면 바람직하지 못한 결과를 격감시킬 수 있으며 막을 수도 있다.

그렇기 때문에 아직도 발견되지 않은 식품 조리가공시 일어나는 바람직하지 못한 변화를 찾아내고 그 원인을 규명하고 방지법을 확립하는 데는 식품과학자들의 주의깊은 노력이 필요하다. 이러한 예는 단백질식품의 조리가공시 생성되는 Lysinoalanine을 들 수 있다.

단백질은 생명유지의 기본물질로 세포의 구

성분 및 효소의 구성분으로 아주 중요한 영양소이지만 조리가공저장이 적당치 못하면 독소(amine 등)를 생성하는 원인물질이 되거나 식품에서 불쾌한 냄새를 내어 품질과 기호도를 떨어뜨리는 예는 흔한 일이다.

한 예로써 단백질을 조리가공 할 때 단백질은 등전점이 $pH=7$ 이하에 있으므로 alkali 처리를 하면 유동성 용해성이 증가하여 가공 공정관리시 유리하나 일반적으로 bacteria의 오염을 허용하는 조건이 되므로 주의 깊게 조절(농도와 시간)이 되어야 함은 식품과학자의 상식이다.

더구나 alkali 처리는 영양적으로 그리고 위생적 측면에서 볼 때 Lysinoalanine의 생성도 문제가 되고 있다.

Lysinoalanine의 존재는 1964년 Bohak에 의해서 alkali 처리한 효소에서 처음 확인 되었고, Degroot에 의해서 alkali 처리한 식품단백질에서 처음 발견되어 식품과학자들은 단백질 가공처리때 Lysinoalanine 생성의 감소를 위한 조건 설정의 확립의 필요성을 주장하게 되었다.

우리나라도 고기·우유·계란 등의 동물성

단백질과 해산단백질의 수요가 크게 증가 했으며 식물성 단백질의 왕자격인 대두단백질도 부터의 제품도 다양화(두부, 두유, 인조고기 등)되어 과거의 Calorie 식품위주에서 단백질 식품의 소비자가 늘고 있는 전환기에 있다 본다.

그러나 우리형편에 경제적이고 기능적인 단백질원은 역시 대두 protein을 들 수 있는데 대두단백질은 가공 조작이 alkali성의 상태에서 일어날 때가 많아 Lysinoalanine의 생성을 억제하는 조건의 검토가 절실히 요구된다.

대두는 조작이 단단하여 단백질의 추출때 alkali용액을 사용하는 것이 효율적이며 수율을 높이는 데 유리하기 때문에 인조고기 제조 때 단백질 함유도 alkali상태의 용액을 산성조건의 용액에 분사하여 만들기 때문에 Lysinoalanine의 생성 문제점을 주의 깊게 다뤄야 할 것이다.

따라서 우수한 품질의 대두단백질식품을 만들기 위해서는 역시 Lysinoalanine생성을 억제할 수 있는 가공조건의 부여가 필요하다고 생각되어 본고에서는 분석개요, 식품별 함유량, 억제할 수 있는 조건 등에 대하여 약술하고자 한다.

1. Lysinoalanine의 위생성과 영양손실

단백질식품의 조리가공중에 생성되는 Lysinoalanine은 영양과 생리상으로 볼 때 바람직하지 못한 물질이다.

우선 Lysinoalanine은 식품재료 중에 있는 필수아미노산인 lysine 및 황(s)을 함유하는 Cystine으로부터 생성되고 있기 때문에 어떤 식품에서의 Lysinoalanine의 함유 증가는 단백질영양가의 저하를 의미한다.

한편 Lysinoalanine의 인체에 대한 유해성

여부에 관한 검토는 아직 불충분한 단계지만 Lysinoalanine을 함유한 사료로 쥐를 길렀을 때 腎臟細管의 핵이나 세포질이 비대한다는 현상은 확실하다.

