

당질과 아미노산이 Ascorbic Acid 의 안정도에 미치는 영향

黃 喜 予

건국대학교 가정대학

Stability of Ascorbic Acid in the Solutions of Sugars and Amino Acids

Hee Za Hwang

College of Home Economics, Kon Kuk University,
Seoul, Korea

= ABSTRACT =

As sugar and amino acid were added to the ascorbic acid solution the content of ascorbic acid was quantitatively determined by 2, 4-dinitrophenyl hydrazine method.

The residual ascorbic acid was shown to increase slightly when sorbose, rhamnose or mannose was added to the ascorbic acid solution whereas residual ascorbic acid was shown to decrease in time to the addition of other sugars.

The effects of amino acid to the ascorbic acid solution were found that monoamino-mono, or dicarboxylic acids and aromatic amino acids increased the residual ascorbic acidity whereas diamino-monocarboxylic acids and sulfur containing amino acids decreased the residual ascorbic acidity.

緒 論

Ascorbic acid 는 우리 生體內에서 여러가지 重要

한役割을 하는 vitamin 으로서 여러가지 性質 및 그 機能 生理作用에 대하여서는 이미 많은 研究가 되어 있다.^{1) 2) 3) 4)} 또한 食品中의 ascorbic acid 에 關하여도 많은 報告가 되어 있다.^{5) 6) 7) 8) 9)}

Ascorbic acid 的 安定度에 있어서는 溫度 pH Cu

— 당질과 아미노산이 Ascorbic Acid에 미치는 영향에 관한 연구 —

등의 影響을 받는다고 報告된 바 있다^{4) 10)~16)}. ullen
만 아니라 초산, 젖산, 구연산, 사파산등의 有機酸 및
調味料를 添加하였을 때의 미치는 影響에 대하여서
도 많은 報告가 되어 있다^{15) 17)~21)}.

稻垣⁴⁾는 ascorbic acid의 酸化抑制物質로서 지
오노소와 磷酸鹽食鹽이 効果가 있다고 하였으며
amino acids 中에서는 cystein, leucine, alanine, ar-
ginine, glycine이 効果가 있다고 報告한 바 있으며
韓은 ascorbic acid 水溶液中에 6種類의 amino
acide를 添加하였을 때의 total amino acids 殘存
率은 glycine, methionine, Phenylalanine을 添加한
용액이 높았으며 tryptophan, lysine, glutamic acid를
添加한 용액이 적게 나타났다고 報告한 바 있다. 또
한 糖類, 酸類, 濃粉, gelatin, 아라비아고무 pectin
등도 酸化抑制物質로서 効果가 있으며 당류中에서
는 六炭糖, 二糖類, 多糖類도 安定效果가 있다고 報
告한 바 있다. 筆者は ascorbic acid에 糖質을添
加하였을 때와 아미노酸을 添加하였을 때에 그 構造
와 어떤 相互關聯性이 있는가를 究明하기 위하여 本
實驗을 試圖하여 이를 報告하는 바이다.

實驗方法

1) 試 料

L. Ascorbic acid는 Merck 製(純度 99.7%)을
使用하였으며 아미노酸은 methionine, glycine,
tryptophan, glutamic acid, lysine, phenylalanine,
leucine, valine, alanine, cystein, histidine, threonine,
arginine을 使用하였으며 糖質로서는 arabinose,
sorbose, rhamnose, xylose, glucose, fructose, galact-
ose, mannose, lactose, maltose, sucrose, starch를 使
用하였다.

2) 試薬 및 機器

2, 6-Dichlorophenol indophenol, 2, 4-Dinitrophenyl hydrazine, sulfuric acid는 特級을 使用하였으며 meta phosphoric acid는 一級을 使用하였다.
機器로서 Spectronic 20 (BAUSCH & LOMB),
Electric thermostat(YAMABISHI Electric Co.)을
使用하였다.

3) 實驗方法

2, 4-Dinitrophenyl hydrazine method²³⁾에 의
하여 定量하였다.

