

유지의 산화에 대한 Methionine과 Lysine의 항산화 효과

박성원 · 안명수

성신여자대학교 식품영양학과

Antioxidative Effect of Methionine and Lysine on Oil Rancidity

Seong-Weon Park and Myung-Soo Ahn

Department of Food & Nutrition, Sungshin Women's University

Abstract

Soybean oil and lard containing different level (0.02, 0.1, 1%) of methionine, lysine and some antioxidants (TBHQ, α -tocopherol) were stored at 60°C and heated at 180°C to compare their antioxidative effects. Peroxide values (POV) and acid values (AV) of each oil were monitored. Methionine and lysine showed antioxidative effects in all concentration and the higher concentration, the higher effect. In case of incubating antioxidative effect of methionine was similar to that of TBHQ and that of lysine was considerably higher than that of α -tocopherol, but was lower than that of methionine. In case of heating the antioxidative effects of methionine and lysine were showed higher than those of TBHQ and α -tocopherol. Methionine and lysine also had higher antioxidative effects in animal fat than in vegetable oil. Synergistic effects among methionine, lysine and some food antioxidants were shown to be available in all substrates and the best effect was shown in substrate added compound of methionine and α -tocopherol.

1. 서 론

유지는 가공, 저장 및 유통과정 중에 열, 산소, 광선 등의 요인에 의하여 산화되어 과산화물을 형성함으로써 함유식품의 품질을 저하시키며 성장억제와 설사를 유발하는 등 인체에 독성을 나타내기도 한다. 최근 우리나라에서는 유지가공 식품의 종류가 다양화되고 즉석면류 등의 튀김식품의 소비량이 증가하고 있어 유지식품의 산화방지가 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.

유지산화를 억제하는 방법으로는 산소, 빛, 열 에너지의 차단, 광증감제 작용의 억제, 일중항 산소의 불활성화, 그리고 자유 유리의 안정화 등 여러가지가 있으나 항산화제를 첨가하는 방법이 가장 많이 이용되고 있다¹⁾.

지금까지 항산화제로 합성 항산화제인 TBHQ, BHT나 BHA 등 항산화력이 강하고 가격이 저렴한 phenolic 물질들이 보편적으로 사용되어 왔으나 인체에 미치는 독성이 커서 안정성 문제와 소비자들의 거부반응으로 인해 그 사용량이 감소하고 있는 추세이다^{2,3)}. 이에 따라 그 사용량을 규제하거나 잠정적인 사용금지를 취하게 됨으로써 천연 항산화제의 연구 개발에 관한 관심이 높아지고 있다.

이미 밝혀진 천연 항산화제들 중에서 아미노산은 지질의 산화에 대하여 항산화성이 있으며 유지에 첨가하였을 때 항산화 활성의 증가뿐만 아니라 softening과 유화성이 증가한다고 알려지면서 그들의 항산화 효과에

관해 많은 연구가 진행되고 있다.

특히 methionine과 lysine은 곡류의 제한 아미노산으로 식품의 강화에 많이 이용되고 있으며 유지의 산화에 대한 항산화성도 우수한 것으로 알려져 있다⁴⁻⁷⁾. 또한 이들은 TBHQ, tocopherol, flavonoid와 같은 1차 항산화제나 ascorbic acid, citric acid 등의 synergist와 상승 효과를 나타낸다고 보고되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

이에 본 연구에서는 동물성 유지인 라이드와 식물성 유인 대두유를 기질로하여 methionine과 lysine의 농도별 항산화 효과를 비교하고 적정농도를 설정하여 기존 항산화제인 TBHQ나 tocopherol과의 비교를 통해 이들의 항산화력의 범위를 추정하고자 하였다. 또한 tocopherol, ascorbic acid, citric acid와의 상승 효과에 관해서도 조사하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 기질로 사용한 식용유는 1992년 7월에 제조된 대두유(서울 하인즈 주식회사)와 라이드(롯데삼강 주식회사)로 항산화제가 첨가되지 않은 것을 구입하여 사용하였다.

