

**특집 : 발효식품에서 효소와 방사선 이용 및 김치의 기능성****식품 산업에서의 효소 이용 현황**

오 성 훈

안산공과대학 식품생명과학과

**Trends in the Utilization of Enzyme in Food Industry**

Sung-Hoon Oh

Dept. of Food &amp; Biotechnology, Ansan College of Technology, Gyeonggi 425-792, Korea

**서 론**

식품산업에서 효소는 전통적으로 원료의 생산, 저장 및 최종제품의 생산에 이르기까지 직접적으로나 간접적으로 큰 역할을 하고 있다. 농산물, 축산물 및 수산물과 같은 식품 원료의 생산에 있어서 육종이나 식물조직배양에 의한 품질개량은 바이오테크놀로지라는 용어가 나오기 전부터 행하여 졌지만, 최근 유전공학이나 분자생물학의 발달로 생체 내에서의 효소에 의한 생합성의 기작을 규명하고 조작함으로써 우리가 원하는 물질을 양산할 수 있다는 것을 알게 되었고 실제로 이와 같은 시도를 하고 있다.

식품의 저장 중 식품 내에 존재하는 효소에 의하여 품질의 저하를 일으키는 예는 Table 1에서 보는 바와 같으며

이와 같이 어떤 식품에서 품질의 저하를 일으키는 효소가 다른 식품에서는 오히려 품질향상(Table 2)에 관여함에 따라 이 효소들을 식품가공에 이용하려는 연구가 이루어지고 있다. 예를 들면, 우유내의 리파제는 산폐취(rancidity)를 유발하기 때문에 우유 가공시 가능한한 불활성화를 하여야 하나, 치즈 제조시에는 이 효소를 첨가함으로써 오히려 치즈의 향미를 향상시키므로 좋은 영향을 미칠 수 있다. 이와 같이 이중역할을 하는 효소는 많으며 이들 중 몇 개의 예를 들면 Table 3과 같다. 또한 식품의 내재적인 효소는 아니지만 가공 시 그 식품에 우발적으로 오염된 미생물의 효소에 의하여 품질이 저하되는 경우와 김치나 치즈의 경우와 같이 선택적으로 나타나는 특정균의 효소에 의한 변화는 그 반응의 특성이 완전히 파악되어 있지

Table 1. Undesirable activities of endogenous enzymes in foods

Enzyme	Sources	Effects
Alliinase	Onion	Bitter flavor
Carbon-sulfur lyase	Yeast	Excess hydrogen sulfide in beer and wine
Lipase	Milk	Rancidity
Lipoxygenase	Legumes, cereals	Off-color, off-flavor
Polyphenol oxidase	Fruits, vegetables	Off-color, off-flavor
Proteases, lipases	Fish tissue	Autolysis
Trimethylamin demethylase	Fish tissue	Toughens tissue
Trimethyl-N-oxide reductase	Fish tissue	Overly fishy
Xanthine oxidase	Milk	Oxidative rancidity

Table 2. Desirable activities of enzymes in foods

Enzyme	Sources	Effects
Alliinase	Garlic, onion	Characteristic odor
Collagenase	Beef	Tenderizer
Myrosinase	Mustard, cabbage, cress	Pungent taste
Lipoxygenase + aldehyde lyase + alcohol dehydrogenase + aldehyde oxidase + esterases	Fruits, vegetables	Volatile flavor compounds: Acids, alcohols, aldehydes, ketones, esters
Polyphenol oxidase	Cocoa, coffee, tea	Desirable color and aroma

Table 3. Dual role of enzymes in food and use of exogenous enzymes to eliminate undesirable enzymatic products in food

Undesirable effects	Enzyme type	Traditional/conventional food enzymes
Baking defects, unstable starches	Carbohydrase	Starch conversion to glucose, fructose, maltose etc., Conversion of cereals to fermentation substrate
Modification of flours		
Considered to cause rancidity	Lipase	Modification of fat systems, induction of flavor
Defects in flavor and texture of processed fruit and vegetables	Pectinase	Increased yields in wine and juice processing, Increased color in red wine
Loss of functionality, generation of bitter peptides	Proteinase	Hydrolysis of oroteins for modification of functional properties and solubility, Possible production of hydrolyzates with specific flavors from fish, meat, Accelerated ripening and production of cheese, Bitterness removal from high protein
		Removal of soybean off-flavors
		Decaffeination of coffee
		Off-flavor reduction of beer
		Bitterness elimination from citrus juice
		Reduction of fish odor
		Off-flavor reduction from UHT milk
		Removal of bitterness from shark meat

못하며, 동시에 반응을 인위적으로 조절할 수 없다는 점에서 여러 가지 어려운 점이 있기는 하나, 품질저하의 원인이 되는 효소의 이용이나 억제라는 측면에서 앞으로 계속해서 연구를 하여야만 할 것으로 생각한다. 한편, 식품공업에서의 효소의 이용에 있어서 야기되고 있는 문제점은 Table 4에서 보는 바와 같다.