[1] 檢量線 standard curve 作成:

Ascorbic acid 표준품 $100 \pm 0.1\text{mg}$ 를 精秤하여
稀 HPO_4 溶液에 녹혀 100ml 로 하고 그中 0.25,
0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 2.5ml를 各各 取하고
稀 HPO_4 溶液을 加하여 100ml 가 되게 하여 6種類
의 ascorbic acid 標準液을 만들었다. 이液을 各各
2ml 씩 取하여 操作하여 $520\text{m}\mu$ 에서 吸光度를 測定하였다. 測定한 吸光度는 Table 1과 같으며 그
標準曲線은 Fig. 1과 같다.

Table 1. Optical density for the standard
solution of ascorbic acid

Ascorbic acid $r / 2\text{ml}$	5	10	20	30	40	50
Optical density	0.035	0.065	0.13	0.21	0.27	0.34

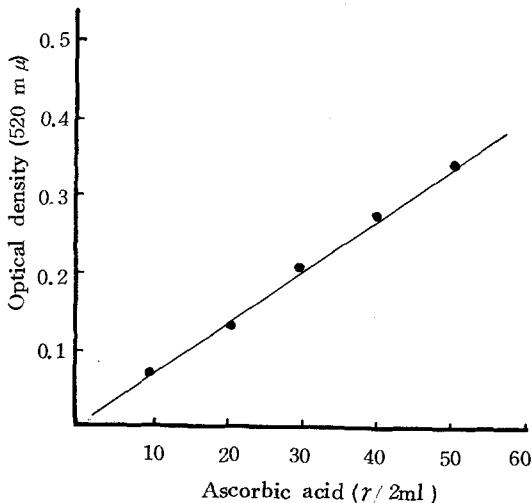


Fig. 1. Calibration curve for the standard
solution of ascorbic acid.

[2] Ascorbic acid의 定量

a) Ascorbic acid의 試料: 10mg % L ascorbic acid 溶液을 50ml measuring flask에 各各

10ml 씩 取하고 10^{-3} M amino acid 溶液 및 糖質 1 % 溶液을 각각 30ml 씩 加하여 50 °C 的 恒溫槽 中에서 1 時間 또 다른 한개는 3 時間 加溫反應시킨後 ascorbic acid 定量用試料로 하였다. 같은方法 으로 ascorbic acid 용액에 증류수를 넣어 比較하였다.

a	b	c	d	e	f
●—● histidine	glutamic acid	leucine	histidine leucine	
▲—▲ alanine	lysine	glycine	alanine	tryptophan	glutamic acid
△—△ threonine	tryptophan	phenyl alanine	threonine valine	
■—■ arginine	valine	methionine	arginine	methionine	lysine
×—× cystein	cystein	glycine	phenyl alanine
○—○ D. W.	D. W.	D. W.	D. W.	D. W.	D. W.

