

蛋白質 甘味料



邊 時 明
白 玉 蓮

(韓國科學院)

I. 緒 言

甘味料는 人間의 食品에 오랜 옛날부터 사용되어 왔지만 지난 20여년동안에 人工甘味料의 사용이 급격히 증가되어 왔고 앞으로도 맛과 安定性이 향상된 甘味料의 開發이 要求되고 있다. 이점은 人類의 文化가 高度로 發達되고 多樣化해짐에 따라 食生活의 變遷이 따르고 食品工業의 發達로 새로운 形態의 加工食品이 생겨나므로 加工食品 각각에 맞는 甘味料가 要求되기 때문에 더욱 切實하게 되고 있다.

더욱 美國에서는 人工甘味料로서 둘신(Dulcin), 사이크라민酸鹽, 사카린等이 從來의 전형적 食品甘味料인 설탕보다 甘味度가 훨씬 높고 값이 싸기 때문에 통조림, 껌, 파자, 클라 등 위시한 低칼로리食品 및 커피, 홍차 등 각종 食品에 사용되어 왔으나 이들 人工甘味料가 發癌性이라는 點 때문에 安全性이 문제가 되어 美國 FDA가 1969년 9月末로 둘신, 사이크라민酸鹽의 使用을 완전히 禁止시켰고 사카린도 1973년 安全性(毒性)이 문제되어

NAS/NRC에서 현재에도 安全性을 檢討하고 있는 實情이며 1977년 3월 FDA가 사카린 사용금지에 대한 조치를 美國議會에 要請하였으나 이 조치를 18개월 연기(금지유예기간) 하였으며 대신 사카린 사용시 해당제품의 포장에 警告文을 附着시키도록 同意한 바 있어 現在로서는 이들을 대체할 만한 人工甘味料가 없어 食品業界에서 고심하고 있는 實情이다.

특히 甘味料의 必要性이나

使用方法에 대해서 美國을 위시한 유럽諸國과 우리나라와는 다른 面이 있다. 肥滿과 더불어 合併되는 여러가지 疾病이 크게 문제되고 있는 西方에서는 低칼로리 甘味料가 必要不可缺하나 우리나라에서는 食卓用 甘味料가 더要求되고 있는 現실이다. 우리나라도 앞으로 西方 특히 美國의 例와 같아질 날이 오겠지만 앞의 사카린 使用禁止에 대한 是非도 사카린自體의 毒性(發癌性)이 문제가 되겠지만 사카린 사용 금지시 설탕의 過用으로 因한 肥滿증高血壓 및 心臟疾患者의 犠牲은 더욱 社會問題화될 것으로豫測되어 美國醫師協會를 위시한 各種機構의 反對로 그 使用禁止의 연기가 이루어진 背景을 감안한다면 앞으로의 甘味料開發은 甘味自體와 더불어 安全性 및 營養의 測面까지 多角的 檢討가 要求되어 여러가지 制限因子가 늘어가고 있어 더욱 難點을 안고 있는 중요한 문제이다.

단맛(甘味)이란 어떤 物質이 혀의 단맛을感知하는 味蕾에 닿았을 때 단맛을 느끼는 腦細胞에 메시지를 傳達함으로서 일어나는 味覺反

應이다. 따라서 단맛을誘發하는 여러 가지 物質의 化學的 性質과 단맛과 관계를 알고자 수많은 연구가 진행되어 왔으나普遍的으로適用할 수 있는 理論이 없고 단맛에 대한 基本의 概念의 定立이 없어 새로운 甘味料의 開發이 어려운 立場에 놓여 있기 때문에 지금 까지 어떤 民族에 의해 食品으로 使用되어 온例가 있는 것 중에서 특히 단맛을 내는 物質을 찾는 것이 合理的이다.

