

제3장

탄수화물

1. 탄수화물의 종류 및 특성

- 탄수화물(carbohydrate)
 - 정의 : 여러 개의 수산화기(-OH)를 가지고 있는 알데히드(aldehyde)나 케톤(ketone)
 - 어원(19세기) : 포도당($C_6H_{12}O_6$)의 화학식을 $C_n(H_2O)_n$ 으로 생각 → 탄소(carbon)에 물이 수화(hydrate)된 형태란 뜻
 - 지구상에 가장 널리 분포되어 있는 유기물질
 - 대부분 자연계에서 식물 및 광합성세균으로부터 생산
 - 자연계에 주로 존재하는 탄수화물 : 셀룰로스(cellulose), 전분(starch), 키틴(chitin), 무레인(murein), 자당(sucrose), 젖당(lactose), 트레할로스(α,α -trehalose), 포도당(glucose) 등
 - 중합도에 따른 구분 : 단당류(monosaccharides), 이당류(disaccharides), 삼당류(trisaccharides), 올리고당류(oligosaccharides), 다당류(polysaccharides)

1. 탄수화물의 종류 및 특성

1) 단당류 (monosaccharides)

(1) 단당류의 종류

- 단당류의 구분
 - 작용기의 종류에 따라 : 알도스(aldose) / 케토스(ketose)
 - 탄소의 개수에 따라 : 3탄당(triose) / 4탄당(tetrose) / 5탄당(pentose) / 6탄당(hexose)
 - 광학활성에 따라 : 우선성(D-) / 좌선성(L-) → 대부분 우선성(D-) 형태로 존재
- 알도스(aldose) : 당의 1번 탄소(C-1)에 알데히드기(-CHO)가 결합
- 케토스(ketose) : 당의 2번 탄소(C-2)에 케톤기(-C=O)가 존재

1. 탄수화물의 종류 및 특성

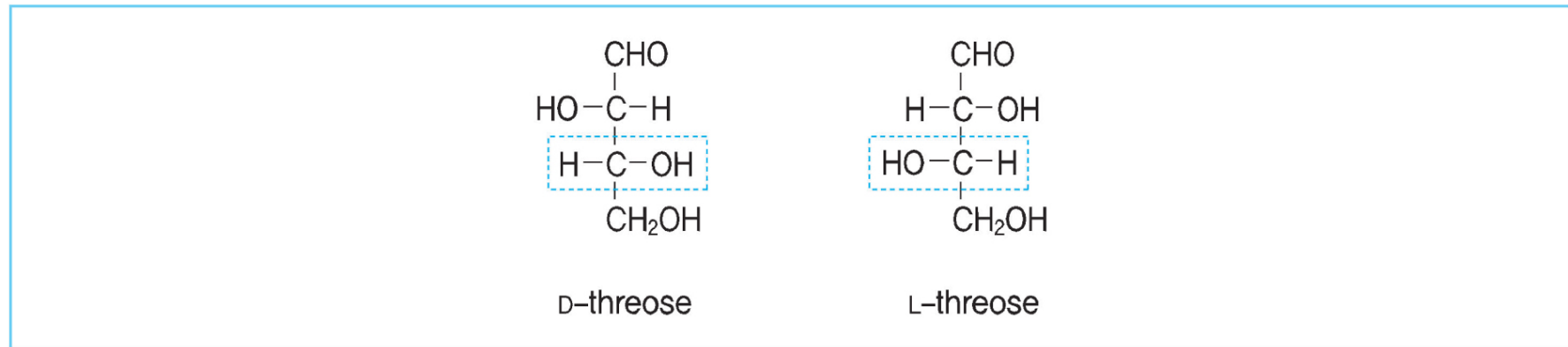


그림 7.1 트레오스(threose)의 광학이성질체

1. 탄수화물의 종류 및 특성

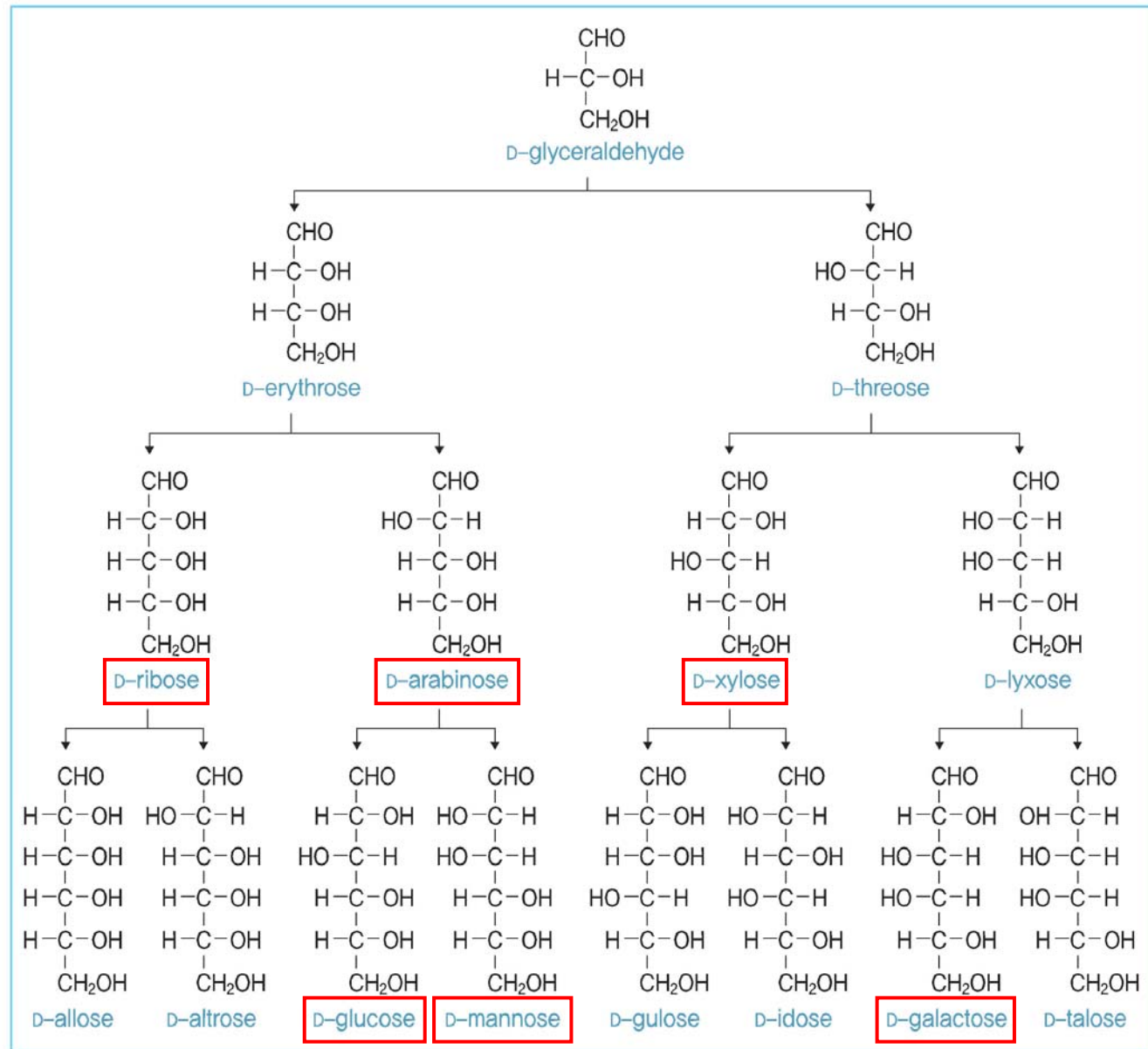


그림 7.2 알도스(aldose)의 종류 및 구조(Fischer projection)