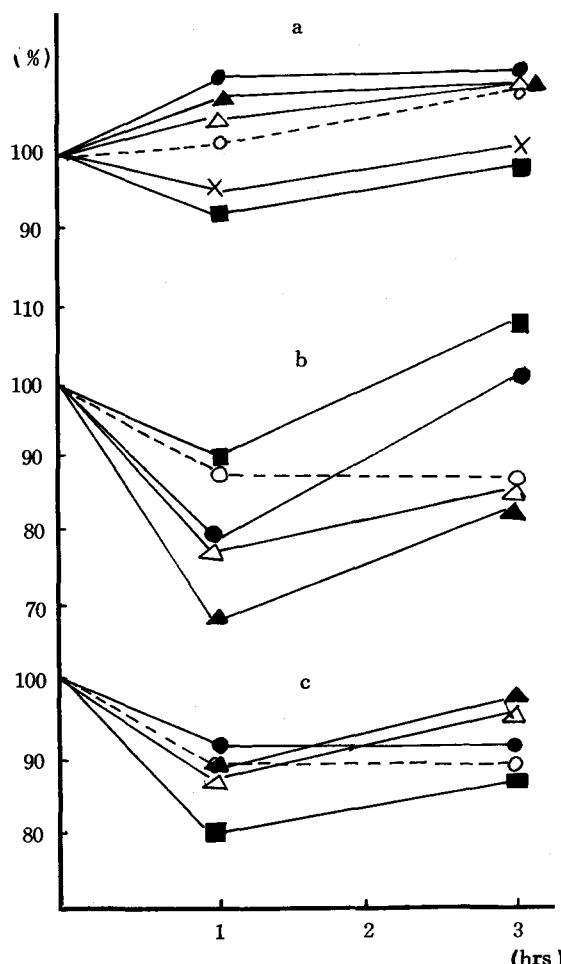


Fig. 2. The content of total ascorbic acid by the amino acid.

다.

b) Oxidation: 定量用試料 2ml 씩 을 시험관 ① ② ③에 取하고 ①에는 indophenol 液 한방울을 混和하여 液이 장미色이 되는 것을 확인한 다음 ① ② ③에 HPO, thiourea 용액을 2ml 씩 加하였다.

d	e	f
histidine leucine	
alanine	tryptophan	glutamic acid
threonine valine	
arginine	methionine	lysine
cystein	glycine	phenyl alanine
D. W.	D. W.	D. W.

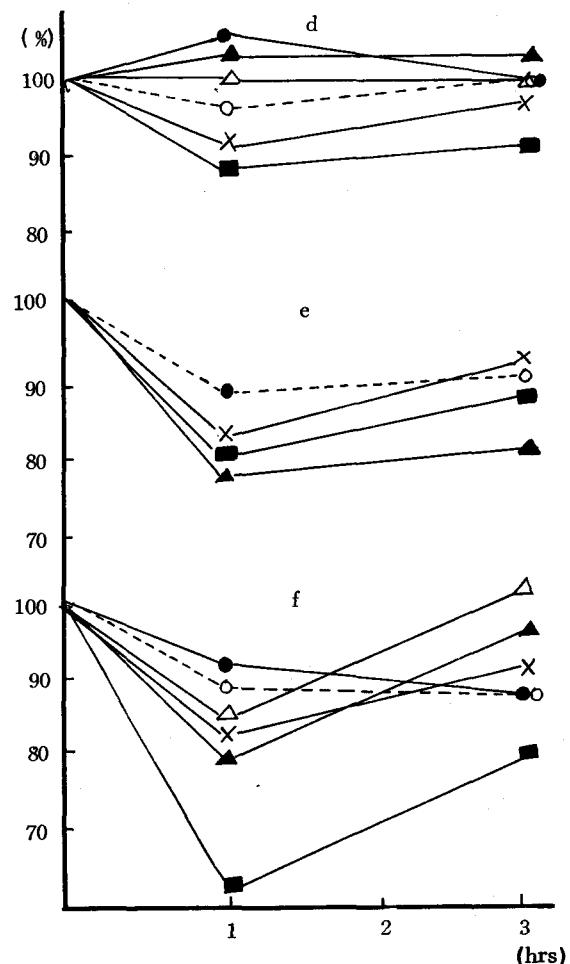


Fig. 3. The content of hydroascorbic acid by the amino acid.