따라서 식품의 조리가공때 Lysinoalanine의 생성을 억제할 수 있는 방법의 설정이 필요하다는 게 식품과학자들의 지배적인 의견이다.

2. Lysinoalanine의 생성경로

식품단백질에 대한 alkali 처리는 옛날부터 이용되어 왔으며 현재에도 조식식물성단백식품(T.V.P)의 제조, 땅콩단백질에서 aflatoxin의 파괴, 과일이나 채소의 제피 등에 널리 이용되고 있는데 alkali나 열처리하는 단백질 중의 어떤 amino산 잔기가 천연에 존재하지 않는 amino 산으로 전환된다든지, amino산이 racemization을 일으킨다는 사실은 이미 널리 알려진 사실이며 Lysinoalanine역시 alkali 처리 때 생성되는 화합물인데 생성과정은 Fig 1과 같다.

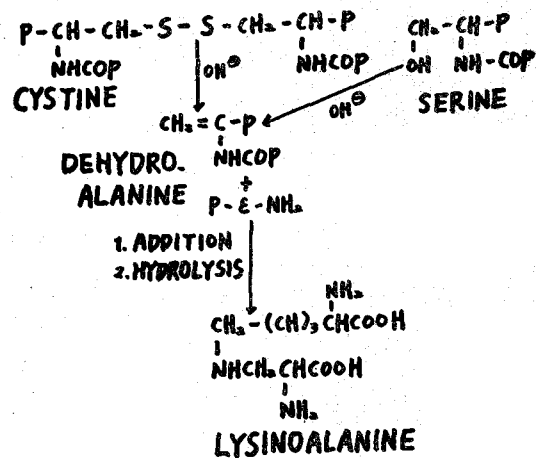


Fig. 1 LYSINOALANINE의 생성과정

Fig 1에서 볼 수 있는 바와같이 Lysinoalanine은 lysine의 ε-amino기와 dehydroalanine의 이중결합과의 반응으로 생성되는 것으로 생각되고 있다.

Asquith(1969) 등은 Dehydroalanine 잔기는 단백질과 glycoprotein의 base-catalyzed elimination반응에 의해서 생성되는 것과는 다른 반응으로 생각했고 이 경우에는 serine과 cystine이 dehydroalanine의 전구체로 작용함을 가정한 반응이다.

3. Lysinoalanine의 분석개요

젖은 시료를 분쇄하기 전에 동결 건조하여 미세하게 분쇄한 후 110°C에서 24시간 동안 6N-HCl로 가수분해한 후 deionized water로 희석, 증발, 농축한 후 sodiumcitrate buffer (pH 2.0)에서 재농축하여 20µg/ml정도 되게 한다. 완충상태의 분해물은 ion exchange column [Dionex(D-500)] amino산 analyzer에 사용하는데 이때의 column은 0.175×48cm, 정상작용 압력은 2,200~2,400pig을 사용한다. 또한 ninhydrin 반응을 일으킨 후 photometer(590/—690 비율)로써 함량을 확인할 수 있다.

4. 식품중의 Lysinoalanine함량

Lysinoalanine의 유해성을 확인 단정하기는 곤란하나 바람직하지 못한 화합물임에는 틀림 없기 때문에 여러식품 및 조리식품에 대한 조사가 많이 이루어지고 있는데 한 결과를 보면 분포량은 넓은 편이며 함량도 식품의 종류에 따라서 큰 차이를 나타낼 수 있다(Table 1) 대개의 경우 alkali처리 식품에서 높은 함량을 나타내며 가열된 단백질식품에도 미량함유되지만 alkali처리 식품에 비하면 대단히 미약한 편이다. 따라서 산성조건에서 처리한 경우와 비가열식품의 경우는 거의 함유되어 있지 않으나 고온처리식품, alkal 처리한 식품의 경우는 확실히 Lysinoalanine함량이 높음을 알 수 있다.

