

# 食品工業分野의 아미노酸 利用

金 世 權

<釜山水產大學 教授>

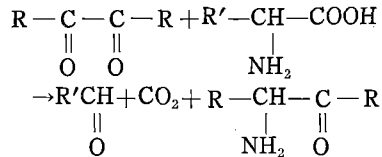
## 6. 着香料로서의 利用

식품의 냄새와 맛은 밀접한 관계가 있으며 맛의 중요성의 중요한 因子이다. 식품의 香氣成分과 관련하여 최근 주목되어 왔던 것은 아미노산과 糖과의 褐變反應, 즉 아미노-카르보닐反應에 의한 香味物質의 生成이다. 이것은 빵, 米菓等 대부분의 식품제조시 실제로 생기는 냄새이다. 着香料로서 利用은 아미노산과 카르보닐化合物로부터 生成된 香氣成分을 그대로 사용하는 方法과 食品協料로 前驅物質을 添加하는 方法이 있다.

含黃아미노산, proline, phenylalanine, lysine, valine과 같은 아미노산에 糖類, maltol, dioxycetone 같은 카르보닐化合物을 가하여 加熱하면 反應組成과 加熱條件에 따라 다른 固有의 냄새를 낸다. 그 한 예를 表 9에 나타내었다.<sup>2)</sup>

이 反應에 의한 香氣에 대해서는 다음 식과

같은 strecker分解에 의해 생긴 炭素數가 하나 적은 aldehyde가 성분 하나로 되어 있지만 이 성분 이외에도 分解產物 相互間의 結合도 일어나 多數의 生成物이 생겨 복잡한 香氣를 生成한다.



proline은 褐變反應에 의해 강하고 좋은 香氣를 生成하지만 이 경우에는 strecker 分解의 결과 1-pyrroline이 生成된다고 보고하고 있다.<sup>10)</sup>

cysteine 같은 含黃아미노산도 특유의 香氣를 生成하여 beef flavor, chicken flavor를 生成시키는데 이용되고 있다. 예를 들면, cysteine 鹽酸鹽과 alamine, glutamic acid, glycine에 glucose, arabinose, 少量의 methylarachidonate을 가하여 加熱하면 chicken flavor가 生成된다. 또한 油의 存在下에 아미노산과 아질산

表 9. 아미노산의 褐變反應에 의한 香味(flavor)<sup>2)</sup>

카르보닐化合物 (반응조건)	Glucose (100°C pH6.5)	Glucose (180°C)	Glucose (180°C)	Sucrose (180°C, pH6.5)	Dihydroxyacetone (100°C, pH7.0)
아미노산					
Glutamic acid	—	카라멜	—	쇠고기汁	닭고기汁
Glycine	—	오래된 나무	—	탄고기(肉)	구운 감자
Lysine	—	구운 고구마	빵	조린肉	옥수수
Phenylalanine	제비꽃	酸敗카라멜	제비꽃, 라일락	삶은 양배추	히아신드
Methionine	감자	찐 고구마	감자	쵸코렐	구운 감자
Proline	탄 단백질	—	빵	—	토스트

염을 반응시켜 人工肉用 flavor를 만들 수 있는 特許도 있다. 이러한 種類의 着香料는 人造肉, 合成食品에 利用이 期待되기 때문에 이에 관한 연구가 대단히 활발하게 이루어지고 있다.<sup>2)</sup>

또한 食品에 아미노산을 添加하여 加熱加工함으로써 소위 加熱香氣를 부여하는 것이 널리 實施되고 있으며 加熱香氣 외에 식품에 香氣를 부여하는 効果로서 생각할 수 있는 것은 醱酵食品이다. 예를 들면, 淸酒의 熟成香氣物質로서 單離된 3-hydroxy-4, 5-dimethyl-2(5H)-furanone(I)은 L-threonine이 共存하는 有酸機에 의해 分解되어 生成된다.

또한 酒類의 醱酵香氣로서 중요한 fusel油成分은 아미노산에 由來하는 것이 많다. 醬油의 特異香氣成分으로서 單離된 4hydroxy-2-ethyl-5-methyl-3-(2H)-furanone(平衡混合物 II)은 효모에 의한 醱酵生産物이다.<sup>11)</sup> 따라서 아미노산은 醱酵食品의 醱酵香氣를 增強시키는데 利用할 수 있다.

이외에 米菓原料로 arginine, lysine 및 alanine을 混合하여 加熱加工하면 安정한 自然香氣가 얻어지기 때문에 實用化되고 있다.