항산화력을 측정하기 위하여 사용한 아미노산은 L-lysine(Tokyo Kasei Co., Japan)과 L-methionine(Katayama Chemical Co., Japan)이었으며 그 효과를 비교하기 위

하여 기존의 항산화제인 TBHQ(Tertiary butyl hydroquinone, Sigma Chemical Co., U.S.A)와 α -tocopherol (Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

항산화 상승효과 측정을 위하여 α -tocopherol, ascorbic acid(Sigma Chemical Co., U.S.A), citric acid(Sigma Chemical Co., U.S.A)를 혼합하여 사용하였다. 또한 아미노산과 항산화제들을 유지에 첨가하기 위하여 유화제로 span 20(Sorbitan monolaurate, Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였다.

2. 시료의 조제

Methionine과 lysine은 대두유와 라아드에 대하여 0.02%, 0.1%, 1% (w/w)씩 첨가하였으며 TBHQ와 α -tocopherol도 기질유지에 대하여 0.02% (w/w)가 되도록 첨가하여 시료를 조제하였다.

아미노산과 항산화제는 Shin 등¹¹⁾의 방법을 이용하여 유지에 첨가하였다. 즉 아미노산과 항산화제들을 각각 30% ethanol 용액에 녹인 후 유화제인 span 20을 용해시킨 유지에 서서히 첨가하면서 hot plate magnetic stirrer로 교반하였다. 이때 hot plate의 온도는 60°C 였으며 아미노산과 항산화제를 녹인 용액과 span 20은 각각 1%와 0.1% (w/w) 농도가 되도록 유지에 첨가하였다. 그리고 유지에 30% ethanol 용액과 span 20만을 첨가하여 control로 사용하였다.

Methionine과 lysine의 식품 항산화제에 대한 상승효과를 측정하기 위하여 유지에 각 아미노산과 항산화제의 동량 혼합물(w/w)을 0.02% 농도가 되도록 첨가하였다.

3. 항온저장 및 가열조건

위 시료를 50 ml 비이커에 20 g씩 담아 60±2°C 로

유지된 항온기에서 40일간 저장하면서 5일 간격으로 시료를 채취하여 유지의 자동산화에 대한 각 항산화제의 효과를 관찰하였으며 상승효과도 같은 방법으로 측정하였다.

또한 유지의 가열산화에 대한 각 항산화제의 효과를 알아보기 위해 시험관에 20 g씩 담은후 oil bath 내에서 180±2°C 로 40시간 동안 가열하면서 4시간 간격으로 시료를 채취, 산패도를 측정하였다.

4. 시료유의 산패도 측정

항온저장 및 가열시 각 시료유지의 산패도를 알기 위하여 산가(Acid value, AV)와 과산화물가(Peroxide value, POV)를 측정하였다. 산가는 표준유지분석 시험법¹²⁾에 의하여 과산화물가는 AOCs법¹³⁾에 따라 측정하였으며 과산화물가는 meq/kg oil로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 유지의 항온저장시 Methionine과 Lysine의 항산화 효과

대두유와 라아드에 methionine과 lysine을 1, 0.1, 0.02%씩, 그리고 TBHQ와 α -tocopherol을 0.02%로 각각 첨가하여 60±2°C 에서 40일간 항온저장 하면서 산패도를 측정하여 항산화 효과를 비교하였다.

항온 저장시 각 기질유지의 과산화물가는 Fig. 1과 2에 나타난 바와 같다. 대두유에 대하여 methionine은 TBHQ와 비슷한 항산화 효과를 나타내었고 첨가량이 증가함에 따라 효과도 증가하였다. 특히 methionine을 1% 첨가한 경우는 TBHQ와 같은 강한 항산화 효과를 나타내었다.

