

첨채폐당밀성분베타인의 항균작용

사야마 코우지
일본첨채제당(주)종합연구소

들어가며

베타인은 1866년 C. sheibler 에 의해 첨채의 농축액으로부터 분리되어, 첨채의 학명인 *Beta vulgaris* 로부터 이름이 지어졌다. 오늘날에는 아미노산의 N-토리알킬치환체의 총칭으로 불리우고 있지만, 첨채에 포함되어 있는 베타인은 토리메틸그린신이다. 따라서, 이곳에서는 토리메틸그린신을 베타인으로 부르기도 한다.

베타인은 동물계, 식물계에 넓게 퍼져있어, 메틸기의 도나로서 지질의 대사에 관여하는 것이 알려져 있다. 한편, 베타인의 분포, 화학적/생화학적성질/제조법/용도등에 대해서는 이와시나(인명)가 구체적으로 정리했으며, 그 외에도 Steinmetzer, 오오타(인명)의 보고가 있다.

첨채에 있어서 베타인의 생화학적역할은 아직 확실하지 않지만, 숙성한 뿌리부분은 메틸기의 도나로서가 아닌, 외적 스트레스(동결, 건조, 고염농도등)에 대한 항상성을 유지하기 위해 기능하고 있는 것으로 추정된다. 본고에서는 베타인의 항균작용에 대해서 설명한다.

1. 베타인의 항균작용에 관한 연구의 단서

1976년 이노우에와 가와사키(인명)는 가공식품의 품질개선방법이라는 이름으로 특허를 냈다. 식품의 가공공정에 베타인을 첨가해 가열처리하거나 가공후에 베타인을 첨가/침투시켜 가열하면, 식품의 보존성이 개선된다는 내용이었다. 또, 베타인의 첨가량은 2~8%의 범위가 양호하다고 했다. 베타인이 일부 병리균의 생육을 저지시키는 효과가 있다는 것은 알려져 있었지만, 식품의 보존성에 이용한 것은 이 특허가 처음이었다.

당시 우리는 첨채폐당밀로부터 베타인을 크로마토그래피를 이용해 회수하는 방법을 확립해, 파이롯트플랜트를 설치해 베타인의 시착을 실시, 동시에 용도개발을 추진하고 있었다 (이노우에가 사용한 베타인도, 우리가 제공한 것이다). 우리는 곧 추가실험을 실시했다.

가지고 있던 보존균주를 이용해, 베타인의 항균스펙트를 그리신과 비교했다. 결과는 표 1 과 같다. 베타인의 최소발육저지농도(MIC)은 그리신보다 높은 것으로 인정돼, 항균성을 가진다고는 생각되지 않았다. 또한, 가열효과에 대해서도 균주에 따라서는 베타인이 보호적으로 작용하는 것이 인정됐다.

그러나, 흥미있는 데이터로 나왔다. 즉, 그림 1 에서 알 수 있듯이, 베타인의 항균스펙트

이 식염과 비슷한 경향이 있었다. 또한, 베타인과 식염 MIC의 수분활성치와 각균주의 증식에 필요한 최저수분활성의 문헌치가 거의 일치했다. 이상의 결과로부터, 베타인에는 그리신과 같은 특수한 항균력은 존재하지 않으며, 식염과 같은 수분활성 저하작용에 의한 약간의 항균력이 있는 것으로 여겨졌다.

한편, 이노우에와 가와사키(인명)의 특허는 1986년 1월에 공표되었지만, 일본회슈거사가 제출한 이의신청이 인정되어, 거절사정(拒絶査定) 중이다.

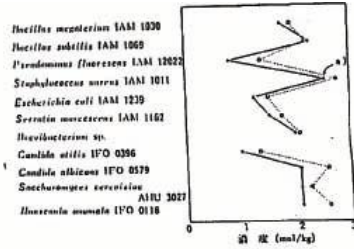


그림 1 베타인과 식염의 항균스펙트럼

菌 株	最小培養阻止濃度 (重量%)	
	ベ タ イ ン	グ リ シ ン
<i>Bacillus megaterium</i> IAM 1030	22	1>
<i>Bacillus subtilis</i> IAM 1069	25	1>
<i>Pseudomonas fluorescens</i> IAM 12022	16	6
<i>Staphylococcus aureus</i> IAM 1011	32	8
<i>Escherichia coli</i> IAM 1239	18	2
<i>Serratia marcescens</i> IAM 1162	20	10
<i>Brevibacterium</i> sp.	24	14<
<i>Candida utilis</i> IFO 0396	15	14
<i>Candida albicans</i> IFO 0579	30	14<
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> AHU 3027	26	14<
<i>Hansenula anomala</i> IFO 0118	30	14<

표 1 베타인과 그리신의 항균스펙트럼

2. 수분활성을 중심으로 한 베타인의 항균작용

베타인의 항균작용이 수분활성화와 관계가 있다는 관점에서 실험을 실시했다. 그 결과에 대해 서술한다.