## 7. 抗酸化劑로서의 利用

食品工業의 發達에 따라 우수한 抗酸化劑에 대한 要望이 점차 증대되고 있다. 食品用 強化劑는 毒性이 없어야 하며 食品중의 다른 共存物質에 의해 不活性化되지 않아야 하고 색, 맛, 냄새 등에 나쁜 영향을 주어서도 안되는 등 諸條件을 만족시키지 않으면 안된다. 또한 脂溶性 및 水溶性을 나타내어서 각종 食品에 이용이 가능하다. 이런 意味에서 아미노산 및 그 誘導體가 酸化防止劑로서의 利用이 검토되고 있다.

아미노산이 抗酸化作用을 갖는다는 것은 상당히 오래 전부터 알려졌으며 CLAUSEN(1974) 등<sup>12)</sup>은 tocopherol, hydroquinone, NDGA와 같은 抗酸化劑를 함유한 돼지기름(lard)에 각종 아미노산을 添加하여 그 影響을 조사한 결

과 methionine, tryptophan과 같은 아미노산이 비교적 강한 상승효과를 나타낸다고 하였다.

그러나 아미노산이 抗酸化作用이 체계적으로 연구된 것은 1960年 이후이다. MARCUSE<sup>13)</sup>는 청어油에 histidine이 抗酸化力을 나타내는 것을 밝혔으며 linoleic acid methylester을 被酸化物質로서 利用한 결과 tryptophan, histidine이 抗酸化力이 크다고 하였다.

凍結乾燥食品은 多孔質이므로 空氣와의 접촉면적이 크기 때문에 脂肪酸化가 문제가 되고 있다. 이점에 대해 미국의 M.I.T. 研究者<sup>14)</sup>는 linoleic acid methylester을 사용한 凍結乾燥모델을 만들어 아미노산 添加效果를 검토한 결과 histidine,  $\beta$ -amino lactic, lysine 및 cysteine 등은 相乘劑로서 뿐만 아니라 本質의 인 抗酸化作用이 있다고 하였다. 단, 아미노산의 주된 영향은 propylgallate의 作用과는 다르며, 酸化過程의 誘導期를 연장, 즉 酸化初期段階에서만 효과가 있다.<sup>14)</sup>

芳香族 아미노산, 含黃아미노산, 鹽基性 아미노산 및 w-位置에 아미노기를 갖는 아미노산들도 脂肪酸化 防止에 有效하다. 예를 들면 不飽和脂肪酸을 lysine, arginine과 같은 鹽基性 아미노산의 鹽으로 하면 安定化된다는 보고가 있다.<sup>15)</sup>

아미노산의 酸化防止效果는 이같은 모델實驗 이외에도 인정되고 있다. 滿田 등<sup>16)</sup>은 粉乳의 酸化臭 防止에 tryptophan 및 histidine이 有效하다고 하였으며 5-hydroxytryptophan은 상당히 강한 抗酸化力을 갖는다고 보고하였다.

이상의 아미노산들은 抗酸化劑의 상승제로서 작용하는  $\pi$ 電子를 풍부히 갖고 있어 電子供與能이 높은 것은 油脂의 自動酸化에 있어서 radical 反應에 대해 阻害作用을 하여 primary antioxidants로 될 수 있다.

phenol性 化合物에서는 最高被點準位 分子軌道에너지와 抗酸化力에 밀접한 관계가 있다. 에너지準位를  $E = \alpha + k\beta$ 로 표시할 경우  $k$ 값이 작을 수록 抗酸化力이 크다고 FUENO 등<sup>17)</sup>은 보고하였다. 芳香族아미노산에 있어서도  $\pi$ 電子

近似에 의하면 tryptophan, histidine, tyrosine, phenylalanine의 값은 각각 0.53, 0.66, 0.79, 0.91이며 抗酸化력이 강한 tryptophan이 가장 적은 값을 나타내었다. 이와 같은 量子化學的인 지식은 抗酸化劑의 研究에 應用하는 것은 상당히 흥미가 있을 것으로 보아지며 앞으로 食品化學의 研究分野에 있어서도 활발하게 研究될 것으로 생각된다.

