

## 食品蛋白質의 化學修飾

金 俊 平

中央大學校 食品加工學科

### Chemical Modification of Food Protein

Jun-Pyung Kim

*Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University*

#### I. 서 론

옛날부터 우리 주변에서는 工業發展을 위하여 많은 化學藥品을 使用하여왔다. 動物의 가죽을 藥品處理하여 製皮하거나 옷감에 염색하여 보기 좋고 쓸모있게 만드는 染色工業도 一種의 化學變化나 變形을 일으키는 조작이다. 또한 흔히 酸이나 알칼리 등 손쉽게 얻을 수 있는 化學藥品을 食品에 처리하여 食品을 保存하거나 그 營養價와 質을 向上시키는 일이 있다.

스칸디나비아의 경우 生鮮을 알칼리로 처리 加工하는 일이나 중국의 피단과 중앙아메리카의 주식인 Tortylla 등은 모두 알칼리처리한 것이다. 이런 反應중에는 化學修飾에 속하는 것도 있다.

化學修飾(chemical modification)의 원래의 뜻을 생각해 보면, 蛋白質을 構成하고 있는 아미노酸의 殘基의 側鎖(官能基)와 化學藥品을 反應시켜 變形시킨 것을 말한다.

아미노酸중에서는 蛋白質의 活性 中心으로 생각되는 殘基가 있어 蛋白質化學에서는 活性中心 검색에 化學的 修飾法을 利用한다. 즉 特定 化學試藥과 結合시켜 蛋白質의 失活 여부를 調査하여 확인한다.

또한 酵素의 性質을 變化시키는데 化學修飾法을

利用하여 特異性を 變化시키거나 酵素의 分離 精製에도 利用한다.

食品蛋白質에서 일어나는 褐變反應(Mailard 反應)이나 라이시노알라닌(lysinoalanine)의 生成같은 것도 아미노酸과 糖 사이에 또는 아미노酸 상호간에서 일어나는 경우도 있다.

化學修飾을 통해 일어나는 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하여 應用을 시도하고 있다. 필자는 주로 食品속에 들어있는 蛋白質의 이러한 反應이 일어나는 機構를 이해하도록 基礎理論과 그의 食品에의 應用面을 살피고자 한다.

#### II. 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 기법에 의한 蛋白質化學에 널리 利用되고 있지만 食品蛋白質을 대상으로 볼 때는 새로운 食糧資源을 開發 또는 기존 資源을 기초로 하여 良質의 食品을 값싸게 生産하는데 있다.

구체적으로 그 目的을 보면

- 1) 食品의 劣化反應을 防止하는 일
- 2) 組織이나 香 및 色의 기호성에 맞는 즉 物理

의 性質을 改良하는 일

3) 溶解性이나 起泡性을 좋게 하는 일

4) 食品의 營養學的 性質을 改良하는 일 등을 達成하는데 있다.

化學修飾은 理論적으로 可能性이 있지만 安定性과 기호성에 대하여서는 더 많은 연구가 필요할 것이다.

化學修飾을 받은 아미노酸的 反應性은 蛋白質중의 아미노酸的 側鎖가 化學試藥의 性質에 依存할 뿐 아니라 周위환경에도 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. 이때는 目的으로 하는 근접아미노酸 殘基의 荷電이 特定試藥의 접근을 가능하게도 또는 불가능하게도 한다. 이런 경우에는 反應條件을 變化시켜 주면 가까이 있는 집단의 電氣的 效果를 變하게도 할 수 있다. 이와 같이 蛋白質의 構造에 따라 아미노酸 側鎖의 反應性은 側鎖의 固有한 反應性에 의하여 此外에 反應條件에도 支配를 받는다.

例로 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 値가

試藥으로 修飾되는지를 決定해 주는 要素로 된다.

라이신(lysine)의 ε-아미노基와 같은 側鎖는 그 아미노酸基가 적어도 部分的으로 非프로톤化의 상태인 pH 8 이하의 條件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에서 쓰이는 大部分의 試藥이 蛋白質의 修飾에 쓰이지 못하는 理由는 펩타이드結合의 反應性이거나 變性이 일어나는 可能性 때문이다.

光活性化 試藥과 같은 遊離基를 형성하는 試藥을 除外한 炭化水素의 側鎖를 가진 알라닌, 발린, 로이신 등의 아미노酸 殘基의 化學修飾은 대개 불가능하다. 아미노酸 側鎖의 大部分은 유리 아미노酸의 상태에 비해 蛋白質중의 것이 反應性이 높지만 반면 낮을 수도 있다. 反應性이 높은 基는 酵素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 한다.