따라서 現在까지 甘味料의 開發은 두 가지 方向으로 推進되어 오고 있다. 比較的 간단한 化學構造를 가진 化合物이 우연한 機會에 甘味를 갖고 있다는 事實이 認識되면서 이의 研究가 本格化되어 開發되는 경우인데 이들의 경우는 食品添加物로서 人體에 대한 安全性이 크게 문제가 되고 있는 경우가 많았다. 美國 Searle會社에서 펠타이드 홀몬 研究中 發見한 Aspartame(Aspartyl phenylalanine methylester)(1,2)을 비롯하여 아스파르탈 호모세린 에스텔(Aspartylhomoserine ester) 유도체(3), D-트리프로판(4), 우심 화합물(5), 철파메이트화합물(6) 등이 強한 甘味를 나타내고 있는 것으로 각광을 받고 있으나 이들은 安全性 때문에 FDA에서 許可받았다가도 猶豫되었거나 安全性을 認定못받고 있어 實際食品 사용에 禁止되고 있는 實情이다. 近來 설탕염화물 誘導體(7)가 설탕보다 600~700배 더 甘味가 높다는 사실과 더불어 뒷맛(Aftertaste)이 설탕과 꼭 같다是事實이 알려졌으나 安全性의 檢討가 完了되지 않고 있다. 이와 같이 合成甘味料들은 그 化學構造와 甘味와의 關係에 있어서一般的으로適用할 수 있는 理論이 成立되지 않아 體系的으로開發하는데 難點이 있어 우연한 發見에 依하고 있다.

다른 方向에서의 甘味料開發은前述한 理由 때문에 어떤 民族에 依해 甘味料로 使用되

어온 例中에서 이들을 實用的으로 應用하고자 하기 때문에 자연히 天然物로서 存在하는 甘味料를 開發하고 있다. 이러한 天然物 甘味料는 大部分의 경우 人體에 對해서 比較的 安全하기 때문에 開發餘地가 더욱 큰 것으로 알려지고 있다. 代表的 例가 오랜 역사동안 이용되어온 설탕이 있으나 설탕을 代替해야 할 理由가 심각하게 要求되고 있다. 그러나 이러한 天然甘味料는 그 呈味時間과 뒷맛 및 化學的 安定性이 문제되는 缺點이 있어 보다 나은 甘味料를 찾고 있다. 天然甘味料로서 脚光을 받는 것은 果糖(Fructose), 자이리톨(Xylitol), 말티톨(Maltitol) 等의 低分子 糖化合物을 비롯하여, 甘草主成分인 글리시라이진(Glycyrrhizin) 배당체, 스테비아 일속의 스테비오사이드(Stevioside) 배당체, Miracle fruit나 Serendipity berry 등에서 추출되는 蛋白質 甘味料가 있다.

本 欄에서는 天然甘味料中 앞으로 開發可能성이 크다고 設定되는 Serendipity berry 甘味成分인 모넬린(Monellin) 蛋白質 甘味料의 化學的 特性을 간단히 紹介하고자 한다.

2. 高分子 甘味成分

1852년 Miracle fruit(*Synsepalum dulcificum*)에 甘味가 높은 成分이 報告된 이래 天然甘味料의 必要性이 認識되자 1964년 이 과일의 甘味成分의 分子量이 約 42,000인 糖蛋白質이라는 것이 밝혀졌다. 이 發見은 低分子化合物만이 甘味를 낸다는 從來의 概念을 完全히 바꾸어버린 커다란 사전으로서 이후 低分子 甘味成分의 要求가 절실해지자 天然甘味料의 개발이 급격히 증가되었다. 이 結果 가장 可能성이 큰 것으로 Stevioside와 Glycyrrhizin이 開發되었다. 파라파이에서 野生하는