### 식품산업 관련 효소의 이용 현황과 시장성

현재까지 알려진 효소의 종류는 2,100여종이 되지만, 실제로 공업적으로 생산이 가능한 것으로 알려진 효소는 20~30종에 불과하며(Table 5), 주로 곰팡이, 세균 및 효모 등의 미생물과 식물, 동물로부터 추출한 효소이다. 이들 중에 식품산업에서 이용되는 주된 효소는 가수분해 효소로 Table 6에서 보는 바와 같이 그 종류와 이용이 제한되어 있는 실적이다.

연간 매출액이 미화로 50만불 이상되는 16개의 중요한 효소의 연간 매출액은 1980년에 3억불이었고, 1986년에는

Table 4. Problems facing the use of enzymes by the food industry

- Control of endogenous enzyme activity.
- Identification of new enzymes for processing or diagnostics.
- Production of sufficient quantities of enzyme at reasonable cost.
- Requirements for enhanced thermostability or thermolability.
- Requirements for modified substrate or effector specificity.

Table 5. Commonly advertised enzymes

$\alpha$ -amylase	$\beta$ -amylase	Amyloglucosidase
$\beta$ -glucanase	Pentosanase	Cellulase
Hemicellulase	Pectinases	Lactase
Glucose isomerase	Alkaline proteinases	Neutral and acid proteinases
Microbial rennets	Invertase	Glucose oxidase
Lipase		

22개의 효소의 경우 4억불로써, 이 분야 전문가들은 원래 예측하였던 매출액보다 훨씬 낮은 것으로 결론을 내렸다. 그들에 의하면 그 이유로써 근래에 대두된 바이오테크놀로지 붐에 의하여 여러 회사들이 효소제조분야에 참여하였으며, 이로 인한 심한 판매 경쟁 때문에 그 판매가격이 5년 사이에 거의 반으로 하락이 되었기 때문이라고 주장하고 있다. 즉 1980~1981년 사이에 내열성 아밀라제, 글루코 아밀라제, 글루코 이소메라제 등의 효소를 이용하여 고과당시럽(HFCS) 제조시 톤당 12불이던 것이 1986년에는 6~7불 정도 밖에 되지 않음으로 효소의 소비량은 증가하였으나 실제 판매액은 예상보다 증가하지 않았다는 것이다. 한편, 국내효소시장을 보면 대부분의 국내 생물공업 관련 산업체가 그러하듯이 영세성을 벗어나지 못하고 있다. 식품산업에서 이용하는 효소의 국내 생산은 50억원에도 미치지 못하며 수입분을 합쳐서도 70억원을 넘지 못하는 실정이다. 이를 순수 식품가공에 이용하는 효소만 생각하면 더욱 그 양이 적다고 하겠다.

공업용 효소의 세계적 생산량을 보면 1985년에 75,000

Table 6. Major enzymes used by the food industry

Enzyme	Application
Proteases	
Papain, bromelain, ficin	Meat tenderization, haze removal, and chill proofing
Rennin (chymosin)	Cheese making
Glycosidases	
Amylase (alpha-, beta-, gluco-, and debranching)	Baking, brewing, sweetener production
Cellulases/xylanases	Biomass conversion, juice clarification
Glucanases	Brewing
Glucose isomerase	High-fructose corn syrup (HFCS) production
Glcusose oxidase/catalase	Desugaring of egg whites, oxygen removal
Glycolytic enzymes	Fermentation-carbon dioxide and ethanol production
Invertase	Candy making
Lactase ( $\beta$ -galactosidase)	Low-lactose dairy products, whey disposal
Pectinases	Beverage clarification, texture modification
Lipases	
Acyl glyceride hydrolases and phospholipases	Texture modification, flavor generation

톤이었고 이 생산량의 60%는 단백질 분해효소이고, 30%는 탄수화물 분해효소이며, 3%가 지방질 분해효소로 93%가 가수분해효소라고 볼 수 있다. 나머지 7% 정도가 제약용과 분석용 특수 효소로 이용되고 있는 실정이다. 또한 이들 효소의 분야별 이용도를 보면 Table 7과 같다. 이 표에서 보는 바와 같이, 식품공업에서는 전체 효소 생산량의 55%를 이용하고 있으며 동물사료나 농업분야까지 합치면 60%의 효소를 이용하는 것으로 알려져 있어 식품공업에서의 효소이용 비중이 큼을 알 수 있다. 한편, 이들 효소의 생산을 회사 및 나라별로 보면 Table 8와 같다. 즉 Novo(Denmark), Gist Brocades(Netherlands), Miles Lab.(USA) 등 3회사가 전 세계 시장의 50~70%를, Hansen(Denmark), Sanofi(France), Finnish Sugar(Finland) 등이 15%, 나머지 15% 정도는 40여개의 미국, 일본, 서독, 스위스, 영국 등 세계 각국의 군소회사들이 점하고 있는 실정이다. 국내에서도 (주)태평양(현, 바이오랜드) 등 몇 개 회사가 규모는 작지만 효소 생산을 하고 있다. 여기서 한가지 간과해서는 안될 것은 이들 군소 기업들은 특수 용도용 효소의 제조에 더욱 큰 비중을 둔다는 점이고 따라서 trade journal 등을 통하여 이들의 동정을 예의 주시하여야만 할 것이다.