일반적으로 化學修飾이 쉽게 일어나는 아미노酸의 側鎖는 라이신의 ε-아미노基와 시스테인(cysteine)의 SH 基나 그 酸化된 시스틴

表 1. 化學修飾을 받는 아미노酸 側鎖

側 鎖	修飾法의 例
N-末端基(Amino 基)	Acetyl 化, acyl 化, formyl 化, methyl 化
C-末端基(Carboxyl 基)	Ester 化, amide 化
Disulfide 基	酸化, 還元
Guanidino 基(Arginine 의)	Methyl 化(mono, di) pH 10 이하에서는 proton 化되어 보통 화학수식을 받지 아니하나 dicarbonyl 시약과 縮合反應을 한다
Imidazole 基(Histidine 의)	酸化 alkyl 化 架橋形成
Phenol 基(Tyrosine 의)	Acyl 化, 親電子置換, β-水酸化, 臭素化, 鹽素化, 요오드화
Sulphydryl 基	Alkyl 化, 酸化
Proline	4-水酸化, 3-水酸化
Phenylalanine(Benzene 環)	β-水酸化
Serine(水酸基)	磷酸化, methyl 化
Threonine(水酸基)	磷酸化, methyl 化
Aspartate, Glutamate(COOH 基)	β-磷酸化, methyl 化

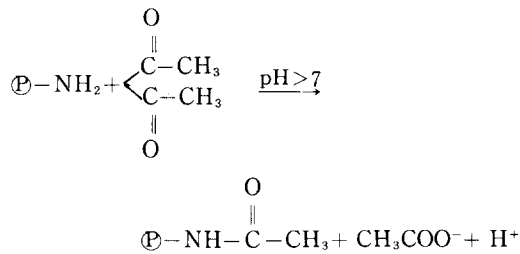
(cystine)의 S-S 基라고 말할 수 있으며 기타 아미노酸의 側鎖의 化學修飾한 例를 들면 다음과 같다(表 1).

### III. 蛋白質의 化學修飾用으로 쓰이는 重要反應

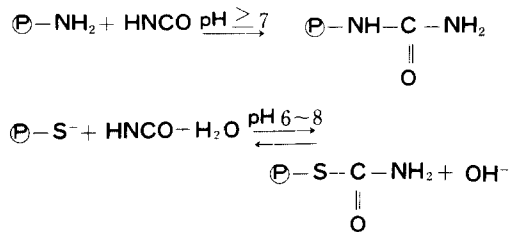
앞에서 언급한 바를 보면 아미노酸의 側鎖의 化學修飾이 일어나는 位置를 알 수 있다. 또 그 修飾方法을 例擧하였지만 대체적인 보통試藥에 의한 重要反應을 分類해 보면 다음과 같다.

#### 1. Acyl化 試藥

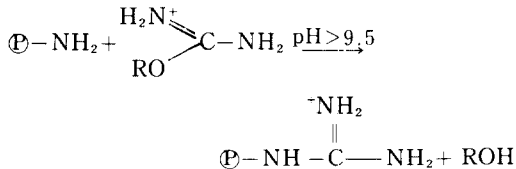
##### 1) 무수초산에 의한 아세틸화 反應



##### 2) Cyanate 에 의한 carbonyl化 反應

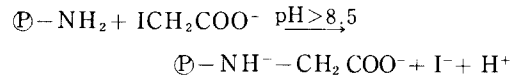
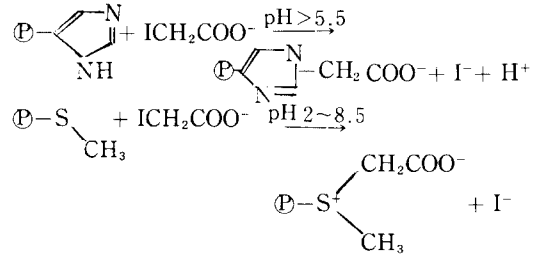
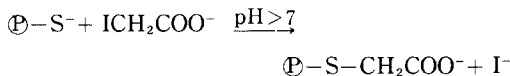