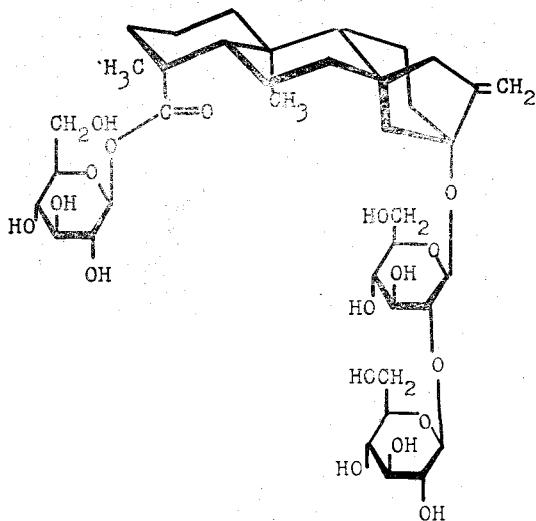


그림 1 : 스테비오사이드 화학구조

*Stevia rebaudiana Bertoni*의 잎에서 얻은 스테비오사이드(그림 1)는 설탕보다 약 300배정도甘味가 높으며 收率도 乾葉의 6%나 되어組織的栽培가 可能하며 低칼로리 甘味料로서 有望하며 日本에서는 小規模로 市販品이 나오고 있다. 이 스테비오사이드는 구조중에 (1' → 2) 결합을 가진 二糖類를 가지고 있어서 이 부분이 甘味와 關聯이 있는 것으로 생각되는 化合物이고 甘草(*Glycyrrhiza glabra L.*)의 主成分인 글리시라이진(그림 2)은 칼륨이나 칼슘鹽으로 存在하며 설탕보다 甘味度가 500배나 높아 과자류나 담배 코코아等에 암모니움鹽으로서 使用하여 이 化合物도 구조중에 (1' → 2) 결합을 가진 二糖類가 사포닌에 붙어 있어 甘味와 관련이 있으리라 본다.

이외에 디하이드로 칼콘(Dihydrochalcone)화합물이 有望視되고 있다. 이러한 高分子 甘味成分의 發見으로 말미암아 종래의 低分子化合物만이 甘味料로 開發될 수 있다는 可能性에서 벗어나 天然 甘味料 開發 研究는 高分子化合物에 集中된 結果 糖化合物의 構造와는 전혀 다른 蛋白質高分子化合物의 甘味料로 發

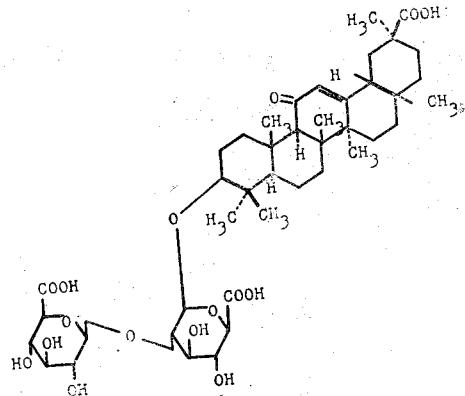


그림 2 : 글리시라이진의 화학구조

見되어 이중 모넬린(Monellin)과 타우마틴(Thaumatin)이 有望視되고 있다.

3. 蛋白質 甘味料

가. 모넬린

前述한 바와같이 合成 甘味料가 甘味度에 있어서 설탕보다 현저히 높고 化學的 安定性이良好하여 經濟的으로 積이 저렴하게 製造할수 있는 特性이 있으나 食品添加物로서 人體에 對한 有害性 때문에 利用할 수 없어 天然 甘味料가 要求되고 있다. 蛋白質 甘味料는 이러한 毒性 문제가 제기되지 않고 人體內에서 消化되어 營養素로 吸收되나 설탕과 같은 肥満性에 대한 문제가 없기 때문에 良好하다. 또한 甘味度에 있어서도 설탕보다 현저하게 높다. 그러나 가끔씩 天然 甘味料는 呈味時間과 뒷맛이 설탕처럼 장폐하지 못해 문제되는 경우가 있다.

또한 經濟的인 面에서 組織的인 栽培가 必要하게 된다.

이러한 見地에서 모넬린은 天然蛋白質 甘味料로서 利用될 可能性이 크다.