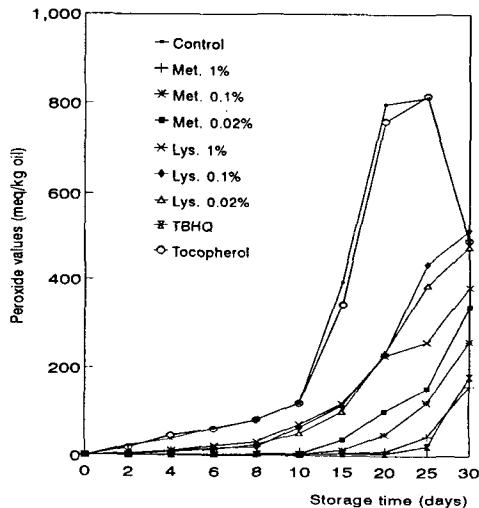


Fig. 1. Changes in peroxide values of soybean oil added methionine and lysine during storage at 60°C.

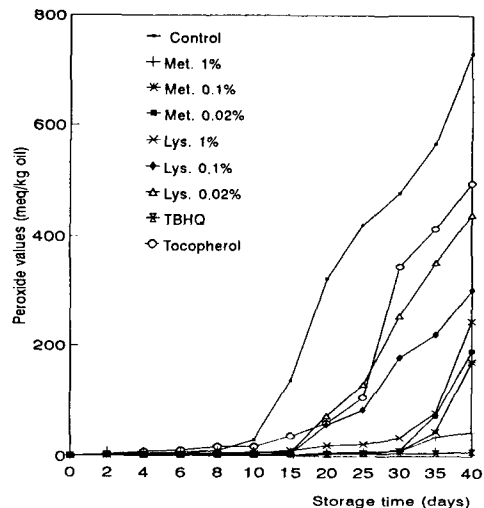


Fig. 2. Changes in peroxide values of lard added methionine and lysine during storage at 60°C.

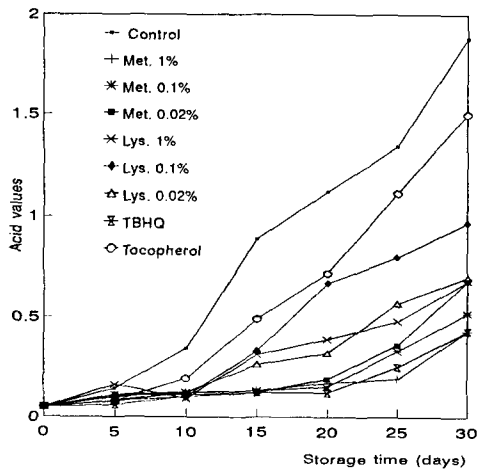


Fig. 3. Changes in acid values of soybean oil added methionine and lysine during storage at 60°C.

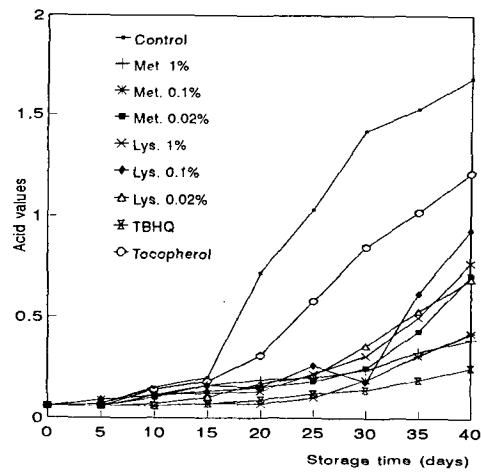


Fig. 4. Changes in acid values of lard added methionine and lysine during storage at 60°C.

또한 lysine은 methionine과 control의 중간 정도의 항산화력을 나타내었으며 이는 유등¹⁴⁾이 어유-casein system에서 이들의 항산화력을 비교하였을때 lysine의 항산화력이 methionine의 절반 정도였다고 보고한 결과와 일치하였다. lysine의 농도별 항산화 효과는 저장 10일에 0.02% > 0.1% > 1%의 순서를 보였으나 10일 이후에는 1% 첨가 시료의 산화가 억제되어 30일에는 methionine과 마찬가지로 1% 농도로 첨가한 것이 효과가 가장 좋은 것으로 나타났다.