- 당질과 아미노산이 Ascorbic Acid의 안정도에 미치는 영향 -

Table 2. The content of ascorbic acid by the amino acid

amino acid \ time		1 hrs	3 hrs		1 hrs	3 hrs	
valine	HA	34	41	methionine	HA	32	35
	DHA	2	2		DHA	0	0
	TotAA	36	43		TotAA	32	35
	TotAA %	90	108		TotAA %	80	88
	HA %	85	103		HA %	80	88
leucine	HA	37	35	D. W.	HA	35	35
	DHA	0	2		DHA	0	0
	TotAA	37	37		TotAA	35	35
	TotAA %	91	92		TotAA %	88	88
	HA %	91	88		HA %	88	88
glycine	HA	33	37	threonine	HA	40	40
	DHA	2	3		DHA	2	4
	TotAA	35	40		TotAA	42	44
	TotAA %	88	99		TotAA %	105	110
	HA %	83	92		HA %	100	100
glutamic acid	HA	32	39	alanine	HA	41	41
	DHA	0	2		DHA	2	3
	TotAA	32	41		TotAA	43	44
	TotAA %	80	101		TotAA %	107	110
	HA %	80	96		HA %	103	103
lysine	HA	25	32	arginine	HA	35	37
	DHA	2	2		DHA	2	3
	TotAA	27	34		TotAA	37	40
	TotAA %	68	85		TotAA %	93	99
	HA %	63	80		HA %	88	91
cysteine	HA	36	39	D. W.	HA	39	40
	DHA	2	2		DHA	2	3
	TotAA	38	41		TotAA	41	43
	TotAA %	95	101		TotAA %	101	108
	HA %	90	96		HA %	96	100
histidine	HA	42	40	phenylalanine	HA	33	37
	DHA	2	4		DHA	2	2
	TotAA	44	44		TotAA	35	39
	TotAA %	110	110		TotAA %	88	96
	HA %	105	100		HA %	83	91
tryptophan	HA	31	32				
	DHA	0	2				
	TotAA	31	34				
	TotAA %	79	85				
	HA %	78	80				

시험관 ①은 總 ascorbic acid (Tat AA) ②는 酸化型 ascorbic acid (DHA) 를定量하는데 必要하며 ③은 blank test로 使用하였다.

c) Osazone의 生成: 시험관 ①②에 2.4 Di-

nitrophenylhydrazine 앤 1ml 를 加하여 恒溫槽에서 $37 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 1 時間 放置後 ③과 함께 氷水中에서 冷却시켰다.

d) Osazone의 용해: 氷水中에서 冷却시키면

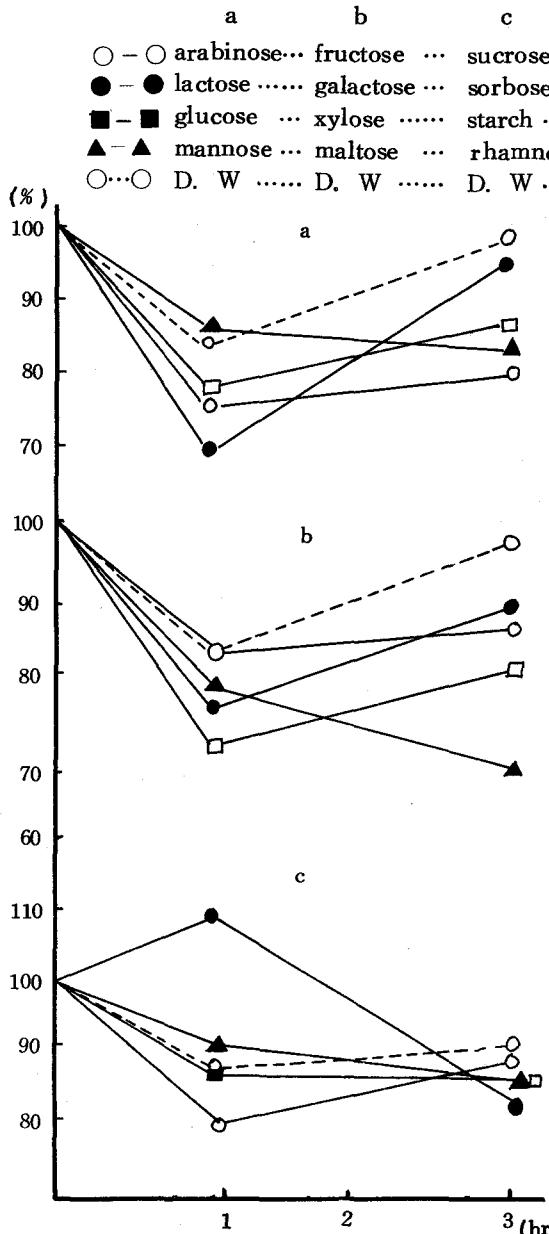


Fig. 4. The content of total ascorbic acid by the sugar.