Table 7. Market share of industrial enzymes (%)

	Commodity	Specialty
Food applications	40	15
including starch, sweetners, cheese, brewing, fruit, vegetables, baking and confectionary		
Industrial applications	35	5
including laundry detergents, paper, leather		
Animal feed/agriculture	3	2
Total	78	22

Table 8. Manufacturers of commercial enzymes

	Market share (%)
Novo (Denmark)	35~40
Genencor	30~35
Gist-Brocades (Netherlands)	5~10
Hansen (Denmark)	5
Sanofi (France)	5
Finnish sugar (Finland)	5
Total	100

한편 생산량이나 판매액으로 봐서 중요한 효소로는 아래에서 보는 바와 같이 4개로 분류할 수 있다.

- (1) 주로 세탁 시 얼룩을 제거하기 위하여 합성세제에 넣어 이용하는 단백질 분해효소로, 전 시장의 25%를 점유한다.
- (2) 시럽 제조나 알콜 제조에 이용하는 당화효소로, 전 시장의 20%를 점유한다.
- (3) 우유가공이나 치즈제조 등 낙농공업에서 이용하는 레닌으로, 전 시장의 10~15%를 점유한다.
- (4) 이외에 포도주나 과일 쥬스 등의 청정을 위한 펩티나제(peptinase), 지방질 분해 효소, 맥주의 혼탁을 방지하는 파파인과 제과용자당 전화효소(invertase) 등이 그 나머지의 시장을 점하고 있다.

미국의 경우, 1988년에 2,161억불어치의 식품관련 효소를 생산판매 하였다는 것은 전술한 바와 같거니와 이중 탄수화물 분해효소(carbohydrase)는 판매액 기준으로 53.4%, 단백질 분해효소(protease)는 41.5%, 지방질 분해효소(lipase)는 3.7%, 산화환원 효소(oxidoreductase)는 1.4%이었다.

## 효소이용 공정

현재 상업적으로 판매가 되고 있는 효소의 종류는

Table 5에서 이미 설명하였거니와 이들 효소를 이용하는 전형적인 식품가공 분야는 Table 9에서 보는 바와 같다. 식품공정에서 효소를 이용하는 목적은 식품의 조직감, 모양, 영양가, 맛, 냄새 등을 조절하거나 제조 공정 중 점도의 강화, 추출의 용이성, 생전환 및 합성, 기능성의 변화를 부여하기 위하여 식품가공 공정을 거치는 동안 첨가하게 된다. 물론 최종제품의 품질은 효소에만 의존하는 것이 아니고 다른 가공 조건도 고려하여야 하며, 대부분의 식품은 그 구성 성분이 매우 복잡하기 때문에 소비자가 원하는 식품을 만들기 위하여서는 오랜 경험과 과학적인 지식이 필수적이다. 효소를 이용한 공정의 대표적인 예들을 간단히 기술하고자 한다.

### 제빵 및 제과

제빵 및 제과 공정에서는 아밀라제나 단백질 분해효소를 이용하여 밀가루내의 전분과 단백질인 글루텐을 가공하게 되는데, 밀가루내의 아밀라제나 외부로부터 첨가한 아밀라제에 의하여 부분적으로 가수분해된 전분을 60~65°C에서 젤라틴화(gelatination) 하는 과정에서 효소를 불활성화 시키는 동시에 빵의 부피를 증가시키고 크리스트(crust)의 색깔 및 크럼(crumb)을 형성시키며 노화방지(antistaling) 특성을 증가시키게 된다.

Ascorbate, potassium bromate, emulsifying fat, baker's yeast, 콩가루(soy flour) 등을 강화시킴으로써 가스생성, 반죽(dough)내의 가스 유지, whitening이나 browning 등을 증가시킨다.

또한 일본 연구자들은 밀가루내에 있는 인지방질을 Phospholipase에 의하여 개질을 함으로써 제빵에 응용하는 기술을 3가지 개발하였다. 즉 첫 번째 approach는 밀 중에 있는 인산지방질을 Phospholipase A<sub>2</sub>에 의하여 활성화 함으로써 제빵용 밀가루의 반죽 적성과 비 용적, 구조 및 굳기 등에서 빵의 품질을 향상시켰고, 두 번째 approach는 대두 lecithin을 Phospholipase D와 A<sub>2</sub>로 연속적으로 처리하여 얻은 lysophosphatidic acid를 밀가루에 0.2% 첨가함으로써 빵 생지 물성의 품질 개선은 물론 빵의 품질을 개선하였고, 세 번째 approach로는 밀가루중의 글루텐과 Phospholipase A<sub>2</sub>와 D에 의하여 개질된 레시틴

을 결합시킨 결합체(활성화 글루텐)를 밀가루에 첨가함으로써 반죽의 혼합시간을 단축하고 빵 생지의 안정성을 높이고 빵 생지의 취급과 기계 적성을 용이하게 하였으며 빵의 부피와 유연성을 향상시키는 등 괄목할만한 품질 개선을 할 수 있다고 보고하고 있다.

