

食品工業에서의 酵素의 利用

李 俊 植

〈한국과학기술원 생물공학과 교수〉

1. 서 론

식품공업에서 효소는 전통적으로 식품 가공시 제조 원가를 낮추거나 최종제품의 품질을 향상시키기 위하여 이용되고 있는데, 이때 이용하는 효소는 동식물, 미생물 등에서 얻을 수 있으며, 안정적 공급면에서 미생물 유래 효소를 주로 사용하고 있다(제1세대). 효소의 고정화는 효소 사용회수를 증가시키려는 기술로써 효소공정의 연속화, 자동화에 기여하였고, 이

를 제2세대로 할 수 있다. 최근에는 효소의 고정화 기술과 유전공학 및 단백질 공학기술이 발전함에 따라서 효소의 활성도와 안정성을 증가시킬 수 있는 가능성이 보임에 따라 식품공업에서의 효소 이용에 관한 연구는 가속화될 것으로 예상된다.

식품공업의 원료가 되는 농산물, 축산물과 수산물 등에 존재하는 효소 중 품질 저하를 일으키는 효소 및 이를 효소의 불활성화에 대한 방법의 연구에 의해, 어떤 식품에서는 품질 저하에 관여하는 효소(표 1)가 다른 식품에서는

〈표 1〉 Undesirable Activities of Endogenous Enzyme in Foods

Enzyme	Source	Effect
alliinase	onion	bitter flavor
carbon-sulfurylase	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
trimethylamine demethylase	fish tissue	toughens tissue
trimethyl-N-oxide reductase	fish tissue	overly fishy
xanthine oxidase	milk	oxidative rancidity

오히려 품질향상(표 2)에 관여함을 알게 됨에 따라 최근에는 이 효소들을 식품가공에 이용하려는 연구가 이루어지고 있다. 예를 들면, 우유 내의 리파제는 산패취(rancidity)를 내게 하기 때문에 우유가공시 가능한 한 불활성화를 하여야 하나, 치즈 제조시에는 이 리파제를 첨가함으로써 오히려 치즈의 향미를 향상시키므로 좋은 영향을 미칠 수 있다. 이와 같이 이중역할을 하는 효소는 많으며 이들 중 몇개의 예를 보면 표 3과 같다. 또한 식품의 내재적인 효소는 아니지만, 가공시 그 식품에 우발적으로 오염된 미생물의 효소에 의하여 품질이 저하되는 경우도 허다하다. 이와 같이 내재 효소나 오염에 의하여 일어나는 변화는 그 반응의 특성이 완전히 파악되어 있지 못하며, 동시에 반응을 인위적으로 조절할 수 없다는 점에서 여러가지 어려움이 있기는 하나, 앞으로 계속해서 연구를 하여야만 할 것으로 생각한다. 따라서 본고에서는 exogenous 효소를 중심으로 식품 공업에서의 효소 이용의 경제적·기술적 현황 및 전망에 관하여 간단히 고찰하고 여러 종류의 효소가 어떻게 이용되고 있으며 앞으로 어떻게 이용될 것인지에 대하여서도 간단히 논하고자 한다.

2. 효소의 이용과 전망

현재까지 알려진 효소의 종류는 2,100종이

되지만, 실제로 공업적으로 생산되는 효소는 20~30종에 불과하며, 주로 곱팡이, 세균 및 효모로 부터 추출한 효소이다. 연간 매출액은 1980년에 매출액이 미화로 50만불 이상되는 16개의 중요한 효소의 경우 3억불이던 것이, 1986년에는 22개 효소의 경우 4억불로써, 이 분야 전문가들은 원래 예측하였던 매출액보다 훨씬 떨어지는 것으로 결론을 내렸다. 그들에 의하면 그 이유로써 근래에 대두된 바이오테크놀로지 붐에 의하여 여러 회사들이 효소제조 공업에 참여하였으며, 이로인한 심한 판매 경쟁때문에 그 판매 가격이 5년 사이에 거의 반으로 하락이 되었기 때문이라고 주장하고 있다. 즉 1980~81년에 고온 아밀라제, 글루코 아밀라제, 글루코이소메라제 등의 효소를 이용하여 고과당 시럽(HFCS) 제조시 톤당 12불이던 것이 1986년에는 6~7불 정도 밖에 되지 않음으로 효소의 소비량은 증가하였으나 실제 판매액은 예상보다 증가하지 않았다는 것이다. 또한 공업용 효소의 생산량을 보면 1985년에 75,000톤이었고 이중 80% 가량이 가수분해 효소이다. 또한, 전체 효소 생산량의 60%는 단백질 분해효소이고, 30%는 탄수화물 분해효소이며, 3%가 지방질 분해효소이다. 나머지 7% 정도가 제약, 분석용 등 특수효소로 이용되고 있는 실정이다. 또한 이들 효소의 분야별 이용도를 보면 표 4와 같다.