모넬린은 *Serendipity berry*(*Dioscoreophyllum cumminsii Diels*)의 열매에서 얻는 蛋白質 甘味料이다. 이 植物은 열대 아프리카 토

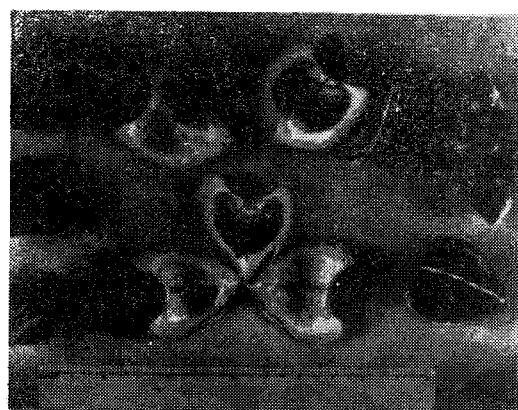


그림 3 : Serendipity berry 열매

질임을 알 수 있다.⁹⁾

산종으로 기니아에서 카메룬, 가봉, 수단, 콩고 등지에서 자라는 식물로 그 열매는 포도와 비슷하여 (그림 3) 한 송이에 50~100개쯤 달리고 열매 하나는 약 1.3cm 정도로 단맛이 강

왔으며 실온에서 수주일 이상 보관할 수 있는 저장성이 良好한 열매이다.

이 열매의 단맛 成分은 1967년 경에 發見되었으나 이것이 蛋白質이라는 것은 1972년 경에 완전히 밝혀져 Morris등은(8) 자기 研究所의 이름에서 따낸 모넬린이라고 하였고 처음 發見者인 Inglett(9) 등은 "Serendip"이라고 하였다. 모넬린은 열매속에 一般的으로 糖蛋白質로 存在하며 이때는 설탕의 약 1,500배인 甘味度가 있으나 모넬린으로 存在할 때는 甘味가 3,000배로 증가한다. 열매 抽出液을 Sephadex G-50으로 分離하면 (그림 4-A) 分子量이 約 10,000인 蛋白質分이 甘味를 나타내고 이를 蛋白質 分解酵素인 트립신이나 파파인으로 分解하면 甘味物質이 分子量이 큰 物質에서 그대로 나타나나 Bromelain으로 처리하면 (그림 4-B) 甘味가 分子量이 적은 ペル타이드에서 나타난다. 이로 보아 모넬린 단백질은 Bromelain에 의하여 特異하게 分解되는 蛋白