아미노산의 抗酸化作用과 관련하여 아미노산과 糖의 褐變反應이 주목되고 있다. 예를 들면 tryptophan과 glucose의 褐變反應 生成物은 강한 抗酸化能을 갖고 있으며 아미노-카르보닐反應에 의해 生成된 reductone은 강한 還元力을 갖고 있기 때문에 reductone이 抗酸化作用 發現에 중요한 역할을 한다는 說이 많지만 최근 抗酸化劑 作用의 本體는 reductone이 아니고 褐變反應에 의한 melanoidin 色素 같은 着色物質이라는 說이 나오고 있다. 아미노-카르보닐反應의 最終段階의 生成物은 풍부한  $\pi$ 電子共軛系를 갖고 있어 앞서 기술한 酸化의 radical-inhibitor로서 작용한다.

중대 좋지 않은 면으로 주로 받아들여지던 褐變反應도 그 利用方法에 따라着香料로서의 應用, 또는 抗酸化劑로서의 應用이 可能하게 되어 反應機構의 基礎的인 연구가 應用에 관계되는 흥미있는 예도 있다.

## 8. 褐變防止

polyphenol 成分에 의한 酵素的 褐變 및 Maillard反應에 의한 非酵素的 褐變에 대하여 防止作用을 나타내는 實用 可能한 化合物로서 아황산염과 티올化合物을 들 수 있다. 아미노산중 -SH基를 갖는 유일한 것은 cysteine인데 cysteine에 의한 褐變防止의 作用機構는 복잡하며 褐變中間體인 aldehyde와 kinosine에 SH基의 付加反應, reductone에 대한 酸化防止作用, H radical을 放出하여 中間體 radical을 捕捉하는 作用 등이 고려된다. 酵素的 褐變의 경우 L-cysteine鹽酸鹽의 첨가는 褐變의 誘導期間을 연장시켜 주지만 反應速度를 늦추는

效果는 인정되지 않았다.<sup>18)</sup> 이점에 대해 非酵素的 褐變의 경우는 L-cysteine鹽酸鹽 濃度가 增加하므로써 反應速度는 감소하지만 誘導期間은 濃度에 거의 影響을 받지 않는다.<sup>19)</sup>

表10은 사과 濃縮果汁에 vitamin C를 100 mg% 첨가하여 저장중 褐變에 대한 L-cysteine 鹽酸鹽의 效果를 조사한 결과이다.<sup>20)</sup> cysteine 첨가에 의해 褐變速度가 현저히 低下하였으며 vitamin C의 保存에 有效한 것을 알 수 있다.

表 10. Vitamin C를 첨가한 사과농축과즙의 갈변에 대한 L-Cysteine 염산염의 효과<sup>20)</sup>

L-Cysteine·HCl·H <sub>2</sub> O 添加量	保存 期間(月)				
	0	1	3	6	12
對照區(無添加)	0.07	0.128	0.350	0.560	0.580
0.5mM	0.04	0.07	0.100	0.125	0.150
1.0mM	0.04	0.06	0.08	0.08	0.09

試料는 30°C保存, 褐變度는 Choi 등의 方法에 準하여 측정.

L-cysteine은 아황산염에 비하여 값이 비싸지만 褐變防止作用 뿐만 아니라 還元力과 水素供與性에 의한 강한 抗酸化能을 나타내며 양파, 마늘 등의 含黃化合物의 flavor를 증강시키는 效果도 인정되고 있고 더우기 準必須아미노산으로서 營養效果도 고려되기 때문에 L-cysteine의 合理的인 應用이 바람직하다.

## 9. 製빵에 利用

아미노산을 製빵에 이용하는 것은 cysteine의 SH基의 作用을 利用하는 것이다. 통상, 빵 반죽의 熟成에는 3~5時間의 긴 酵酸時間이 필요하다. 이것은 熟成 중에 gluten의 SS交換反應이 진행하여 網目構造를 형성시킬 필요가 있기 때문이다. 이 反應을 촉진시키기 위해 還元劑 및 酸化劑가 有效하지만 cysteine은 그 自體에 SH基를 갖고 있기 때문에 가장 有效한 빵의 速成劑이다. 藤原<sup>21)</sup>은 還元劑로서 L-cysteine 鹽酸鹽을 사용하고 酸化劑로서 중

