

# 化學修飾의 食品蛋白質에의 利用

金 俊 平

<中央大學校 産業大 教授>

## 1. 서 론

옛날부터 우리 주변에서는 工業 발전을 위하여 많은 화학약품을 사용하여 왔다. 動物의 가죽을 약품처리하여 製皮하거나 옷감에 염색하여 보기 좋고 쓸모있게 만드는 염색공업도 일종의 화학변화나 변형을 일으키는 조작이다. 또한 흔히 酸이나 알칼리 등 손쉽게 얻을 수 있는 화학약품을 식품에 처리하여 식품을 보존하거나 그 영양가와 質을 향상시키는 등 옛날부터 쓰이던 이런 反應중에는 化學修飾에 속한 것도 있다.

化學修飾(Chemical modification)의 원래의 뜻을 생각해 보면, 蛋白質을 構成하고 있는 아미노酸의 그 殘基의 側鎖(官能基)와 化學藥品을 反應시켜 變形시키는 것을 말한다. 食品蛋白質에서 일어나는 褐變反應(Mailard反應)이나 라이시노알라닌(Lysino alanine)의 生成 같은 것도 아미노酸과 糖사이에 또는 아미노酸 상호간에서 일어나는 反應이며, 이들 反應이 化學修飾을 통해 일어나는 경우도 있다.

化學修飾이 일어나고 있는 事實을 과거에는 모르고 利用해 왔으나 蛋白質化學의 發展으로 그 反應機構를 규명할 수 있었고 이를 利用하여 오늘날에는 많은 分野에서 研究하며 應用을 시도하고 있다. 필자는 食品속에 들어 있는

蛋白質의 이러한 反應이 일어나는 機構를 이해하기 위하여 基礎理論과 그것의 食品에의 應用面을 요약해 보고자 한다.

## 2. 化學修飾의 目的과 修飾을 받는 位置

蛋白質의 化學修飾의 目的은 새로운 食糧資源을 開發 또는 기존 資源을 기초로 하여 良質의 食品을 값싸게 生産하는 方法을 연구하는데 있다.

구체적으로 그 目的을 세분하여 보면 ① 食品의 營養學的 性質을 改良하는 일, ② 食品의 劣化反應을 防止하는 일, ③ 組織화나 香 및 色の 기호성에 맞는 즉 物理的 性狀을 改良하는 일, ④ 溶解성이나 起泡성을 좋게 하는 特性의 改良 등을 達成하는데 있다. 化學修飾은 理論적으로 可能性이 있지만 安定성과 기호성에 대하여서는 더 많은 연구가 필요할 것이다.

化學修飾을 받은 아미노酸의 反應성은 蛋白質 중의 아미노酸의 側鎖가 化學試藥의 性質에 依存할 뿐 아니라 주위 환경에도 의존한다. 化學修飾이 일어나야 하는 아미노酸 側鎖가 그 蛋白質의 立體構造의 內部에 있거나 감추어져 있으면 化學試藥이 그곳에 접근할 수 없게 된다. 이 때는 목적으로 하는 근접 아미노산 잔기의 荷電이 特定 試藥의 접근을 가능하게도

또한 불가능하게도 한다. 이러한 경우에는反應條件을變化시켜 주면 가까이 있는 집단의電氣的 效果를 변하게도 할 수 있다.