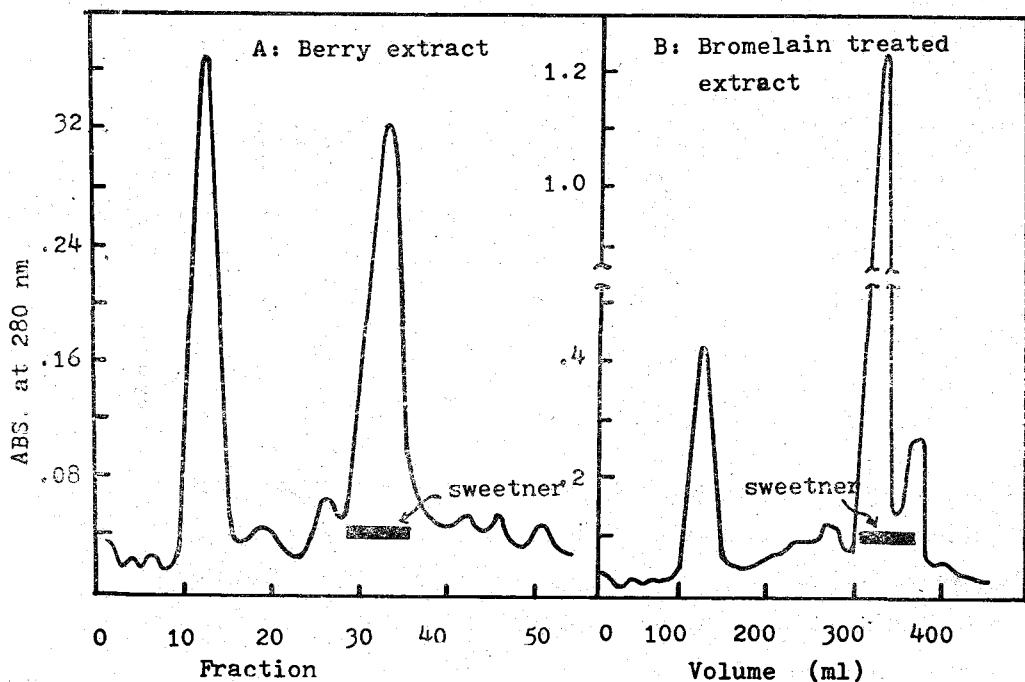


그림 4 : Serendipity berry 추출물 및 Bromelain 처리물의 Sephadex G-50 젤 여과

表 1 : 모넬린의 物理的 성질

	Serendip(10)	Monellin(8)
等電點	9.03	9.26
分子量	11,500	10,500
$A_{1cm}^{1\%}$ (pH 5.6, 278 nm)	16.2	—
甘味度(설탕기준)	2,500	—
甘味를 상실하는 溫度		
pH 3.2	50	—
pH 5.0	65	—
pH 7.2	55	—

表 2 : 모넬린蛋白質의 아미노산 組成

아미노산	Serendip ¹⁰⁾	Monellin ⁸⁾
Asp	11	10
Glu	13	12
Ser	2	2
Thr	4	4
Pro	6	6
Gly	9	8
Ala	3	3
Val	4	4
Leu	6	6
Ile	7	6
Met	1	1
Phe	6	5
Tyr	5	7
Half Cystine	2	1
His	0	0
Lys	10	8
Arg	8	7
Trp	1	1
NH ₂	12	6
Total	98	91

하나 原住民은 이를 이용하지 않았었다. 뿐만 아니라 食用으로 사용하거나 醫藥用으로 이용되어 蛋白質甘味料인 모넬린은 等電點이 9.03~9.26이며 分子量은 11,500이라는 것이 Sephadex 젤 여과 方法과 Sodium dodecyl sulfate polyacrylamide 젤 電氣泳動 方法에 依하여

증명되었다. 이러한 事實로 보아 모넬린은 α -helix가 없이 한개의 폴리펩티드로 되어 있는 蛋白質이다. 모넬린의 物理的 性質은 表 1에 要約한 바와 같다.

모넬린 蛋白質의 아미노산 配列은 아직 確定되지 못하였으나 그 組成은 알려져 있어 特徵의으로 Histidine이 전혀 함유되어 있지 않고 Lysine이나 Arginine은 誘導體가 전혀 없이 전부 本體대로 存在한다. 또한 유리-SH 가 없고 Half-cystine으로서 1개 또는 2개가 들어 있는 것이 특징이다. 等電點과 아미노산의 組成을 비교해 볼 때 모넬린은 酸性아미노산 보다 鹽基性 아미노酸量이 比較的 많아 이 蛋白質이 鹽基性을 띠게 된다. 모넬린의 아미노산 組成은 表 2에 表示한 바와 같다.

모넬린은 甘味가 높고 良好하나 폴리펩티드의 四次構造가 유지될 때 甘味가 強化되어 알카리나 热에 依하여 變性, 甘味를 잃는 缺點이 있어 實際利用上 문제點이 있으므로 常溫에서 中性내지 pH 6程度로 유지하여 사용하여야 한다.

나. 타우마틴

타우마틴은 카empo 果實에서 얻은 蛋白質甘味料로 타우마틴 I 및 II의 두 가지 蛋白質이 存在한다. Katemfe (*Thaumatococcus danielli*)는 아프리카 果實樹로서 수단지방에서 자란다. 이 果實樹는 약 4cm 직경의 과일을 맷는다. 과일 内部는 큰 種子가 3개 들어 있고 透明한 젤리 狀態의 肉質로 차 있다. 이 젤리 肉部位가 아프리카에서 빵이나 果實酒, 茶等의 甘味로서 使用되어 왔다. 카empo 果實肉內에는 타우마틴 I 및 II의 甘味成分 蛋白質이 들어 있다.