表 11. 빵품질에 미치는 cysteine의 효과

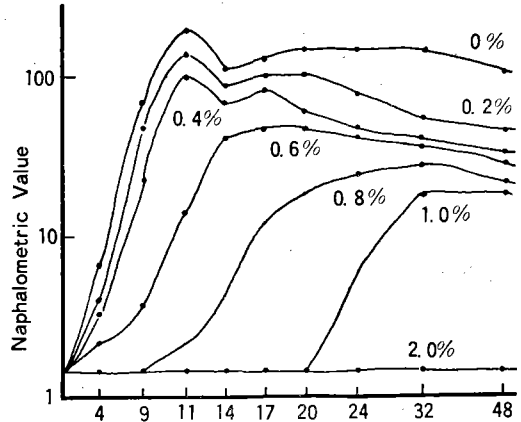
밀가루 cysteine (ppm)		S <sub>1</sub>				SS <sub>1</sub>			
		0	20	30	40	0	20	30	40
臭素酸카리(ppm)		30	40	45	50	25	35	40	45
體積(10점)		8.8	9.5	10.0	10.0	9.0	10.0	10.0	10.0
表皮色(10점)		9.8	9.95	10.0	10.0	9.8	9.95	10.0	10.0
形均整(5점)		4.8	4.95	5.0	5.0	4.85	5.0	5.0	5.0
表皮質(5점)		4.75	4.9	5.0	5.0	4.8	4.95	5.0	4.85
內部色粗(10점)		9.55	9.75	9.95	9.55	9.7	9.85	9.95	10.0
內部質(10점)		9.6	9.8	10.0	10.0	9.5	9.85	9.9	9.8
觸感(15점)		14.2	14.7	15.0	14.8	13.8	14.1	14.8	13.8
香氣(10점)		9.85	9.95	10.0	10.0	9.8	10.0	10.0	9.95
맛(25점)		23.5	24.9	25.0	24.7	23.2	24.7	24.9	24.7
合計(100점)		94.8	98.4	99.9	99.4	94.4	98.4	99.5	98.1

래부터 사용되어 왔던 臭素酸카리를 사용하는 短時間 製빵法을 확립했다. 이 方法은 製빵에 필요한 時間을 1/2~1/3로 단축시킬 수 있으며 勞動條件도 대폭 改善시킬 수 있다.

表 11은 cysteine과 臭素酸카리량을 변화시켜 製造한 빵의 品質을 評價한 결과이다.<sup>21)</sup> 즉 빵의 體積은 遊離型 cysteine으로 30ppm 까지 添加量이 증가함에 따라 현저한 증가를 나타내었으며 cysteine 30~40ppm을 첨가한 것이 品質이 가장 좋았다. 더우기 耐老化性도 cysteine添加에 의해 改善시킬 수 있었다.

### 10. 微生物生育에 미치는 효과

駒形 등<sup>22)</sup>은 各種 아미노산의 抗菌性에 대하여 조사한 결과, glycine이 가장 有效하며 tryptophan과 phenylalanine에 약간의 抗菌性이 인정된다고 보고하였다. glycine의 作用은 세균에 대하여 特異의이며 糸狀菌 및 酵母에는 作用하지 않는다. 세균 중에서는 Bacillus 屬에 대한 作用이 강하다. 그림은 Bacillus subtilus에 대한 生育阻害效果를 나타낸 결과이다. glycine濃度로서 1~2%의 비교적 高濃度가 필요한 것은 아미노산이기 때문에 당연하다고 볼 수 있으며 이미 表 5에 나타낸 바와 같이 抗菌性과 동시에 風味 의向上과 抗酸



Growth curve of *Bacillus subtilus* AJ-1245 in the presence of glycine

化性 등의 綜合적인 效果를 이용하는 것이 合理的이라 생각된다.

아미노산과 還元糖에 의한 Maillard反應 生成物을 分劃하면 抗菌性을 나타내는 劃分이 얻어지며 또한 L-lysine과 glucose에 의한 反應生成物으로는 細菌의 生育을 촉진하는 경우도 있다.<sup>23)</sup>

### 11. 有害物質의 生育抑制作用

강력한 發癌物質로 알려진 nitrosamine은 水産物 등에 含有된 2級 amine과 아질산염의

로 형성되지만 1級 아미노기를 갖는 아미노산이 共存하면 2級 amine과 競合하여 nitrosamine生成이 억제된다. 이때 아미노산과 아질산의 反應은 van Slyke反應이며 아미노산은 질소가스와 有機酸으로 分解된다. 表 12는 아미노산 및 그 關聯物質에 의한 dimethylnitrosamine (DMNA) 生成抑制效果를 나타낸 결과이다.<sup>24)</sup>

## 12. 結 論

이상 기술한 바와 같이 아미노산의 食品에 대한 利用效果는 대단히 多方面에 걸쳐 있다. 또한 아미노산은 種類도 많기 때문에 이들을 보다 効率的으로 利用하기 위해서는 그 使用目的에 따라 安全性이 높고 綜合的인 效果를 얻을 수 있는 각 아미노산의 量과 그들의 組合에 關한 研究가 이루어져야 할 것이다.