α -tocopherol은 저장기간 전반에 걸쳐 control과 비슷한 값을 보여 항산화 효과가 없는 것으로 나타났으며 저장 초기에는 오히려 과산화물가가 control 보다 높아 산화 촉진작용을 나타내었다.

이에 비하여 라이드는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 control의 초기값이 대두유 보다 조금 높았으나 10일 후에는 29.45 meq/kg oil로 되어 대두유에 비해 산화율이 매우 낮은 것으로 나타났다. methionine을 첨가한 경우 값이 거의 증가하지 않았으며 1% > 0.1% > 0.02% 순서로 항산화 효과를 나타냈으나 농도에 따른 효과의 차이가 매우 적었으며 대두유에서와 마찬가지로 methionine이 α -tocopherol 보다 항산화 효과가 월등히 좋은 것으로 나타났다.

Lysine을 첨가한 시료도 매우 낮은 값을 나타내었고 methionine과 같이 1% 첨가하였을 때 가장 효과가 좋았으며 역시 농도간에 차이는 크지 않았다.

아미노산이 항산화 효과를 나타내는 기전은 명확하게 밝혀져 있지 않으나 lysine의 경우 primary amino group이 주된 역할을 하며 ϵ -위치의 side chane amino group도 약하지만 보조작용을 하는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾. 또한 methionine은 내부에 있는 S 원자에 의한 전하이동이 용이하므로 과산화물과 쉽게 반응하여 me-

thionine sulfoxide를 생성하므로 산화의 연쇄반응을 차단하는 것으로 해석되고 있다¹⁶⁾.

α -tocopherol은 대두유에서 산화 촉진제로 작용한 것과는 달리 약하지만 항산화 효과를 나타내었다. Cort¹⁷⁾는 천연 항산화제인 tocopherol이 동물성 유지에서는 매우 효과가 크나 식물성 유지에서는 그 효과가 낮으며 합성 항산화제보다 항산화 효과가 매우 낮다고 보고하였다.

각 시료유를 60±2°C에서 40일간 항온·저장시 산가의 변화는 Fig. 3과 4에서 보는 바와 같다. methionine은 과산화물가의 경우와 유사하게 저장 기간 전반에 걸쳐 낮은 값을 나타내었고 TBHQ와 비슷한 정도의 항산화력을 나타내어 뚜렷한 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다.

라이드의 산가가 대두유보다 증가 폭이 훨씬 적었으며 methionine과 lysine의 첨가 농도별 항산화 효과는 둘다 1%를 첨가하였을 때 가장 효과가 좋은 것으로 나타나 0.02~1% 농도 범위에서는 일반적으로 첨가 농도가 증가할수록 항산화력도 증가하는 것으로 나타났다. Marcuse 등¹⁸⁾이 고농도의 아미노산이 역으로 산화를 촉진시킨다고 보고한 것에 의하면 본 실험에서 사용한 농도 이상에서는 산화 촉진 효과가 나타날 수 있을 것으로 생각된다.

각 항산화 물질을 첨가한 기질 유지를 항온 저장시 키면서 과산화물가가 40 meq/kg oil이 될때까지의 소요 시간을 유도기간으로 설정하여 control의 유도기간과 각 기질들의 유도기간을 측정 한 결과는 Table 1과 같다.

대두유에서는 methionine 첨가군과 TBHQ 첨가군이 유사한 유도기간을 나타내었고 α -tocopherol 첨가군은 오히려 control의 유도기간보다 단축된 것으로 나타났다.