1. 탄수화물의 종류 및 특성

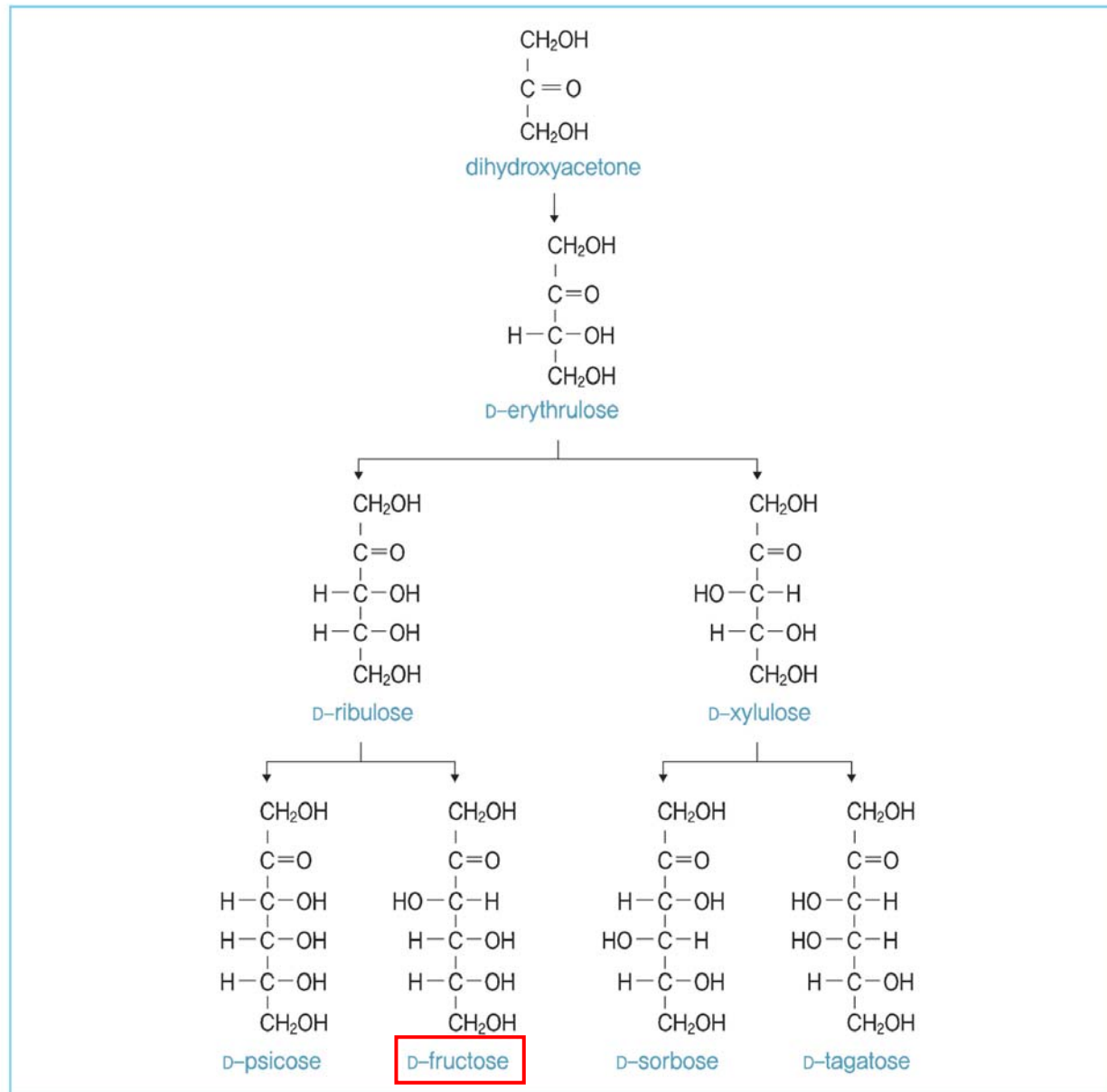


그림 7.3 케토스(ketose)의 종류 및 구조(Fischer projection)

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(2) 단당류의 특성 - 환상구조

- 환상구조 (cyclic structure)의 형성
 - 5탄당과 6탄당은 물에 용해되면 거의 대부분이 환상구조로 존재
 - 포도당 : 분자 내 C-1의 알데히드기($-\text{CHO}$)와 C-5의 수산기($-\text{OH}$)가 반응하여 헤미아세탈(hemiacetal)을 형성 → 육각형의 모양 (글루코피라노스, glucopyranose)
 - 과당 : 분자 내 C-2의 케톤기($-\text{C}=\text{O}$)가 C-5의 수산기($-\text{OH}$)와 반응 → 오각형의 모양 (프럭토포라노스, fructofuranose)
 - 피라노스(pyranose) : 환상구조의 모양이 육각형 / 피란(pyran)과 유사
 - 퓨라노스(furanose) : 환상구조의 모양이 오각형 / 퓨란(furan)과 유사

1. 탄수화물의 종류 및 특성

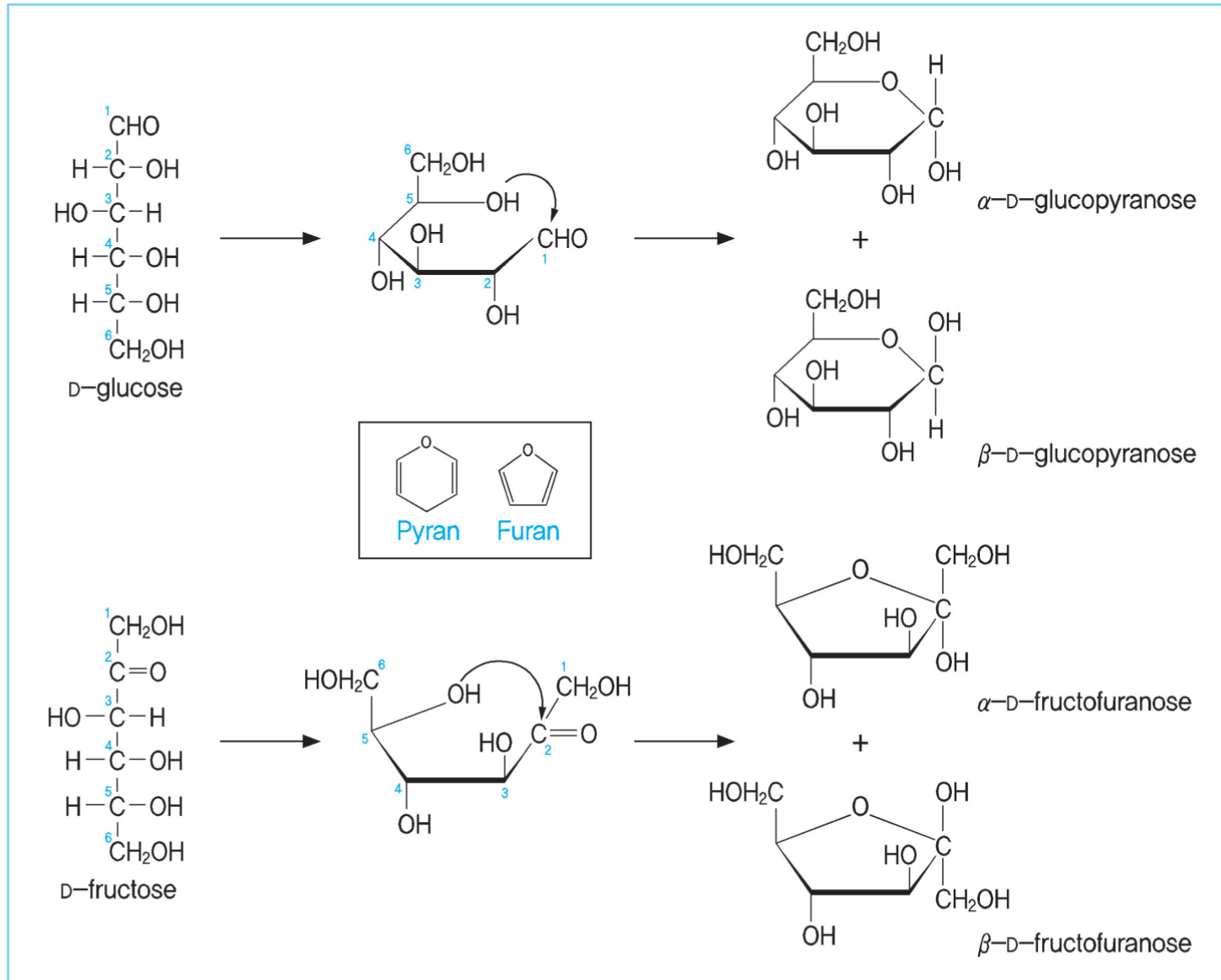


그림 7.4 포도당(D-glucose)과 과당(D-fructose)의 환상구조(Haworth projection)

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(2) 단당류의 특성 - 환상구조

- 환상구조의 아노머 (anomer)
 - 쇠상구조보다 비대칭탄소가 하나 더 증가 → 두 가지의 광학 이성질체의 생성 → α -아노머 / β -아노머
 - 포도당 : α -D-글루코피라노스(glucopyranose) / β -D-글루코피라노스(glucopyranose)
 - 과당 : α -D-프럭토폴라노스(fructofuranose) / β -D-프럭토폴라노스(fructofuranose)
- 포도당 환상구조의 입체구조
 - 의자모양 (보우트형보다 의자형이 안정)
 - 각 꼭짓점마다 두 개의 결합 존재 : 수평결합 (equatorial bond) / 수직결합 (axial bond)