2.1 베타인의 수분활성

수분활성의 측정에는 Liffit 사의 측정기를 사용, 가리브레이션에는 $BaCl_2 \cdot H_2O$ 포화 용액($A_w=0.90$)을 사용했다. 측정은 20도의 항온에서 2시간 방치후 실시했다. 베타인 농도와 수분활성의 관계를 표 2에 보였다. 농도의 증가와 함께 수분활성이 저하하는 것을 확인했다.

베타인濃度 (重量%)	水分活性 (A_w)
10	0.98
20	0.96
30	0.93
40	0.89

표 2 베타인의 농도와 수분활성의 관계

2.2 활성분자량(가설)에 의한 수분활성조정제의 분류

수분활성은 Raoult의 법칙이 적용되는 농도범위에서 다음과 같은 식이 성립했다.

$$AW = N_w / (N_w + N_s)$$

단, N_w 는 용액중의 물의 몰수, N_s 는 동용액중의 용질의 몰수이다. 어떤 물질의 수분활성과 농도를 알고 있는 경우, 이 식으로부터 그 물질의 분자량을 구하는 것이

가능하다. 예를 들면, 베타인 10%용액의 수분활성은 $A_w=0.98$ 이다. 이 것으로부터 베타인의 분자량을 구하면 다음과 같다.

$$(90/18)/(90/18+10M)=0.98$$

이로부터 $M=100$ 라고 계산된다. 이 수분활성에서 구해진 분자량을, 여기서는 활성분자량이라고 부르기로 한다. 여러가지 수분활성측정결과로부터, 상용되는 농도범위에서의 각종수분활성조정제의 활성분자량을 구해, 분류한 결과를 표 3 에 보인다.

활성분자량은 분자량에 거의 비례하며, 분해도에 반비례한다. 따라서, 활성분자량이 작은 물질일수록 수분활성을 저하시키며, 침투압을 높이는 것이 예상된다.

표 3 에서 보면, 활성분자량으로 비교 할 경우 베타인과 그리신은 식염과 같은 레벨의 수분활성에 3 배, 쇼당에서는 9 배의 농도를 필요로 하는 것이 예상된다. 그리신은 세균을 대상으로 한 항균작용 주작용으로 인정되며, 이 농도보다 MIC 는 낮은 수치가 된다.

蔗糖分子量	食塩に対する比	使用濃度 (重量%)	水分活性調整剤 (分子量)
33	1	6~15	食塩 (58.5)
70	2	5	乳糖ナトリウム (112)
			糖酸ナトリウム (82)
100	3	10	ベタイン (117)
			グリセリン (75)
			グリセリン (92)
			L-グルタミン酸ナトリウム (187)
150	4.5	10~30	グルコース (180)
			ソルビトール (182)
			プロピレングリコール (76)
300	9	5~40	シロ糖 (242)

표 3 활성분자량(가칭)에 의한 수분활성조정제의 분류

2.3 베타인과 그리신의 항균작용

베타인과 그리신의 고농도역(10~30%)에서의 실험예에 대해 설명한다.

실험은 나라하라(인명)의 보고에 준하여 실시했다. 즉, 표 4 에 있는 Czapek 개현배지에 시료를 소정량첨가해, 120 도, 20 분간 살균했다. 한편, 배지의 pH 는 6.5~6.8 로 했다.

결과의 판정은 다음과 같이 실시했다. *Aspergillus oryzae* IAM 2600 의 포자현탁도액을 적신 종이를 약 3cm 떨어진 곳에서 2 장을 겹친다. 양쪽의 균시(균의 끈)가 연결된 것을 (+5), 전혀 생육되지 않은 것을 (-)로, 판별이 어려운 것을 (±)로, 조금 생육한 것을 (+1)로 해, 생육의 정도를(+1)에서(+5)로 5 단계 평가했다. 결과를 표 5 에 보인다.