이와 같이 蛋白質의 構造에 따른 아미노酸 側鎖의 反應性은 側鎖의 固有한 反應性에 의하며 이외에 反應조건에도 지배된다. 예로 側鎖의 大部分이 좋은 親核試藥일 경우 化學修飾을 받은 條件은 그것이 프로톤化되어 있지 아니한 경우에 한한다. 그러므로 側鎖의 pK值가 試藥으로 修飾되는지를 決定해 주는 要素로 된다. 라이신(Lysine)의 입시론( $\epsilon$ )의 아미노기와 같은 側鎖는 그 아미노기가 적어도 部分的으로 非프로톤化的 상태인 pH8 이하의條

表 I. 化學修飾을 받는 아미노酸 側鎖

側 鎖	修飾法의 例
N-末端基(Amino基)	Acetyl화, Acyl화, Formyl화, Methyl화
C-末端基(Carboxyl基)	Ester화 Amido화
Disulfide基	酸化, 還元
Guanidino基 (Arginine의)	Methyl화(mono, di) pH 10 이하에서는 Proton化되어 보통 화학수식을 받지 아니하나 Dicarbonyl시약과 縮合反應을 한다.
Imidazole基 (Histidine의)	酸化 Alkyl화 架橋形成
Phenol基 (Tyrosine의)	Acyl화, 親電子置換, $\beta$ -水酸化, 臭素化, 鹽素化, 요오드화
Sulphydryl基	Alkyl화, 酸化
Proline	4-水酸化 3-水酸化
Phenyl alanine (Benzene環)	$\beta$ -水酸化
Serine(水酸基)	燻酸化, Methyl화
Threonine(水酸基)	燻酸化, Methyl화
Asparte, Glutamate (COOH基)	$\beta$ -燻酸化, Methyl화

件에서만 修飾이 일어난다.

대체로 蛋白質 修飾에 쓰이는 化學試藥은 親電子試藥이거나 酸化劑 혹은 還元劑이다. 有機化學에 쓰이는 大部分의 試藥이 蛋白質의 修飾에 쓰이지 못하는 이유는 펩타이드結合의 反應性이거나 變性이 일어나는 가능성 때문이다. 광활성화시약과 같은 유리기(遊離基)를 형성하는 시약을 제외한 炭化水素의 側鎖를 가진 알라닌, 바린, 로이신, 페닐알라닌등의 아미노산 잔기의 化學修飾은 대개 불가능하다.

아미노酸 側鎖의 大部分은 유리 아미노酸의 상태에 비하여 蛋白質중의 것이 反應性이 높지만 반면 낮을 수도 있다. 反應性이 높은 基는 酸素의 活性中心에 관여됨을 알 수 있다. 그러나 蛋白質에서는 그 構造內에 있는 많은 要因에 의해 效果가 나타나는 것이다. 化學修飾은 이들 效果를 적절히 利用하여 化學修飾을 시도하여야 할 것이다.

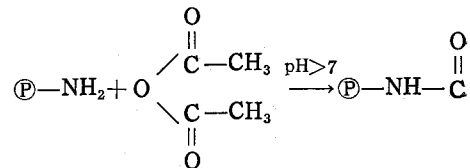
일반적인 試藥으로 化學修飾이 쉽게 일어나는 아미노酸의 側鎖는 라이신의  $\epsilon$ -아미노기와 시스테인(cysteine)의 SH基나 그 酸化된 시스틴(cystine)의 S-S基라고 말할 수 있으며 化學修飾이 일어나는 아미노酸의 側鎖와 修飾法을 들면 表 I과 같다.

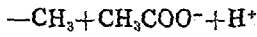
### 3. 蛋白質의 化學修飾用으로 쓰이는 重要反應

앞에서 언급한 바를 보면 아미노酸의 側鎖의 化學修飾이 일어나는 位置를 알 수 있다. 또 그 修飾方法을 例舉하였지만 대체적인 重要反應에 의한 重要反應을 分類해 보면 다음과 같다.