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(2) 단당류의 특성 - 환상구조

- 포도당 환상구조의 입체구조
 - C-2부터 C-5에 결합된 수산기(-OH)와 $-\text{CH}_2\text{OH}$: 모두 수평위치에 존재
 - C-1의 수산기
 - α -아노머 : 수직위치
 - β -아노머 : 수평위치
 - α -결합 (예를 들어 전분)과 β -결합(예를 들어 셀룰로스)의 전체적인 입체구조에 차이 → 결과적으로 물리화학적 특성도 상이

1. 탄수화물의 종류 및 특성

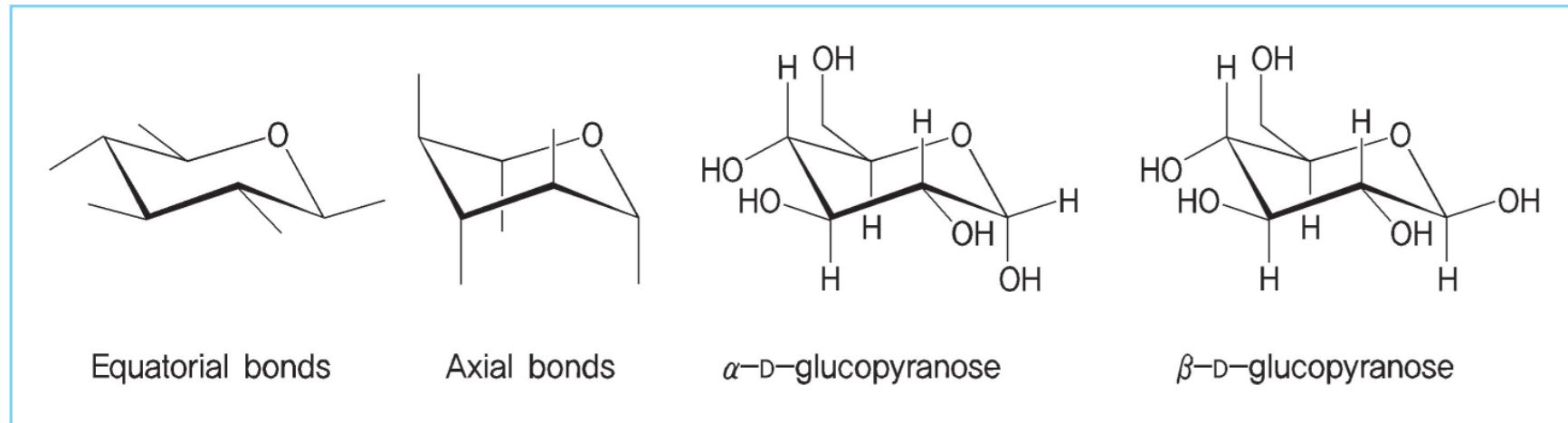


그림 7.5 글루코피라노스(glucopyranose)의 의자형 입체구조

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(2) 단당류의 특성 – 변성광 (mutarotation)

- 포도당의 변성광
 - 수용액 중에서 쇄상구조와 환상구조가 평형상태를 유지
 - 비율(30°C) : 환상구조 99% >> 쇄상구조 0.002%
 - 환상구조의 비율 : α -D-글루코피라노스 37% < β -D-글루코피라노스 62%
 - 비선광도(specific optical rotation, $[\alpha]_D$) : α -D-글루코피라노스 $+112.2^\circ$ > β -D-글루코피라노스 $+18.7^\circ$

α -D-글루코피라노스를 물에 용해시켰을 경우

- β -D-글루코피라노스 생성 → 평형상태에 도달
- 비선광도 변화 : $+112.2^\circ \rightarrow +52.6^\circ$ (평균값)
- 변성광 : 시간에 따라 비선광도가 변화하는 현상

1. 탄수화물의 종류 및 특성

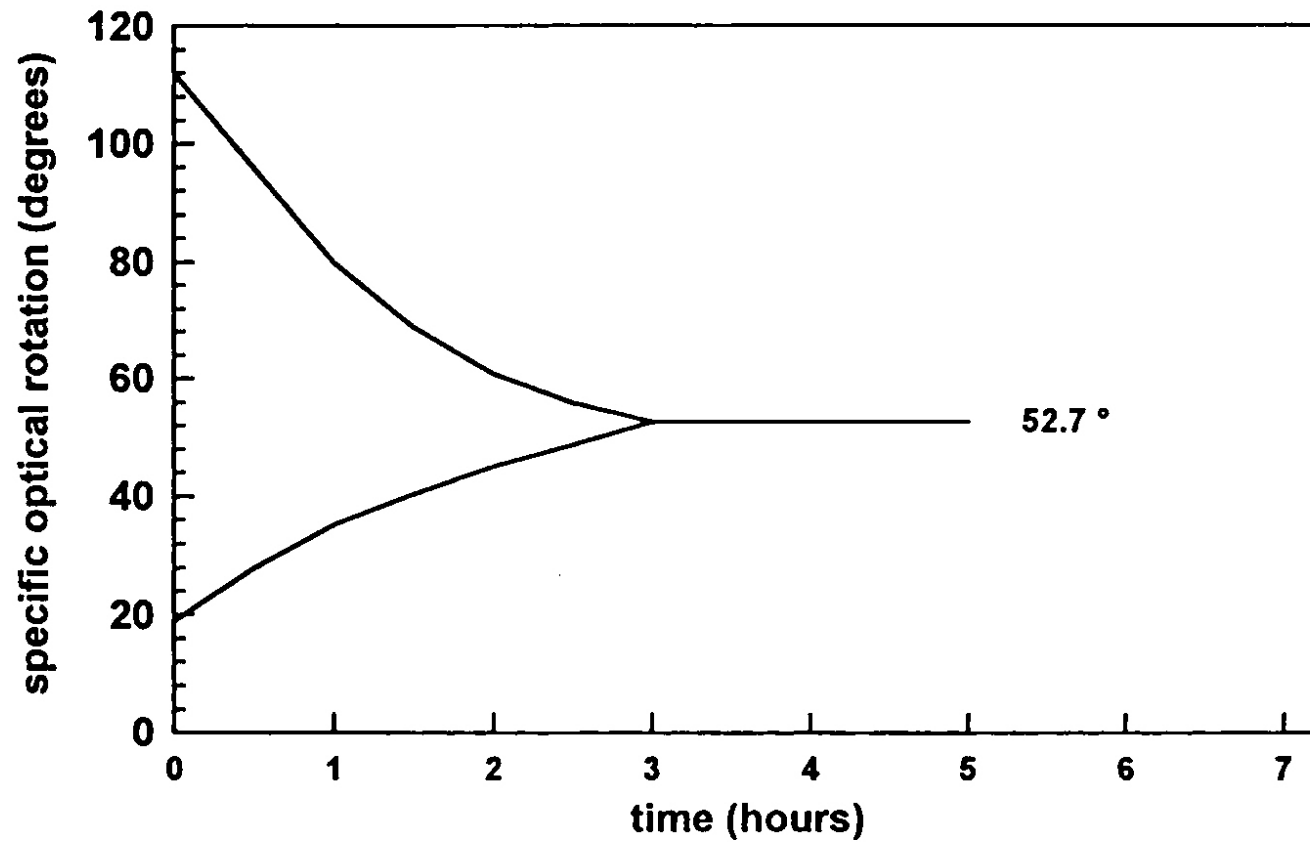


Figure 2.1. Change in the specific optical rotations of water solutions of the two forms of D-glucose (α -D-glucose, $[\alpha] = +112^\circ$ and β -D-glucose, $[\alpha] = +19^\circ$) with time.

(출처 : 'Essentials of Carbohydrate Chemistry', Springer)