결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 베타인은 10%에서 약간의 항균작용이 있으며, 농도가 높아질수록 현저해지며, 30%에서 완전히 곰팡이의 생육을 저지한다.
- (2) 그리신은 20%에서 약간, 30%에서 현저한 항균작용을 가진다. 베타인보다 낮은 효과의 결과이지만, 수분활성의 수치를 보면, 고농도에서 그리신의 일부가 석출된 것이 예상된다. 곰팡이의 경우, 그리신도 수분활성저하 작용에 의해 항균작용을 보이는 것으로 예상된다.
- (3) 베타인과 그리신의 혼합사용에 의한 상승효과는 인정되지 않았다.

シロ糖	3.0
尿素	2.0
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5
K ₂ HPO ₄	1.0
NaCl	0.5
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.01
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.03
無天	20.0

試料名	濃度 (重量%)	水分活性 (Aw)	培養日数											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
無添加		0.980	-	-	±	+2	+5							
ベタイン	10	0.901	-	-	-	±	+1	+3	+5					
	20		-	-	-	-	-	-	-	+2	+3	+5		
	30		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
グリシン	10	0.930	-	±	+2	+4	+5							
	20		-	-	-	+1	+2	+4	+5					
	30		-	-	-	-	-	±	+2	+3	+4	+4	+5	
ベタイン +	5+5	0.899	-	+1	+3	+5								
	10+10		-	-	-	+2	+4	+5						
	15+15		-	-	-	-	±	+1	+1	+2	+3	+4		

표 4 배지조성(g/l)

표 5 고농도역에서의 베타인과 그리신의 항균시험

2.4 베타인의 항균작용의 실용시험

베타인의 항균작용을 실제 식품에 응용한 예를 몇가지 적는다.

(1) 빵에 대한 베타인의 항균작용

소맥분에 대한 베타인을 10%까지의 배합비율로 첨가해, 실험했다. 이 절편에 *Aspergillus niger* IAM 3001, *Penicillium deklauxi* IAM7010 의 포자를 접종해, 30 도에서 배양시켜 생육상황을 관찰했다. 결과를 표 6 에 실는다. 균체의 생육을 5 단계로 표시했다. 그 결과, *Aspergillus niger* IAM 3001 의 경우, 베타인 5%에서 하루, 10%에서 2 일간 생육을 지연시켰다. 한편, *Penicillium deklauxi* IAM7010 에서는 베타인 3%에서 하루, 10%에서는 4 일간 지연시키는 효과가 있었다.

試料名	濃度 (重量%)	水分活性 (Aw)	培養日数											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
無添加		0.980	-	-	±	+2	+5							
ベタイン	10	0.901	-	-	-	±	+1	+3	+5					
	20		-	-	-	-	-	-	-	+2	+3	+5		
	30		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
グリシン	10	0.930	-	±	+2	+4	+5							
	20		-	-	-	+1	+2	+4	+5					
	30		-	-	-	-	±	+2	+3	+4	+4	+5		
ベタイン +	5+5	0.899	-	+1	+3	+5								
	10+10		-	-	-	+2	+4	+5						
	15+15		-	-	-	-	±	+1	+1	+2	+3	+4		

표 6 식빵에 대한 베타인의 항균작용

(2) 적시는 방법에 따른 베타인의 항균작용

베타인 용액에 적시고, 표면에 베타인을 바르는 경우의 효과를 시험했다. 시중에서 판매되는 어묵을 1cm 두께로 잘라, 각종 농도의 베타인용액 100ml 중에 10분간 끓였다. 그 후, 샤레에 옮겨 실온에 방치했다. 건조를 방지하기 위한 가제를 물에 적셔 동봉했다.

결과를 표 7 에 적었다. 무처리의 경우는 2 일째에 변색, 악취를 풍겼다. 네트의 발생도 인정됐다. 베타인 용액에 적신 경우, 10%는 네트방지에 유효했지만, 3%에서는 무처리와 차이가 없었다.

試料	ベタイン添加量(重量%)		
	0	3	10
A	2日目*	2日目	5日以上
B	#	3日目	#
かまぼこ	#	#	#
C	#	#	#
D	#	2日目	#
E	#	#	4日目
はんぺん	#	#	#

표 7 네토허발생에 대한 베타인의 지연효과

(3) 베타인을 이용한 생선의 보존방법

고등어의 머리와 내장을 제거하고, 일정량의 베타인을 손으로 발라, 신문지로 포장해, 그위에 비닐봉지에 넣어, 폴리프로필렌용기에 넣어, 실온에서 4주간 보존했다. 일주일 간격으로 수분, pH 그리고 휘발성염기질소(VBN)를 측정했다

VBN의 결과를 그림 2에 보였다. 무첨가의 경우, 일주일에 46mg/100g으로 완전히 부패되었다. 그에 비해, 베타인의 첨가량이 늘어날 수록 VBN의 생성량은 감소해, 10%에서는 일주일간 20%에서는 이주간 30%이상의 첨가에서는 식염 40%와 같은 정도인 4주간의 보존효과를 가졌다.