이 활성화 글루텐은 건강상의 이유(고섬유질 식품)로 정제된 밀가루보다는 밀 전체를 빵의 원료로 이용하는 경우 보통의 글루텐을 첨가 보충하는 대신 활성화 글루텐을 첨가함으로써 빵의 품질을 크게 개선할 수 있다.

비스켓이나 크래커 등을 제조하는 제과 공정에서는, 글루텐에 의한 영향이 나타나지 않도록 하기 위하여, 글루텐 함량이 적거나 L-cysteine hydrochloride 등에 의한 변형 글루텐(modified gluten), 단백질 분해효소를 사용한다. 기타 필요에 따라 발효성당(fermentable sugar)의 양을 증가시키기 위하여 아밀로글루코시다제(amylo-glucosidase), 노화방지를 증가시키기 위하여 내열성  $\alpha$ -아밀라제, 그리고 셀룰라제, 헤미셀룰라제, 글루카나제, 펜토사나제 등이 사용될 수 있으나, 아직 이들의 이용에 관한 연구는 초기 단계이며 다른 품질에 악영향을 줄 가능성도 있으므로 세심한 주의가 필요하다.

### 양조공업

양조공업에서 이용되는 효소는 곰팡이나 세균으로부터 얻은 여러 종류의 아밀라제, 아밀로글루코시다제, 글루카나제, 단백질 분해효소를 이용하며, 풀룰라나제(pullulanases), 펜토사나제(pentosanases) 등은 밀, 수수 등을 보조원료로 사용할 경우 이용한다. 양조공업은 오랜 전통을 가진 공업이지만 새로운 원료 등을 이용하는 경우에 여과를 원활하게 하고, 몰트의 개량과 저칼로리 맥주 등의 제조를 위하여 위와 같은 여러 종류의 효소를 이용한다.

### 낙농 공정

우유를 가공하는 낙농공정은 치즈 생산과 발효 낙농제품 생산(발효유 및 유산균 음료, 고형 요거트)으로 구분되며, 효소를 이용하는 공정으로는 치즈 생산과 감미료 제조를 위한 공정, 그리고 살균제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 제거하는 공정을 들 수 있다.

**치즈제조 공정(레닌):** 이 공정에서 사용하는 효소는 송아지의 제 4위(abomasum)에서 추출한 레닌, *Mucor miehei*, *M. pusillus* 및 *Endothia parasitica* 등에서 얻은 미생물 레닌(rennet)과 Genencor사, Genencor사, Genex사, Dairyland Food Lab. 등에서 유전공학적으로 개발한 chymosin 유도체와 Cell Tech 사에서 송아지 chymosin을 효모, 대장균에 클론하여 생산한 효소들이 있으며 6초에서 15초간의 pasteurization 처리 후에도 활성을 나타내는

Table 9. Typical applications of enzymes in food

Starch processing	Whey utilization
Flour treatment	Egg concentrate
Sugar syrups	Flavors and colors
Beer, spirits, vinegar	Protein modification
Cheese making	Hydrolyzed vegetable protein
Confectionary	Dietary and convalescence foods
Baking	Soft drinks
Fruit and juice	

효소들을 개발하고 있다. 또한 앞으로 언급한 바와 같이, 소량의 리파제를 첨가하여 치즈의 맛을 향상시키기도 한다.

**감미료 제조공정(유당분해 효소)**: 치즈공정의 부산물인 유당을 유당분해효소( $\beta$ -galactosidase)로 분해하여 감미료로 이용하려는 연구가 1970년대 중반의 설탕가격 파동 때 시도되었으나, 그 후 설탕 가격의 하락으로 주춤한 상태이지만, 아직도 whey의 이용, 아이스크림이나 농축 밀크의 장기 저장시 볼 수 있는 유당의 결정화 방지, 맛 성분을 첨가한 음료수의 제조 등에 활발한 연구가 진행되고 있다. 유당분해 효소 생산 균주는 효모인 *Kluyveromyces fragilis*, *K. lactis*, 곰팡이인 *Aspergillus niger* 및 *A. oryzae* 등이며, 생물반응기로는 회분식과 유리 담체에 고정화한 효소를 이용한 연속식 반응기와 cellulose acetate fiber membrane에 의한 연속식 반응기에 관한 연구가 있다.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 제거 공정(catalase)**: 우유의 살균시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하는데 살균이 끝난 후 이를 제거하기 위하여 *A. niger*에서 얻은 catalase를 이용한다. 이 효소는 pH 6.5~7.5와 5~45°C에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 물과 산소로 분해하지만, 치즈생산에서 아미노산의 산화와 단백질의 생물값(biological value)을 감소시킬 우려가 있기 때문에 주의를 요한다.

