

Élelmiszerek és takarmányok D-aminosav tartalma III. Jelentőségük, meghatározásuk és fiziológiai hatásuk a szakirodalom alapján

Csapó János¹, Csapóné Kiss Zsuzsanna¹, Staffan Folestad² és Anna Tivesten²

¹PANNON Agrártudományi Egyetem Állattenyésztési Kar, Kaposvár

²Department of Analytical and Marine Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden

Érkezett: 1993. január 12.

Az élelmiszerek nagy mennyiségben tartalmaznak olyan idegen eredetű, nem természetes anyagokat, melyek nagymértékben befolyásolhatják annak emészthetőségét (Finley & Schwass, 1983). Ilyenek például a D-sztereoizomer aminosavak, melyek a közösleges L-sztereoizomer aminosavakból képződnek vagy az előállítás folyamán vagy az élelmiszer mikrobiológiai minőségében beállt változás következtében. Jelenlétük nagymértékben csökkenti az élelmiszer-fehérje emészthetőséget és az átalakult aminosav felhasználhatóságát. Annak ellenére azonban hogy a D-aminosavakat nem tartják kívánatosnak az élelmiszerekben, többen azon a véleményen vannak, hogy a D-aminosavak némely esetben mégis előnyösek lehetnek az emberi szervezet számára.

Pasteur (1852) – mint sok más területen – ezen a téren is úttörő munkát végzett. A bükkönyből előállított aszparaginsavról kimutatta, hogy az optikailag aktív (királis), az ammónium-fumarát hevítésével előállított pedig nem mutat optikai aktivitást. Ezt követően rájöttek arra, hogy az élő szervezet fehérjéit kizárólag L-aminosavak építik fel annak ellenére, hogy a D- és az L-sztereoizomerek (enantiomerek) ugyanazzal a kémiai és fizikai tulajdonsággal rendelkeznek egyetlen kivételével, ez pedig a polarizált fény síkjának elforgatása. A két sztereoizomer a polarizált fény síkját különböző irányban forgatja el. Az élő szervezet fehérjéinek sztereospecifikus szintézisét (Yamane et al., 1981) nem tudták megmagyarázni, és ez a problémakör csaknem egy évszázadon át foglalkoztatta a tudósokat (Bada & Miller, 1987).

Az aminosav enantiomerek szétválasztására és meghatározására kifejlesztett módszerek tökéletesedésével úgy találták, hogy a D-aminosavak – a korábbi felfogással ellentétben – nagyon sok szervezetben előfordulnak. A baktériumok sejtfalának peptidoglikánjai tartalmaznak például D-aszparaginsavat, D-glutaminsavat és D-alanint (Bada et al., 1983; Reaveley & Burge, 1972; Csapó & Henics, 1991).

Néhány tengeri féreg és gerinctelen állat sejtfolyadék fő komponensként D-aminosavat (Corrigan, 1969; D'Aniello & Guiditta, 1978; Felbeck, 1985; Matsushima et al., 1984), néhány tengeri kagylóban pedig a D-aminosav mennyisége az 1 %-ot is meghaladhatja (Felbeck & Wiley, 1987; Preston, 1987), és a magasabb rendű növények is tartalmaznak D-aminosavakat (Robinson, 1976). A hosszú élettartalmú emlősök metabolikusan stabil fehérjéi nagyobb mennyiségben tartalmaznak racemizációból származó D-aszparaginsavat (Bada, 1984). Az emberi agy fehér állományának D-aszparaginsav koncentrációja eléri a 3 %-ot, a gerincvelő tisztított bázikus fehérjéjéé pedig a 10 %-ot (Man et al., 1987; Fisher et al., 1986). Clarke (1985) bebizonyította, hogy az aszparaginsav *in vivo* racemizálódik az emberi szövetekben, bár a gyors anyagforgalom miatt nem akumulálódik mérhető mennyiségben.

A királis aminosavak átalakulhatnak racém keverékké, mely átalakulás reakciómechanizmusa feltételezi az α -helyzetű szénatom hidrogénjének leszakadását, a planáris karbanion szerkezet kialakulását. A racemizáció aránya függ attól, hogy az aminosav szabadon vagy a peptidláncban kötött formában fordul elő, és természetesen leginkább függ a hőmérséklettől, a pH-tól és az aminosavban előforduló R csoport tulajdonságától (Bada, 1985). A szabad aminosavak racemizációját tanulmányozva Bada (1985) és Steinberg et al., (1981) megállapították, hogy 100 °C-on 7 és 8 pH között a szerin racemizációs felezési ideje (az az idő, amikor a D/L arány eléri a 0,33-at) 3 nap, az aszparaginsavé 30 nap, az alanine 120 nap, az izoleuciné pedig 300 nap. Liardon & Lederman (1986) szerint pH=9-nél 83°C-on kazein esetében az előbbi 4 aminosav racemizációs felezési ideje az alábbiak szerint alakult: 16 óra, 19 óra, 11 nap, 57 nap, a szójafehérje esetében pedig (Friedman & Liardon, 1985) 75 °C-on 0,1 normál nátriumhidroxidban: 9 perc, 20 perc, 5 óra, 25 óra. Amint az összeállításból is látható, a különböző aminosavak különböző körülmények között eltérő idejű racemizációs időt mutatnak, de az aminosavak közötti racemizációs sorrend többé-kevésbé változatlan marad. A szerin, a cisztin és a treonin racemizációja nemcsak a vonatkozó D-enantiomert eredményezheti, hanem a fehérjeépítő aminosavaktól eltérő aminosavat is. Pl. a szerin a karbanion közti állapotban gyorsan elveszítheti OH csoportját dehidroalanin keletkezése közben. A dehidroalanin reakciója a lizin ϵ -amino csoportjával lizinoalanint eredményez (Friedman, 1977; Maga, 1984, Masters & Friedman, 1980), egy olyan aminosavat, amelynek az alanin része racém, a lizin része pedig optikailag aktív. A táplálékfehérjékben ez a reakció keresztkötéseket eredményezhet, ami csökkenti a fehérje emészthetőségét (Chung et al., 1986; Friedman et al., 1981), és a táplálék lizinoalanin tartalma toxikus hatással is rendelkezik (Hayashi, 1982).

Táplálkozási szempontból az esszenciális aminosavak racemizációjának van a legnagyobb jelentősége. Az esszenciális aminosavak D-enantiomerjeinek emészthetőségét és metabolizmusát már régóta vizsgálják. Neuberger (1948) és Berg (1959) a korai tanulmányokat összefoglaló munkájából kitűnik, hogy az emlősökben az esszenciális aminosavak D-enantiomerjei igen gyengén hasznosulnak, néhány esetben növekedési inhibitoroként hatnak és főként a vizelettel ürülnek ki. A jelenlegi vizsgálatok megerősítették a korábbi kutatási eredményeket (Friedman & Gumbman, 1984; Friedman & Liardon, 1985; Kies et al., 1975; Stegnick et al., 1986).