Table 여러가지 식품중의 Lysinoalanine 함량

product	µg LAL/g sample	µgLAL/g protein
Casein		
From nonpasteurized whole milk	0	0
Two samples(ANRC)	60	70
Sodium caseinate	270	310
Ready-to eat cereals.		
Five samples (corn, wheat, rice, presweetened, instant grits)	0	0
Toasted oat	25	160
Puffed rice	70	1000
Pasta and bread		
Three samples (spaghetti, egg noodles, white bread)	0	0
Cheese		
Four samples (parmesan, cheddar cheese spread, processed snack)	0	0
Canned vegetables and fruit		
Five samples (tomatoes, tomato paste, catchup, hominy, pears)	0	0
Snack foods and miscellaneous		
Six samples (potato chips, ginger cookies soy sauce, instant chocolate mix, gelatin, peanut butter)	0	0
Pretzels	20	220
Egg		
Spray dried whole	0	0
Boiled 30 min		
white	0	0
yolk	0	0
Strained egg yolks (infant)	525	1,540
Milk		
Two samples (evaporated)	140	550
	50	200
Two samples (dry powder)	0	0
Two samples (infant formula)	50(0)	320(0)
Prepared meats		
Six samples (bologna, bratwurst, thuringer, vienna sausage, beef ierky, frank furter,)	0	0
Infant food		
Strained beef	120	160
Canned fish		
Tuna	0	0
Sardines	120	270

5. Lysinoalanine 생성 및 억제 조건

Lysinoalanine의 생성억제에 관한 연구는 Fig 1의 반응을 가정으로 하고 있는데 Makoto(일본)씨는 Lysinoalanine 생성에 대한 glucose의 영향에 관한 보고에서 glucose는 Lysinoalanine의 생성을 억제하는데 억제하는 정도는 단백질과 glucose비율에 의해서 직접적으로 지배되며(Fig. 2) 몇가지의 glucose유도체(D-glucose-L-cysteine)등도 Lysinoalanine 생성억제 효과가 있는 것으로 보고하였다.

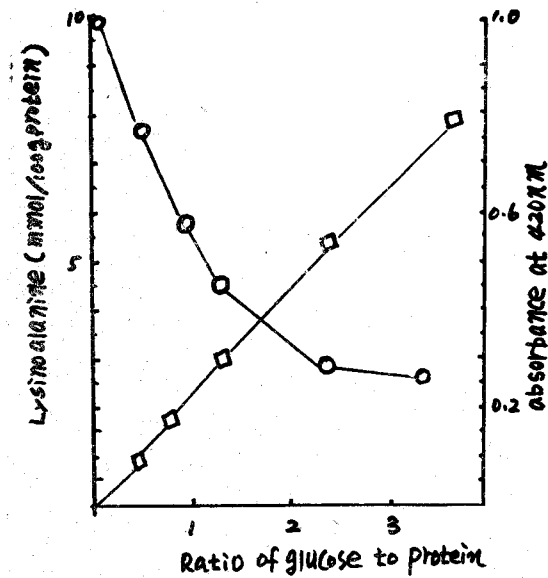


Fig. 2 Lysinoalanine 생성과 갈색도에 미치는 glucose의 영향 (□-□ : 갈색도, O-O : LAL)

즉 G/P(G=glucose, P=protein)비 0~3.30 사이에서는 glucose증가에 비례적으로 억제효과가 증가함을 보고 하였다.

또한 glucose와 glucose 유도체의 Lysinoalanine 생성억제정도는 amino-carbonyl 반응에 의해서 일어나는 갈변정도에 비례적으로 높아지는데 그 이유는 Lysinoalanine 생성에 관여할 lysine의 ε-amino기(-NH₂)가 amino-carbonyl반응에 소비되어 갈색색소가 형성되

므로 Lysinoalanine 생성은 상대적으로 적어지기 때문이다.

한편 alkali 처리되는 동안의 pH와 온도는 Lysinoalanine 생성을 직접적으로 방해할 수 있는 조건으로 제공할 수 있다.