##### 3) Alkyl acetimidate 에 의한 Guanidyl化

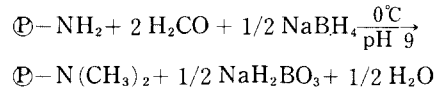


#### 2. Alkyl化 試藥

##### 1) 요오드초산에 의한 官能基의 Alkyl化 反應

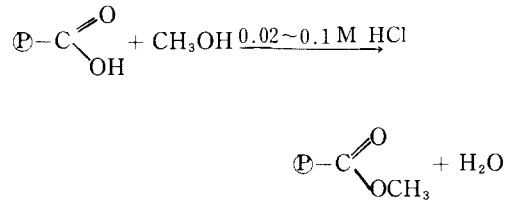


#### 2) Formaldehyde 에 의한 還元的 Alkyl化 反應



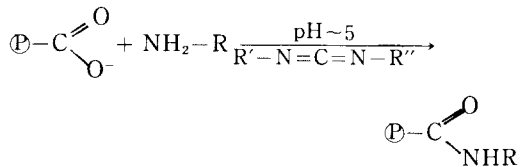
#### 3. Ester化 反應

##### 1) Methanol 에 의한 Ester化 反應



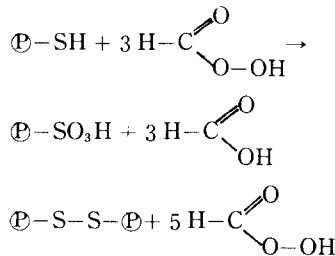
#### 4. Amide化 反應

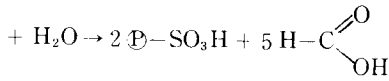
##### 1) 아민과의 縮合試藥에 의한 Amide化



#### 5. 酸化反應

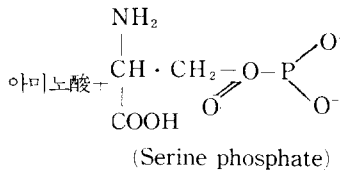
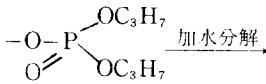
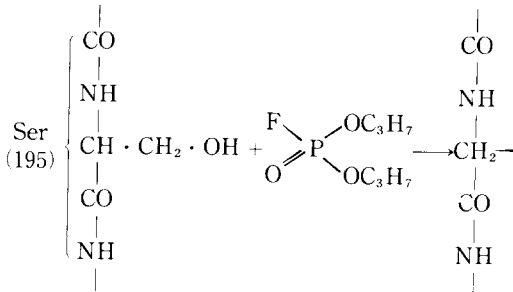
##### 1) SH基와 Disulfide基의 過燻酸에 의한 酸化





또한 化學修飾法을 酵素의 活性中心部位의 檢索에도 사용해 왔으며 또한 化學修飾法을 통하여 酵素의 性質이 변하는 경우도 있다. 이들 性質을 蛋白質化學에서 많이 利用하고 있다.

한例로 蛋白質의 分解酵素인 chymotrypsin 은 그 活性部位가 serine 이라면 이곳에 特異的으로 結合하는 試藥 DFP(diisopropylfluorophosphate)와 反應을 시키면 失活이 되므로 확인할 수 있다.



蛋白質分解酵素로서 그 特異성이 一定하여 흔히 쓰이는 효소로는 trypsin 과 chymotrypsin 이 쓰인다. Trypsin 은 단백질의 lysine 과 arginine 의 carboxyl 基가 關여한 peptide 결합을 選擇적으로 加水分解한다. 그러나 chymotrypsin 은 trypsin 과는 달리 芳香族아미노酸인 tyrosine, phenylalanine 및 tryptophan 의 carboxyl 基를 포함한 peptide 결합을 特異的으로 切斷하는 性質이 있다.

이들 두 효소는 서로 성질이 비슷하여 精製하기

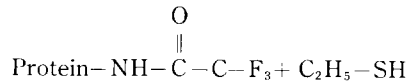
가 어려우 trypsin 중에 chymotrypsin 이 混存하여 trypsin 의 特異성을 나타내기 어려워지는 경우도 있어 混存한 chymotrypsin 의 活性를 沮害하는 試藥으로 不活性化를 앞에서 언급한 DFP 試약으로나 기타 저해제인 TPCK 등으로 그 機能低下를 시키는 경우가 있다.

### 6. Trypsin 特異性的의 化學的 修飾에 의한 變化

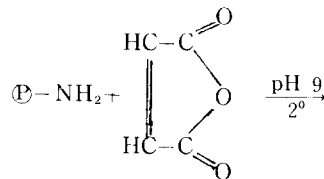
Trypsin 이 lysine 과 arginine 部位를 選擇적으로 절단하여 주므로 lysine 의 ε-amino group 을 masking 하여 arginine 部位만 절단하는 trypsin 의 特異성을 變化시키는 方法으로 carbamylation, carbobenzoxylation, dinitrophenylation, succinylation, guaridination, dithiocarbamylation, trifluoroacetylation 및 maleylation 이 있으며, 이중 trifluoroacetylation 과 maleylation 法이 가장 우수한 方法이다.

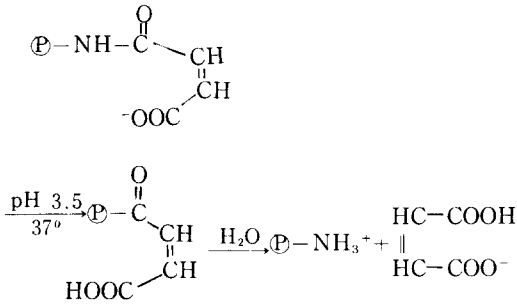
ε-amino group 을 masking 한 蛋白質을 trypsin 으로 加水分解하면 arginine 이 C-末端인 fragment 를 얻을 수 있으며, 이어 masking 된 部位를 解除한 후 다시 trypsin 으로 加水分解하면 lysine 部位를 절단할 수 있다. 이 順位分解로 단백질의 分解를 조절할 수 있다(현재 lysine 部位만 特異的으로 切斷하는 효소인 *Achromobacter protease* (API)가 이용되고 있음).

#### 1) Trifluoroacetylation 의 경우.

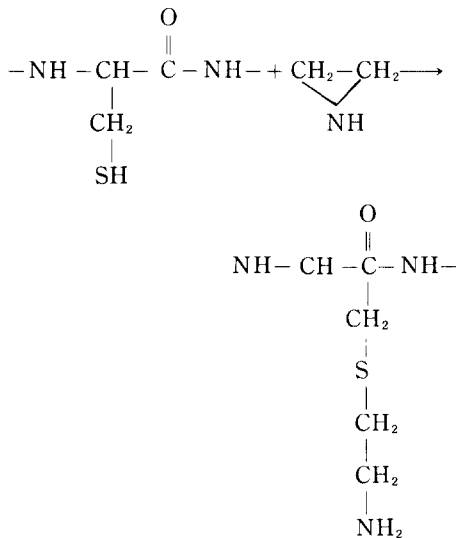


#### 2) maleylation 의 경우





한편 trypsin의 특이성을 넓히는 방법은 cysteine 殘基에 S-aminoethylation 시킴으로써 새로운 切斷部位를 만든다. 단백질의 SH 部位에 ethylenimine을 反應시켜 S-(β-aminoethyl) cysteinyl 유도체를 만든다.