Az esszenciális aminosavak racemizációs felezési idejét csak a legutóbbi időben vizsgálták. pH 7 és 8 között Bada (1985) az izoleucin, a leucin és a valin racemizációs felezési idejét 100 °C-on 300 napnak, a fenilalaninét és a tirozinét pedig 50 napnak mérte. Ugyanilyen körülmények között a lizinét Engel & Hare (1982) 40 napnak, Liardon & Lederman (1986) a triptofánét pH=9-en és 83 °C-on 40 napnak, a treoninét 20 napnak, a ciszteinét pedig 2 napnak mérték. Boehm & Bada (1984) a metionin racemizációs felezési idejére 100 °C-on és pH 7 és 8 között 30 napot kaptak. A mérési adatokból úgy tűnik, hogy a cisztein különösen hajlamos a racemizációra, míg az alifás oldalláncú aminosavak e tekintetben legstabilabbak. A legtöbb esszenciális aminosav racemizációs felezési ideje hosszabb mint az aszparaginsavé.

A lúgos kezelésnek vagy hosszabb ideig hőnek kitett élelmiszerfehérjék nagyobb koncentrációban tartalmaznak racemizációból eredő aminosavakat. Dakin (1908) volt az első, aki kimutatta, hogy a hőnek és az erős alkáliáknak kitett fehérjék emészthetősége csökken. Most már nyilvánvaló, hogy az emészthetőség csökkenése összefüggésben áll a lizinoalanin keletkezéssel és a fellépő racemizációval (Bunjapamai et al., 1982; Chung et al., 1986; Friedman et al., 1981; Fuse et al., 1984; Hayashi & Kameda, 1980; Maga, 1984).

Élelmezési eredetű D-aminosavak

Annak ellenére, hogy néhány rovar, féreg és tengeri gerinctelen állat jelentős mennyiségű D-aminosavat tartalmaz, mivel ezek nem fő élelmiszerek az emberiség számára, mennyiségük jelentéktelen. Azokban a közösségekben azonban, ahol a tengeri kagylók fontos élelmiszerforrások, a nagy mennyiségben elfogyasztott D-aminosavakat nem csak táplálkozási, hanem toxikológiai szempontból is figyelembe kell venni (Felbeck & Wiley, 1987). A tengeri kagylókban ugyanis a D-aminosavak mennyisége az 1%-ot is meghaladhatja. Preston szerint a D-aminosavak mennyisége tengeri puhatestű állatokban 0,11-1,6 mM között változhat 70% víztartalmú testszövetre vonatkoztatva.

Az élelmiszer-kezelések többsége – melyet az íz, az állag vagy az eltarthatóság miatt végeznek – beleértve a főzést és a sütést is – hőkezeléssel jár és esetenként alkalikus körülményeket is alkalmaznak. Ez a beavatkozás által indukált racemizáció eredményezi a D-aminosavakat a fehérjékben. Fuse et al. (1984), Jenkins et al. (1984), Liardon és Hurrell (1983) és Masters és Friedman (1980) kimutatták, hogy a különböző technológiai behatásnak alávetett, kereskedelmi forgalomban kapható élelmiszerben nagyobb mennyiségű D-aminosav található. A lizinoalanin szinte mindenütt jelen van az élelmi anyagokban (Maga, 1984). Ráadásul az olyan szintetikus előállított termékek mint az aszpartám dipeptid különösen hajlamosak a racemizációra (Boehm & Bada, 1984). Saját vizsgálataink szerint a lúgos hidrolízissel előállított toll-liszt aminosavainak 10-40%-a racemizálódik az előállítási paraméterek függvényében (Csapó, 1993).

Természetes alapanyagok. A tej, a hús és a gabonafélék – melyek nem tartalmaznak jelentős mennyiségben D-aminosavakat – a fogyasztásra történő előkészítés folyamán gyakran vannak olyan körülményeknek kitéve, melyek racemizációt okozhatnak. A tej és tejtermékek a legjobb példák arra, hogy hogyan változhat meg a természetes anyag összetétele (Man & Bada, 1987). Bár egyes helyeken kezeletlen (nyers) tejet is forgalmazznak, a legtöbb tejterméket először pasztőrözik (hőntartás 30 percig 68-72 °C-on) vagy ultrapasztőrözik (hőntartás 135-145 °C-on 15 másodpercig). Ezt követi aztán a homogénezés, a kondenzálás és befejezésképpen egy olyan speciális terméket kapunk mint a fogyasztási tej, a joghurt vagy a különböző tejfehérje frakciókból kapott sajt. Ez utóbbi két tejterméket baktériumok segítségével fermentálják, ami ugyancsak forrása a D-aminosavaknak. A következőkben a D-aminosavak koncentrációját minden esetben az alábbiak szerint adjuk meg: %D-aminosav = $(D/D+L)100$.

Payan et al. (1985) a tejkezelés hatására bekövetkező változásokat a D-aszparaginsav koncentrációjának mérésével tanulmányozták. A kezeletlen nyers tej tartalmazta a legkevesebb D-aszparaginsavat (1,48%), a kezelések növekvő számával pedig nőtt mennyisége (acidofil tej: 2,05%, zsírtalanított tejpor: 2,15%, kefir: 2,44%, sűrített tej: 2,49%, joghurt: 3,12%, tejalapú csecsemőtápszerek: 4,95%). Azok a termékek tehát, amelyek előállításához szükséges a melegítés, akár 5% D-aszparaginsav tartalmúak is lehetnek. Legnagyobb a D-aszparaginsav aránya a csecsemőtápszerekben, melyek olyan technológiai beavatkozásokon mennek keresztül mint pl. a porlasztva szárítás vagy a hővel való sterilizálás.

Gandolfi et al. (1992) a hőkezelés és a baktériumok hatását vizsgálva a tej szabad és fehérjében kötött D-aminosav tartalmára

megállapították, hogy a nyers tej szabad D-aminosav tartalma nem nőtt a pasztőrözés, az ultrapasztőrözés vagy a sterilizálás hatására. A vizsgált tejminták szabad D-alanin tartalmát 3-8% közöttinek, D-aszparaginsav tartalmát 2-5% közöttinek, D-glutaminsav tartalmát pedig 2-4% közöttinek mérték. Ezzel szemben megállapították, hogy a nyers tejminták szabad D-aminosav tartalma jelentősen nőtt a 4 °C-on történő tárolás alatt, ezért a D-alanin tartalmat a tej bakteriális szennyezettségének ellenőrzésére javasolják felhasználni. A tejfehérjében kimutatott D-aminosav tartalmat a fehérje hidrolízise során bekövetkezett racemizációnak tulajdonítják.

Palla et al. (1989) a tejpör szabad D-aszparaginsav tartalmát 4-5%, D-alanin tartalmát pedig 8-12% közöttinek találta. A joghurt szabad D-alanin tartalmát 64-68%-nak, szabad D-aszparaginsav tartalmát 20-32%-nak, szabad D-glutaminsav tartalmát pedig 53-56%-nak mérték.

Ugyanezek az értékek érett sajt esetében 20-45%, 8-35% és 5-22% között alakultak. Az érett sajt szabad D-fenilalanin tartalmát 2-13% közöttinek találták, és egy minimális mennyiségű D-leucint is ki tudtak mutatni az érett sajtból. A pörkölt kávé D-aszparaginsav tartalmát 23-38%, D-glutaminsav tartalmát 32-41%, D-fenilalanin tartalmát pedig 9-12% között találták. Méréseik alapján felhívják a figyelmet arra, hogy nem azok az élelmiszerek tartalmazzak sok D-aminosavat, melyeket hosszabb ideig tartó hőkezelésnek tettek ki, hanem inkább azok, melyek baktériumos fermentáción mentek keresztül.