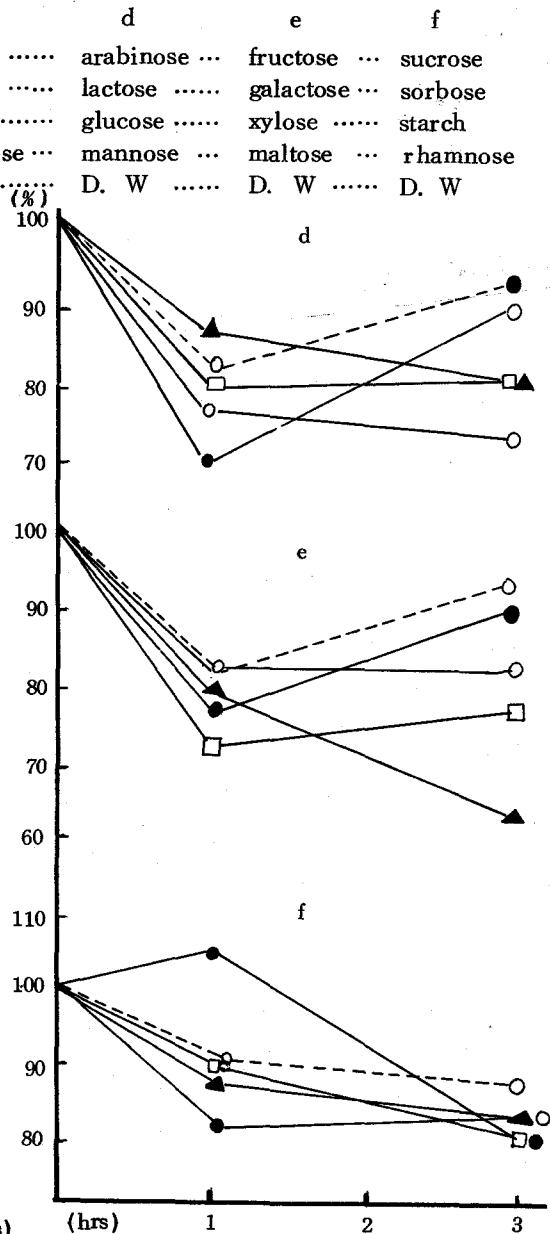


Fig. 5. The content of hydro ascorbic acid by the sugar.

- 당질과 아미노산이 Ascorbic Acid의 안정도에 미치는 영향 -

Table 3. The content of ascorbic acid by the sugar

sugar	time	1 hrs	3 hrs		1 hrs	3 hrs
arabinose	HA	30	28	fructose	HA	32
	DHA	0	3		DHA	1
	TotAA	30	31		TotAA	33
	TotAA %	75	78		TotAA %	83
	HA %	75	70		HA %	80
xylose	HA	28	30	lactose	HA	27
	DHA	0	2		DHA	1
	TotAA	28	32		TotAA	28
	TotAA %	70	80		TotAA %	69
	HA %	70	75		HA %	68
galactose	HA	30	35	maltose	HA	31
	DHA	0	0		DHA	0
	TotAA	30	35		TotAA	31
	TotAA %	75	88		TotAA %	78
	HA %	75	88		HA %	78
mannose	HA	34	31	glucose	HA	31
	DHA	0	2		DHA	0
	TotAA	34	33		TotAA	31
	TotAA %	85	83		TotAA %	78
	HA %	85	78		HA %	78
D. W.	HA	32	37	sorbose	HA	41
	DHA	1	2		DHA	2
	TotAA	33	39		TotAA	43
	TotAA %	83	96		TotAA %	108
	HA %	80	91		HA %	103
rhamnose	HA	34	32	sucrose	HA	32
	DHA	2	2		DHA	0
	TotAA	36	34		TotAA	32
	TotAA %	90	85		TotAA %	80
	HA %	85	80		HA %	80
D. W.	HA	35	34	starch	HA	35
	DHA	0	2		DHA	0
	TotAA	35	36		TotAA	35
	TotAA %	88	90		TotAA %	88
	HA %	88	85		HA %	88