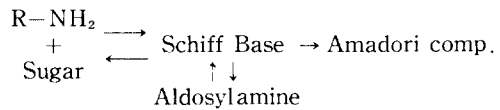
#### IV. 食品蛋白質 處理중의 化學變化

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 나쁜 것이지만 때에 따라서는 有益한 것도 있다. 이들 食品에 化學的 處理나 添加物을 가하여 그 化學的 變化를 억제하는 경우도 있다. 이들 變化중 우리 주변에서 쉽게 찾아볼 수 있는 것을 보면 다음과 같다.

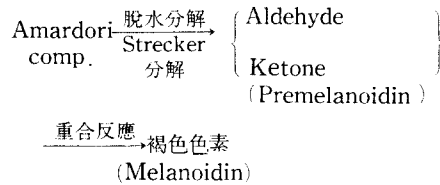
##### 1. Maillard 反應

Maillard 反應은 아미노基와 還元糖과의 反應이며, 食品중의 유리 아미노酸 또는 蛋白質중의 유리 아미노基(N 末端的 α-아미노基와 lysine의 ε-아미노基)와 還元糖(glucose, maltose, fructose, lactose, pentose 등)사이에서 일어난다. 그 結果 蛋白質이 不溶化되는 것도 있고 또 着色되거나 香이 없어질 때도 있다. Maillard 反應은 두 단계로 설명할 수 있다.

##### 1) 無色の 生成物이 생기는 初期反應



##### 2) 褐色色素 生成의 中期 Maillard 反應



Maillard 反應이 일어난 食品을 섭취하면, 그 反應의 程度와 強度에 따라서 營養의이나 生理的 影響이 나타난다.

##### 3) Lysine의 block 됨에 따른 營養的 影響

식품 단백질에서 일어나는 중요 Maillard 反應은 lysine의 ε-아미노基에 관한 것이다. Lysine은 必須아미노酸이므로 營養上 影響이 예상되며 그 影響은 生成한 lysine의 誘導體의 化學構造에 의해 決定된다.

未修飾의 lysine은 原則으로 生物學上 有效하다. Schiff base나 Amadori compound의 lysine의 生物學的 有效性은 이들 物質의 lysine의 再生 與否에 따라 決定되며 合成品에 의한 實驗 結果, 이들이 胃內的 酸性條件下에서 可逆的으로 lysine이 再生한다고 보기 때문에 有效性이 있다고 본다. 그러나 다른 아미노酸에서 由來한 Amadori化合物에 대한 쥐의 實驗結果에는 生物學的 有效性을 인정할 수 없었던 것도 있다.

Phemelanoidin의 影響은 蛋白質의 消化率의 減少에서 온 것으로 생각되며

表 2. 食品加工중에 化學修飾된 아미노酸的 rat에 대한 生體 利用性

	誘導體의 生物學的 有效性(%)		아미노산의 再生部位
	유리: 합성단백질		
1) Mailard 反應生成物			
a) Schiff 鹽基			
$\epsilon$ -benzyliden-lysine	100	100	위
$\epsilon$ -salicyliden-lysine			
b) Amadori 化合物			
$\epsilon$ -fructosyl-lysine			
$\alpha$ -fructosyl-lysine	0	0	대장(미생물의 작용)
他 fructosyl-lysine (Met, Leu, Trp.)	0		
2) 架橋結合			
a) Isopeptide			
$\epsilon$ -( $\gamma$ -glutamyl)-lysine	100	?	신장
$\epsilon$ -( $\beta$ -aspartyl)-lysine	0	0	
b) Alkali 處理			
Lysinoalanine(lysine)	0		
Lanthionine(cysteine)	0		

- a) 단백질 가수분해효소의 不活性  
 b) 消化되기 어려운 peptide 의 生成  
 c) 아미노酸 吸收에 대한 阻害效果 및 蛋白質 合成效率의 감소에서 온 것으로 본다. 또한 Mailard 反應生成物은 腸管의 糖分解酵素에 대해서도 阻害作用이 있다.

食品加工중에 化學修飾된 아미노酸的 rat에 대한 生體 利用性에 대한 것을 요약하면 表 2와 같다.

## 2. 알칼리 處理

식품가공의 한 方法으로 옛날부터 식품에 알칼리 處理를 하고 있다. 스칸디나비아의 경우 生鮮에 알칼리로 처리 가공하고 있으며 중앙아메리카에서는 그들의 主食인 Tortylla를 만들때 옥수수를 묶은 알칼리용액에 처리하고 있다.

또한 중국에서도 오리알이나 계란을 나무재 또는 NaOH 용액으로 처리하여 만든 pidan 및 중국면인 ramen을 만들 때 밀가루를 炭酸칼리 용액으

로 개어 만들어 상용하고 있다.