Bruckner & Hausch (1990) a tej, a fermentált tej, a friss sajt és a túró szabad D-aminosavait vizsgálva megállapították, hogy jelentős mennyiségű D-aminosav fordul elő mind a nyers tejben mind a belőle készített erjesztett tejtermékekben. Méréseik eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. A táblázat adataiból megállapítható, hogy a joghurt és a sajt jelentős mennyiségű D-alanint (1,35-2,48 mg/100g), D-aszparaginsavat (0,31-0,37 mg/100g) és D-glutaminsavat (1,09-2,13 mg/100g) tartalmaz és ezen kívül jelentős lehet még a D-lizin (1,49 mg/100g) és a D-prolin (2,18 mg/100g) mennyisége is. Fentiekén kívül találtak még nyomnyi mennyiségben D-valint, D-leucint, D-allo-izoleucint és D-szerint is az erjesztett tejtermékekben. A D-aminosavak eredetét elemezve megállapítják, hogy azok legnagyobb részét a mikrobiológiai beavatkozásból, nyers vagy pasztőrözött minták esetében pedig a mikrobiális szennyeződésből, esetleg a szubklinikai tőgygyulladásos egyedek tejének az elegytejhez történő hozzáfejtéséből származtathatók.

Különböző technológiai műveleteknek alávetett élelmiszerek. A mai modern élelmiszeripari technológiák különféle eljárások során megváltoztatják a fehérje tulajdonságait azért, hogy javítsák ízét, állagát és eltarthatóságát. Előszeretettel alkalmazzák a hővel és lúggal

történő kezelést olyan termékek előállítására, melyek speciális tulajdonsággal, formával és funkcióval rendelkeznek. A szója fehérjét például alkáliákkal és hővel kezelik azért, hogy olyan rostos szerkezetű terméket kapjanak az extrúzió folyamán, melyet húshelyettesítőként használhatnak. Hogy a kukorica fehérjéből kukoricapelyhet vagy tortillát kapjanak szintén lúgos kezelést alkalmaznak.

1. táblázat: A tej és a savanyú tejtermékek szabad aminosav tartalma¹ (mg/100g)

Aminosav	Nyerstej Pasztőrözött tej	Kefir	Joghurt	Aludt-tej	Friss sajt	Harzer sajt
D-Ala	0,003-0,012	0,31	1,35	0,46	1,07	2,48
D-Asx ³	0,017-0,038	0,35	0,31	0,25	0,38	0,37
D-Glx ³	0,07-0,19	0,50	1,09	0,58	0,75	2,13
D-Val	-	0,03	-	0,04	0,09	-
D-Leu	-	0,11	-	0,15	0,16	-
D-Lys	-	0,09	-	0,13	0,44	1,49
D-allo-Ile ²	-	0,07	-	0,02	-	0,27
D-Ser	-	0,02	-	-	-	-
D-Pro	-	-	-	-	-	2,18
Szabad aminosavak (mg/100 g)	3,29-10,3	26,2	28,4	36,8	39,2	159
Szabad D-aminosavak (mg/100g)	0,09-0,24	1,48	2,75	1,63	2,89	8,92

¹ %D=(D/D+L) • 100.

² %D-allo-Ile=D-allo-Ile/(D-allo-Ile+L-allo-Ile+D-Ile+L-Ile).

³ Asx=Asp+Asn, Glx=Glu+Gln, savként számolva.

Az 2. táblázatban a különböző lúggal kezelt élelmiszerek D-aminosav tartalma látható a kezeletlen kontroléhoz hasonlítva. A hő vagy a hővel kombinált alkalikus kezelés minden esetben mérhető mennyiségben produkál D-aminosavat. A legnagyobb D-aszparaginsav tartalma annak a kazeinnek (31 %) volt, amelyet 20 percig 230 °C-ra hevítettek fel. A racemizálódott aminosavak összehasonlítása azt mutatja, hogy legnagyobb mértékű a racemizáció az aszparaginsavnál. Néhány olyan aminosav mely nincs a táblázatban, mint amilyen pl. a szerin és a cisztein, valószínűleg még gyorsabban racemizálódnak az aszparaginsavnál. Általánosságban elmondható, hogy az esszenciális aminosavak nem racemizálódnak gyorsan, csak ha magas hőmérsékletnek vannak kitéve. De a magas hőmérséklet és a lúgos

kezelés kombinációja az esszenciális aminosavaknál is jelentős racemizációval járhat.

2. táblázat: Különböző élelmiszerek D-aminosav tartalma (%) ¹

Kezelt termékek (Hiv.)	A m i n o s a v a k					
	Phe	Leu	Val	Met	Asp	Ala
(Kezeletlen kontrol)						
Pirítós ²	10,5	2,8	2,4	2,7	1,1	1,7
(Kenyér, Bunjapamai et al.,1982)	5,6	2,4	2,3	3,2	0,9	2,3
Extrudált szójaliszt	7,6	2,2	2,4	2,7	0,8	-
(Szójaliszt, Bunjapamai et al., 1982)	4,4	2,5	2,8	1,4	1,0	-
Szójafehérje ³	27,7	9,9	19,7	3,1	1,0	18,2
(Kezeletlen, Friedman & Liardon, 1985)	0,5	0,2	0,5	0,2	0,03	0,3
Zein ⁴	40,2	17,6	31,3	5,0	2,9	19,5
(Nem hőkezelt, Jenkins et al., 1984)	3,4	0,7	2,2	0,7	0,4	0,9
Hamburger ⁵	5,5	2,8	2,7	3,2	1,5	2,9
(Nyers hús, Bunjapamai et al., 1982)	6,2	3,2	2,8	3,1	1,6	2,4
Csirke izom ⁶	22,4	0,5	0,4	0,1	0	0
(Nyers csirke, Liardon & Hurrel, 1983)	2,9	0	0	0	0	0
Szalonna 180 C ⁷	10,7	2,4	3,1	3,1	1,6	-
(Hőkezeletlen, Fuse et al., 1984)	2,4		1,8	3,3	0,7	-
Kazein 230 C ⁷	31,0	12,0	-	7,0	4,4	-
(Hőkezeletlen, Hayase et al., 1973, 1975)	3,1	1,5		-	-	

1 % D-aminosav=(D/D+L)100.

2 A fehér kenyeret 1 perc 45 másodpercig melegítették és csak a felszínét elemezték.

3 3 óra, 65 °C, 0,1 N NaOH.

4 4 óra, 85 °C, 0,2 N NaOH.

5 A hamburgert mindkét oldalán 4 percig sütötték. A serpenyő hőmérséklete 250 °C. Csak a felszíni részt analizálták.

6 Melegítés 121 °C-on 4 órán át.

7 Sütés 20 percig.

Más vizsgálatok is a kezelt élelmiszerek nagy D-aminosav tartalmáról számolnak be. Masters és Friedman (1980) néhány

kereskedelmi forgalomban kapható élelmiszer D-Asp tartalmát vizsgálva megállapították, hogy a texturált szójafehérjében (9%), a szalonnában (13%) és a nem tejeredetű zsiradékban (17%) igen magas annak aránya. Finley (1985) jelentős mennyiségű D-Asp-t talált a búzalisztból készült sós kekszben (9,5%), a búzatésztában (11,9%), a mexikói palacsintában (11,6%) és a kukoricamáléban (15,4%). A zsírban sült hamburger adatai azt jelzik, hogy a sütés folyamán csak jelentéktelen mennyiségben fordul elő racemizáció ennél a speciális élelmiszernél. A fehérkenyérből készült pirítósnál, a sültszalonnánál és a csirkehúsnál kapott magas D-aminosav arány azt jelzi, hogy néhány élelmiszernél jelentős mennyiségű racemizáció léphet fel a főzés, illetve a sütés folyamán.