이 표에서 보는 바와 같이, 식품공업에서는

〈표 2〉 Desirable Activities of Enzymes in Foods

Enzyme	Source	Effect
alliinase	garlic, onion	characteristic odor
collagenase	beef	tenderizer
myrosinase	mustard, cabbage, cress	pungent taste
lipoxygenase ⁺	fruits, vegetables	volatile flavor
aldehyde lyase ⁺		compounds: acids, alcohols, aldehydes,
alcohol dehydrogenase ⁺		ketones, esters
aldehyde oxidase ⁺		desirable color and aroma
esterases	cocoa, coffee, tea	
polyphenol oxidase		

〈표 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 proteins for modification of functional properties and solubility. Possible production of hydrolysates with specific flavors from fish, meat, yeast etc. Accelerated ripening and production of cheese. Bitterness removal from high protein.
	Aldehyde oxidase	Removal of soybean off-flavors
	Caffeinase	Decaffeination of coffee
	Diacetyl reductase	Off-flavor reduction of beer
	Limoninase	Bitterness elimination from citrus juice
	Ribonuclease	Reduction of fish odor
	Sulfhydryl oxidase	Off-flavor reduction from UHT milk
	Urease	Removal of bitterness from shark meat.

〈표 4〉 Market Share of Industrial Enzymes

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

Source : Chem. Eng. News, 64(37), 11(1986).

전체 효소생산량의 55%를 이용하고 있으며, 동물사료나 농업분야까지 합치면 60%의 효소를 이용하는 것으로 알려져 있어 식품공업에서의 효소이용 비중이 크다. 한편, 이들 효소의 생산을 회사 및 나라별로 보면 표 5와 같다. 즉 Novo(Denmark), Gist-Brocades(Netherlands), Miles(U.S.) 등 3회사가 전세계 시장의 55~70%를, Hansen(Denmark), Sanofi(France), Finnish Sugar(Finland) 등이 15%, 나머지 15% 정도는 40여개의 미국, 일본, 서독, 스위스, 영국 등 세계 각국의 규모회사들이 점하고 있는 실정이다. 한편 생산량이나 판매액으로 봐서 중요한 효소로는 아래에서 보는 바와 같이 4개로 분류할 수 있다.

- 주로 세탁시 얼룩을 제거하기 위하여 세척제에 넣어 이용하는 단백질 분해효소로, 전 시장의 25%를 점유한다.
- 시럽제조나 알콜제조에 이용하는 당화 효소로, 전 시장의 20%를 점유한다.
- 우유 가공이나 치즈제조 등 낙농 공업에서 이용하는 렌닌(rennin)으로, 전 시장의 10~15%를 점유한다.
- 이외에 포도주나 과일 주스 등의 청정을 위한 펙티나제(pectinase), 지방질 분해효소, 맥주의 혼탁을 방지하는 파파인과 제과용의 자당전화 효소(invertase) 등이 그 나머지의 시장을 점하고 있다.

〈표 5〉 Manufacturers of Commercial Enzymes

	Market share(%)
Novo Industri(Denmark)	35~40%
Gist-Brocades(Netherlands)	15~20%
Miles Laboratories(U.S.)	5~10%
Hansen(Denmark)	5%
Sanofi(France)	5%
Finnish Sugar(Finland)	5%
All others	15%
Total	100%

Source : Chem. Eng. News, 64(37), 11(1986).