카empo 果實의 수용액 抽出物을 Sephadex-

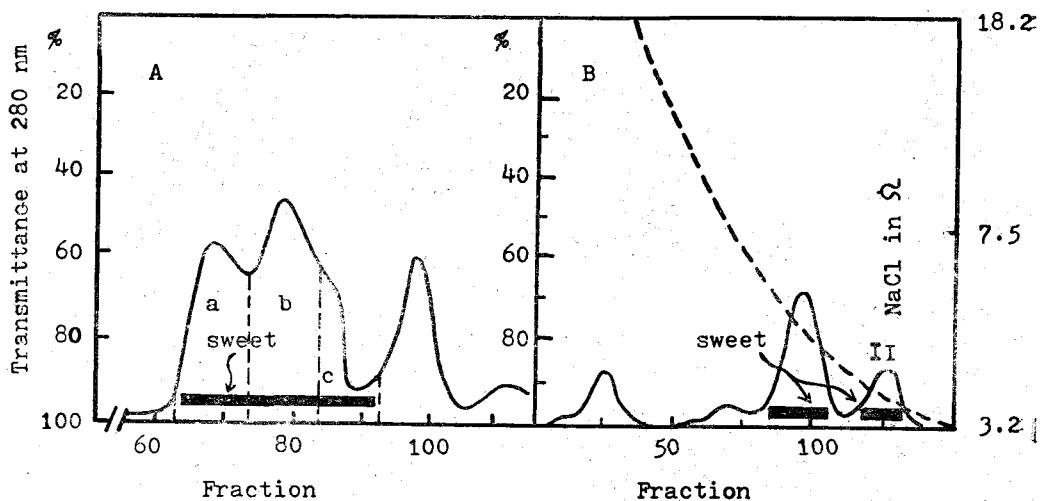


그림 5 : A. 카멜피 果實 抽出物의 Sephadex 50의 젤 여과.¹⁰⁾
B. SE-Sephadex C-25 이온교환크로마토 그라파법으로 분리한 타우마틴 I 및 II의 蛋白質甘味成分.¹⁰⁾(A의 a,b,c를 합쳐 다시 이온교환수지에 통과시킨 것임).

50으로 分離하면 세 부분에서 단맛이 난다(그림 5-A). 이 단맛부분(그림 5-A의 a,b,c)을 합쳐 다시 SE-Sephadex C-25로 이온교환 크로마트 그라파에 의해 分離하면 타우마틴 I과 II가 순수하게 분리되어 이 두 가지 단백질이 모두 甘味를 가지고 있으며 純粹分離된 蛋白質이 된다.

分子量도 타우마틴 I 및 II가 똑같이 20,000 정도로 거의 크기가 같고 또한 강한 鹽基性을 띠우는 成分이며 甘味度도 두 蛋白質 다 같이 설탕의 1,600배이다. 이 蛋白質이 元來 한 가지 種類의 蛋白質에서 變形되어 두 種類가 되었는지 처음부터 서로 다른 種類의 蛋白質인지는 밝혀져 있지 않으나 앞으로 研究해야 할 문제이며 고열린 경우에서처럼 热安定性이 實際使用時 문제가 있으리라 본다. 性質은 表 3에 要約한 바와 같다. 타우마틴 蛋白質은 變性이 되는 경우 甘味도 같이 상실하게 되므로

表 3 : 카멜피의 타우마틴 I 및 II 蛋白質의 物理的 性質¹⁰⁾

	타우마틴 I	타우마틴 II
等電點	12	12
分子量	$21,000 \pm 600$	$20,400 \pm 600$
$A_{1cm}^{1\%}$ (pH 5.6, 278 nm)	7.69	7.53
甘味度(설탕기준)	1,600	1,600
甘味를 상실하는 溫度		
pH 3.2	55	55
pH 5.0	75	75
pH 7.2	65	65

역시 立體構造가 甘味와 關係가 깊으리라고 짐작이 된다.