1. 탄수화물의 종류 및 특성

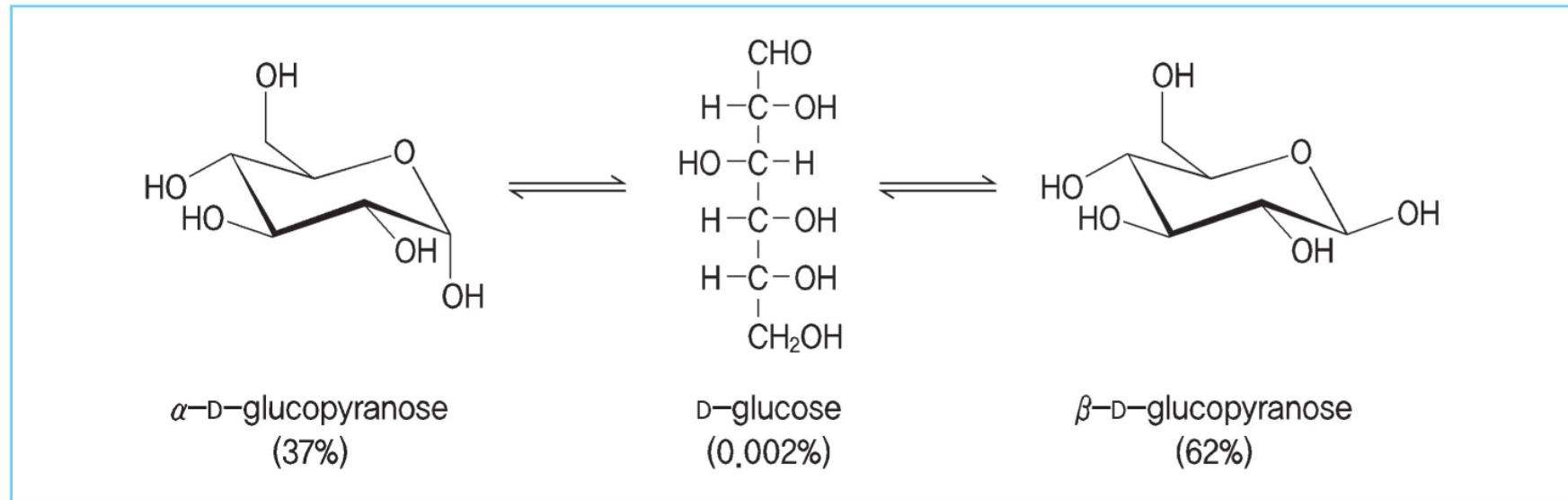


그림 7.6 용액 중 포도당의 평형상태

1. 탄수화물의 종류 및 특성

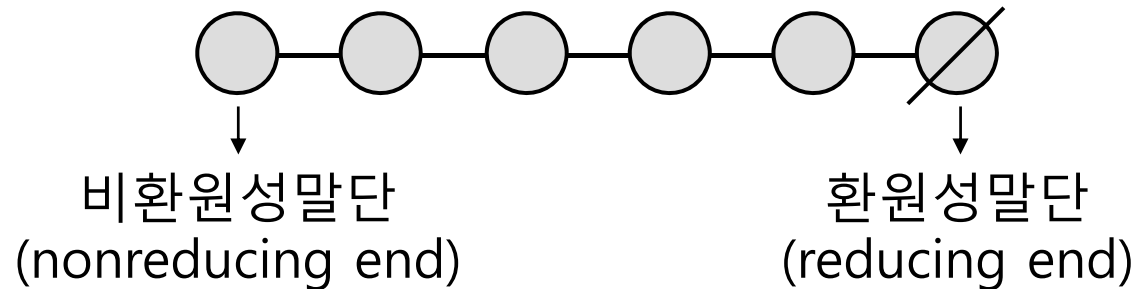
(2) 단당류의 특성 - 환원성

- 당류의 환원성
 - 환원성 : 자신은 산화되면서 다른 물질을 환원시키는 성질
 - 쇄상구조에 존재하는 알데히드기($-\text{CHO}$)나 케톤기($-\text{C}=\text{O}$)가 환원성을 가짐
 - 알칼리 조건 및 금속이온(Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+})의 존재 하에서 반응 촉진
 - 당이 환원성을 가지기 위한 조건 : 환상구조의 아노머탄소(알도스의 경우 C-1, 케토스의 경우는 C-2)에 결합된 수산기($-\text{OH}$)가 결합에 참여하지 않고 자유로운 상태로 존재

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(2) 단당류의 특성 - 환원성

- 환원당 (reducing sugar)
 - 환원성을 가지고 있는 당
 - 단당류 : 모두 환원당
 - 올리고당류 : 마지막에 위치하는 당(환원성 말단)의 아노머탄소에 결합된 수산기가 자유로운 상태일 때



- 분석법 : 알칼리 조건에서 금속이온을 환원시키는 특성 이용
예) 펠링용액 (Fehling's solution)

1. 탄수화물의 종류 및 특성



그림 7.7 펠링용액을 이용한 환원당의 검출반응

1. 탄수화물의 종류 및 특성

2) 이당류 및 삼당류

- 정의
 - 이당류 (disaccharides) : 두 개의 단당류가 결합된 당
 - 삼당류 (trisaccharides) : 세 개의 단당류가 결합된 당
- 당결합의 형성
 - 단당이 환상구조가 되면서 생성된 헤미아세탈(hemiacetal)은 다른 당의 수산기(-OH)와의 축합반응을 통하여 안정한 아세탈(acetal)을 형성
 - 결합에 참여하는 아노머탄소의 수산기(-OH) 위치가
 - α -위치일 경우 : α -결합
 - β -위치일 경우 : β -결합

1. 탄수화물의 종류 및 특성

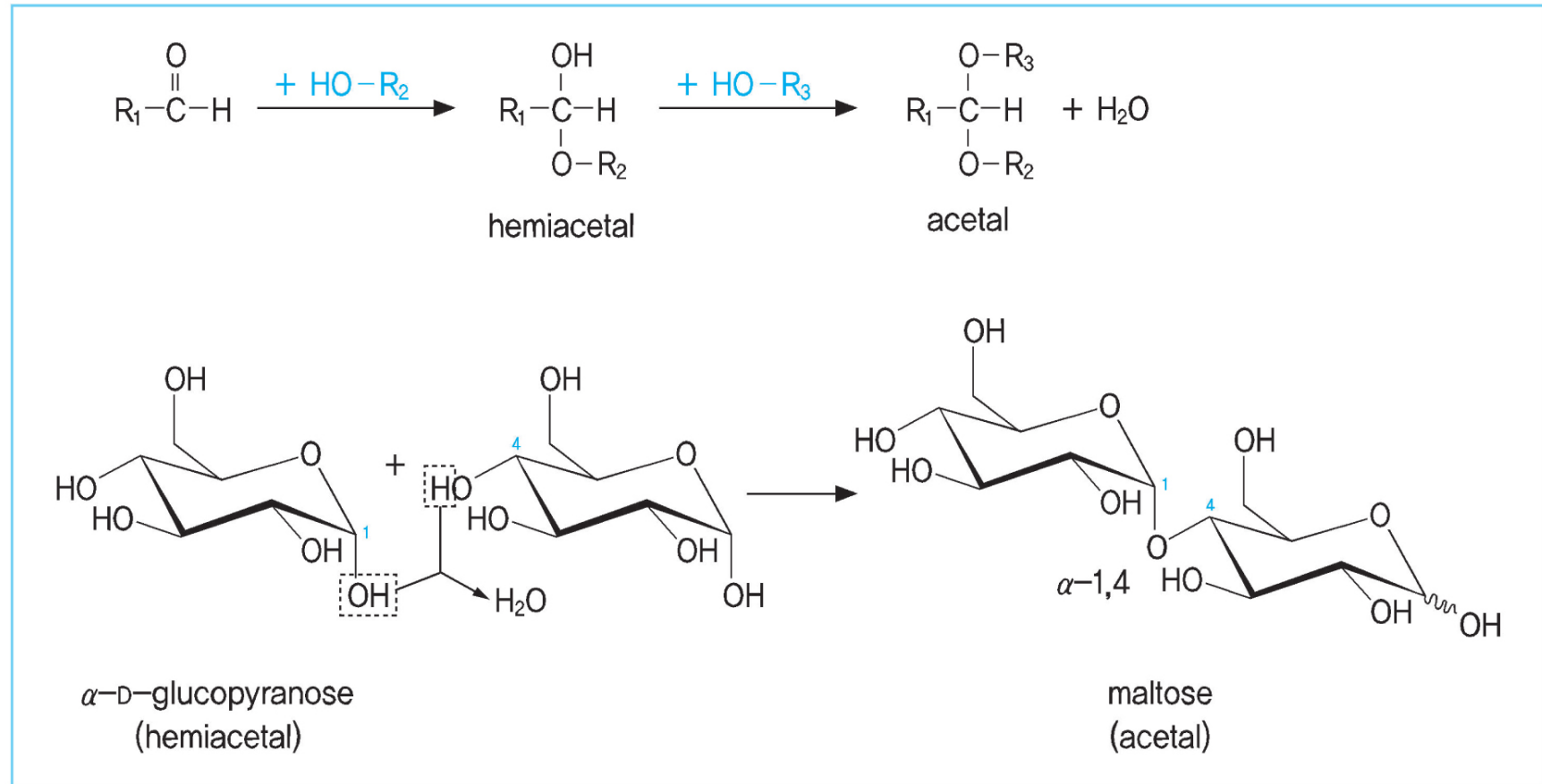


그림 7.8 당결합(glycosidic bond)의 형성

1. 탄수화물의 종류 및 특성

2) 이당류 및 삼당류

- 당결합의 종류

- 포도당일 경우 총 11가지의 당결합이 가능
- α -결합 : α -(1 $\rightarrow$ 2) / α -(1 $\rightarrow$ 3) / α -(1 $\rightarrow$ 4) / α -(1 $\rightarrow$ 6)
- β -결합 : β -(1 $\rightarrow$ 2) / β -(1 $\rightarrow$ 3) / β -(1 $\rightarrow$ 4) / β -(1 $\rightarrow$ 6)
- 트레할로스 (trehalose) : α,α -(1 $\rightarrow$ 1) / α,β -(1 $\rightarrow$ 1) / β,β -(1 $\rightarrow$ 1)