대두유에서 methionine과 lysine의 첨가 농도별 유도 기간을 살펴보면 methionine은 산가나 과산화물가에서

Table 1. Effect of methionine and lysine on induction periods of oil during storage at 60°C

Antioxidant (%)	Induction period(days)	
	Soybean oil	Lard
Control	6	11
Methionine		
1	26	36
0.1	20	34
0.02	16	32
Lysine		
1	9	34
0.1	9	19
0.02	10	17
TBHQ		
0.02	28	50
Tocopherol		
0.02	4	16

나타난 경향과 일치하여 농도가 높을 수록 유도기간이 연장되는 것으로 나타났으나 lysine은 유도기간 연장에 있어 농도간에 별 차이가 없는 것으로 나타났다.

라아드의 경우에는 대두유보다 2배 정도 길었으며 TBHQ가 methionine보다 유도기간을 길게 연장시킨 것으로 나타났고 α -tocopherol은 대두유에서 유도기를 단축시킨 반면 라아드에서는 lysine 0.02%와 비슷한 정도로 유도기를 연장시켰다.

이상의 결과에서 아미노산이 과산화물 생성과 유리지방산 생성을 억제하여 지방의 산패도를 낮출 뿐만 아니라 유도기간을 연장시키는 항산화제로 작용한다는 것을 알 수 있었으며 또한, 아미노산과 tocopherol 같은 천연 항산화 물질은 식물성 유지보다 동물성 유지에서 더 높은 효과를 발휘하는 것을 알 수 있었다.

2. 유지의 가열시 methionine과 lysine의 항산화 효과

튀김유로 많이 이용되는 대두유에 methionine과 lysine을 각각 1%, 0.02%, 그리고 TBHQ와 α -tocopherol을 각각 0.02%씩 첨가하여 180±2°C에서 40시간 동안 가열하면서 4시간 간격으로 산패도를 측정하였다.

각 기질유지의 가열시 과산화물가와 산가의 변화는 Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 대두유 control에서 급격하게 증가하였다. 그러나 methionine 첨가시 매우 좋은 항산화 효과를 보여 주었고 lysine은 methionine 보다는 약하지만 항산화 효과를 나타내었다. 그리고 유지의 항온저장시와 마찬가지로 가열시에도 methionine과 lysine을 1% 첨가한 시료가 0.2% 첨가한 시료보다 산화에 안정한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 methionine과 lysine을 첨가한 대두유를 가열하는 동안 열에 의해 methionine은 분해되어 methional을 생성하고 lysine은 Schiff's base를 형성하여 이들에 의해 유지의 산화가 억제된다는 이론¹⁹⁾과 같은 경향을 보인다.

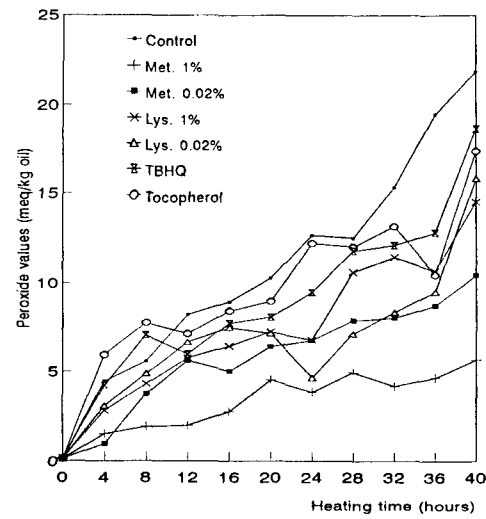


Fig. 5. Changes in peroxide values of soybean oil added methionine and lysine during heating at 180°C.