#### 단백질 가수분해물(hydrolyzate)가공 공정

오늘날 이용되고 있는 여러 종류의 미생물 유래의 단백질 분해효소의 특성은 Table 10에서 보는 바와 같다. 단백질 식품가공 공정에 있어서 단백질 분해효소의 선택은, 공정에 맞는 pH나 온도뿐만 아니라 그 효소의 기질 특이성도 고려하여야 한다. 보통 단백질의 변형을 위하여 효소를 이용하는 이유는 그 단백질의 기능성을 바꾸거나, 부산물의 이용, 혹은 단백질 값(protein value)을 높이는데 있다.

Whippability, 유화성, 용해도 등의 기능성은 조건을 잘 조정하면 효소를 이용하여 향상시킬 수 있다.

이때 중요한 것은 기능성은 peptide의 사슬 길이에 따라 변한다는 것이고 이때 발생하는 문제점은 단백질 분해와 함께 그 분해물질에 쓴맛이 생성된다는 것이다.

이 쓴맛은 사슬이 짧은 소수성 peptide 때문에 생성되는 것으로 알려져 있다. 이를 제거하기 위하여 plastein을 만-

들 수도 있으나, 이는 공업적으로는 아직 불가능하고 다음과 같은 3가지 방법을 이용한다.

(1) Soft drink 강화 목적으로 첨가한 수용성 가수분해물내의 단백질 분해효소를 불활성화시키기 위하여 유기산을 첨가하거나, 회복기에 있는 환자나 소화장애 환자를 위한 카제인 가수분해물 식품에 인산을 첨가함으로써, 쓴맛을 masking하는 방법이다.

(2) 크리마토그래피나 용매추출을 통해 쓴맛을 제거할 수 있으나 공정이 비싸다.

(3) 쓴맛과 가수분해도(degree of hydrolysis)의 관계는 쓴맛이 많이 나기 전에 가수분해 반응을 종식시키거나, 특수한 분해효소를 이용하여 쓴맛의 생성을 미리 방지하는 방법들이다.

단백질 가수분해물을 가공하는 공정에 이용되는 원료 단백질은 여러 가지가 있으나 그 중 몇 가지 예를 보면, 쇠고기나 쇠고기 부산물, 콩과 같은 식물성 단백질, 도살장에서 나오는 소의 피(blood)와 같은 부산물의 이용 등이며, 두유제조시 단백질 분해효소를 이용하면 더 많은 단백질을 추출할 수 있고 고형물도 증가하는 것으로 알려져 있다. 이 공정에서 효소분해 시간이 너무 길면 쓴맛이 나므로 주의해야 한다. 일본 식품산업 바이오리액터 시스템 기술 연구조합의 프로젝트의 하나로 수행한 연구에서는 우유단백질을 단백질 가수분해 효소로 분해하여 용해성, 유화성, 기포성이나 소화 흡수성과 같은 기능 특성이 있는 새로운 식품을 만들었으며, 효소분해에 의하여 생성되는 아미노산이나 peptide의 정량을 위하여 바이오센서를 개발하였는 바 측정 감도가 높고 재현성이 우수하였다.

#### 시럽(syrup) 제조 공정

시럽은 전분을 산이나 효소를 이용하여 가수분해하여 제조하는데, 주로 효소를 이용하여 제조하고 있다. 그 이유로는 효소를 이용하면 높은 특이성(specifity), 부산물 생성의 감소, 높은 수율, 가공조건의 온화함 등으로 제조 원가를 최소화할 수 있기 때문이다.

제과 및 제빵, 양조, 알콜 생산에도 널리 사용되지만 당뇨병 등의 환자를 위한 대체 감미료로 사용되는 시럽은 그 자체로도 산업성이 있다. 시럽은 포도당, 과당, 말토스

Table 10. Properties of various microbial proteinases available today

Enzyme	Source	pH optimum	Temp. (°C) optimum	No. of bonds cleaved
Fungal acid	<i>Aspergillus saitol</i>	2.4~4.0	45	9
Fungal neutral	<i>Aspergillus oryzae</i>	4.5~7.0	45	9
Fungal alkaline	<i>Aspergillus oryzae</i>	8~9	45	5
Fungal milk coagulant	<i>Mucor miehei</i>	-	55	2
Bacteria neutral	<i>Bacillus subtilis</i>	5~7.5	50	6
Bacterial alkaline	<i>Bacillus licheniformis</i>	8~9	55	7

등의 혼합물이며, 식품산업의 특정한 요구에 따라서 그 목적에 맞게 임의로 여러 종류의 시럽을 제조할 수 있다.

전분의 당화공정은 크게 나누어서 액화(liquefaction), 당화(saccharification), 이성화(isomerization) 등이 있다. 각 공정에 이용되는 효소의 종류는 Table 11에서 보는 바와 같다.