앞에서도 논하였지만, 현재 세계 각국에서는 새로운 바이오테크놀로지의 대두로, 식품공업에서도 효소를 이용한 새로운 공정개발, 기존 공정의 개선, 새로운 제품개발에 박차를 가하고 있는 실정이다. 특히 일본에서는, 정부(농림수산성)의 주도 아래 54개의 기업체가 “식품산업 바이오리액터 시스템 기술연구조합”을 1984년에 설립하여 5개년 계획으로 탄수화물, 단백질, 아미노산 및 유기산, 지방질 등 4개 분야에서 각각 5개의 연구과제를 선정하여, 각 연구과제당 식품제조업체, 효소제조업체, 가공기계제조업체 및 계측 분석기기 제조업체 등이 그룹을 형성하여(표 6) 일사불란하게 연구개발에 심혈을 기울이고 있다. 금년이 이 계획의 4

년째가 되는 해로 이미 상당한 성과를 얻고 있으며 과제에 따라서는 공업화를 위한 파이롯트 공장을 설립한 것으로 알려져 있다. 이 연구의 연차별 사업예산과 연차계획표는 각각 표7 및 표8과 같다.

한편 지난 10~15년간 괄목할만한 발전을 보인 유전자 재조합 기술과, 80년대 중반기부터 각광을 받기 시작한 단백질 공학기술 등을 이용한 효소의 경제적 생산과 안정성 향상을 도모함으로써 생산원가를 절감하고, 최종제품의 역가를 높이며 새로운 제품 및 공정을 창출하려는 시도가 이루어지고 있다. 그 한 예로써 표9와 10에서 보는 바와 같이, 이미 식품공업에서 이용하고 있는 대부분의 효소 및 식품첨가제의 생산에 유전자 재조합 기술을 도입하여 연구를 진행중이다. 단백질 공학을 이용하여, 위에서 본 바와 같이, 기존 효소의 내용매성, 내열성, 기질 특이성 등을 향상시키는 것 외에도 자연계에 존재하지 않는 인공효소(xenoenzyme)를 만들 수도 있고, 알칼리, 고온 등의 특수환경에서 분리되는 미생물에서 얻어진 신규효소의 탐색 및 이용, 조효소 보충을 위한 조효소 고정화 시스템의 개발, 효소이용 biosensor, 효소의 active site만을 사용하는 synzyme, 항체를 이용하는 abzyme 등을 이용하는 등, 효소이용은 제3세대에 돌입하고 있다.

제1세대의 효소이용의 경우에는 이용하는 효소가 식품내재의 효소이거나 식품의 외부로부터 첨가하는 효소이거나 간에 모두 천연 그대로의 효소이며, 이들은 자연발생적으로 진화한 생체촉매로써, 이들 효소와 이들의 전통적인 이용조건은 이들의 공업적인 이용조건과 같다고는 볼 수 없다. 소비자들의 요구에 의하여 식품 가공업이 점점 발전함에 따라서, 천연 효소의 이용만으로는 소비자들을 만족시킬 수 없게 되었고, 효소의 이용양상도 제품의 특성과 효소의 공업적 기능을 최적화 하기 위하여 인공효소(xenoenzyme), synzyme, abzyme 등을 이용하는 것은 당연한 추세이며, 효소의 구조와 활성도의 관계가 밝혀짐에 따라 앞으로 이 방면의 연구도 다른 분야에서와 같이 식품공업에