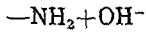
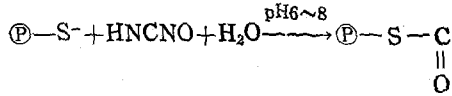
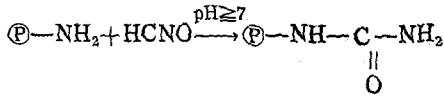
#### ① Acyl化 試藥

무수초산에 의한 아세틸화反應

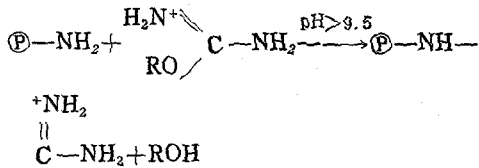




cyanate에 의한 carbonyl化

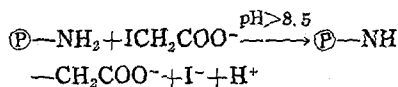
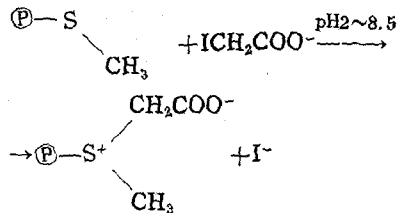
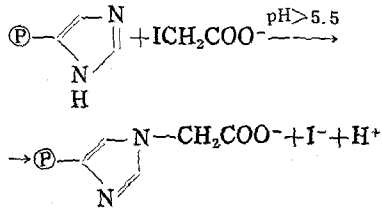
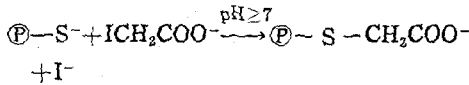


Alkyl acetimidate에 의한 Guanidyl化

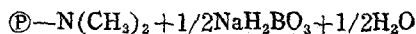
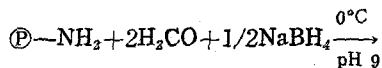


### ② Alkyl化 試藥

요오드초산에 의한 官能基의 Alkyl化

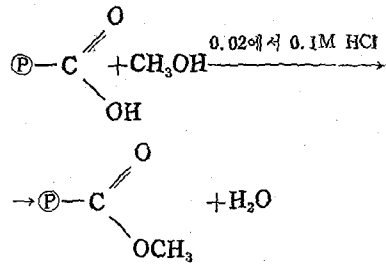


Formaldehyde에 의한 還元的 Alkyl化



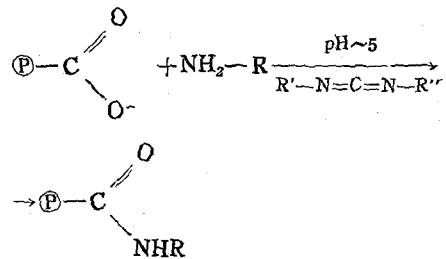
### ③ Ester化

Methanol에 의한 Ester化



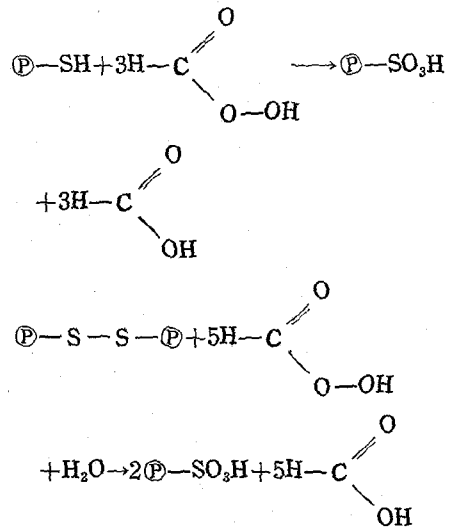
### ④ Amide化

아민과의 縮合試藥에 의한 Amide化



### ⑤ 酸 化

SH基와 Disulfide基의 過羧酸에 의한 酸化



## 4. 食品蛋白質 處理중의 化學變化

食品蛋白質은 加工이나 貯藏중에 여러가지 化學的變化를 받는다. 이 變化의 大部分은 나

뿐만 것이지만 때에 따라서는 有益한 것도 있다. 이들 食品에 化學的 處理나 添加物을 加하여 그 化學的 變化를 억제하는 경우도 있다. 이들 變化중 우리 주변에 쉽게 찾아 볼 수 있는 것을 보면 다음과 같다.