오늘날 식품가공에서도 알칼리 처리는 다양하게 활용되고 있다. 즉 人造肉 제조에 있어서 植物性蛋白質의 flavor나 texture를 向上시킬 目的으로 활용하며, 또한 미생물의 사멸, 독소의 파괴 및 과일, 채소의 껍질 벗기기 등 다양하게 이용하고 있다. 아미노酸 殘基의 側鎖는 여러 化學修飾을 받으나 이들의 연구는 많이 알려져 있다. 化學修飾중 가장 중요한 것이 lysinoalanine(LAL)이나 lanthionine(LAT)의 生成이다.

Cysteine, cystine  $\rightarrow$  Dehydroalanine

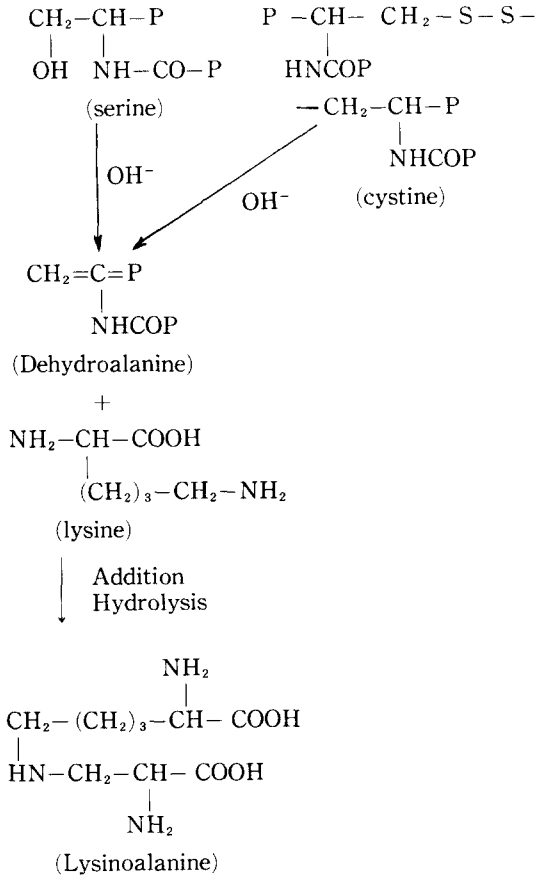
Serine, serinephosphate  $\rightarrow$  Dehydroalanine

Dehydroalanine, lysine  $\rightarrow$  Lysinoalanine

Dehydroalanine, cysteine  $\rightarrow$  Lanthionine

동물실험 결과에 따르면 lysinoalanine은 영양장애, 위장장애 및 신장독을 유발한다는 보고가 있다. Finley에 의하면 LAL의 生成은 蛋白質중에 있는 cystine 또는 serine 殘基의  $\beta$ -elimina-

tion에 의하여 不飽和 中間體인 dehydroalanine이 形成되고 이것이 끝 ε-amino group의 lysine residue와 condensation反應이 일어나면서 LAL이 形成된다고 하였다.



반응식 중 P는 peptide 임

알칼리 處理한 식품단백질의 영양가 및 生理學의 效果에 관한 폭넓은 研究가 進行되고 있으나 集中的 연구는 주로 lysinoalanine의 效果에 대한 것이다.

식품을 알칼리 處理할 때의 최초의 效果는 蛋白質의 營養價 減少이다.

- ① 化學修飾된 必須아미노酸(lysine, isoleucine 및 cystine)의 利用率 減少
- ② 架橋結合(lysinoalanine, lanthionine)과 非天然아미노酸(ornithine, β-aminoalanine, D-아미노酸)이 생기므로 蛋白質 消化性的 減

少되는 것 및 알칼리 處理중 생기는 Racemic化 反應도 아미노酸 利用에 영향을 준다.

지금까지의 報告에 의하면 lysinoalanine은 rat의 腎臟에 nephrocytomegalia(腎臟細胞 巨大化) 症狀을 일으킨다고 Short가 알칼리 處理한 蛋白質을 사료로 使用하여 확인하였고, De Groot는 合成한 LAL을 쥐에게 먹인 結果, 腎臟의 上皮細胞괴사에 영향을 주는 것을 알았다. 또한 Slump는 몇가지 실험동물에서 알칼리 處理한 大豆蛋白質이 腎臟障害를 誘發시킨다는 事實을 확인하였다.

以上的 結果는 주로 rat에 대한 研究結果이며, 다른 動物인 토끼, 개, 원숭이 등에서 그런 증세가 나타나지 아니하였으며 특히 쥐에게만 민감한 증세를 나타나는 것이 특징이다.

### V. 食品蛋白質에 對한 化學修飾의 適用

化學修飾을 食品蛋白質에 應用하는 것은 아직은 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화된 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의인 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 몇 가지 方法은 間接的이기는 하지만 化學變化를 수반한다(알칼리 處理에 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 변하게 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 값싼 것이 될 것이다.

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

### 1. 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 Carpenter 는 食品蛋白質의 아미노기 保護책으로 formyl 化, acetyl 化 및 propionyl 化를 연구하였으며 이들 化學修飾의 대부분은 간단히 産業界에 適用할 수 있는 것이다.