〈표 6〉 日本食品産業 바이오리액터시스템 技術研究組合의 課題名 및 研究그룹

研究部門	그룹 番号	業種 課題名	食品製造業	酵素製造業	加工機械 製造業	計測分析 機械製造業
炭水化物	1	澱粉糖의 製造	王子コンスタチ 三井製糖	三井製糖	小松川化工機	石川製作所
	2	글루코신 - α-사이클로 덱스트린의 製造	塩水港製糖 昭和産業 日研化學 산토리(株)	塩水港製糖	오르가노(株) 日東電氣工業	
	3	水分活性調整用糖物質의 開發	新日本 化學工業(株)		日立造船(株)	
	4	올리고당의 製造	日本食品工業(株)	기린비누(株)	千代田化工建設	
	5	해태로 올리고당의 製造	明治製藥(株)	明治製藥(株)	電氣化學工業	橫河北辰電氣 島津製作所
蛋白質	6	小麥글루тен으로 부터의 食品 素材의 製造	日清製粉(株)	오리엔탈 酵母工業(株)	三菱重工(株)	
	7	豆乳에 의한 新食品의 開發	協同乳業(株)	東洋釀造(株)	三井造船(株)	
	8	機能性 蛋白質의 製造(大豆)	不二製油(株)	天野製藥(株)	三菱化工機	
	9	機能性 蛋白質의 製造(乳)	雪印乳業(株)	天野製藥(株)	岩井機械工業	
	10	機能性 蛋白質의 製造(血液)	프리마텍(株)	東洋釀造(株)	栗田工業(株)	東洋紡績(株)
아미노酸 및 有機酸	11	魚蛋白質의 分解	燒津水產化學 工　業	와가모도(株) 製　藥(株)	曾我製作所	
	12	各種蛋白質 原料의 分解	기고망(株)	기고망(株)	栗田工業(株)	
	13	熟成白醬油의 製造	正田醬油(株)	오리엔탈酵母 工業(株)	日　清 엔지니어링	오리엔탈酵母 工　業(株)
	14	다마리와 같은 調味液의 製造	산비시(株)	天野製藥	日本車輛製造	
	15	好氣的 酵素法에 依한 高濃度 食酢의 製造	큐 - 피(株)	큐 - 피(株)	小松川化工機	日本車輛製造
脂　肪　質	16	對称型 트리글리드의 製造	旭電化工業	名糖產業(株)	三菱化工機	
	17	食用油脂에의 機能性 付與	아지노모도(株)	天野製藥(株)	日　揮(株)	
	18	大豆 래시틴의 改質	(株) 야쿠르트 本社	(株) 야쿠르트 本社	(株) 新瀉鐵 工所	
	19	熟成고기 香味의 開發	伊藤　蔵(株)	유니티카(株)	芝浦製作所	
	20	魚油로부터의 食品素材의 製造	長谷川香料 日本油脂(株)	東洋釀造(株)	三鬼エンジニアリング	

〈표 7〉 일본 식품 산업 바이오리액터 시스템 기술 연구조합의 연차별 사업 예산

(단위 : 1,000 Yen)

연 차	사업예산	보조금
1984	441,156	205,878
1985	553,228	243,908
1986	(567,850)	(258,530)

서도 활발하게 진행될 것으로 예측된다. 이와 같은 연구는 표 11과 12에서 보는 바와 같이 이미 시작이 되었다.

한편, 국내 식품공업의 효소이용 현황은, 대부분의 국내생물공업 관련 산업체가 그려하듯이 영세성을 벗어나지 못하고 있다. 표 13에서 보듯이 식품공업에서 이용하는 효소의 국내 생산은 50억원에도 못미치며, 수입분을 합쳐서도

〈표 8〉 일본 식품 산업 바이오리액터 시스템 기술 연구조합 연차 계획표

시험항목	년차	1	2	3	4	5	6	7	비 고
1. 바이오리액터									
1) 효소화학적 검토									<ul style="list-style-type: none"> • 미생물의 검색, 배양, 효소의 분리, 정제 • 이화학적 성상 • 고정화 담체의 선택, 고정화 방법의 확립 • 최적 반응조건의 설정, 리액터형의 검토
2) 고정화									
3) 바이오리액터									
2. 바이오센서									<ul style="list-style-type: none"> • 제조 공정관리를 위한 바이오센서의 개발
3. 시스템화									<ul style="list-style-type: none"> • 각 그룹의 목적에 맞는 바이오리액터의 시스템화
4. 품질평가									<ul style="list-style-type: none"> • 품질평가기준, 품질평가시험, 바이오리액터 시스템의 운전 관리 시험

〈표 9〉 Food Processing Enzymes and Food Additives Used in The U.S. Food Industry That Benefit From Genetic Engineering Technology

Category	Example	Reference
FOOD PROCESSING ENZYMES		
Starch processing	α -Amylase β -Amylase Glucoamylase Glucose isomerase	Palva(1982) Friedberg and Rhodes(1986) Innis et al.(1985) Worcha et al.(1983)

	Pullulanase	Takizawa and Murooka(1985), Michaelis et al.(1985), Chapon and Raibaud(1985)
Dairy products	Rennin, Lipase	Nishimori et al.(1981)
Brewing	Lactase	Sreekrishna and Dickson(1985), Hirata et al.(1985)
	Amylases	Palva(1982), Erratt and Nasim(1986)
	Proteases	Vasantha et al.(1984), Jacobs et al.(1985), Nagami and Tanaka(1986)
Wine / fruit / vegetable processing Fuel alcohol	Pectinases	Lei et al.(1985)
	Amylases	Palva(1982), Friedberg and Rhodes(1986)
	Glucoamylase	Lnnis et al.(1985) Erratt and Nasim(1986)
FOOD ADDITIVES		
Low-calorie products	Aspartame	Doel et al.,(1980)
	Thaumatin	Edens et al.,(1982 ; 1984)
Flavor enhancers	Glutamic acid	Yoshihama et al.(1985)
	5'-Ribonucleotides	Miyagawa et al.(1986)
Human and animal diet supplements	Amino acids	Hamilton et al.(1985), Smith et al.(1986)
	Vitamins	Pramik(1986)
Stabilizing agents	Xanthan gum	Harding et al.(1986)
Preservatives	Cecropin	Hofsten et al.(1985)