Újabban Lubec et al. (1990) a mikrohullámú kezelés hatását vizsgálva az élelmiszerfehérjékre megállapították, hogy 10 percig tartó mikrohullámú kezelés hatására megnőtt a három vizsgált gyermektápszerez cisz-3-, illetve cisz-4-hidroxi-prolin tartalma, és csak a mikrohullámmal kezelt tápszerek tartalmaztak kimutatható mennyiségben D-prolint. A cisz izomer koncentrációja 1-2 mg/liter volt. Felhívják a figyelmet arra, hogy ha a cisz izomer épül be a fehérjébe a transz izomer helyett, akkor ez stukturális, funkcionális és immunológiai változásokhoz is vezethet.

Ipari eredetű élelmiszerek és mesterségesen előállított peptidek. E kategóriába tartozik minden olyan élelmiszer, melyet jelentős technológiai kezelésnek vetettek alá, vagy amelyet szintetikusán állítottak elő (pl. aszpartám). Néhány folyékony élelmiszerben a fehérjét szénhidráttal kombinálják, amely során a fehérje jelentős változást szenvedhet. Jelentős D-aminosav tartalommal bírhatnak az antibiotikum peptidek (Bodanszky & Perlman, 1969; Shoji, 1978) és néhány kemoterápiában használt gyógyszer is (Chakravarty et al., 1983), amelynek maradékai jelentős D-aminosav tartalmat eredményezhetnek az élelmiszerekben. Az irodalmi adatokat értékelve megállapítható, hogy a szintetikus termékek lényegesen több aminosavat tartalmaznak mint a természetes alapanyagok, és ezek a fő forrásai az élelmiszerek D-aminosav tartalmának. A szójafehérje alapanyagú folyékony tápszerez – melyet egyébként az egészséges élelmiszerek áruházából szereztek be – 13% D-aszparaginsavat tartalmazott, mely lényegesen több volt annál mint amit a szója alapú gyermektápszerezben találtak. Finley (1985) beszámol arról, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható fogyaszto, súlyvesztéséget előidéző – tápszerez, melyeket alkáliákkal kezeltek, 50% D-szerint, 37% D-aszparaginsavat és 26% D-fenilalanint tartalmaztak, és ez a nagymennyiségű D-aminosav veszélyes lehet akkor, ha egyedüli fehérjeforrásként alkalmazzák. Az ilyen szélsőséges esetek viszonylag ritkák, de azért felhívják a figyelmet arra, hogy alkáliával és hővel huzamosabb ideig kezelt élelmiszer esetében az aminosavak nagyrésze racemizáción mehet keresztül.

Boehm & Bada (1984) az aszpartám édesítőszer racemizációját tanulmányozva beszámoltak arról, hogy mind az aszparaginsav mind a glutaminsav gyorsan racemizáldott neutrális pH-n és 100 °C-on. A racemizáció akkor fordul elő, mikor az édesítőszer ciklikus dipeptiddé alakul át, mely nagyon hajlamos a racemizációra. Azért fontos ezt tudni, mert ha pl. főzés előtt adják az édesítőszert az ételhez, az nagymértékben racemizálódhat.

A D-aminosavak metabolizmusa

Az előzőekben leírtak világosan bizonyítják, hogy D-aminosavak jelentős mennyiségben előfordulhatnak az élelmiszerekben. Mi történik ezekkel a természetestől eltérő sztereoiszomerekkel? Krebs (1935) úttörő munkája óta köztudott, hogy az emlősök rendelkeznek specifikus enzimekkel a D-aminosavak anyagcseréjére. A D-aminosavak elsősorban a D-aminosav oxidáz reakcióson metabolizálódnak α -ketosavak keletkezése közben (Bender & Krebs, 1950; Berg, 1959; Burton, 1955; Krebs, 1935, 1948; Neuberger, 1948). Ezt követően az α -ketosavak átmehetnek sztereospecifikus transzamináción, mely az eredeti aminosav L-enantiomerjét eredményezi, mely aztán belép a szokásos anyagcsere folyamatba; vagy egy másik reakcióban közvetlenül lebomlik pl. oxidatív dekarboxilálással. A D-aminosavak átalakulása α -ketosavakká elsősorban a vesében megy végbe, így az elfogyasztott D-aminosavoknak először a membránokon kell átdiffundálni, hogy metabolizálódhassanak ezen az úton. A transzportműveletek azonban sztereoszelektívek és diszkriminatívak a D-aminosavakkal szemben (Finch & Hird, 1960; Gibson & Wiseman, 1951; Schwass et al., 1983).

A különböző aminosavak különböző mértékben oxidálódnak a D-aminosav oxidázzal. Az aszparaginsav D-enantiomerje – az az aminosav amely a vizsgálatok szerint a leghajlamosabb a racemizációra – nagyon rossz szubsztrátja a D-aminosav oxidáznak. Ennek ellenére Dixon & Kenworthy (1967) szerint az emlősökben megtalálható a D-aszparaginsavra specifikus D-aminosav oxidáz, hiányzik azonban az összes többi aminosavra. Az esszenciális aminosavak mint pl. a lizin és a treonin gyorsabban racemizálódnak mint az alanin, és szintén nagyon rossz szubsztrátjai a D-aminosav oxidáznak. A prolin viszont – mely nem racemizálódik jelentősebb mennyiségben az élelmiszer előállítás során – a lehető legjobb szubsztrátja annak (Liardon & Hurrell, 1983). Úgy tűnik tehát, hogy nincs összefüggés a racemizációra való fogékonyság és a D-aminosav oxidázzal történő reakció sebessége között. Ezért állítható, hogy az emlősök D-aminosav oxidáz rendszere nem fejlődött ki olyan mértékben, hogy válaszolni tudjon az ételmi eredetű racemizált aminosavak kihívására. Krebs (1935, 1948) még bizonytalan volt a D-aminosav oxidáz biológiai funkcióját illetően, ma azonban már

általánosságban az a nézet, hogy a D-aminosav oxidáz detoxikálja azokat a D-aminosavakat, amelyek vagy véletlenül vagy a baktérium fehérjén keresztül kerültek be oda (Bender, 1985). Ezt az a tény is megerősíti, hogy azok a patkányok amelyek csiramentes környezetben nevelkedtek sokkal kisebb D-aminosav oxidáz aktivitással rendelkeznek mint azok, melyek normális környezetben nőttek fel. Ennek ellenére az a D-glutaminsav mely a baktériumok sejtfalában előforduló peptidoglikán alkotórésze a legrosszabb szubsztrátja a D-aminosav oxidáznak, és csak nagyon lassan oxidálódik a D-aszparaginsav oxidázzal (Dixon & Kenworthy, 1967). Bár a D-aminosav oxidáz enzimek képessé teszik az emlősöket a D-aminosavak metabolizálására, ez az út azonban nem hatékony és nyilvánvalóan túlterhelt, mert amikor racém aminosavak kerülnek be a szervezetbe, a D-aminosavak nagyrésze a vizeleten keresztül kiválasztódik (Neuberger, 1948; Berg, 1959). A szabad D-aminosavak átalakulhatnak racemázok segítségével is racém keverékké vagy a megfelelő L-aminosavvá. Mivel azonban a racemázok elsősorban a baktériumokban fordulnak elő, nem ez az út az emlősökben a D-aminosavak metabolizmusára. Az aminosav transzaminázok is – mai tudásunk szerint – csak a baktériumokban találhatóak.