4. 甘味의 原理

前述한 바와 같이 低分子物質의 化學構造와 其의 味蕾에 感知되는 甘味와의 關係는 定立

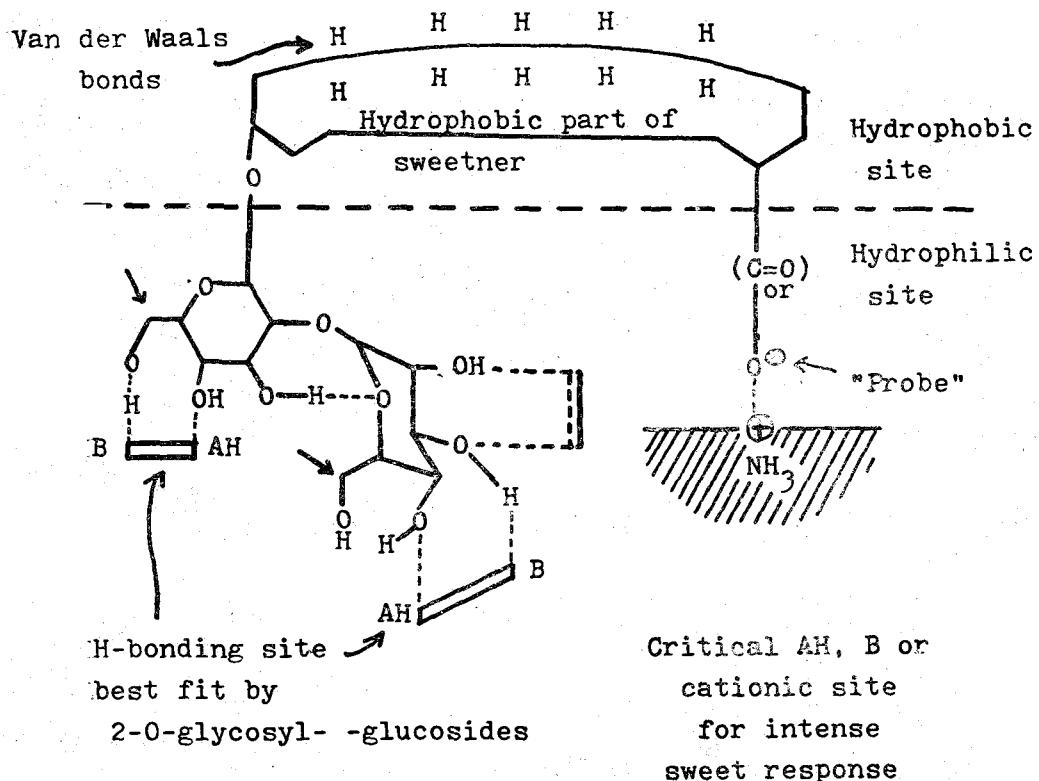


그림 6: 高分子 糖化合物 甘味料의 味雷에 대한 作用時 모형

既 理論이 없어 甘味料 開發에 難點이 되고 있다. 그러나 이에 對한 研究가 계속되고 있어 가장 타당성 있게 느끼는 것은 Shallenberger¹¹⁾의 AB-H理論이다. 甘味物質의 두 原子 A와 B 사이의 거리가 2.5~4.0 Å 사이에 있고 Proton (H)이 A에 붙어 있어 이것이 쉽게 Proton 을 내출수 있고 이 Proton이 Proton-Acceptor인 B에 이동될수 있는 이러한 構造的 特性을 가지고 있을때 혀의 味雷와 잘 結合하고 甘味를 腦神經에 傳達해 출수 있다는 說이나 糖化合物의 경우에 까지도例外가 많이 생기고 더욱이 構造가 다른 Peptide 化合物에는 적용이 어려운 점이 있다. 이러한 甘味物質內의 甘味誘發基 "Sweetness probe"가 甘味를 나타낸다는 것은 쉽게 理解는 되지만 모든 甘味料에 대한 公通된 Sweetness probe를 찾지 못하고 있으며 이를 적용하는데 여러 異論이 생기고

있는 실정이다. 더욱 高分子 甘味料의 경우는 이러한 理論을 適用하기 힘든 事例가 많이 생기게 된다.

그러나 理論의 發展은 앞으로의 甘味料의 開發에 큰 役割을 할 것으로 重要한 研究・課題이 되고 있다. 糖化合物의 高分子甘味料에 대한 Sweetness probe는 Inglet 등⁹⁾에 의해 AB-H理論을 展開시켜 적용하고 있다(그림 6). 이 때 共通的으로 갖고 있는 (1'→2) 결합의 二糖類 部位는 味雷의 結合時 位置選定을正確하게 하도록 돋기때문에 꼭 이 結合을 가지고 있다고 해서 甘味를 나타내지는 않는다¹²⁾.