1) Reference of the article by Yun-Long Lin in Food Technology, 40(10), 104-112(1986)

〈표10〉 Suggestions for Improved Enzymatic Activity through Genetic Technology.

Enzyme	Application	Useful Improvement	Ref. ^a
α -amylase	starch liquefaction, saccharification	acid-tolerant and thermostable	37
amyloglucosidase	high fructose corn syrup	immobilized with higher productivity	38
esterases, lipases, proteases, etc.	flavor development	more specificity	39
glucose isomerase	high fructose corn syrup	increased thermostability, lower pH optimum	40
limoninase	fruit juice debittering	more complete limonin degradation	41
protease	beer chill proofing	more specific	42
pullulanase	high fructose corn syrup	thermostable	38

1) Reference no. of the article by S. Neidleman in "Biotechnology in Food processing"(ed. by S. K. Harsander and T. P. Labuza), Noyes Pub., p.43(1986)

〈표11〉 Effects of Chemical Modification on Enzyme Activity

Enzyme	Chemical Modification	Effect	Ref. ¹⁾
α -amylase (<i>Bacillus subtilis</i>)	acetylation with P-nitro-phenyl acetate	increased thermostability above 70°C, reduced thermostability below 67°C	46
carboxypeptidase A(mammals)	acetylation or iodination of active site tyrosine	increased esterase and eliminated peptidase activity	47
rennet (<i>Mucor pusillus</i>)	acylation with anhydrides	up to 2-fold increase in milk coagulation activity	48
rennet (<i>Mucor species</i>)	methionine oxidation as with H ₂ O ₂	decreased thermostability for easier inactivation during pasteurization in cheese making	49
thermolysin (<i>Bacillus thermoproteolyticus</i>)	acylation with amino acid N-hydroxysuccinimide esters	increase in activity up to 70 fold	50

1) Reference no. of the article by S. Neidleman in "Biotechnology in Food processing" (ed. by S. K. Harlander and T. P. Labuza), Noyes Pub., p.45(1986)

〈표12〉 Positive Effects of Genetic Engineering on Enzyme Activities

Enzyme	Method	Modification	New Property	Ref. ¹⁾
subtilisin	SSM	methionine ²²² alanine	greater bleach stability	65
	SSM	glycine ¹⁶⁶ aspartic, glutamic acids	altered substrate specificity	66
T4 lysozyme	SSM	isoleucine ³ —cysteine, then chemical crosslinking	increased thermostability	67
trypsin	SSM	glycine ²²⁶ alanine	altered substrate specificity	68
tyrosyl-t RNA synthetase	SSM	cysteine ³⁵ —serine	K _m for ATP lowered, increased enzyme acitivity	69
amidase	RM	serine → phenylalanine and other	change in substrate range	70
xanthine dehydrogenase or purine hydroxylase	RM	alteration in relative positions of catalytic and orienting sites	change in substrate range	71

1) I Reference no. of the article by S. Neidleman in "Biotechnology in Food processing" (ed. by S. K. Harlander and T. P. Labuza), Noyes Pub., p.47(1986).

70억원을 넘지 못하는 실정이다. 이를 순수 식품가공에 이용하는 효소만 생각하면 더욱 그 양이 적다고 하겠다. 이와 같이 규모면에서 보

잘 것 없기는 하지만, 최근 2~3년간 몇개 식품기업체에서 효소를 이용하려는 시도가 이루어지고 있음은 고무적인 현상이라고 생각된다.