1. 탄수화물의 종류 및 특성

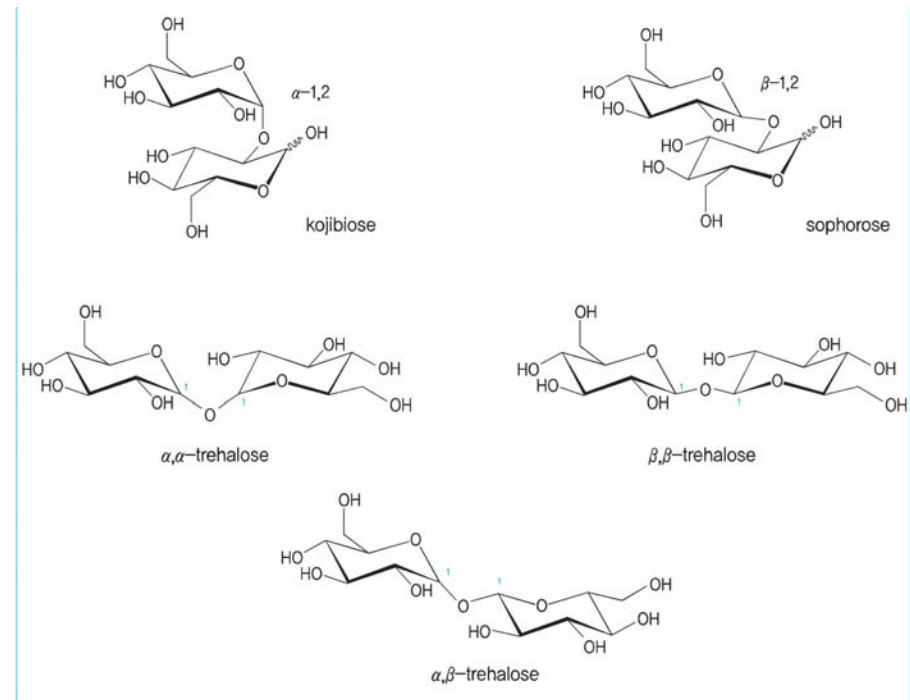
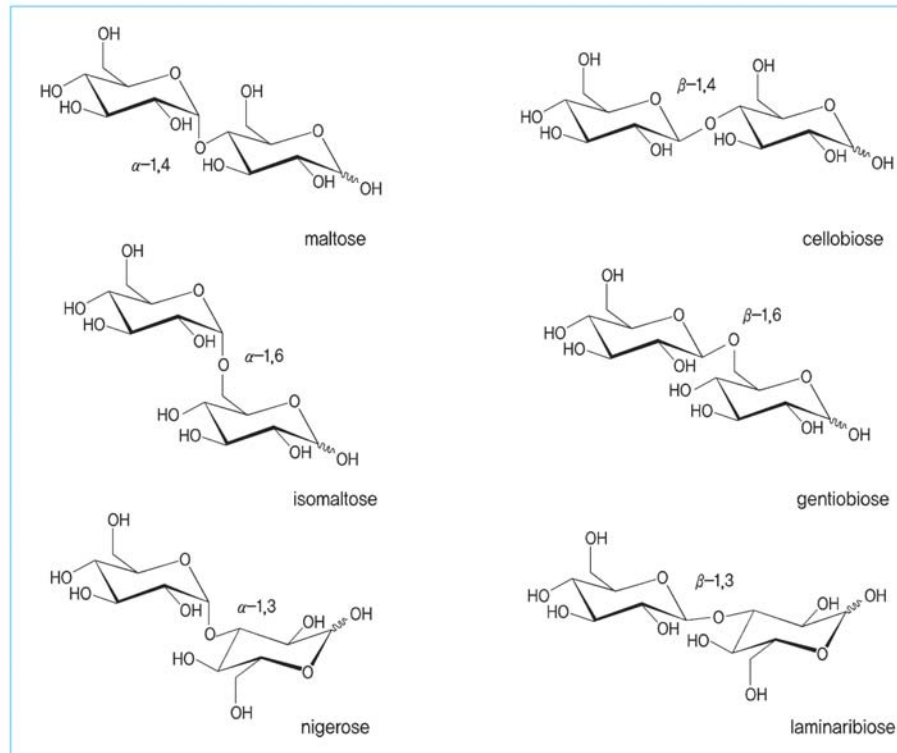


그림 7.9 두 분자의 포도당으로 이루어진 이당류의 종류 및 구조

1. 탄수화물의 종류 및 특성

2) 이당류 및 삼당류

- 이당류의 예
 - α, α -트레할로스 : 포도당 + 포도당 / α, α -(1→1) 결합 / 미생물에서 세포를 보호하는 역할 / 곤충의 체액에 존재하여 에너지원으로 사용 / 비환원당
 - 자당 (sucrose) : 포도당 + 과당 / α, β -(1→2) 결합 / 대부분의 식물체(특히 사탕수수, 사탕무)에서 발견 / 비환원당
 - 젖당 (lactose) : 갈락토스 + 포도당 / β -(1→4) 결합 / 포유류의 모유에 함유 / 환원당
- 삼당류의 예
 - 라피노스 (raffinose) : 갈락토스 + 자당 / α -(1→6) 결합 / 콩을 비롯한 식물체에 분포 / 비환원당

1. 탄수화물의 종류 및 특성

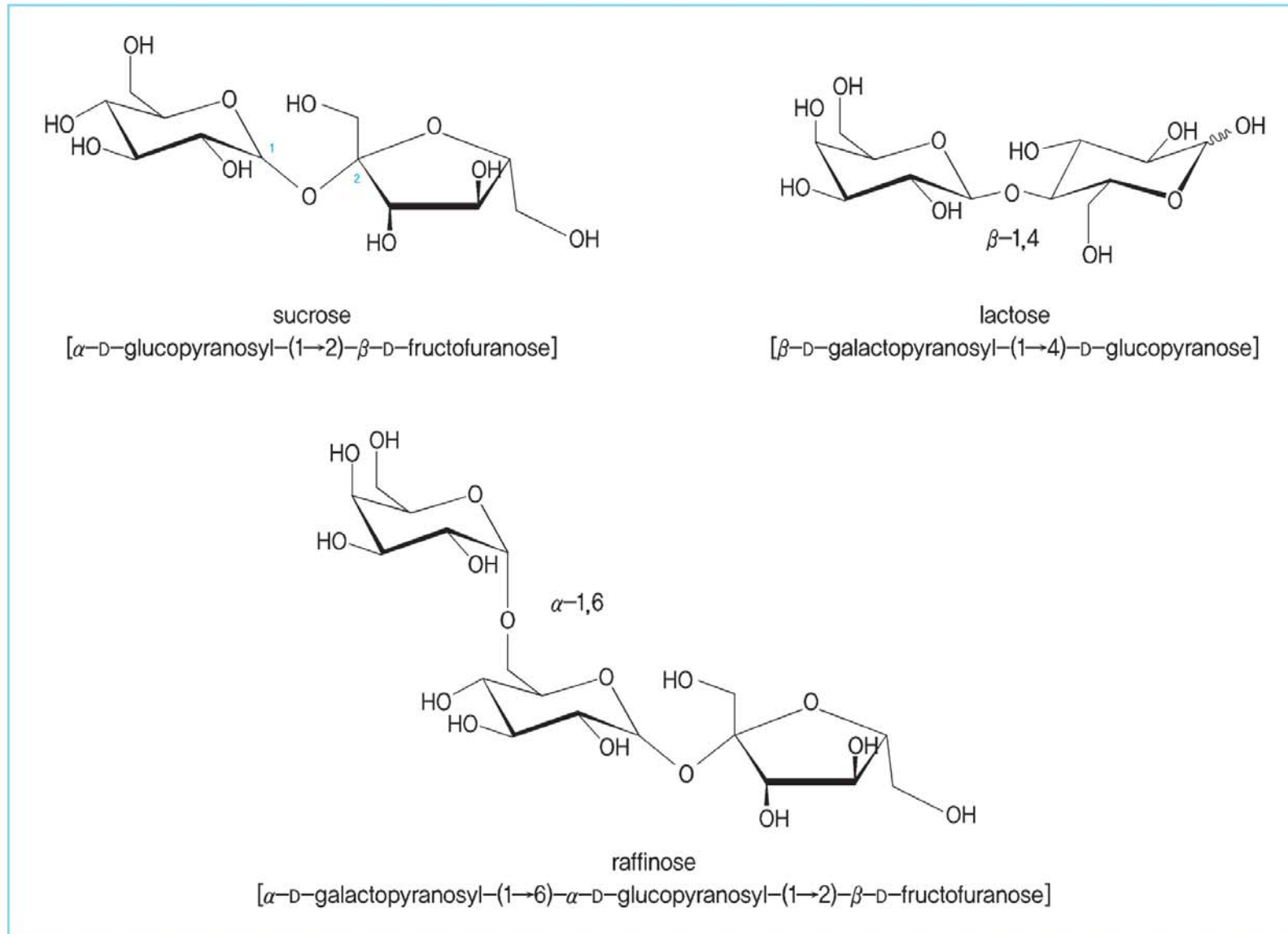


그림 7.10 자당(sucrose), 젖당(lactose) 및 라피노스(raffinose)의 구조

1. 탄수화물의 종류 및 특성

3) 올리고당류 (oligosaccharides)