#### 포도주와 쥬스의 제조 공정

과실에는 pectin이 헤미셀룰로스와 함께 과실 세포를 결합케 하여 과실의 조직을 형성하고 있는데, 포도주나 쥬스의 제조공정 중에 높은 점도 때문에 가공 중에 거치는 여과에 문제가 있고, 높은 혼탁도 때문에 품질에도 영향을 미친다.

이들 문제를 해결하기 위하여 pectinase를 이용하는데, 이 효소는 galacturonic acid의 카르복실기와 메탄올 그룹 사이의 에스테르 결합을 절단하는 pectin 에스트라제와 galacturonic acid 사이의  $\alpha$ -(1-4) 결합을 가수분해하는 가수분해효소(hydrolase)와, 결합물을 첨가하지 않고 절단하는 transeliminase 등의 복합효소이다.

완전히 익지 않은 과실에는 약간의 전분이 존재하는데 이를 제거하지 않으면 pectin의 경우와 마찬가지로 공정 중 여과 문제와 최종 제품을 탁하게 만든다.

따라서 전분을 제거해야 하는데 이때 글루코아밀라제를 이용하면 pectinase 중의 한 성분으로 존재하는  $\beta$ -글루카나제도 여과문제와 포도주나 쥬스의 혼탁도를 줄이는 데 기여한다.

#### 폐수처리 공정

반응의 특이성 때문에 부산물의 생성이 비교적 적은 효소 반응에서는 폐기물이 적으나 일반적인 식품공업에서는 다양한 폐기물이 발생하며, 이들의 처리를 위하여 lactase, protease, polysaccharidase 등이 이용된다. 즉, 치즈, 카페인, cottage cheese, whey protein 제조공정에서 발생하는 whey를 처리하기 위하여 lactase를, 생선이나 육류 가공 공장에서 발생하는 폐기물을 처리하기 위하여 단백

질 분해효소를, 그리고 과일, 채소, 어패류 등의 처리과정에서는 polysaccharidase를 이용한다. polysaccharidase를 이용하는 경우에는 처리 대상 물질에 따라 다음과 같은 효소를 이용한다.

#### 식품첨가제 생산에서의 효소의 이용

위에서 보듯이 식품가공 공정에 효소를 이용하는 것 외에도 malic acid, succinic acid, tartaric acid 등과 같은 유기산의 제조, 5'-IMP 나 5'-GMP와 같은 핵산계 조미료의 제조, 아스파탐, stevia의 쓴맛 제거 등 새로운 감미료의 제조, 아스파탐의 원료가 되는 페닐알라닌, 트립토판 등의 아미노산의 제조와 flavor와 fragrance의 제조에 효소를 이용한다.

#### 전망

식품산업에서의 효소이용 기술은 갑자기 대두된 것이 아니고 오래전부터 서서히 식품공업의 중요한 하나의 부분으로 발전해 왔다. 1940년 전만 하더라도 주로 품질에 나쁜 영향을 주는 식품내재 효소들(endogenous enzymes)의 불활성화에 연구의 초점이 맞추어 졌으며, 실제로 식품 원의 생산이나 식품가공에 본격적으로 외래 효소(exogenous enzymes)를 이용하기 위한 연구는 1940~1970년에 이루어졌다. 이러한 것이 1970년대에 들어와서 고정화 효소반응기가 개발되면서 식품공업에서 특히 당분산업이나 낙농 산업에서의 효소이용 기술은 괄목할 정도로 발전하였다. 전자를 제1세대 효소이용 기술이라고 볼 수 있고, 후자를 제2세대 효소이용 기술이라고 볼 수 있는데, 1980년대 이후에는 새로운 바이오테크놀로지의 대두로 식품공업에서도 효소를 이용한 새로운 공정 개발, 기존 공정의 개선, 새로운 공정 개발, 기존 공정의 개선, 새로운 제품 개발에 박차를 가하고 있어 이를 제3세대 효소이용 기술이라고 볼 수 있다. 즉 지난 10~15년간 빠른 속도로 발전을 하고 있는 유전자 재조합 기술과 80년대 중반부터 각광

Table 11. 전분당화에 이용되는 효소

공정	생성물	효소
	Malto dextrin	$\alpha$ -아밀라제 ( <i>B. amyloliquifaciens</i> 와 <i>B. lichenformis</i> )
액화	Maltose (비환원당의 $\alpha$ -1,4-glucosidic bond의 가수분해)	$\beta$ -아밀라제 <i>A. oryzae</i> 의 $\alpha$ -아밀라제
	Glucose (비환원당의 $\alpha$ -1,4-glucosidic bond의 가수분해)	<i>A. niger</i> 의 글루코아밀라제
	$\alpha$ -1,6-glycosidic bond의 가수분해	<i>B. acidopullulyticus</i> 의 pullulanase
이성화	glucose → fructose	<i>B. coagulans</i> 의 glucoseisomerase

을 받기 시작한 단백질공학기술 등을 이용한 효소의 경제적 생산과 안정성 향상을 도모함으로써 생산 원가를 절감하고, 최종 제품의 역가를 높이며 새로운 제품 및 공정을 창출하려는 시도가 이루어지고 있다. 그 예로써 Table 12에서 보는 바와 같이, 이미 식품 산업에 이용하고 있는 대부분의 효소 및 식품첨가제의 생산에 유전자 재조합기술을 도입하여 연구를 진행중이다.