本稿에서는 유리아미노산과 그 鹽에 대하여 기술했지만 아미노산 誘導體와 oligopeptide까지 범위를 넓힌다면 食品工業에 있어서 이들

의 應用의 可能性은 더욱 클 것이다. 그러나 安全性 및 價格面에서는 아미노산 및 아미노산鹽이 유리할 것이다.

우리나라에서도 현재 일부 아미노산 및 그 鹽이 大量 生産되고 있지만 의외로 이에 關한 應用研究는 미흡한 實情이다. 또한 아미노산 作用에 있어서도 아직 作用機構가 不明確한 점이 많기 때문에 이에 關한 基礎的인 研究와 더불어 새로운 應用 研究가 필요하다고 본다.

## 參 考 文 獻

- 1) 角田俊植 : Ajico News & Information, No. 68, (1978).
- 2) 千畑一郎 : New Food Industry, 10 (7) 1(1970).
- 3) Fox, S.W., K. Harada and D.L. Rohfling : Polyamino acids, Polypeptides and protein, ed. by M.A. Stahman, The Univ. Wisconsin Press, p.47, (1972).
- 4) Torii, K., Cagan, R.H. and Kare, M.R. : Glutamic acid ; Advances in Biochemistry and Physiology, p.1, ed. by L.J. Filer, JR. et. al., Raven press, New York (1979).
- 5) Wurtman, R.J. : 同上 p.389.
- 6) 化學市場研究所編 : アミノ酸工業の實態, 化學市場研究所 (1977).
- 7) 石田賢吾 : 食品工誌 25, 167, (1978).
- 8) 山本 淳 : 食品工業, 2, 34, (1970).
- 9) 元廣輝重 : New Food Industry, 11(7, 62, (1969).
- 10) Yohikawa, K., L.M. Libbey, W.Y. Cobb and E. A. Day : J. Food. Sci., 30, 991(1975).
- 11) Nunomura, N., Sasaki, M., M, Asao, Y. and Yokotsuka, T. : Agric. Biol. Chem, 40, 491(1976).
- 12) Clausen, D.F., W.O. Lundberg and G.O. Burr : J. Am. Oil Chemists' Soc. 24, 403(1967).
- 13) Marcuse, R. : Nature, 16, 886(1960).
- 14) Karel, M., S.R. Tannenbaur, D.H. Wallace and H. Maloney : J. Food Sci. 31, 892(1966).
- 15) Chang, R.W.H. and F.M. Jinn : J. An. Oil Chemists' Soc. 41, 780(1964).
- 16) 滿田久輝, 安本教傳, 岩見公和 : 栄養と食糧, 2, 217(1975).
- 17) Fueno, T., T. Ree and H. Eyring : J. Phys. Chem. 63, 1940 (1969).
- 18) Murat, P. and Walradt, J. : J. Food Sci., 33, 606(1968).
- 19) Song, P.C. and Chichester, C.O. : J. Food Sci., 32, 98(1967).
- 20) 北田長義, 島崎秀雄 : 食品と科學 11(4), 77(1979).
- 21) 藤原英樹 : New Food Industry, 23, 50(1979).
- 22) 駒形哲男, 小川 望, 福島 清 : 食衛誌 9, 289(1968).
- 23) Furukawa, H., Matsuo, H., Deguchi, T., Shiga, A. and Yamejima, H. : Agric. Biol. Chem., 32, 617(1968).
- 24) 山本 淳, 太田惠教 : 第63回必須アミノ酸研究 員會研究報告, p.1 (1973).
- 25) 太田惠教, 山本 淳 : 必須アミノ酸研究No.77, p.1 (1978)

12. 아미노산 및 關聯物質에 의한 dimethylnitrosamine 生成抑制效果

化 合 物	抑制率 %
對 照	0
Aspartic acid	60.5
Glutamic acid	67.0
Glycine	70.8
Proline	47.6
Lysine	78.5
Argine	76.3
Alanine	72.4
N-acetylalanine	2.4
Alaninemethylester	96.7
$\beta$ -alanine	74.7
Ethylamine	43.7
Glycylglycine	38.7

反應條件 : Dimethylamine 0.1M, NaNO<sub>2</sub> 0.1M, 아미노산類 0.05M, pH4.2, 50°C에서 2시간.