서 시험관 ①②③에 각각 85% H_2SO_4 5ml 를 조금씩 加하여 잘混和되도록 하여 冷却시킨다. 水水 中에서 ③에 dinitrophenylhydrazine 溶液 1ml 를混和하여 ①②③의 內容液을 각각 잘混和하도록 혼들어 水水中에서 깨내어 실온에서 30分~40分 放置하였다.

e) 比色 : ①②의 內容液을 520m μ 에서 각각 그 optical density를 测定하여 E_1 , E_2 라 하고 이 때 ③은 blank test로 사용하였다.

f) 計算 : 上記 standard curve 로 부터 e)에서 测定한 E_1 , E_2 的反應하는 ascorbic acid를 求하여 C_1 , C_2 로 하였다.

結果 및 考察

1) Amino acid를 添加하였을 때의 Ascorbic acid의 含量

L-ascorbic acid溶液에 各 amino acid溶液을 添加하였을 때의 總 ascorbic acid와 酸化型 ascorbic acid의 殘存率은 Table 2 및 Fig. 2에 表示된 바와 같다. 또한 還元型 ascorbic acid의 殘存率은 Fig. 3에 表示된 바와 같다.

Ascorbic acid의 殘存率은 mono amino-mono-carboxylic acid인 alanine, valine, leucine, glycine 및 threonine, histidine溶液을 添加하여 1時間反應시켰을 때에는 ascorbic acid單獨溶液보다 높은 殘存率을 나타내었으며 diamino-mono carboxylic acid인 arginine, lysine 및 含硫黃amino acid인 cystein, methionine 및 tryptophan, phenylalanine, glutamic acid를 添加하였을 때에는 ascorbic acid의 殘存率이低下되었다. 또한 amino酸溶液을 3時間反應시켰을 때에는 大體的으로若干 높은 値를 나타내었으며 그中 valine, glutamic acid, phenylalanine, glycine은 높은 殘存率을 나타내었다.

2) 糖質을 添加하였을 때의 Ascorbic acid의 含量

L-ascorbic acid溶液에 各 糖質溶液을 添加하였을 때의 總 ascorbic acid와 變化型 ascorbic acid의 殘存率은 Table 3 및 Fig. 4에 表示된 바와 같다. 또한 還元型 ascorbic acid의 殘存率은 Fig.

5에 表示된 바와 같다.

Ascorbic acid의 殘存率은 六炭糖中 mannose, sorbose, rhamnose를 添加하여 1時間反應시켰을 때에는 ascorbic acid單獨溶液보다 높은 殘存率을 나타내었으며 五炭糖인 arabinose, xylose, 六炭糖인 glucose, fructose, galactose, 二糖類인 lactose, maltose, sucrose, 多糖類인 starch를 添加하였을 때에는 ascorbic acid의 殘存率이 낮은 値를 나타내었다. 또한 3時間反應시켰을 때에는 二糖類인 lactose, galactose, sucrose溶液을 添加한 것이 比較的 1時間反應시킬 때보다 높은 値를 나타내었으나 時間이 經過함에 따라 모두 單獨 ascorbic acid溶液보다 낮은 殘存率을 나타내었다.

結論

Ascorbic acid溶液에 amino酸溶液 및 糖質溶液을 添加하였을 때의 ascorbic acid의 含量은 2,4-Dinitrophenyl hydrazine method에 의하여 定量하였다.

1) Ascorbic acid溶液에 아미노酸을 加하였을 때 monoamino-mono 혹은 dicarboxylic amino acid 및 aromatic amino acid를 添加하였을 때에는 ascorbic acid의 殘存率은 높은 値를 나타내었으며 diamino-monocarboxylic amino acid 및 含硫黃 amino acid를 添加하였을 때에는 ascorbic acid의 殘存率이低下되었다.