〈표13〉 주요효소제품의 국내생산(연매출액) 및 수입액(1986)

효소제품	국내전체시장(원)	생산업체
조효소제		
탁주용	10 억	삼성곡자 12개 업체
주정용	30 억	배한산업, 유한산업 등 7개 업체
액화효소(식품용)	5 억	태평양화학
액화효소(공업용)	5 억	태평양화학, 삼원화학 등 5개 업체
피혁가공용	4 억	태평양화학, 대동화학
기타근육연화용	2 억	태평양화학
의약용		
소화제	5 억	태평양화학, 동아제약, 경기이화학
진단시약	10 억	영동제약 등
유로키나제	55 억	녹십자
수입효소제		
이성화당제조	20 억	NOVO, CPC, MKC 등
식품 및 공업용	20 억	NOVO, MKC 등
의약용	5 억	Miles 등
세제용	25 억	NOVO, Gist-Brocades, MKC 등

박 영훈, 정 교민 : 국내 효소공업의 현황과 전망, 생물공학의 공정개발과 산업화, 한국화학공학회, 한일교류세미나(1987)

3. 효소 이용 공정

현재 상업적으로 판매가 되고 있는 효소는 표 14에서 보는 바와 같으며, 이들 효소를 이용하는 전형적인 식품가공분야는 표 15에서 보는 바와 같다. 일반적으로 효소는 표 16에서 보는 바와 같이 식품의 조직감, 모양, 영양가, 맛, 냄새 등을 조절하기 위하여 식품가공 공정을 거치는 동안 첨가하게 된다. 물론 최종제품의 품질은 효소에만 의존하는 것이 아니고 다른 가공조건도 고려하여야 하며, 대부분의 식품은 그 구성 성분이 매우 복잡하기 때문에 소비자

〈표15〉 Typical Applications of Enzymes in Food

〈표14〉 Commonly Advertised Enzymes

Alpha Amylase	Beta Amylase	Amyloglucosidase
Bata glucanase	Pentosanase	Cellulase
Hemicellulase	Pectinases	Lactase
Glucose Isomerase	Alkaline Proteinases	Neutral and Acid Proteinases
Microbial Rennets	Invertase	Glucose Oxidase
Lipase		

Starch Processing	Whey Utilization
Flour Treatment	Egg Concentrates
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 Processing	

〈Ⅵ16〉 Applications of Selected Exogenous Enzymes in Food Processing

Enzyme	Class ¹⁾	Source ²⁾	Substrate	Function
aminoacylase	H	B	D,L-amino acids	L-amino acid production
α -amylase	H	B,F,P	starch	liquefaction to dextrans, brewing, proper volume in baked goods, confectionery
β -amylase	H	P	starch	maltose production, brewing, proper volume of baked goods
anthocyanase	H	F	anthocyanine glycoside	decolorization of juice / wine
catalase	OR	F,M	hydrogen	milk sterilization, cheese making
cellobiase	H	F	cellobiose	ethanol production, juice clarification
cellulase	H	F	cellulose	ethanol production, juice clarification, extraction processes
cystein desulfhydrase	H	B	β -chloro-L-alanine + sodium sulfide	L-cysteine synthesis
glucoamylase	H	F	dextrins	degradation to glucose
D-glucose isomerase	I	B	D-glucose	high fructose corn syrup
D-glucose oxidase(±catalase)	OR	F	D-glucose, oxygen	flavor and color preservation in eggs and juices
hemicellulase	H	B,F	hemicellulose	clarification of plant extracts
hesperidinase	H	F	hesperidin glycoside	juice clarification
hydantoinase	H	B	hydantoins of D-amino acids in D, L mixtures	D-amino acid production
invertase	H	Y	sucrose	production of invert sugar, chocolate manufacture
lactase	H	F,Y	lactose	glucose production from cheese whey, improve milk digestibility
lipase	H	B,F,M	lipid	cheese ripening, chocolate manufacture, modify milk fat for sausage curing
lipoxidase	OR	P	carotene	bleaching agent in baking
melibiase	H	F	raffinose	improve sucrose production from sugar beets
naringinase	H	F	naringin glycoside	juice debittering
pectinase	H	F	pectin	wine / fruit juice clarification, viscosity reduction in fruit processing, coffee and tea processing
protease	H	F,M,P F B,F,M B P M B	protein protein casein protein protein protein protein	meat tenderizer condensed fish solids cheese making dough conditioner sausage curing beer haze removal peptone manufacture soy sauce manufacture
pullulanase	H	B	amylopectin	beer production, improve glucose and maltose production
L-tryptophanase	H	B	indole + serine, pyruvic acid + NH_4^+	L-tryptophan or indole + production
β -tyrosinase	H	B	phenol + pyruvic acid + NH_4^+	L-tyrosine production

1) H=hydrolase ; OR=oxidoreductase ; I=isomerase

2) B=bacteria ; F=fungi ; M=mammals ; P=plants ; Y=yeast

가 원하는 식품을 만들기 위하여서는 오랜 경험과 과학적인 지식이 필수적이다. 다음은 효소를 이용한 공정의 대표적인 예들을 간단히 기술하고자 한다.