Az emberi élelmiszerek D-aminosavainak fő forrásai az iparilag előállított fehérjék. Mielőtt az ezekben lévő D-aminosavak metabolizálódnának a D-aminosav oxidáz reakciósoron, először szabaddá kell válniuk a metabolikus enzimek segítségével. Az élelmiszerfehérjék emésztése az első lépésben szabad aminosavakat és kistagszámú peptideket eredményez (Bender, 1985; Gray & Cooper, 1971), majd a peptideket a peptidázok hidrolizálják tovább (Peters, 1970; Rosen-Levin et al., 1980). Az teljesen nyilvánvaló, hogy a D-aminosavat tartalmazó peptidek ellenállnak az enzimes hidrolízisnek az emésztés folyamán. Szintetikus peptidekkel végzett tanulmányok jelzik, hogy a D-aszparaginsav (Murray & Clarke, 1984) és a D-metionin (Paquet et al., 1985) még akkor sem szabadul fel a peptidkötésből az enzimes hidrolízis során, ha a mellettük lévő összes többi aminosav L-enantiomer. Számos közlemény beszámol arról, hogy a hő és az alkáli kezelés hatására nagymértékben racemizálódott aminosavak ellenállnak a proteolitikus hidrolízisnek. Chung et al. (1986) a fenilalanin racemizációja és a fehérje emészthetősége közti összefüggést tanulmányozva megállapították, hogy a racemizáció növekedésével az emészthetőség rohamosan csökken. Mivel a fenilalanin lassabban racemizálódik mint az aszparaginsav, a szerin vagy a cisztein, nyilvánvaló hogy az a fehérje, mely jelentős mennyiségben tartalmaz racemizált aminosavakat, csak részben bomlik le a proteolízis folyamán.

A fehérjék proteolitikus hidrolízisének termékei tartalmaznak racemizált aminosavakat és D-aminosav tartalmú kis molekula tömegű peptideket. A di- és tripeptidek keresztül diffundálnak a membránon,

míg a jelenlévő nagyobb tagszámú peptidek egyszerűen kiválasztódnak a bélsár útján. A D-aminosav tartalmú (Burton, 1955; Krebs, 1948). A dipeptidek gyorsan ciklizálnak in vitro körülmények között 7-es pH-n ciklikus peptidekké (diketo-piperazinná) (Steinberg & Bada, 1981). A tripeptidek gyorsan hidrolizálódnak nem enzimatikusan in vitro egy belső ammonolízis során, ami ciklikus dipeptideket és szabad C-terminális aminosavat eredményez (Steinberg & Bada, 1983). A ciklikus dipeptid igen fogékony az in vivo racemizációra (Gund & Veber, 1979; Steinberg & Bada, 1981). Így amennyiben a hidrolitikus folyamat in vivo is előfordulna, akkor az más egyéb D-aminosavak előfordulásához is vezethetne. A D-aminosavak metabolizmusát tanulmányozva azonban eddig még nem figyeltek fel a diketo-piperazin jelenlétére.

A D-aminosavak emésztése

A racemizált aminosavakat tartalmazó fehérjék hosszú időn keresztül történő fogyasztásának hatása az emberi szervezetre még nem eléggé ismert. Masters & Friedman (1980) rámutatott arra, hogy senki sem végzett specifikus kísérletet a racemizált aminosavaknak az emberi szervezetre kifejtett hatásáról, arról, hogy hogyan hat a racemizáció az emészthetőségre és az aminosav hozzáférhetőségre.

A D-aminosavak káros hatásai. A fehérjében kötött D-aminosavak hasznosulása attól függ, hogy a D-aminosavak felszabadulnak-e az L-D, D-L és D-D kötésekből, és hogy a felszabadult D-aminosavak hatékonyan át tudnak-e alakulni L-aminosavakká. E század elején Dakin & Dudley (1913) volt az első, akik megfigyelték, hogy a lúggal kezelt kazein nagyrésze emésztetlenül távozott a kutyák bélsarával. Ezt követően többen meghatározták az alkáliával kezelt, illetve nem kezelt fehérje emészthetőségét. Minden alkalommal csökkent emészthetőséget figyeltek meg a kezelt mintáknál, amelyet elsősorban a racemizációval és/vagy a lizinoalanin kialakulásával magyaráztak. Hayashi & Kameda (1980) alúggal kezelt fehérjékben levő aminosavak racemizációját tanulmányozva beszámolt arról, hogy kismértékű racemizáció is nagymértékű emésztés-csökkenést idéz elő. A csökkent emészthetőséget azzal magyarázták, hogy a racemizálódott aminosavak szubsztrátjai a proteázoknak, és hatással vannak a nem racemizálódott szomszédos aminosavak felszabadíthatóságára is. Így néhány aminosav racemizációja lényeges veszteséget okozhat a környező esszenciális aminosavak tekintetében is, csökkentve a fehérje proteolitikus emészthetőségét.

Friedman et al. (1981) vizsgálták a hőmérséklet, az idő és a pH hatását a lúggal kezelt kazein, tripszin és kimotripszin emészthetőségére. Megfigyelték hogy miközben az aszparaginsav és a

fenilalanin emészthetősége csökken, a lizinoalanin keresztkötések és a racemizáció nő. Bunjapamai et al. (1982) munkája volt az első amelyben szét tudták választani a racemizáció és a keresztkötések hatását az in vitro emészthetőségre. Munkájuk fő következtetése abban foglalható össze, hogy a csökkent emészthetőséget elsősorban a racemizáció okozza. Schwass et al. (1983) szerint egy D-aminosav már alkalmatlanná teszi a peptidet a szállításra. Szerintük a racemizáció az, ami egyedül csökkenti az in vitro emészthetőséget és az enzimatikusan emésztett fehérje in vivo felvételét.

Egy nagyon fontos kérdés, hogy vajon az élelmiszerekben lévő D-aminosavak toxikusak-e. Az rögtön az elején megállapítható, hogy a különböző D- és L-aminosavak ugyanolyan akut toxicitással rendelkeznek, melyet LD₅₀ értékük is bizonyít (Gullino et al., 1956). Kivételt képez talán a D-prolin melyről nagyobb letalitást állapítottak meg a csirke esetében, mint az L-prolinról (Cherkin et al., 1978). Az már az előzőekből ismert, hogy a D-prolin a legjobb szubsztrátja a D-aminosav oxidáznak. Masters & Friedman (1980) szerint néhány D-aminosav hosszú időn keresztül fejt ki toxicitását. Vizsgálataik szerint az élelmiszerekben lévő D-szerin, lizinoalanin és a különböző lúggal kezelt fehérjék kóros elváltozást idéztek elő patkányok veséjében. A szabad lizinoalanin sokkal nefrotoxikusabb mint a peptidkötésben lévő, ebből következően a lúggal kezelt fehérjékben lévő kötött lizinoalanin nefrotoxikus hatása lényegesen kisebb (Friedman, 1977). DeGroot et al. (1976) szerint a patkányok különösen érzékenyek a lúggal kezelt fehérjék és a lizinoalanin nefrotoxikus hatására, és vizsgálataikból kitűnik, hogy a különböző állatfajok különböző érzékenységgel rendelkeznek e tekintetben.