- 정의
 - 여러 개의 단당으로 구성된 당을 통칭하는 용어
 - 보통 3개에서 10개 정도의 단당이 결합되어 있음
- 올리고당의 종류
 - 말토올리고당 (maltooligosaccharides) : 2~6개 정도의 포도당 / α -(1 $\rightarrow$ 4) 결합 / (Glc)_n의 구조 / 전분을 알파아밀레이스 (α -amylase)로 가수분해하여 생산 / 단맛이 적고 점도가 낮아 식품의 물성을 개선하기 위한 용도로 사용
 - 프락토올리고당 (fructooligosaccharides) : 자당(sucrose) + 1~3개의 과당 / β -(2 $\rightarrow$ 1) 결합 / Glc-(Fru)_n의 구조 / 이눌린 (inulin)의 효소(inulinase) 가수분해 또는 자당으로부터 효소 (β -fructofuranosidase)의 당전이반응으로부터 생산

1. 탄수화물의 종류 및 특성

3) 올리고당류 (oligosaccharides)

- 올리고당의 종류
 - 갈락토올리고당 (galactooligosaccharides) : 1~7개의 갈락토스 + 포도당 / β -(1 $\rightarrow$ 3), β -(1 $\rightarrow$ 4), β -(1 $\rightarrow$ 6) 결합 / (Gal)_n-Glc의 구조 / 젖당(lactose)으로부터 효소(β -galactosidase)의 당전이반응을 이용하여 생산
 - 이소말토올리고당 (isomaltooligosaccharides) : 2~4개의 포도당 / α -(1 $\rightarrow$ 6) 결합 / 말토스(maltose)를 기질로 효소(transglucosidase)의 당전이반응을 이용하여 생산
 - 프락토올리고당, 갈락토올리고당, 이소말토올리고당은 기능성 올리고당으로 이용 : 비피더스균의 증식 촉진 / 장내 유해세균의 억제 / 열량이 낮고 충치를 예방할 수 있는 대체 감미료로 이용

1. 탄수화물의 종류 및 특성

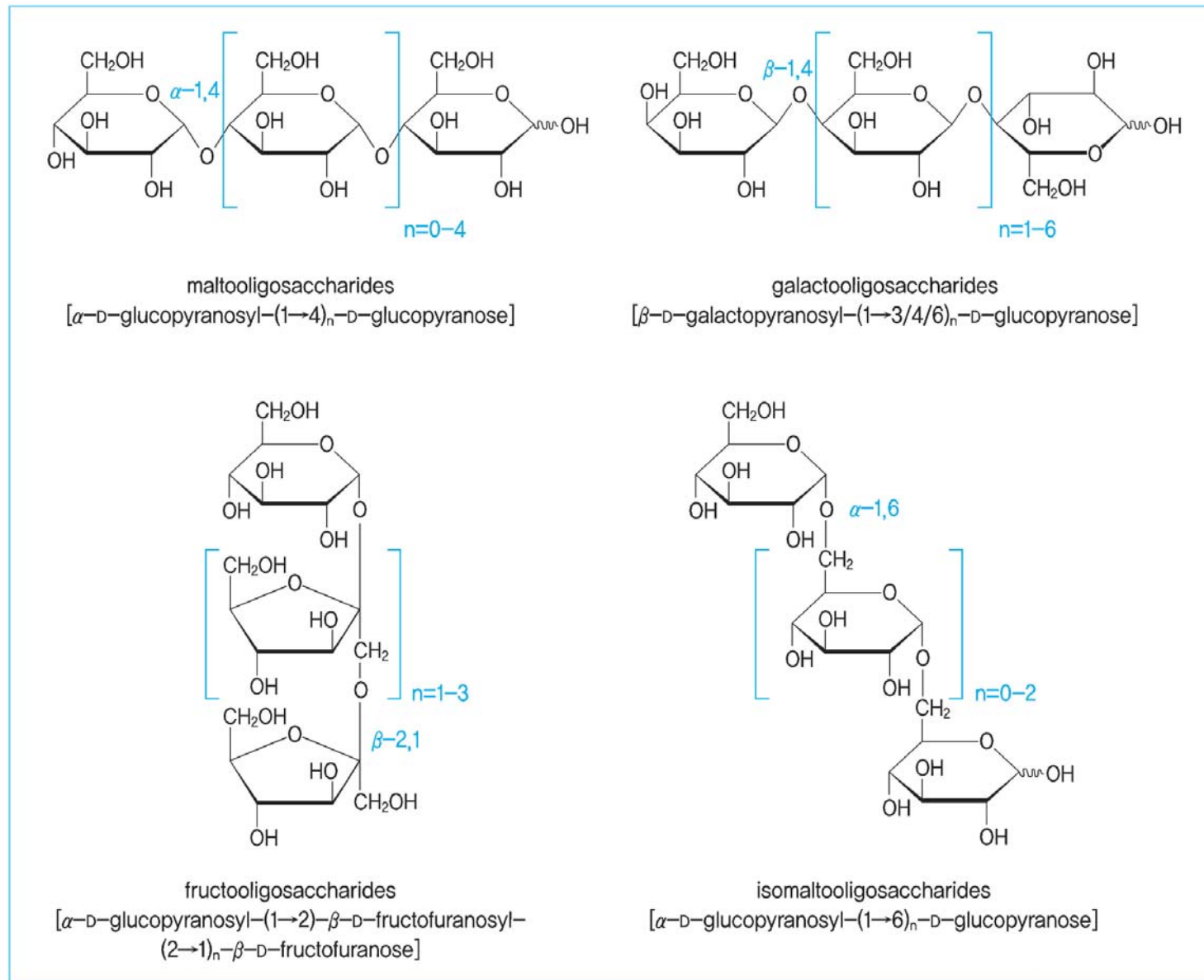


그림 7.11 올리고당의 종류 및 구조

1. 탄수화물의 종류 및 특성

4) 다당류 (polysaccharides)

- 정의
 - 많은 수의 단당류 또는 그 유도체들이 당결합으로 연결된 탄수화물
 - 중합도 : 일반적으로 100~100,000개의 단당류가 결합
 - 분자량 : 16,000~16,000,000Da
- 다당류의 특성
 - 구성당의 종류 및 조성과 더불어 당결합의 종류에 따라 크게 변화
 - 예) 전분 (α -(1 $\rightarrow$ 4) 결합) vs. 셀룰로스 (β -(1 $\rightarrow$ 4) 결합)
 - 당결합의 종류는 매우 다양함 : α - 및 β -결합 / 1 $\rightarrow$ 2, 1 $\rightarrow$ 3, 1 $\rightarrow$ 4, 1 $\rightarrow$ 6 결합 / 직쇄상 또는 분지상 연결
 - 따라서, 다당류의 구조는 매우 복잡함

1. 탄수화물의 종류 및 특성

4) 다당류 (polysaccharides)

[구성당의 조성에 따른 구분]

- 단순다당류(homopolysaccharides)
 - 한 가지 종류의 단당류로 구성
 - 전분, 셀룰로스, 글라이코젠(glycogen) : 포도당(glucose)로 구성
- 복합다당류(heteropolysaccharides)
 - 두 가지 이상의 단당류로 구성
 - 펙틴(pectin), 헤미셀룰로스(hemicellulose) 등

1. 탄수화물의 종류 및 특성

4) 다당류 (polysaccharides)