Formyl 이나 acetyl 誘導體는 部分的으로는 營養의 利用된다. Acyl 化 處理는 Mailard 反應을 확실하게 억제하였다. Gandhi 가 卵白에 3, 3-dimethyl-glutaric anhydride 를 處理하였더니 卵白의 起泡性和 可溶化, 乳化性에 變化를 가져왔다고 한다. Primo 는 製빵時의 小麥粉의 特性을 보는데 formaldehyde 와 요오드의 效果를 연구한 바 있다. 이 결과 化學處理가 「curing」의 대신이 된다고 하였으며 formaldehyde 가 架橋形成 역할도 있음을 알게 되었다.

Primo 가 쌀이나 다른 곡류의 安定性を 검토한

결과 formaldehyde 처리가 수송이나 저장 가공중에 일어나는 物理的 劣化를 억제함으로 安定化 되었다는 것이다.

魚肉蛋白質에 대한 연구는 Groninger 와 Chen 이 연구한 바 있는데 succinyl 化 魚肉筋原組織 蛋白質이 中性에서 급속히 再水和하면 分散性を 좋게 한다는 것이다. 또한 魚肉蛋白質 濃縮物의 succinyl 化는 乳化性和 乳化安定性を 改良하였다.

Feeney 는 formaldehyde 와 borohydride 로 還元的 alkyl 化 한 dimethyl 化된 것에 관한 研究 및  $\alpha$ -chymotrypsin 과 casein 을 methyl 化시켜 加水分解 速度를 測定하는 연구를 하였다. Lysine 의  $\epsilon$ -아미노기는 아מיד轉位の 可能性이 있으나 아미노기를 dimethyl 化시키면 이 轉位를 防止할 수 있다. 蛋白質의 크고 적은 疎水性 化合物을 환원적 alkylation 으로 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. 한편 化學修飾을 통하여 단백질의 영양가를 향상시키는 경우가 있다.

蛋白質에 共有結合 形態로 附加하는 것으로

- 1) 단백질의  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub>기에 아미노酸의 COOH 基를 附加시키는 경우
- 2) 단백질의 Asp. 또는 Glu 의 COOH 基에 아미노酸의 NH<sub>2</sub>基를 附加시키는 경우가 있다.

단백질의 부가상태는 보통의  $\alpha$ -結合과는 달리 生成物을 isopeptide 狀 단백질로서 이들은 rat 의 營養源으로 利用되고 있다. 또한 아미노酸의 맛이 없어지므로 일반적으로 싫어하지 아니한다. 遊離 아미노酸을 加한 것은 調理時에 물에 流失되는 경

表 3. 化學修飾을 食品蛋白質에 適用한 例

反 應	目 的
1. -NH <sub>2</sub> 의 Acyl 化	Mailard 反應 防止
2. -NH <sub>2</sub> 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 安定性
5. Succinyl 化	可溶化, 乳化性的 增加



表 4. Acyl化 物質로 rat의 成長 및 代謝實驗의 比較

物 質	試料중의 未反應 $\epsilon$ -NH <sub>2</sub> 基 <sup>a</sup>	쥐 신장 $\epsilon$ - Lys-Acylase의 기질로서의 活性	쥐 실험중의 飼料中의 Lys의 分布			
			成長에 利用된 %	排泄%		(c) + (d) + (e) 의 合計
	(a)	(b)	(c)	糞 (d)	尿 (e)	
[Formyl化]						
Lysine	—	(94)	—	—	—	—
Protein (Lactoalbumin)	28	—	77	—	—	—
[Acetyl化]						
Lysine	0	(100)	50	18	18	86
Protein (BSA)	15	—	67	—	—	—
[Propionyl化]						
Lysine	0	(0)	0	19	41	60
Protein (Lactoalbumin)	2	—	43	(-16)	41	84 <sup>b</sup>
대조단백질 (BSA)	91	—	85	14	1	100
열변성단백질 (BSA)	24	—	13	66	4	83

<sup>a</sup>아미노酸의 O 치는 TLC로 free Lys.이 확인안됨.  
단백질은 FDNB化 Lys.의 치로 未反應 Lys.으로 하다.

<sup>b</sup>(d) 치는 ⊖임으로 除外하다.

BSA : Bovine Serum albumin

表 5. 빵민죽의 物性에 관한 curing과 요오드와 formyl化의 效果

(Brabender farinograph)

機 能	未處理	Curing	요오드處理	Formaldehyde處理
水分吸收(%)	55.9	55.2	55.2	55.2
반죽形成時間(sec)	60	75	75	105
安定性(min)	8.5	12	9	12.5
耐混理性  최대 peak 후 5分	295	280	260	270
柔軟性  최대 peak (B.U.) 후 12分	90	75	90	75