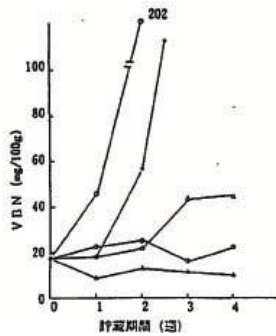


그림 2 고등어의 보존방법

(4) 실용화 시험의 고찰

실험결과, 베타인의 사용농도를 높이지 않으면 항균작용을 얻을수 없다는 것이 밝혀졌다. 그러나, 베타인을 다량첨가 할 경우, 제품의 맛에 영향을 끼치게 된다. 따라서, 베타인을 항균제로서 사용하는 것은 곤란하다고 여겨진다.

독성이 없는 수분활성제로서 식염과 쇼당이 있지만, 맛과 건강보건상 과잉섭취를 피할 필요가 있다. 최근에는 각종 물질의 배합에 의해, 맛에 장애를 일으키지 않는 수분활성저하제의 개발이 추진되고 있다. 이러한 의미에서 보면, 베타인도 맛에 영향을 끼치지 않는 농도안에서는 유용한 소재의 하나라고 생각된다.

3. 실용화의 상황

앞에서 설명한 이노우에(인명)의 특허가 발단이 되어, 식품품질개량제로서의 베타인 시장은 조금씩 증가하고 있으면, 올해는 40톤의 수요가 예상된다.

그러나, 베타인에는 그리신과 같은 특수한 항균효과가 없으며, 단지 수분활성

저하작용을 활용하는 것이 된다. 따라서, 다른 항균물질과 수분활성저하제와의 조합을 통해, 사용하는 식품의 적절한 사용법을 개발하는 것이 중요하다.

스기노와 야마모토(인명)는 베타인과 그리신, 유기산염을 적당량함유해 사용하는 특허를 가지고 있어, 베타인의 수분활성저하작용을 활용하는 좋은 방법으로 여겨진다. 야마모토(인명)는 현재 베타인의 용도개발에 관한 가장 많은 노하우를 가지고 있으며, 베타인을 단순한 수분활성조정제로서만이 아니라, 식품맛의 개선, 발효촉진등 폭넓은 활용을 추진하고 있다.

또한, 수분활성저하제만을 목적으로 이용하고 있는 사용자도 많지만, 한가지 흥미있는 점은 예상되는 수치보다 큰 A_w 저하 효과가 얻어지고 있다는 점이다. 그 원인에 대해서는 검토를 계속하고 있지만, 각사의 기업비밀에 속하기 때문에 검토에 어려운 점이 많다.

베타인은 그리신과 달리 용액도가 높고, 당과 반응해도 변색하지 않는다는 특징이 있다. 또한, 매우 안전한 천연품이기 때문에 앞으로는 그 수분활성저하작용을 활용한 식품의 보존성개발에 이바지 할 것으로 기대된다.

마치며

세계적으로 볼때, 베타인을 가장 많이 사용하고 있는 것은 배합사료의 분야이다. 유럽에서는 닭과 돼지등 단장(單腸) 식물의 사료첨가물과 양어용사료, 애완동물의 사료로서 연간 3000 톤정도가 사용되고 있다.

또한, 베타인은 콜린과 레시틴등과 같은 지방간을 억제하는 lipotropic substance 에 속한다. 이 기능을 살린 식품개발도 흥미있는 테마이다.

특히, 베타인에는 쓴맛을 띤 특이한 단맛과 약간의 맛있는 맛이 있으며, 게/오징어/새우 등의 어패류의 맛에 관여하는 것이 알려져 있다. 이러한 특징을 살린 용도개발도 진행되고 있어, 기대가 된다.

첨채의 베타인 성분은, 생중량당 0.2~0.3%이다. 현재, 북해도에서는 약 400 만톤의 감채가 매년 생산되고 있는 점으로 보아, 약 만톤의 베타인이 함유되어 있는 것으로 보여진다. 소비시장이 있다면, 이 중 상당부분이 회수 가능하다고 여겨진다.

농작물의 완전자율화가 강요되고 있는 북해도농업에 필요한 것은, 생산코스트의 낮추고 동시에 부가가치를 높인 상품의 개발이다. 감채당공업도 예외는 아니다. 이 점에서 베타인의 유효용도 개발은 매우 중요하며, 앞으로의 발전을 기대한다.