또한 Table 13에서 보는 바와 같이 단백질공학을 이용하여 기존 효소의 내열성, 내용매성, 기질 특이성 등을 향상시키는 것 외에도, 자연계에 존재하지 않는 인공효소(xenozyme)의 개발, 알칼리나 고온 등의 특수 환경에서 분리되는 미생물에서 얻을 수 있는 신규효소의 탐색 및 이용, 조효소 보충을 위한 조효소 고정화 시스템의 개발, 효소이용 바이오센서, 효소의 active site만을 이용하는 synzyme, 항체를 이용하는 abzyme 등 새로운 효소의 개발 및 이용분야 확대에 대한 연구가 활발하게 진행하게 진행되고 있다.

유전공학이나 단백질공학, 분자생물학 등 첨단분야의 기술을 이용하여 효소기술을 발전 시킬 수 있는 여건이 성숙함에 따라 공업적으로 이용할 수 있는 효소가 많이 출현하고 있고 그 가능성도 무한하지만 여기에 못지 않게 중요한 것은 자연으로부터 새로운 효소를 얻기 위하여 미생물이나 식품의 스크리닝도 매우 중요하다.

Table 14에서 보듯이 최근에도 자연으로부터 내열성과 적정 pH 범위가 넓은 보다 나은 효소들이 스크리닝 방법

에 의하여 개발됨을 볼 수 있다. 또한 자연으로부터 스크리닝을 하다 보면 지금까지 알려지지 않은 새로운 효소를 발견 할 수 있는 행운을 얻을 수도 있다. 물론 새로운 생항제의 탐색을 위한 균주의 스크리닝에서와 같이 많은 돈과 인력이 필요 하지만 반대 급부도 그만큼 크다는 것을 간파해서는 안될 것이다.

이와 같은 기존의 방법과 동시에 새롭게 대두되는 기술을 이용하여 기존이거나 인공적으로 생산하는 새로운 효소를 얻음으로써 한 차원 높은 효소기술을 개발할 수 있을 것이며, 이를 위하여 현재 세계 각국에서 활발한 연구가 진행되고 있다. Table 15는 효소기술에 이용되고 있는 기존의 방법과 요즘 새롭게 대두되고 있는 방법으로 우리나라에서도 이 분야에 더 한층 관심을 가지고 연구를 하여야만 하겠다.

국내 산업적 효소 응용 산업을 구분하면 크게 당질 관련 산업, 일코올 발효 관련 산업, 피혁가공, 섬유공업, 제약공업, 세제공업 등으로 나눌 수 있다. 이들 산업의 경우에는 효소 생산회사가 각 효소의 응용에 관한 기본 기술 정보를 제공하며 필요할 때는 기술까지 제공되는 경우가 있다.

전술한 바와 같이 산업용 효소 제품들은 거의 외국제품에 의존함으로써 국내 효소 생산회사들이 외국 제품과 경쟁하기 위해서는 제품력이 우수한 제품을 생산해야 하며, 산업적으로 효소를 생산하기 위해서는 기본적으로 국내에서 필요로 하는 효소를 우선 생산해야 할 것이다. 더욱이 새로운 효소제품 개발에 주력해야 함은 당연한 일이다.

Table 12. Suggestions for improved enzymatic activity through genetic technology

Enzyme	Application	Useful improvement
$\alpha$ -amylase	starch liquefaction, saccharification	acid-tolerant and thermostable
amyloglucosidase	high fructose corn syrup	immobilized with higher productivity
esterses, lipases, proteases, etc.	flavor development	more specificity
glucose isomerase	high fructose corn syrup	Increased thermo-stability, lower pH optimum
limoninase	fruit juice debittering	more complete limonin degradation
protease	beer chill proofing	more specific
pullulanase	high fructose corn syrup	thermostable

Table 13. Positive effects of genetic engineering on enzyme activities

Enzyme	Method	Modification	New property
subtilisin	SSM	methionine <sup>222</sup> →alanine	greater bleach stability
T4 lysozyme	SSM	glycine <sup>166</sup> →aspartic, glutamin acids	altered substrate specificity
	SSM	isoleucine <sup>3</sup> →cysteine,then chemical cross-linking	increased thermo-stability
trypsin	SSM	glycine <sup>226</sup> →alanine	altered substrate specificity
tyrosyl-tRNA synthetase	SSM	cysteine <sup>35</sup> →serine	Km for ATP lowered increased enzyme activity
amidase	RM	serine → phenylalanine and others	change in substrate range
xanthine dehydrogenase or purine hydroxylase I	RM	alteration in relative position of catalytic and orienting sites	change in substrate range