### ① Mailard反應

食品內的 蛋白質과 糖과의 사이에서 일어나는 褐色變化인 Mailard反應은 食品의 저장과 건조중에서 흔히 일어나는 一種의 劣化反應이다. 初期反應은 carbonyl화합물의 carbonyl基 (보통 glucose, fructose, pentose)와 단백질의 아미노基 사이에서 일어나는 反應이며 그 結果 蛋白質이 不溶化되는 것도 있고, 또 着色되거나 향이 없어질 때도 있다. 그러나 먹을 수 있는 정도의 變化중에서는 영양가가 좀 떨어지지만 毒性때문에 걱정할 필요는 없다.

### ② 알칼리의 영향

옛날부터 알칼리는 일부의 식품에 쓰여 왔으나, 最近에는 조직단백질의 제조에 많이 쓰인다. 알칼리로 인해 단백질이 파괴된다는 것은 오래 전부터 잘 알려져 왔다. 이것의 初期反應은 cystine의 0-치환, serine과 threonine의 β-脫離反應이다. 이 反應產物(또는 中間體)는 다른 아미노酸의 側鎖를 Alkyl化하여 Lysinoalanine 유도체를 生成한다. 이는 營養價 低下의 문제와 毒性生産의 可能性을 시사함으로 문제시되고 있다. 그 뿐아니라 알칼리 處理를 高溫度로 하였을 때는 라세믹(Racemic)화를 일으킬 可能性도 있다.

## 5. 食品蛋白質에 對한 化學修飾의 適用

아직은 化學修飾을 食品蛋白質에 應用하는 것은 초보단계에 있다고 보며 基礎理論을 더 發展시키면 食品産業에 크게 공헌할 것으로 생각된다. 化學修飾의 一般的 目的은 앞에서 언급한 것처럼 化學變形의 防止, 物性的 改良, 營養價의 改善 등을 들 수 있다. 蛋白質의 劣

化된 反應에 있어서 化學修飾의 目的은 蛋白質의 化學反應을 停止시키거나 그 反應速度를 극도로 늦추는데 있다.

이를 위하여서는 基를 保護하거나 反應條件을 바꾸어 反應速度를 지연시키는 것이다. 物性的 改良이란 Texture와 같은 全體的인 物理的 相互作用을 變化시키는 修飾法도 이에 포함한다. 조직을 가진 蛋白質은 食品産業에서 대단히 重要하다. 組織化의 方法중 몇가지 方法은 間接的인기는 하지만 化學變化를 수반한다(알칼리 처리에 의한 架橋의 形成등). 그러므로 食品工業에서는 一定 條件下에서 架橋 試藥을 사용하기도 한다.

溶解性を 變化시키고저 하는 化學修飾도 식품중의 蛋白質의 特性을 變化시킨다. 원래 溶解性 變化란 等電點을 變하게 하거나 食品 중의 물이나 다른 物質과의 相互作用을 變化시키므로 생기는 變化이다. 化學修飾을 食品蛋白質에 適用하려 할 때에는 修飾된 製品이 調理에 적합하여야 한다. 값싼 原料에 化學修飾을 加하여 物性を 變化시켜 원하는 상태로 만들 수 있다면 그것이야말로 값진 것이 될 것이다.

營養면의 改善에는 蛋白質의 消化性的 向上, 毒物이나 阻害劑의 不活性化, 일부 蛋白質에 必要한 營養物의 結合, 색이나 후레이버物質을 蛋白質에 結合시키는 것 등이며, 이것은 기호성의 개선에 연관된 일이다.

## 6. 化學修飾을 食品蛋白質에 適用한 例

실제로 食品産業 분야에서 化學修飾을 食品蛋白質에 適用한 연구가 그리 흔치 않다. Bjarnason 및 Carpenter는 食品蛋白質의 아미노基 保護책으로 Formyl化, Acetyl化 및 Propionyl化를 연구하였으며 이들 化學修飾의 대부분은 간단히 産業界에 應用할 수 있는 것이다.