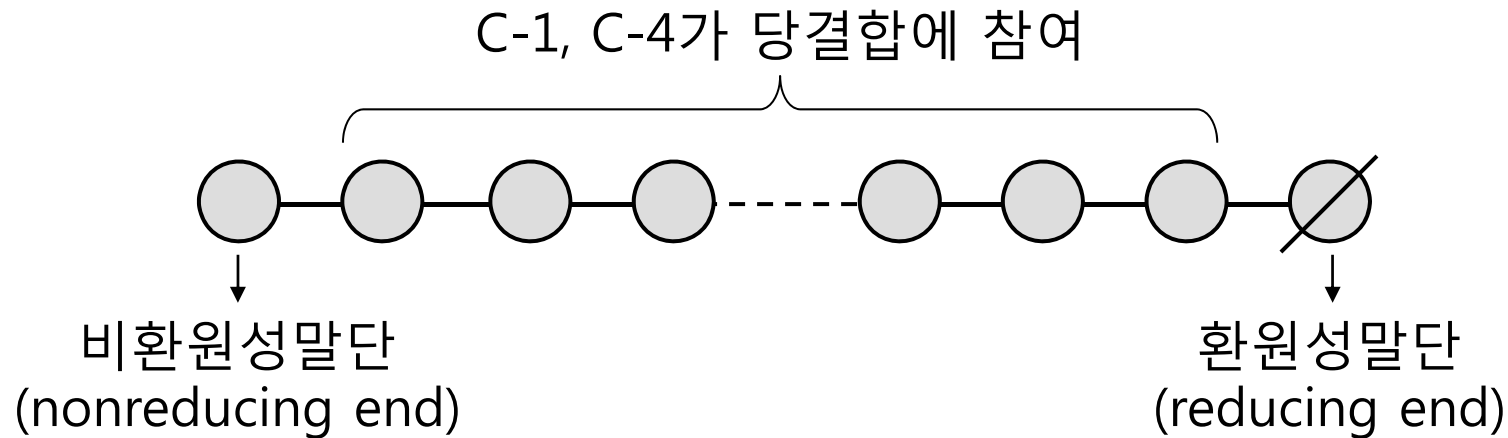
(1) 전분 (starch)

- 전분의 특성
 - 셀룰로스(cellulose)와 함께 식물에 존재하는 대표적 다당류
 - 광합성으로부터 생산된 포도당을 저장하기 위한 탄수화물
 - 불용성의 입자형태로 존재 : 2-150 μ m 크기
 - 아밀로스(amylose)와 아밀로펙틴(amylopectin)으로 구성
 - 일반적인 전분 중 아밀로펙틴의 함량 : 70-85%
 - 찹쌀, 찰옥수수, 찰보리 : 거의 대부분 아밀로펙틴으로 구성

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(1) 전분 (starch)

- 아밀로스 (amylose)
 - 약 250-5,000개의 포도당이 α -(1 $\rightarrow$ 4) 결합으로 연결 (직쇄상)
 - 구성

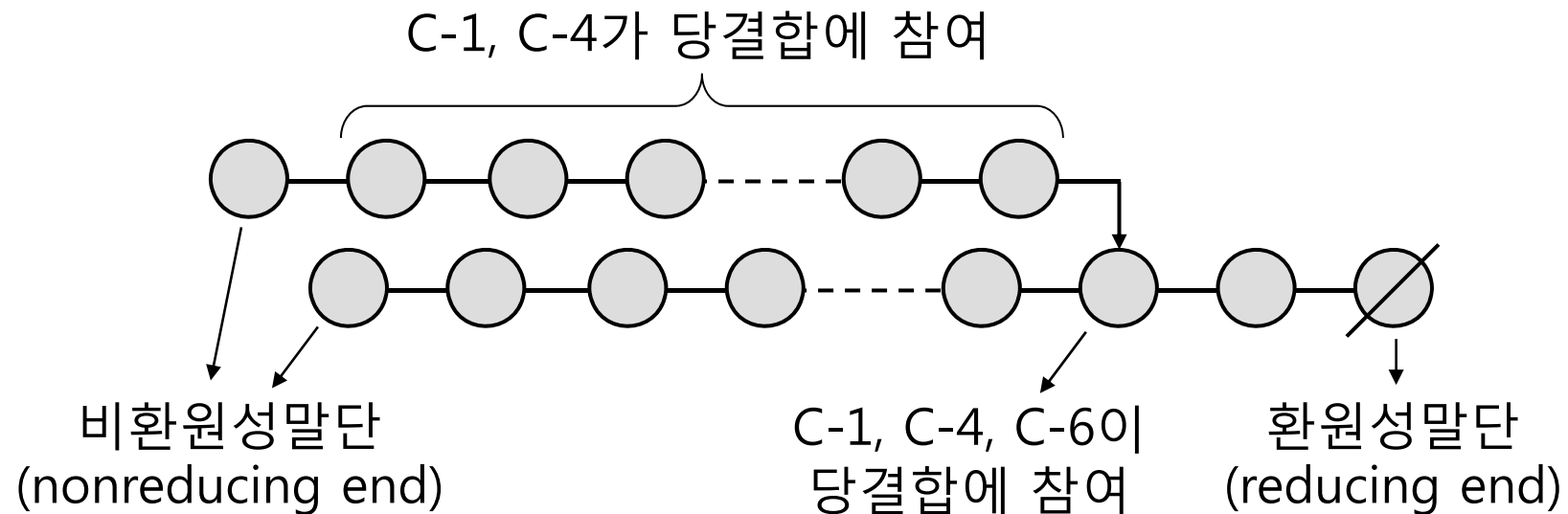


- 수용액에서 헬릭스(helix) 구조 형성 : 요오드나 지방산 등과 결합 형성

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(1) 전분 (starch)

- 아밀로펙틴 (amylopectin)
 - 약 1만-10만개의 포도당이 α -(1 $\rightarrow$ 4) 및 α -(1 $\rightarrow$ 6) 결합으로 연결 (약 5%의 포도당이 분지됨) $\rightarrow$ 나뭇가지와 유사한 구조
 - 구성