Table 14. Some recently reported thermostable enzymes

Enzyme	Source	pH range <sup>1)</sup>	Temperature optimum <sup>2)</sup> (°C)	Stability <sup>3)</sup> (°C)
Protease	<i>Desulfurococcus mucosus</i>	5~10	85	95
	<i>Bacillus thermoruber</i>	5~11	45	70
	<i>Bacillus stearothermophilus</i>	5~9	70	<70
	<i>Thermomonospora fusca</i> YX	8~11	80	75 (pH 4.5) 70 (pH>8)
$\alpha$ -Amylase	<i>Thermoanaerobacter finnii</i>	3~7	90	80
			75	80
	<i>Clostridium thermosulphurogenes</i>	3~7	75	70 (-Ca <sup>2+</sup> )
		3~8	75	80 (+Ca <sup>2+</sup> )
Glucoamylase	<i>Clostridium thermohydrosulphuricum</i>	4~6.5	80	85 (+starch)
Pullulanase	<i>Thermus aquaticus</i> YT-1	5~7	>70	95
	<i>Clostridium thermohydrosulphuricum</i>	4~6.5	85	80 (-starch) 85 (+starch)
	<i>Thermoanaerobacter finnii</i>	5~7	90	80
Exo-(1-6) glucosidase	<i>Bacillus</i> sp. KP 1228	4.3~7.8	85	75
Xylanase	<i>Bacillus stearothermophilus</i> sp.	5~9	78	74
	<i>Thermoascus aurantiacus</i>	4.6~6.5	75	70

<sup>1)</sup>pH range over which approximately 50% of maximal activity is observed.<sup>2)</sup>Temperature of maximal activity under normal conditions.<sup>3)</sup>Approximate highest temperature at which enzyme can be heated for 30 min with 90% activity retention.

Table 15. Established and evolving tools of enzyme technology

Established areas
Purification and characterization
Mutagenesis and selection
Immobilized and chemical modification
Rapidly evolving areas
Protein engineering and three-dimensional structure determination
Enzymology in non-aqueous systems
Enzyme mimic and antibody-mediated catalysis
Use in organic synthesis

현 국내 효소시장 상황은 산업적 효소 이용 측면에서 볼 때 선진국가에서 생산되는 효소 제품을 자유롭게 수입 사용할 수 있는 상황이며 사용자 입장에서는 보다 유리하게 선호할 수 있는 상황이다. 따라서 국내 효소 생산 측면에서 기본 효소제품과 경쟁할 수 있는 품질, 가격이 유리한 효소제품을 생산해야 하는 것은 당연한 이치이며 새로운 효소 제품 개발에도 주력해야 할 것이다. 이러한 관점에서 기업, 학계 모두 효소 생산 급원(Source)의 검색, 선별 작업이 체계적으로 운영되어야 하며, 효소 생산균주의 개량 작업도 끊임없이 이어져야 할 것이다.

이렇게 함으로써 경쟁 우위의 우수한 생산력을 지닌 균

주 확보가 달성될 수 있으며, 연구실적 효소 개발이 산업적 생산 및 응용이 가능하도록 하기 위해 기업, 학계 모두 분야별 공동 협력이 절실히 요구되고 있다.

## 참 고 문 헌

- Shepherd G. 1986. The production and uses of microbial enzymes in food processing. In *Progress in industrial microbiology*. Adams MR, ed. Elsevier. Vol 23, p 237-283.
- Neidleman S. 1986. Enzymology and food processing biotechnology in food processing. Harlander S, Labuda TP, eds. Noyes Pub. p 37-56.
- Williams DC, Lin MH, Chen AO, Pangborn RM. 1986. Whitaker, Blanching JR of vegetable for freezing-which indicator enzyme to choose. *Food Technol* 40: 130-140.
- Stefansson G. 1986. Enzymes in the fishing industry. *Food Technol* 42: 64-65.
- West S. 1988. The enzymes maze. *Food Technol* 42: 98-102.
- Brody AL. 1990. Active packaging. *Food Engineering* 62: 87-92.
- Lin YL. 1986. Genetic engineering and process development for production of food processing enzymes and additives. *Food Technol* 40: 104-112.
- Hultin HO. 1983. Current and potential uses of immobilized enzymes. *Food Technol* 37: 66-82, 176.

9. Sproessler B, Plainer H. 1983. Immobilized lactase for processing whey. *Food Technol* 37: 93-95.
10. Anon. 1989. Shelf life of breads increased with enzyme systems. *Food Engineering* 61: 57-58.
11. Przybyla AE. 1989. Enzymes used for protein hydrolysate: debittering. *Food Engineering* 61: 51-52.
12. Gatfield IL. 1988. Production of flavor and aroma compounds by biotechnology. *Food Technol* 42: 111-122, 169.