이와같은 高分子糖化合物의 Sweetness probe의 理論을 高分子蛋白質 甘味料에 그대로 적용하는데는 異論이 생긴다. 蛋白質甘味料에는 (1'-2)-糖化合物結合을 가지고 있지 못할

뿐 아니라 Sweetness probe로 推定되는 甘味誘發基도 高分子蛋白質 甘味料와 糖化合物 사이에 커다란 차이점을 보이고 있다.

高分子蛋白質 甘味料의 Sweetness probe는 오히려 아스파르틴산 펩티드 甘味料의 경우와 같이 아스파르틴산基部位의 結合이 Sweetness probe로 作用할 可能性이 있는 것으로 생각된다. Mazur 등²⁾은 Aspartame(Aspartyl phenylalanine methyl ester)의 甘味性質을 研究하는데 여러 가지 아미노산 유도체를 사용한 Dipetide를 이용한 結果 아스파르틴산의 유리-COOH基가 절대 필요하며 不齊炭素(L-form)가 있어야 혀의 味蕾를 刺戟하여 甘味를 誘發시킬 수 있다고 했다. Phenylalanine基代身 다른 特定 아미노산例를 들면 tyrosine methyl ester를 사용할 경우 역시 甘味가 있는 것으로 보아 펩티드 甘味料로서는 아스파르틴산基의 結合이 Sweetness probe로 作用하며 다른 位置에는 疏水性基가 附着되어야 味蕾와의 正確한 結合이 이루어져 甘味를 낼 수 있다고 主張하였다.

이와같이 高分子蛋白質 甘味料의 경우에 있어서도 비슷한 것으로 推定하나 정확한 Sweetness probe를 證明하는 구체적인 研究가 必要하며 이것이 證明될 때 低分子量의 Sweetness probe 誘導體를 化學的으로 合成하므로서 甘味와 甘味誘發基와의 關係를 정확히 알 수 있고 새로운 食品添加用 甘味料를 손쉽게 開發할 수 있으리라 믿는다.

5. 結論

새로운 天然 甘味料로서 開發可能性이 큰 高分子蛋白質 甘味料로서 모렐린과 타우마틴 I 및 II의 化學적 성질을 소개하였으며 더불어 高分子糖化合物 甘味料의 比較檢討 및 化學構

造와 甘味性質의 關係를 考察하므로서 앞으로 甘味料 開發에 대한 基礎資料를 얻고자 論及하였다.

引用文獻

- 1) Searle Biochemics, Technical Bulletin No. 600(1969)
- 2) R.H. Mazur, J.M. Schlatter, and A.H. Goldkamp, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2684 (1969)
- 3) 藤本康夫, 日本特許公報, A 2311/26 34K3 (1973)
- 4) 有吉安男, 化學과 生物, 12, 189 (1974)
- 5) E.M. Acton and H. Stone, Science, 193, 584 (1976)
- 6) G.A. Benson and W.J. Spillane, J. Med. Chem., 19, 869 (1976)
- 7) Chem. and Engineer. News, 41, Sept. 20, p.30 (1976)
- 8) J.A. Morris and R.H. Cagan, Biochim. Biophys. Acta, 261, 114 (1972)
- 9) G.E. Inglett and J.E. Hodge, Abstr. Pap. 35A, Div. Agr. Food Chem., 165th Amer. Chem. Soc. Meeting Dallas, Texas (1973)
- 10) H. Van der Wiel, Abstr. Pap. 33A, Div. Agr. Food Chem., 165th Amer. Chem. Soc. Meeting, Dallas, Texas (1973)
- 11) R.S. Shallenberger, and T.E. Acree, and W.E. Guild, J. Fd. Sci., 30, 560 (1965)
- 12) W.E. Dick, Jr., J.E. Hodge, and G.E. Inglett, Abstr. Pap. 117A, Div. Agr. Food. Chem., 166th Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago, Ill. (1973)