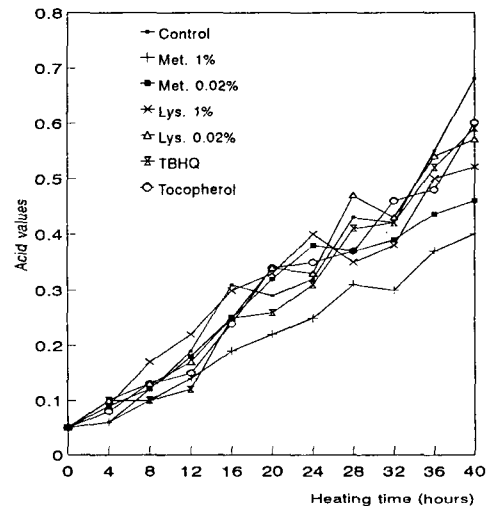


Fig. 6. Changes in acid values of soybean oil added methionine and lysine during heating at 180°C.

TBHQ는 유지의 자동산화시와는 달리 가열산화에 대한 항산화 효과가 매우 적은 것으로 나타났으며 이는 합성항산화제인 TBHQ가 열에 매우 불안정하고 가열에 의해 증발, 분해되어 항산화 효과가 현저하게 감소한 것으로 생각된다.

3. Methionine과 lysine의 기존 항산화제에 대한 상승 효과

Methionine과 lysine을 몇가지 기존의 항산화제와 공용시 그들의 상승효과 여부를 알아보기 위해 동량의 α -tocopherol, ascorbic acid, citric acid와 혼합한 후 대두

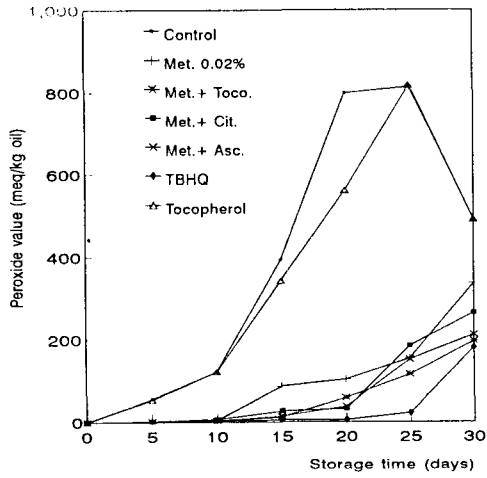


Fig. 7. Synergistic effect of methionine for antioxidant by peroxide values of soybean oil during storage at 60°C.

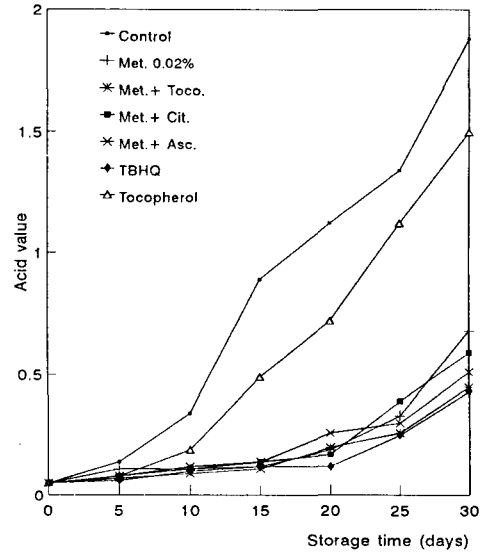


Fig. 9. Synergistic effect of methionine for antioxidant by acid values of soybean oil during storage at 60°C.

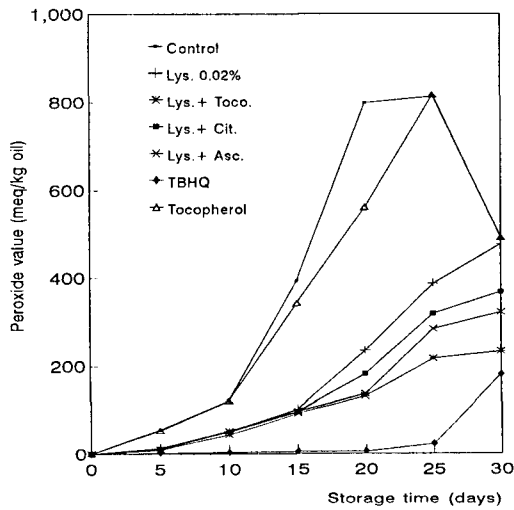


Fig. 8. Synergistic effect of lysine for antioxidant by peroxide values of soybean oil during storage at 60°C.