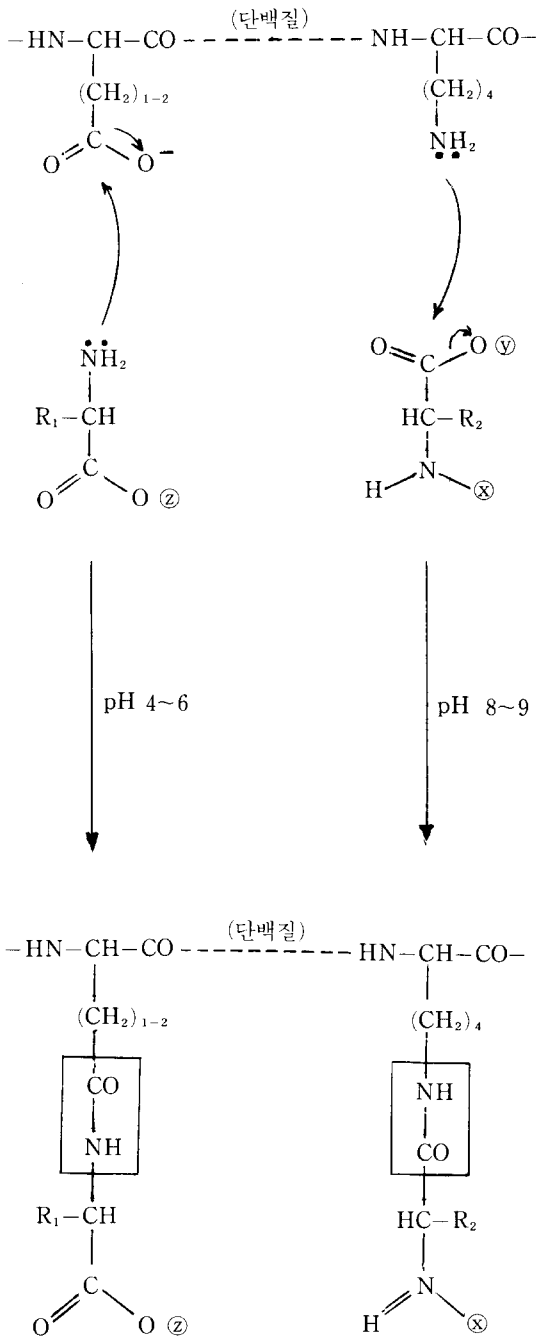
B.U. : Brabender Unit

우가 있으나 이들은 調理時 손실되지 아니한다.

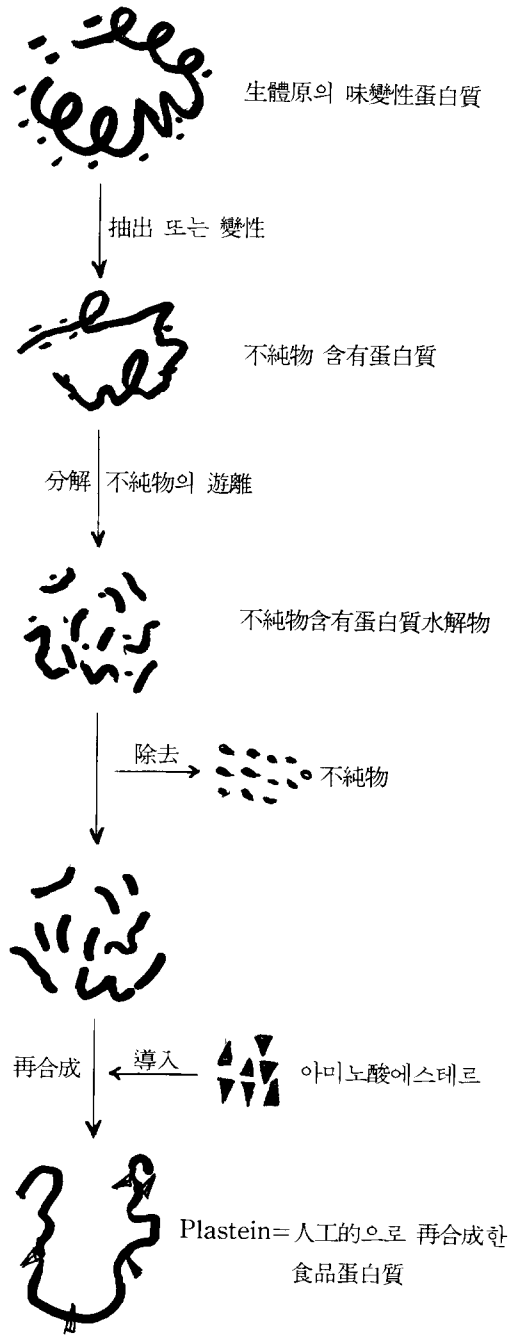
## 2. 酵素에 의한 蛋白質의 分解 및 再合成

食品이나 飼料에 必須아미노酸을 遊離型으로 보충하면 그 有效性이 있다는 것은 잘 證明이 되고

있으나 短點도 있다. 유리형으로 高濃度로 주면 生物에 따라서는 利用性이 低下된다. 유리 아미노酸을 添加하였을 때는 蛋白質強化食品의 機能特性의 變化는 期待할 수 없으나 아미노酸을 共有結合



(Isopeptide 結合生成의 一般式)



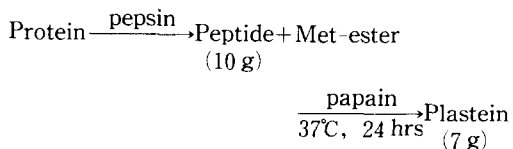
(Plastein 反應에 의한 아미노酸 組成을 改良한 例)

시킬때는 物理的 性質의 變化가 期待된다.