(1) 제빵 및 제과

제빵 및 제과 공정에서는 아밀라제나 단백질 분해효소를 이용하여 밀가루내의 전분과 단백질인 글루텐을 가공하게 되는데, 밀가루내의 아밀라제나 외부로 부터 첨가한 아밀라제에 의하여 부분적으로 가수분해된 전분을 60~65°C에서 젤라틴화(gelatination) 하는 과정에서 효소를 불활성화시키는 동시에 빵의 부피를 증가시키고 크러스트(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 가스 생성, 반죽(dough) 내의 가스 유지, whitening이나 browning 등을 증가시킨다.

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

(2) 양조 공업

양조 공정의 흐름도는 그림 1과 같으며, 양조 공업에서 이용되는 효소는 표 17에서 보는 바와 같이 곰팡이나 세균으로부터 얻은 여러 종류의 아밀라제, 아밀로글루코시다제, 글루카나제, 단백질분해효소를 이용하여, 풀룰라나제

(pullulanases), 펜토사나제(pentosanases) 등은 밀, 수수 등을 adjunct로 사용할 경우 이용한다. 양조공업은 오랜 전통을 가진 공업이지만 새로운 원료(adjunct) 등을 이용하는 경우에 여과를 원활하게 하고, 몰트의 개량과 저칼로리 맥주 등의 제조를 위하여 위와 같은 여러 종류의 효소를 이용한다.

(3) 낙농 공정

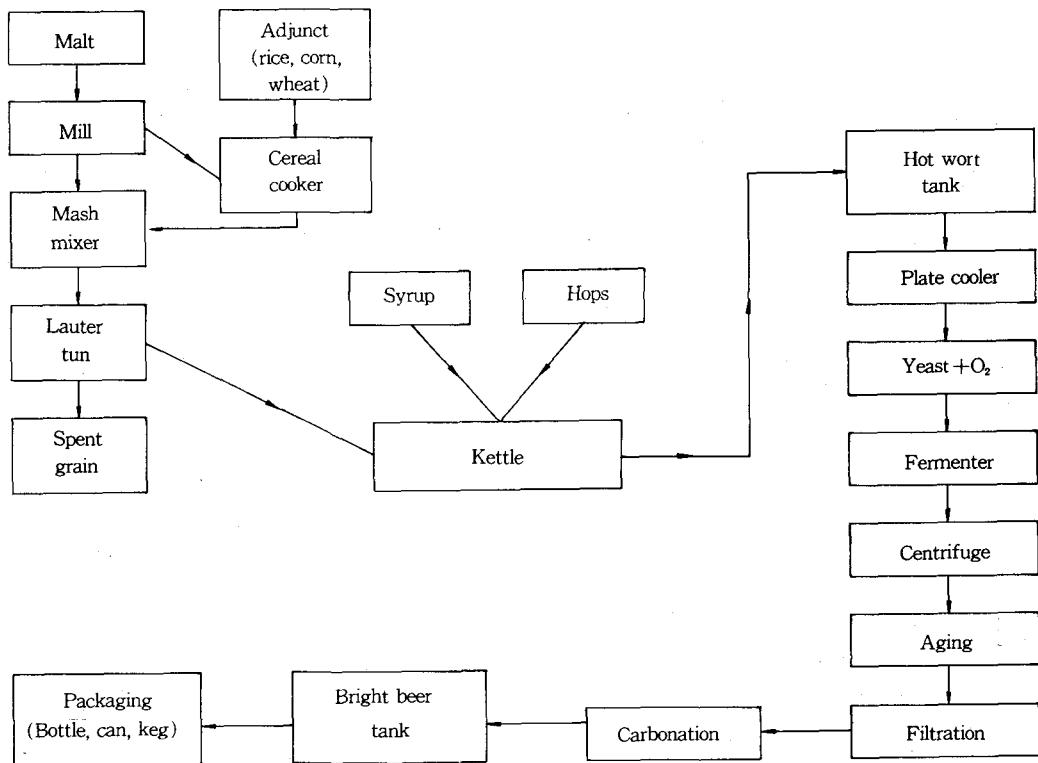
우유를 가공하는 낙농공정은 치즈 생산과 발효 낙농제품 생산(발효유 및 유산균 음료, 고형 요거트)으로 구분되며 효소를 이용하는 공정으로는 치즈 생산과 감미료 제조를 위한 공정, 그리고 살균제인 H_2O_2 를 제거하는 공정을 들 수 있다.