A lizinoalanin és a lúggal kezelt fehérjékben lévő D-alanin in vitro inhibitorai a karboxi- és aminopeptidázoknak (Friedman et al., 1985; Hayashi, 1982). A lizinoalanin részéről a gátlás úgy nyilvánul meg, hogy komplexet alkot az enzim enzimreakcióban résztvevő fémionjával (Hayashi, 1982). Azt, hogy vajon az élelmiszere eredetű lizinoalanin és a D-aminosavak inhibitorai-e a metabolikus enzimeknek, még nem vizsgálták, és még nincs adat a hosszú idejű kezelés hatásáról sem az inhibícióra.

A D-aminosavak hasznos hatásai. A D-aminosavak által okozott csökkent emészthetőség az élelmiszerfehérjékben bizonyos esetben előnyös lehet élelmezési szempontból, feltéve hogy a proteolitikus emésztés után visszamaradó anyagok nem toxikusak. Néhány napig alkalmazni lehet a racemizált fehérjéket fogyókúra kezelésénél, és az igen alacsony emészthetőség miatt rövid idő alatt jelentős súlycsökkenést lehet remélni. A D-fenilalaninról és a D-leucinről

kimutatták (Cheng & Pomeranz, 1979), hogy fájdalomcsillapító hatással rendelkeznek, és ezért használják is őket makacs fájdalmak esetén (Budd, 1983). A fájdalomcsillapító hatás azon alapszik, hogy inhiibálják a karboxipeptidáz-A-t és a hozzá hasonló enzimeket, melyek résztvesznek az opioid pentapeptid lebontásában az agyban és a gerincagyban (Budd, 1983). Friedman et al. (1985) beszámoltak arról, hogy az alkáliákkal kezelt élelmiszer fehérjék lizinoalanin és D-aminosav tartalma szintén inhiibálják a karboxipeptidáz-A-t. Ezek a kutatási eredmények arra engednek következtetni, hogy a racém aminosavak jelenléte az élelmiszerfehérjében hasznos lehet a fájdalom megszüntetésére.

Azt már régebb óta jól ismerjük, hogy a legtöbb antibiotikum peptidnek van D-aminosav szekvenciája. Ezért elképzelhető, hogy a racemizált élelmiszer fehérjék proteolitikus lebontása folyamán olyan peptidek keletkeznek, melyek rendelkezhetnek antibiotikus tulajdonságokkal.

Irodalom

- Bada, J. L. (1984): In vivo racemization in mammalian proteins. *Methods Enzimol.*, **106**, 98-115.
- Bada, L. J. (1985): Racemization of amino acids. In *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids*, ed. G. C. Barrett, 399-411. London-New York, Chapman & Hall.
- Bada, J. L. – Cronin, J. R. – Ho, M. S. – Kvenvolden, K. A. – Lawless, J. G. (1983): On the reported optical activity of amino acids in the Murchison meteorite. *Nature*, **310**, 494-497.
- Bada, J. L. – Miller, S. L. (1987): Racemization and the origin of optical active organic compounds in living organisms. In: H. Man & J. L. Bada (1987): *Dietary D-amino acids*. *Ann. Rev. Nutr.*, **7**, 209-225.
- Bender, D. A. (1985): *Amino Acid Metabolism*, Chichester/New York, Wiley 2nd ed.
- Bender, A. E. – Krebs, H. A. (1950): The oxidation of various synthetic α -amino acids by mammalian D-amino acid oxidase, L-amino acid oxidase of cobra venom and the L- and D-amino acid oxidases of *Neurospora crassa*. *Biochem. J.*, **46**, 210-219.
- Berg, C. P. (1959): Utilization of D-amino acids. In *Protein and amino acid nutrition*. ed. A. A. Albanese, 57-96. New York, Academic.
- Bodansky, M. – Perlman, D. (1969): Antibiotic peptides. *Science*, **163**, 352-358.
- Boehm, M. F. – Bada, J. L. (1984): Racemization of aspartic acid and phenylalanine in the sweetener aspartame at 100°C. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **81**, 5263-5266.
- Boehm, M. F. – Bada, J. L. (1984): Investigations of in vivo methionine racemization in mammalian tissues. *Biochem. Int.*, **8**, 603-608.
- Brückner, H. & Hausch, M. (1990): D-amino acids in dairy products: Detection, origin and nutritional aspects. I. Milk, fermented milk, fresh cheese and acid curd cheese. *Milchwissenschaft*, **45**, 357-360.
- Budd, K. (1983): Use of D-phenylalanine, and enkephalinase inhibitor, in the treatment of intractable pain. In *Adv. Pain Res. Ther.*, **5**, 305-308.

- Bunjapamai, S – Mahoney, R. R. – Fagerson, I. S. (1982): Determination of D-amino acids in some processed foods and effect of racemization on in vitro digestibility of casein. *J. Food Sci.*, **47**, 1229-1234.
- Burton, K. (1945): D-amino acid oxidase from kidney. *Methods Enzymol.*, **2**, 199-204.
- Chakravarty, P. K. – Carl, P. L. – Weber, M. J. – Katzenelknbogen, J. A. (1983): Plasmin-activated prodrugs for cancer chemotherapy. 2. Synthesis and biological activity of peptidyl derivatives of dextrorubicin. *J. Med. Chem.*, **26**, 638-644.
- Cheng, R. S. S. – Pomeranz, B. (1979): Correlation of genetic difference in endorphin systems with analgesic effects of D-amino acid in mice. *Brain Res.*, **177**, 583-587.
- Cherkin, A. – Davis, J. L. – Garman, M. W. (1978): D-proline stereospecificity and sodium chloride dependence of lethalconvulsant activity in the chick. *Pharmacol. Biochem. Behav.*, **8**, 623-625.
- Chung, S. Y. – Swaisgood, H. E. – Catignani, G. L. (1986): Effect of alkali treatment in the presence of fructose on digestibility of food proteins as determined by an immobilized digestive enzyme assay (IDEA). *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 579-584.
- Clarke, S. (1985): The role of Asp and Asn residues in the aging of erythrocyte proteins: Cellular metabolism of racemized and isomerized forms by methylation reactions. In *Cellular and Molecular Aspects of Aging: The Red Cells as a Model*. Ed. J. W. Eaton – D. K. Konzen – J. G. White, 91-103. New York, Liss.
- Corrigan, J. J. (1969): D-amino acids in animals. *Science*, **164**, 142-149.
- Csapó, J. – Henics, Z. (1991): Quantitative determination of bacterial protein from the diaminopimelic acid and D-alanine content of rumen liquor and intestines. *Acta Agr. Hung.*, **40**, 159-173.
- Csapó (1993): Nem közölt adat.
- Dakin, H. D. (1908): Note on the relative rate of absorption of optically isomeric substances from the intestine. *J. Biol. Chem.*, **4**, 437-439.
- Dakin, H. D. – Dudley, H. W. (1913): The action of enzymes on racemized proteins and their fate in the animal body. *J. Biol. Chem.*, **15**, 271-277.
- D'Ánielo, A. – Giuditta, A. (1978): Presence of D-aspartate in squid axoplasm and in other regions of the cephalopod nervous system. *J. Neurochem.*, **31**, 1107-1108.
- DeGroot, A. P. – Slump, P. – Feron, V. J. – Van Beek, L. (1976): Effects of alkali treated proteins: feeding studies with free and protein-bound lysinoalanine in rats and other animals. *J. Nutr.*, **106**, 1527-1538.
- Dixon, M. – Kenworthy, P. (1967): D-aspartate oxidase of kidney. *Biochem. Biophys. Acta*, **146**, 54-76.
- Engel, M. H. – Hare, P. E. (1982): Racemization rates of the basic amino acids. *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, **81**, 422 -425.
- Felbeck, H. (1985): Occurrence and metabolism of D-aspartate in the gutless bivalve *Solemya reidi*. *J. Exp. Zool.*, **234**, 145-149.
- Felbeck, H. – Wiley, S. (1987): Free D-amino acids in the tissues of marine bivalves. *Biol. Bull.*, **173**, 252-259.
- Finch, L. R. – Hird, F. J. R. (1960): The uptake of amino acids by isolated segments of rat intestine. II. A survey of affinity for uptake from rates of uptake and competition for uptake. *Biochim. Biophys. Acta*, **43**, 278-287.