온도가 증가함에 따라서 Lysinoalanine생성량은 역시 증가하게 되는데 lysinoalanine 생성억제를 가장 효과적으로 할 수 있는 방법은 역시 pH조건조절이라 볼 수 있다.

한편 Sternberg(1977) 및 Finley(1978)등은 SH화합물이 Lysinoalanine 형성을 효과적으로 억제한다고 발표한 바 있는데 예를들면 cystine은 SH-SS 교환반응을 촉매하고 cystine 잔기의 β-elimination을 억제하며 또 Dehydroalanine이 cystine과의 반응속도가 lysine의 ε-amino 기와의 반응속도에 비하여 크기 때문에 우선적으로 lanthionine이 생성되기 때문

Table 2 여러가지 Mercaptoamino acid 존재하에서 처리된 Soyisolate LAL함량

Mercaptoamino acid added(0.1g/10g soy isolate)	Lysinoalanine content g/16g N	Ratio to control ×100
None(control)	0.51	100
Penicillamine	0.29	57
Cysteine	0.04	8
Propionylmercaptoglycine	0.02	4
Glutathionine(reduced)	0.04	8
Glutathionine(oxidized)	1.24	243

Table 3. 높은 pH에서 제조된 Protein중의 LAL함량에 대한 Cystein 첨가효과

Preparation	Source	Lysinoalanine Content g/16gN
Soy isolate	Soy flour	0.087
Soy isolate	Soy flour plus cysteine	0.001
Commercial soy isolate		0.027
Sodium caseinate	Skim milk	0.160
Sodium caseinate	Skim milk plus cysteine	0.06
Commercial sodium caseinate		0.21

이다. 또한 Finley(1980)은 Fig. 1의 생성기작에 대한 효과적인 저해 화합물의 조사에서 Table 2, Table 3과 같은 결과를 얻어냈다. Table 2에서 볼 수 있는 바와같이 mercaptoamino acid들의 -SH기는 어느 경우에도 lysinalanine생성을 억제함을 볼 수 있으나 그 중에서 DL-penicillamine의 -SH기는 반응성이 낮아 cystein이나 환원형 glutathione의 -SH기보다 낮은 억제효과를 나타낸다.

한편 환원된 glutathione과는 달리 산화된 glutathione은 dehydroalanine의 잠재적 원인물질로 -SH화합물을 첨가치 않은 경우보다 거의 2.5배의 lysinoalanine수준을 나타낸다.

이상의 결과에서 볼 때 mercaptoamino acid는 식품중의 lysinoalanine의 함량을 줄이기

위해 첨가될 수 있는 Lysinoalanine생성의 inhibitor라 생각된다.

이러한 mercaptoamino acid의 효과를 실증하기 위해서 casein과 soy isolate에다 cysteine을 첨가 하였을 때도 역시 최종 protein isolate등의 lysinoalanine의 함량을 감소시키는 효과를 Table 3에서 볼 수 있다.

맺음말

Lysinoalanine생성은 영양적 그리고 위생적으로 바람직하지 못한 화합물이다. 이것의 생성을 억제할 수 있는 조건은 온도조절, pH 조절, mercaptoamino acid첨가(cysteine, 환원형 glutathione), glucose 첨가등에 의해서 억제 효과를 볼 수 있다.

—食品·添加物 生産實績 報告 양식 供給—

韓國食品工業協會는 全國食品製造業體의 편의를 도모해 주기 위해 「食品·添加物 生産實績報告양식」을 발간하여 배부중에 있습니다.

이를 필요로 하는 業體에서는 아래 요령에 따라 신청하여 주시기 바랍니다.

—아 래—

- ① 供給 價格 : 卷當 400枚, 3,000원
- ② 申請 場所 : 서울特別市 中區 忠武路 4街 125-1(進洋아파트 610號)
- ③ 代金納付方法 : 對替口座(計座番號 610501)를 利用하시거나 本協會로 直接納付하시면 됩니다.

1980年 6月 日

社團 韓 國 食 品 工 業 協 會
法 人