2) Ascorbic acid溶液에 糖質溶液을 加하였을 때 sorbose, rhamnose, mannose만 처음若干 높은 殘存率을 보였으며 大部分의 糖質溶液을 加하였을 때 ascorbic acid의 殘存率은低下되었으며 時間의 經過에 따라 糖質을 添加한 것이 모두 ascorbic acid의 殘存率이低下되었다.

REFERENCES

- 1) 鄭東孝 : 生物化學, pp. 202-205, 先進文化社, 1977.
- 2) FAO : 영양권장량, pp. 40-43, 1975.
- 3) 姜信珠 : 最新營養學과 食品學, pp. 144-146,

- 당질과 아미노산이 Ascorbic Acid의 안정도에 미치는 영향 -

- 螢雪出版社, 1977.
- 4) 稲垣長典: ビタミン p. 152, 光生館, 1974.
 - 5) 辛美慶: 食品中の L-Ascorbic Acid의 Polarograph 分離定量法에 관한 研究. 同大論叢 6: 313-330, 1976.
 - 6) 金俊平: 食品貯藏中の Ascorbic Acid에 미치는 Tin 溶液의 効果. 合同論文集. 1: 317-323, 1964.
 - 7) 李鍾順: 浸漬方法에 依한 오이지 맛과 Ascorbic Acid에 미치는 영향. 성심여대논문집, 6: 185-198, 1975.
 - 8) 朴鍾湜: 食品中の Vitamin C 變化에 대하여 건국학술지, 10: 501-507, 1969.
 - 9) 金幸子: 調理方法에 따라 變하는 고추잎, 양배추, 근대의 Ascorbic Acid含量에 관하여. 진주농대논문집, 9: 97-101, 1970.
 - 10) Y. C. Lee, J. R., Kirk C. L., Bedford & D. R. Heldman: Kinetic and Computer simulation of ascorbic acid stability of tomato juice as functions of temperature, pH and metal catalyst, Journal of Food science 42 (3): 640-644, 1977.
 - 11) J. Kanner, H. Mendel & P. Budowski: Prooxidant and antioxidant effects of ascorbic acid and metal salts in β -carotene linoleate model system, Journal of Food Science 42 (1): 60-62, 1977.
 - 12) B. M. Laing, D. L. Schlueter & T. P. Labuzza: Degradation Kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity, Journal of Food Science 43 (5): 1440-1443, 1978.
 - 13) J. C. Deng, M. Watson, R. P. Bates & E. schroeder: Ascorbic acid as an antioxidant in fish flesh and its degradation, Journal of Food Science 43 (2): 457-460, 1978.
 - 14) J. Kirk, D. Dennison, P. Koksozka & D. Heldman: Degradation of ascorbic acid in dehydrated food system, Journal of Food Science 42 (5): 1274-1279, 1977.
 - 15) 崔玉順: 사과의 mixer 처리에 의한 Vitamin C의 變化에 관한 考察, 忠北大學論文集, 3: 305-308, 1969.
 - 16) 長谷川晋, 小原國彦, 小川安子, 小山宏, 田口伊都, 青木みか: 調理化學 pp. 64-66, 建帛社, 1970.
 - 17) M. M. Skelton & J. A. Craig: Ascorbic acid content pH and flavon characteristics of acidified home canned tomatoes, Journal of Food Science 43 (4): 1043-1045, 1978.
 - 18) 中林敏郎: 林檎果肉 褐變現象(其の1) 果肉 Chlorogenic acid 及 L-epi-Catechin の分離並に定量農藝化學會誌 27 (11): 813-818, 1953.
 - 19) 田坂重元, 小林節子: 榻養 食糧 9: 303, 1957.
 - 20) 黃僖子: 調味料 및 香辛料가 Ascorbic acid에 미치는 調理化學的研究, 韓國營養學會誌, 7 (1): 37-43, 1974.
 - 21) 足利千枝: 群山女子大紀要 4: 119, 1967.
 - 22) 韓英信: Amino acid + Ascorbic acid에 미치는 영향, 建大學報, 33: 197-203, 1980.
 - 23) 日本藥學會: 衛生試驗法註解, pp. 157-158, 金原出版 1957.