Formyl나 Acetyl誘導體는 部分的으로는 營養的으로 利用된다. Acyl化 處理는 Mailard

化學修飾을 食品蛋白質에 適用한 例

反 應	目 的
1. $-NH_2$ 의 Acyl化	Mailard反應 防止
2. $-NH_2$ 의 Dimethyl化	Mailard反應 防止
3. 3,3 dimethyl glutaric anhydride	卵白의 安定化
4. Formaldehyde 處理	小麥粉의 機能特性, 곡류의 安定化
5. Succinyl化	可溶化, 乳化性의 增加

反應을 확실히 억제하였다. Gandhi가 卵白에 3,3-dimethyl-glutaric anhydride를 處理하였더니 卵白의 起泡性과 可溶化, 乳化性에 變化를 가져 왔다고 한다. Primo는 製빵時의 小麥粉의 特性을 보는데 Formaldehyde와 요오드의 效果를 연구한 바 있다. 이 결과 化學處理가 「curing」의 대신이 된다하였으며 Formaldehyde가 架橋形成 역할도 있음을 알게 되었다.

Primo가 쌀이나 다른 곡류의 安定性을 검토한 결과 Formaldehyde처리가 수송이나 저장 가공중에 일어나는 物理的 劣化를 억제함으로써 安定化 되었다는 것이다.

魚肉蛋白質에 대한 연구는 Groninger와 Chen이 연구한 바 있는데 Succinyl化 魚肉筋原纖維 蛋白質이 中性에서 급속히 再水和하면 分散性을 좋게 한다는 것이다. 또한 魚肉蛋白質 濃縮物의 Succinyl化는 乳化性과 乳化安定

性을 改良하였다.

Feeney는 Formaldehyde와 Borohydride로 還元的 Alkyl化한 dimethyl化된 것에 관한 研究 및  $\alpha$ -chymotrypsin과 casein을 methyl化시켜 加水分解 速度를 測定하는 연구를 하였다. Lysine의  $\epsilon$ -아미노基는 아미드轉位の 可能性이 있으나 아미노基를 Dimethyl化시키면 이 轉位를 防止할 수 있다. 蛋白質의 크고 작은 疎水性化合物을 환원적 Alkylation으로 共有結合으로 만들 수 있으며, 긴 쇄사슬의 Alkyl基 誘導體나 芳香族誘導體에도 適用할 수 있을 것으로 생각된다.

7. 結 論

食品蛋白質의 化學修飾은 새로운 資源과 기존 資源에서 좋은 品質의 食品을 값싸게 生産하는 化學的 方法이다. 化學修飾은 現在까지는 基礎研究의 범주를 벗어나지 못하고 있지만 食品에의 適用은 이제부터 시작이라고 생각된다. 이 方法을 잘 活用하면 食糧의 解決에도 도움을 줄 뿐 아니라 食品産業에도 크게 貢獻할 것으로 생각된다.

加工 저장중의 製반 變化를 적절히 조절하여 우리의 원하는 상태로 만들 수 있을 뿐 아니라 營養價는 높으며 가격이 저렴한 제품도 만들 수 있을 것으로 생각된다. ■

한국에서 꼭 수입하고 싶은 것

세계적 역사학자인 아놀드·토인비 박사는 「한국에서 꼭 수입하고 싶은 것이 있다면 바로 웃어튼을 공경하고 잘 모시는 풍습」이라고 강조했습니다.

이처럼 외국 사람들도 본받고 싶어하는 우리의 좋은 전통을 제대로 지키지 못하고 오히려 그릇된 외국의 풍조를 따르는 것이 현대화요, 선진화인 것처럼 착각해서는 안됩니다.