酵素를 촉매로한 蛋白質에 아미노酸 附加는 食品蛋白質內의 營養價를 改善하는 좋은 方法이다. 食品蛋白質의 胃나 腸內의 消化에 關여한 酵素는 生理的 條件下에서 例外없이 加水分解反應을 觸媒한다.

요사이 濃縮한 蛋白質加水分解物을 基質로한 plastein 合成에 關한 연구가 많이 報告되었다. Plastein 反應은 여러 目的에 利用되며 쓴맛 peptide 또는 좋지 아니한 蛋白質 結合性 物質의 除去에도 應用될 뿐 아니라 食品蛋白質의 營養價 및 機能特性的 改善에도 利用된다. Plastein 反應의 應用중 重要한 例를 들면 大豆蛋白質의 含黃아미노酸含量을 높이기 위하여, 分離大豆蛋白質에 pepsin 을 處理하면 全結合의 약 80%가 加水分解된다. 이 水解物을 中和하여 凍結乾燥한다.

乾燥된 水解物(10 g)에 L-methionine ethyl ester(1 g)를 가해, 이 混合物를 papain(100 mg) 함유한 10 mM L-cysteine(25 ml)에 溶解한다(L-cysteine 는 papain의 活性化를 위해 加함). 37°C에서 24 時間 恒溫室에 둔 후, 反應混合物 全體를 流水 透析하여 非透析性 획분으로 plastein 를 얻을 수 있다. 이 속에 methionine 含量은 7.22% 程度이며 유리의 methionine 은 들어있지 아니 하였을 뿐 아니라 味覺도 좋다.



食品중에 含有한 원치 아니한 냄새의 脫臭에 關한 연구도 다소 있으며, 특히 大豆의 揮發性 flavor 成分에 對한 연구는 상당히 있다. Arai 등은 大豆의 豆臭의 代表成分인 1-hexanol 및 1-hexanal 의 相互作用도 조사하였다. 이들은 pepsin 처리시 유리하였으며, Noguchi 는 酸性 protease 處理과정에서 이들의 脫臭도 可能하다고 지적하였다.

Fujimaki 등은 脫臭에 對한 有效性에 對해 검

토한 結果 大豆 및 魚蛋白質의 脫臭에는 pepsin 처리 후 ether 로 抽出하는 方法이 가장 效果的이라고 報告하였다. 其他 脫脂, 脫色, 脫苦味 除去에도 이들 酵素들의 適切한 處理로 可能하며 實驗室 規模에서 工業的 規模로 擴大하여야 하며 經濟性的 타당성도 검토할 必要가 있는 것이다.

## VI. 結 論

蛋白質 化學修飾이란 蛋白質의 基本단위인 아미노酸의 官能基(側鎖)에 化學試藥 또는 아미노酸을 附加하여 그 性質을 變化시키는 操作을 말한다. 지금까지는 蛋白質의 活性中心 研究와 其他 基礎 蛋白質化學에 利用되고 왔으나 食品蛋白質에 對한 化學修飾法은 이제부터 시작이라고 생각된다. 食品의 特性을 化學修飾法을 適用하여 여러가지로 改善할 수 있으며 이 分野의 直接的 研究가 必要하다.

食品蛋白質에 化學修飾法을 利用하여 食糧資源의 開發과 기존 資源의 質의 向上 그리고 저장성, 安定性的 向上과 組織, 香 및 色의 改良뿐 아니라 溶解性, 起泡性 및 營養價도 높일 수도 있다.

化學修飾에 對한 全般的인 것을 取扱할 수 없지만 여기에서는 주로 蛋白質중 化學修飾이 일어나는 位置와 그 種類 그리고 그 特性的 變化, 이의 食品產業에의 適用例를 들어 說明하였으며 특히 褐變反應(Mailard 反應)의 機作과 식품의 알칼리 處理로 일어나는 lysinoalanine의 生成과 그의 特性, 그리고 蛋白質化學에서 利用한 酵素의 化學修飾例를 들어 說明하였다. 初期段階인 食品蛋白質의 化學修飾法을 適切히 研究 開發하여 食糧의 自給度의 向上과 高營養價食品의 開發 및 저렴한 食品의 開發로 國民體位 向上이 이루어졌으면 한다.

## VII. 참고문헌

1. 김준평 : 食品工業, **79**, 19-23(1985)
2. Fox., P.F., Condon, J.J. : *Food Protein* (1981)
3. Feeney, R.E., Whitaker, J.R. : *Modification of proteins*(1982)
4. Feeney, R.E., Whitaker, J.R. : *Food Proteins* (1977)
5. 大野素徳外 : 蛋白質 化學修飾(上) (1981)
6. 大野素徳外 : 蛋白質 化學修飾(下) (1981)
7. Arai, S., Noguchi, M. : *Agri. Biol. Chem.*(Tokyo), **34**, 1569(1970)
8. Noguchi, M. : *J. Food Sci*, **35**, 211(1970)
9. Fujimaki, M : *Food Technol.*, **22**, 889(1968)
10. Fujimaki, M. : *Agri. Biol. Chem.* (Tokyo) **34**, 1325(1970)