- Finley, J. W. (1985): Environmental effects of protein quality. In *Chemical Changes in Food During Processing*. (Inst. Food Technologists Basic Symp. Ser.), Ed. T. Richardson – J. W. Finley, 443-482. Westport, Conn. AVI Publ.
- Finley, J. W. – Schwass, D. E., Eds. (1983): *Xenobiotics in Foods and Feeds*. ACS Symp. Ser. No. 234. Washington, DC. Ann. Chem. Soc., 421.
- Fisher, G. H. – Garcia, N. M. – Payan, I. L. – Cadilla-Perezrios, R. – Sheramata, W. A. – Man, E. H. (1986): D-aspartic acid in purified myelin and myelin basic protein. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **135**, 683-687.
- Friedman, M. (1977): Crosslinking amino acids – Stereochemistry and nomenclature. *Adv. Exp. Med. Biol.*, **86B**, 1-27.
- Friedman, M. – Gumbman, M. R. (1984): The utilization and safety of isomeric sulfur-containing amino acids in mice. *J. Nutr.*, **114**, 2301-2310.
- Friedman, M. – Liardon, R. (1985): Racemization kinetics of amino acid residues in alkali-treated soybean proteins. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 666-672.
- Friedman, M. – Zahnley, J. C. – Masters, P. M. (1981): Relationship between in vitro digestibility of casein and its content of lysinoalanine and D-amino acids. *J. Food Sci.*, **46**, 127-134.
- Friedman, M. – Grosjean, D. K. – Zahnley, J. C. (1985): Carboxipeptidase inhibition by alkali-treated food proteis. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 208-213.
- Fuse, M. – Hayase, F. – Kato, H. (1984): Digestibility of proteins and racemization of amino acid residues in roasted foods. *J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*, **37**, 348-354.
- Gandolfi, I. – Palla, G. – Delprato, L. – DeNisco, F. – Marchelli, R. – Salvadori, C. (1992): D-amino acids in milk as related to heat treatments and bacterial activity. *J. Food Sci.*, **57**, 377-379.
- Gibson, Q. H. – Wiseman, G. (1951): Selective absorption of stereoisomers of amino acids from loops of the small intestine of the rat. *Biochem. J.*, **48**, 426-429.
- Gray, G. M. – Cooper, H. L. (1971): Protein digestion and absorption. *Gastroenterology*, **61**, 535- 544.
- Gullino, P. – Winitz, M. – Birnbaum, S. M. – Cornfield, J. – Otey, M. C. – Greenstein, J. P. (1956): Studies on the metabolism of amino acids and related compounds in vivo. I. Toxicity of essential amino acids, individually and in mixtures, and the protective effect of L-arginine. *Arch. Biochem. Biophys.*, **64**, 319-332.
- Gund, P. – Veber, P. (1979): On the base-catalysed epimerization of N-methylated peptides and diketopiperazines. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1885-1887.
- Hayase, F. – Kato, H. – Fujimaki, M. (1973): Racemization of amino acid residues in protein during roasting. *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 191-192.
- Hayase, F. – Kato, H. – Fujimaki, M. (1975): Racemization of amino acid residues in proteins and poly(L-amino)acids during roasting. *J. Agric. Food. Chem.*, **23**, 491-494.
- Hayashi, R. – Kameda, I. (1980): Racemization of amino acid residues during alkali treatment of proteins and its adverse effect on pepsin digestibility. *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 891-895.
- Hayashi, R. – Kameda, I. (1980): Decreased proteolysis of alkali treated proteins: consequences of racemization in food processing. *J. Food Sci.*, **45**, 1430-1431.
- Hayashi, R. (1982): Lysinoalanine as a metal chelator: an implication for toxicity. *J. Biol. Chem.*, **257**, 13896-13898.

- Jenkins, W. L. – Tovar, L. R. – Schwass, D. E. – Liardon, R. – Carpenter, K. L. (1984): Nutritional characteristics of alkali-treated zein. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 1035-1041.
- Kies, C. – Fox, H. – Aprahamian, S. (1975): Comparative values of L, D/L and D-methionine supplementation of an oat-based diet for humans. *J. Nutr.*, **105**, 809-814.
- Krebs, H. A. (1935): Metabolism of amino acids. III. Deamination of amino acids. *Biochem. J.*, **29**, 1620-1644.
- Krebs, H. A. (1948): The D- and L-amino acid oxidases. *Biochem. Soc. Symp.*, **1**, 2-19.
- Liardon, R. – Hurrell, R. F. (1983): Amino acid racemization in heated and alkali-treated proteins. *J. Agric. Food. Chem.*, **31**, 432-437.
- Liardon, R. – Lederman, S. (1986): Racemization kinetics of free and protein-bound amino acids under moderate alkaline treatment. *J. Agric. Food. Chem.*, **34**, 557-565.
- Lubec, G. – Wolf, C. H. R. – Bartosch, B. (1990): Amino acid isomerisation and microwave exposure. *The Lancet*. March 31. 792.
- Maga, J. A. (1984): Lysinoalanine in foods. *J. Agric. Food. Chem.*, **32**, 955-964.
- Man, E. H. – Fisher, G. H. – Payan, I. L. – Cadilla-Perezrios, R. – Garcia. N. M. (1987): D-aspartate in human brains. *J. Neurochem.*, **48**, 510-515.
- Man, H. & Bada, J. L. (1987): Dietary D-amino acids. *Ann. Rev. Nutr.*, **7**, 209-225.
- Masters, P. E. – Friedman, M. (1980): Amino acid racemization in alkali treated food proteins – chemistry, toxicology, and nutritional consequences. In *Chemical Deterioration of Proteins ACS Symp. Ser.*, **123**, 165-194., Ed. J. R. Whitaker – M. Fujimaki. Washington, DC. Am. Chem. Soc., 268.
- Matsushima, O. – Katayama, H. – Yamada, K. – Kado, Y. (1984): Occurrence of free D-alanine and alanine racemase activity in bivalve molluscs with special reference to intracellular osmoregulation. *Mar. Biol. Lett.*, **5**, 217-225.
- Murray, E. D. – Clarke, S. (1984): Synthetic peptide substrates for erythrocyte protein carboxyl methyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **259**, 10722-10732.
- Neuberger, A. (1948): The metabolism of D-amino acids in mammals. *Biochem. Soc. Symp.*, **1**, 20-32.
- Palla, G. – Marchelli, R. – Dossena, A. – Casnati, G. (1989): Occurrence of D-amino acids in food. Detection by capillary gas chromatography and by reversed-phase high-performance liquid chromatography with L-phenylalaninamides as chiral selectors. *J. Chromatography*, **475**, 45-53.
- Paquet, A. – Thresher, W. C. – Swaisgood, H. E. – Catignani, G. L. (1985): Syntheses and digestibility determination of some epimeric tripeptides occurring in dietary proteins. *Nutr. Res.*, **5**, 891-901.
- Pasteur, L. (1852): Untersuchungenuber Asparaginsaurerund Aepfelsaure. *Ann. Chem.*, **82**, 324- 335.
- Payan, I. L. – Cadilla-Perezrios, R. – Fisher, G. H. – Man E. H. (1985): Analysis of problems encountered in the determination of amino acid enantiomeric ratios by gas chromatography. *Anal. Biochem.*, **149**, 484-491.
- Peters, T. J. (1970): Intestinal peptides. *Gut*. II. 720-725.
- Preston, R. L. (1987): Occurrence of D-amino acids in higher organisms: A survey of the distribution of D-amino acids in marine invertebrates. *Comp. Biochem. Physiol.*, **87B**, 55-62.
- Reaveley, D. A. – Burge, R. E. (1972): Walls and membranes in bacteria. *Adv. Microb. Physiol.*, **7**, 1-81.