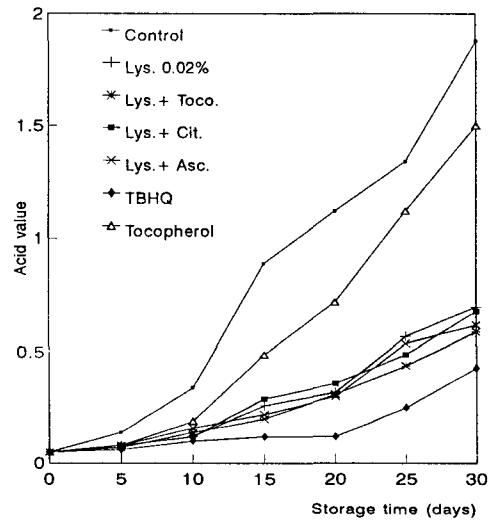


Fig. 10. Synergistic effect of lysine for antioxidant by acid values of soybean oil during storage at 60°C.

유에 0.02% 첨가하여 60±2°C 에서 30일 동안 저장하면서 5일 간격으로 산패도를 측정하였으며 각 기질유지의 과산화물가와 산가의 변화는 Fig. 7~10에 나타내었다.

湯木²⁰⁾은 methionine과 lysine이 tocopherol과 synergist들의 항산화성을 증가시켰다고 보고하였는데 이와 일치되는 결과를 얻을 수 있었다.

Methionine과 lysine만을 각각 0.02% 첨가한 것과 비교할 때 다른 항산화제와 공용시 값의 증가가 더 낮아 항산화 상승효과가 있는 것으로 나타났으며 lysine보다 methionine이 더 좋은 효과를 보였다. 특히, methio-

nine+tocopherol 첨가군이 TBHQ 첨가군과 비슷한 항산화 효과를 보였고 모두 α-tocopherol 첨가군보다 효과가 월등히 높은 것으로 나타나 methionine과 lysine이 기존의 항산화제들에 대하여 상승효과가 있음을 알 수 있었다.

또한 1차 항산화제로 작용하는 tocopherol에 대한 이들 아미노산의 상승효과가 synergist로 작용하는 ascorbic acid나 citric acid에 대한 상승효과 보다 더 높은 것을 알 수 있었다.

IV. 요 약

대두유와 라이드의 항온저장 및 가열시 methionine과 lysine의 첨가농도에 따른 항산화 효과 및 기존 항산화제들의 항산화력에 대한 상승효과를 비교 연구하였다.

유지의 항온(60±2℃) 저장시 methionine과 lysine을 각 농도별로 첨가한 경우 모든 시료에서 항산화 효과를 보였으며 그 중에서 methionine을 1% 첨가하였을 때 가장 효과가 좋았고 그 정도는 TBHQ를 첨가한 경우와 유사하였으며 tocopherol 보다 월등히 높은 항산화 효과를 보였다. 그리고 이들의 항산화 효과는 농도증가에 따라 비례적으로 증가하였으나 농도간에 큰 차이는 없었다. 즉 이들의 항산화 효과는 TBHQ>methionine 1%>methionine 0.1%>methionine 0.02%>lysine 1%>lysine 0.1%>lysine 0.02%>tocopherol 순이었다. 또한 아미노산, TBHQ, tocopherol 모두 식물성유 보다 동물성유지에서 더 큰 항산화력을 나타내었다.

유지 가열(180±2℃)시 methionine과 lysine을 각 농도별로 첨가한 모든 시료에서 항산화 효과가 나타났고 TBHQ는 자동사와시와는 달리 항산화 효과가 크게 떨어졌으며 이들의 항산화 효과의 크기 순서는 methionine 1%>methionine 0.1%>methionine 0.02%>lysine 1%>lysine 0.1%>lysine 0.02%>tocopherol, TBHQ 순이었다.