- 가지 당 포도당의 평균 중합도(DP) = ~ 20

1. 탄수화물의 종류 및 특성

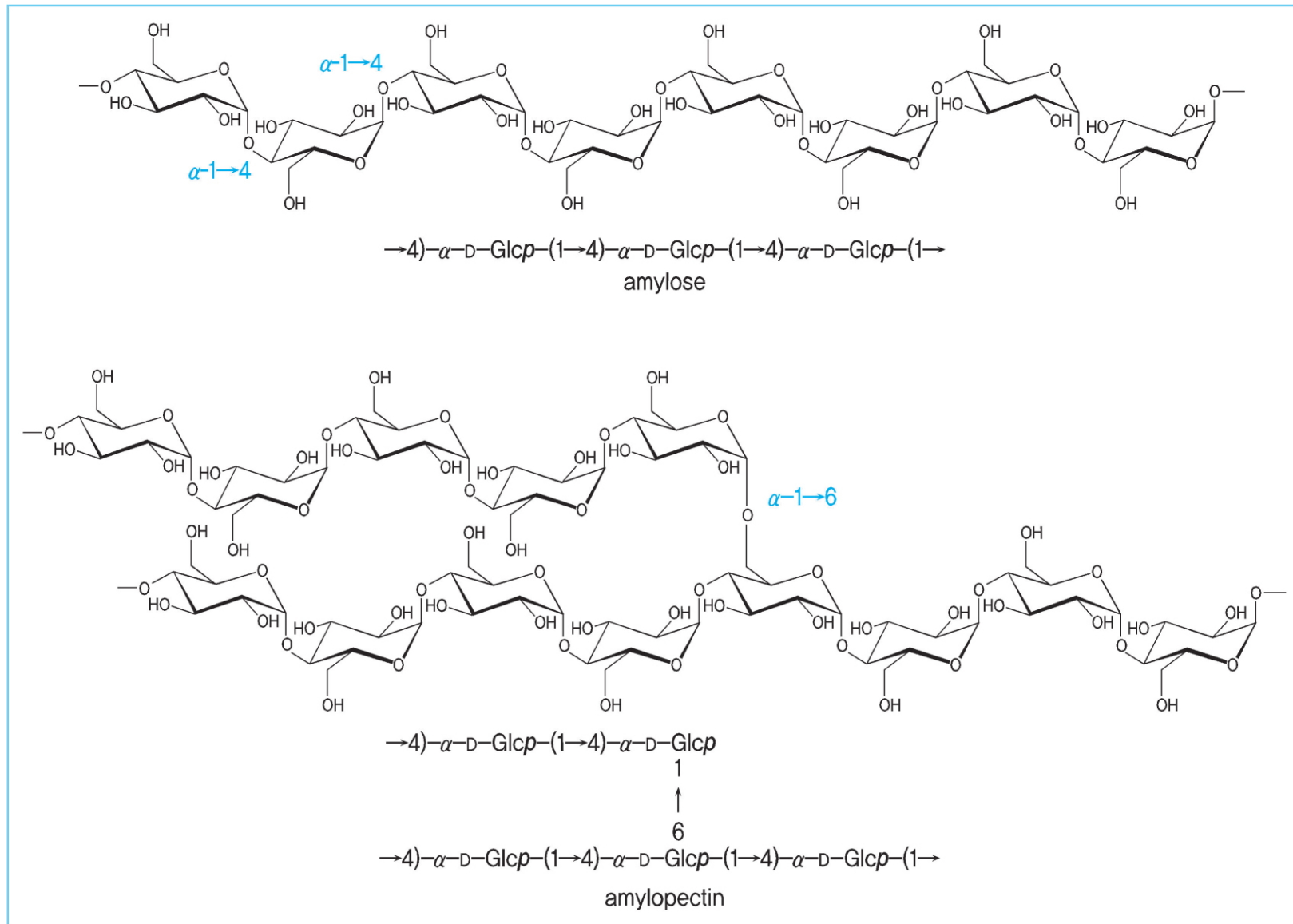


그림 7.12 아밀로스(amylose)와 아밀로펙틴(amylopectin)의 부분 구조

1. 탄수화물의 종류 및 특성

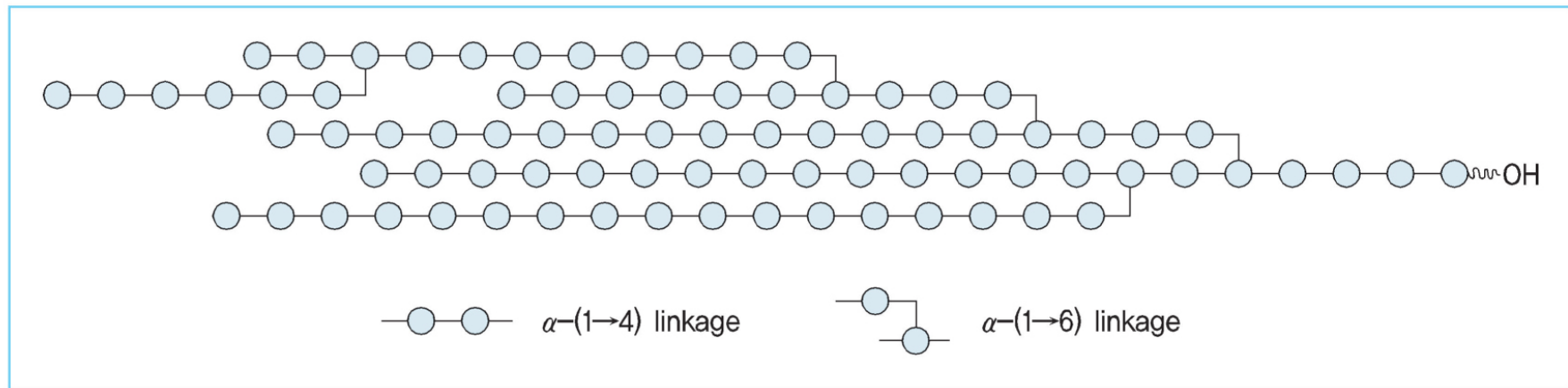


그림 7.13 아밀로펙틴 클러스터(amylopectin cluster)의 구조

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(2) 셀룰로스 (cellulose)

- 셀룰로스의 특성
 - 지구상에서 가장 많이 존재하는 탄수화물
 - 고등식물의 세포벽을 구성하는 주성분
 - 2,000-10,000개의 포도당이 β -(1 $\rightarrow$ 4) 결합으로 연결 (직쇄상)
 - 분자 간의 수소결합이 용이한 구조
 - 여러 개의 셀룰로스 사슬들이 서로 평행하게 결합을 형성
 - 물에 용해되지 않는 섬유상의 구조
 - 식물 세포벽에 강한 지지력 제공

1. 탄수화물의 종류 및 특성

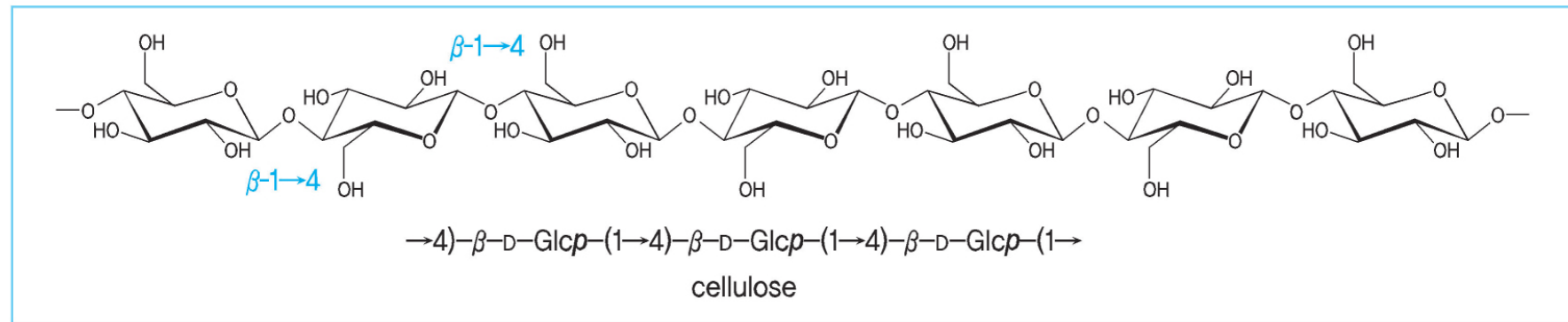


그림 7.14 셀룰로스(cellulose)의 구조

1. 탄수화물의 종류 및 특성

(3) 펙틴 (pectin)

- 펙틴의 특성

- 식물의 세포벽이나 세포와 세포 사이에 존재
- 세포들을 서로 결합시켜 식물의 모양 유지 역할
- 채소류 및 과실류의 신선도 및 조직감에 주요 요인
- 겔(gel) 형성 능력 : 잼, 젤리의 원료로 이용
- 분자량 : 20,000 ~ 400,000 Da
- 구성
 - ① D-갈락투론산(D-galacturonic acid)이 α -(1→4) 결합으로 연결 (직쇄상)
 - ② D-갈락투론산의 카르복실기 : $-\text{COOH}$ 또는 $-\text{COOCH}_3$ 의 형태로 존재
 - ③ 소수의 D-갈락투론산 잔기에 α -L-rhamnopyranose가 α -(1→2) 결합으로 연결

1. 탄수화물의 종류 및 특성

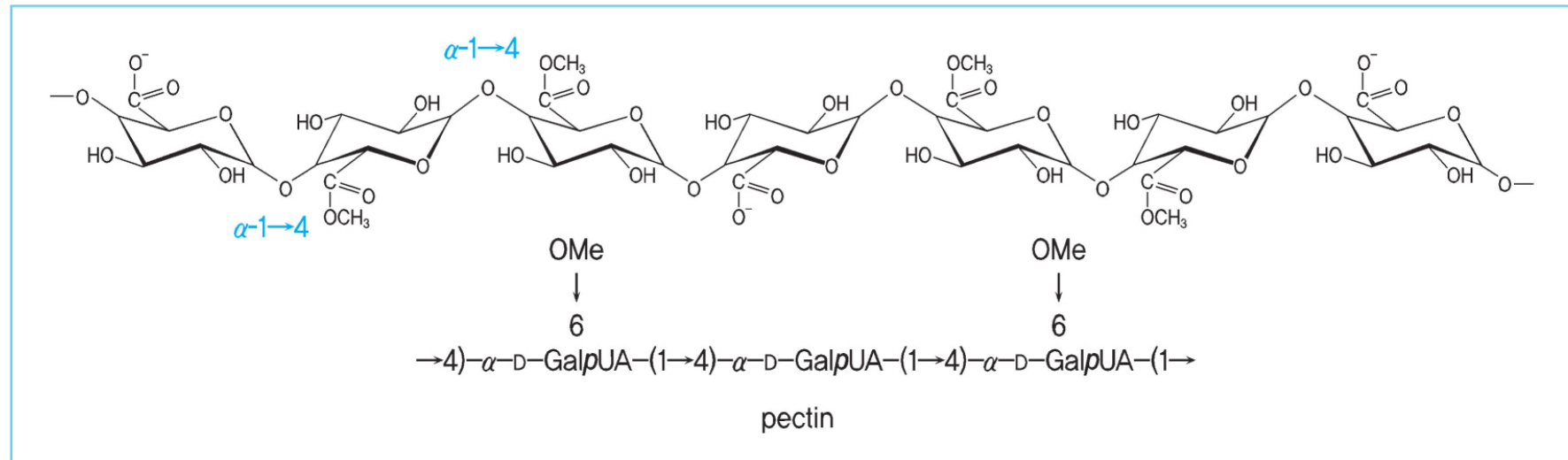


그림 7.15 펙틴(pectin)의 구조