- Robinson, T. (1976): D-amino acids in higher plants. *Life Sci.*, **19**, 1097-1102.
- Rosen-Levin, E. M. – Smithson, K. W. – Gray, G. M. (1980): Complementary role of surface hydrolysis and intact transport in the intestinal assimilation of di- and tripeptides. *Biochim. Biophys. Acta*, **629**, 126-134.
- Schwass, D. E. – Tovar, L. R. – Finely, J. W. (1983): Absorption of altered amino acids from the intestine. Eds. J. W. Finley – D. E. Schwass. *Xenobiotics in Foods and Feeds. ACS Symp. Ser. No. 234. Washington, DC: Am. Chem. Soc.*, 187-201.
- Shoji, J. I. (1978): Recent chemical studies on peptide antibiotics from the genus *Bacillus*. *Adv. Appl. Microbiol.*, **24**, 187-214.
- Stegnick, L. D. – Bell, E. F. – Filer, L. J. – Ziegler, E. E. – Anderson, D. W. (1986): Effect of equimolar doses of L-methionine, D-methionine and L-methionine-dl-sulfoxide on plasma and urinary amino acid levels in normal adult humans. *J. Nutr.*, **116**, 1185-1192.
- Steinberg, S. – Bada, L. J. (1981): Diketopiperazine formation during investigations of amino acid racemization in dipeptides. *Science*, **213**, 544-545.
- Steinberg, S. – Bada, L. J. (1983): Peptide decomposition in the neutral pH range via the formation of diketopiperazines. *J. Org. Chem.*, **48**, 2295-2298.
- Steinberg, S. – Masters, P. M. – Bada, J. L. (1984): The racemization of free and peptide-bound serine and aspartic acid at 100 °C as a function of pH: implications for in vivo racemization. *Bioorg. Chem.*, **12**, 349-355.
- Yamane, T. – Miller, D. L. – Hopfield, J. J. (1981): Discrimination between D- and L-tyrosyl transfer ribonucleic acid in peptide chain elongation. *Biochemistry*, **20**, 7059-7063.

Élelmiszerek és takarmányok D-aminosav tartalma

III. Jelentőségük, meghatározásuk és fiziológiai hatásuk a szakirodalom alapján

Csapó J., Csapóné Kiss ZS., S. Folestad és A. Tivesten

A D-aminosavak jelenléte a fehérjében csökkenti az emészthetőséget és a többi aminosav hozzáférhetőségét. A D-aminosavak legfontosabb forrásai az élelmiszerek, ugyanis az élelmiszerfehérjék a főzés vagy a különböző élelmiszeripari feldolgozási folyamatok során kisebb-nagyobb mértékű racemizáción esnek át. Növekvő mennyiségben forgalmaznak olyan élelmiszereket (reggelihez használt cereáliák, sült krumpli, folyékony és poralakú gyermektápszerek, húshelyettesítők stb.), melyek egy része jelentős mennyiségű D-aminosavat tartalmaz és káros emésztési és egészségügyi sajátságokkal rendelkezik. Ugyanakkor néhány más kutató azt állapította meg, hogy bizonyos D-aminosavak hasznosak is lehetnek (fájdalomcsillapítás), és hogy a csökkent emészthetőségű D-aminosavakat tartalmazó fehérjéket fogyókúráknál hasznosítani lehet.

D-Amino Acid Content of Foodstuffs and Feeds III. Their Significance, Determination and Physiological Effect According to the Special Literature

Csapó, J., Csapó-Kiss, Zs., Folestad, S. and Tivesten, A.

The presence of the D-amino acids in proteins decreases the digestibility and the availability of the other amino acids. The most important sources of D-amino acids are the foods, as the food proteins undergo a racemization to a smaller or greater extent during cooking or other food industrial processing. Food stores keep in a growing degree foods (breakfast cereals, chips, liquid and powdered baby food, meet replacers and other additives) which contain a significant amount of D-amino acids having harmful digestive and sanitary properties. On the other hand, some research workers found that certain D-amino acids could be useful (analgesic effect) and proteins containing less digestible D-amino acids can be used for e.g. slimming diets.

D-Aminosäuregehalt von Lebensmitteln und Futtermitteln III. Bedeutung und physiologische Einflußnahme auf der Grundlage der Fachliteratur

Csapó, J., Csapó-Kiss, Zs., Folestad, S. und Tivesten, A.

Die Anwesenheit von D-Aminosäuren in Eiweißstoffen verringert die Verdaulichkeit und die Verfügbarkeit anderer Aminosäuren. Die wichtigsten Quellen der D-Aminosäuren sind Lebensmittel, da die Lebensmitteleiweißstoffe während des Kochens oder der verschiedenen Verarbeitungsprozesse mehr oder weniger eine Razemisation erleiden. Im wachsenden Maße werden solche Lebensmittel (Frühstückcerealien, Bratkartoffeln, flüssige und pulverförmige Babynahrung, Fleischersatz usw.) in Verkehr gebracht, von denen mehrere wesentliche Mengen an D-Aminosäuren enthalten und über schädliche Verdauungs- und gesundheitliche Wirkung verfügen. Auf der anderen Seite haben einige Wissenschaftler festgestellt, daß bestimmte D-Aminosäuren auch nützlich sein können (z. B. Schmerzstillen) und die die beschränkt verdaulichen D-Aminosäuren enthaltenden Eiweißstoffe z. B. bei Abmagerungskuren ebenfalls genutzt werden können.