Methionine 및 lysine을 tocopherol, ascorbic acid, citric acid와 혼합하여 대두유에 첨가하였을 때 tocopherol과의 혼합물이 가장높은 상승효과를 나타내었으며 ascorbic acid 및 citric acid와의 혼합물도 약하지만 상승효과를 나타내었다.

따라서 methionine과 lysine은 유지에 대하여 항온저장 또는 가열시 모두 항산화 효과가 있으며 특히 가열시와 동물성 유지에 대하여 그 효과가 우수하고 식품항산화제에 대한 상승효과도 크다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- 한대석, 이옥숙, 신현경: 천연 산화방지제가 어유의 산화안정성에 미치는 영향, 한국식품과학회지, 23(4): 433-6(1991).
- 구본순, 안명수: 조미용 유상 sauce류의 개발에 관한 연구, 한국조리 과학회지, 8(2): 31-41(1992).
- 최웅, 신동화, 장영삼, 신재익: 식용유지에 대한 불나무 추출물의 항산화 효과, 한국식품과학회지, 24(4): 320-5(1992).
- Karel, M., Tannenbaum, S.R., Wavace, D.H.: Antioxidation of methyl linoleate in freeze-dried model system. III. Effect of added amino acid, *J. Food Sci.*, 31: 892-6(1966).
- 梶本五郎: 抗酸化劑の理論と實際, 三秀書房(1988).
- Gardner, H.W.: Lipid hydroperoxide reactivity with protein and amino acids: A review, *J. Agr. Food Chem.*, 27(2): 220-9(1979).
- 송영옥, 최홍식: 미강의 산화 지질이 단백질과 효소의 활성에 미치는 영향에 관한 연구, 한국식품과학회지, 22(5): 590-5(1990).
- 송영옥, 최홍식: 미강 저장중 지방의 산패에 따라 생성된 산화 지질이 단백질의 기능기에 미치는 영향에 관한 연구, 한국식품과학회지, 22(5): 596-601(1990).
- Sims, R.J., Fioriti, J.A.: High temperature reactions of fats with amino acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52: 144-7(1975).
- Ahmad, M.M., Alhakim, S.: The effect of amino acid on the activity of synergists and phenolic antioxidants in two vegetable oils, *Iraqi. J. of Agricultural Sci.*, 5(2): 21-31(1987).
- Shin, H.K., Han, D.: Antioxidative effect of ascorbic acid solubilized in oil via reversed micelle, *J. Food Sci.*, 55(1): 247-52(1990).
- 표준유지 분석시험법: 일본유화학협회, 2.4.1-83(1984).
- A.O.C.S: *Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am. oil Chem. Soc., Chicago, Method Cd 8-13(1964).
- 유성화: Casein 어유 모델 시스템에 있어서 지질 산화와 단백질 특성 변화에 미치는 아미노산 첨가의 영향, 한국영양식량회지, 19(5): 387-394(1990).
- Chen, Z.Y., Nawar, W.W.: The role of amino acids in the autoxidation of milk fat, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68(1): 47-50(1991).
- Takizawa, Y., Octani, A., Makabe, Y.: Antioxidative activities of amino acids in the presence of quercertin, *J. Japan Oil Chem. Soc.*, 29(3): 199-200(1980).
- Cort, W.H.: 6-hydroxy chroman-2-carboxylic acid; Novel antioxidant, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51(6): 200-7(1974).
- Marcuse, R., Sims, R.J.: The effect of amino acid on the oxidation of linoleic acid and it's methyl ester, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39: 97-103(1962).
- Riisom, T., Sims, R.T.: Effect of amino acids on the autoxidation of safflower oil in emulsions, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 57: 354-9(1980).
- 湯木悦二: Effect of amino acids on the deterioration of oil during pan-frying, *調理科學*, 24(1): 2-5(1991).