가. 치즈제조 공정(레닌)

치즈제조 공정은 그림 2와 같으며 이 공정에서 사용하는 효소는 송아지의 제4위(abomasum)에서 추출한 렌닌, *Mucor miehei*, *M. Pusillus* 및 *Endothia parasitica* 등에서 얻은 미생물 렌넷(rennet)과, Genencor사, Genex사, Dairyland Food Laboratories 등에서 유전 공학적으로 개발한 chymosin 유도체와 Celltech 사에서 송아지 chymosin을 효모, 대장균에 클론하여 생산한 효소들이 있으며 pH6.0에서 15초간의 pasteurization 처리 후에도 활성을 나타내는 효소들을 개발하고 있다. 또한 앞에서 언급한 바와 같이, 소량의 리파제를 첨가하여 치즈의 맛을 향상시키기도 한다.

나. 감미료 제조공정(유당분해효소)

치즈공정의 부산물인 유당을 유당분해효소(lactase(β -galactosidase))로 분해하여 감미료로 이용하려는 연구가 1970년대 중반의 설탕가격 파동 때 시도되었으나, 그 후 설탕가격의 하락으로 주춤한 상태이지만, 아직도 whey의 이용, 아이스크림이나 농축밀크 성분의 장기 저장시 볼 수 있는 유당의 결정화 방지, 맛성분을 첨가한 음료수의 제조 등에 활발한 연구가 진행되고 있다. 유당분해효소 생산균주는 효모인 *Kluyveromyces fragilis*, *K. lactis*, 곰팡이인 *Aspergillus niger* 및 *A. oryzae* 등이며, 생물반응기



〈그림 1〉 Schematic diagram of the brewing process

〈표17〉 Enzymes in the Brewing Industry

	Activit Type	MYLASE fungal	PROTEINASE bacterial	GLUCANASE bacterial	OTHER bacterial	Point of Addition
Application						
ADJUNCT liquefaction		x				Dectection vessel / cooker
ADJUNCT increase			x			Mash-in
BARLEY brewing I			x	x		Mash-in
BARLEY brewing II						
EXTRACT improvement				x		Mash-in
FERMENTABILITY increase						
FILTRATION problems, wort				x		Mash-in
FILTRATION problems, beer					x	Fermentation
FILTRATION problems, wheat					x	Mash-in
FILTRATION problems, sorghum					x	Dectection vessel / cooker
HAZE problems, glucan					x	FV or maturation tank
LOW CARBOHYDRATE beer I	x(1)					Mash-in
LOW CARBOHYDRATE beer II	x(1)					Fermentation

LOW CARBOHYDRATE beer	x	x(2)		Fermentation
MALT improvement		x		Mash-in
MALT EXTRACT I		x	x	Mash-in
MALT EXTRACT II	x	x	x	Mash-in
NITROGEN control		x		Mash-in
SET MASH	x	x		Add to mash to reduce viscosity Cool to 65 C then add enzyme
STARCH POSITIVE mase		x		Add to Lauter/ mash - filter
STARCH POSITIVE wore	x			Fermentation

(1)=AMYLOGUCOSIDASE

(2)=DEBRANCHING ENZYME

로는 회분식과 유리담체에 고정화한 효소를 이용하여 연속식 반응기와 cellulose acetate fiber-membrane에 의한 연속식 반응기에 관한 연구가 있다.

다. H₂O₂제거 공정(catalase)

우유의 살균시 H₂O₂를 첨가하는데 살균이 끝난 후 이를 제거하기 위하여 *A. niger*에서 얻는 catalase를 이용한다. 이 효소는 pH6.5~7.5와 5~45°C에서 H₂O₂를 물과 산소로 분해하지만, 치즈생산에는 아미노산의 산화와 단백질의 생물값(biological value)을 감소시킬 우려가 있기 때문에 주의를 요한다.

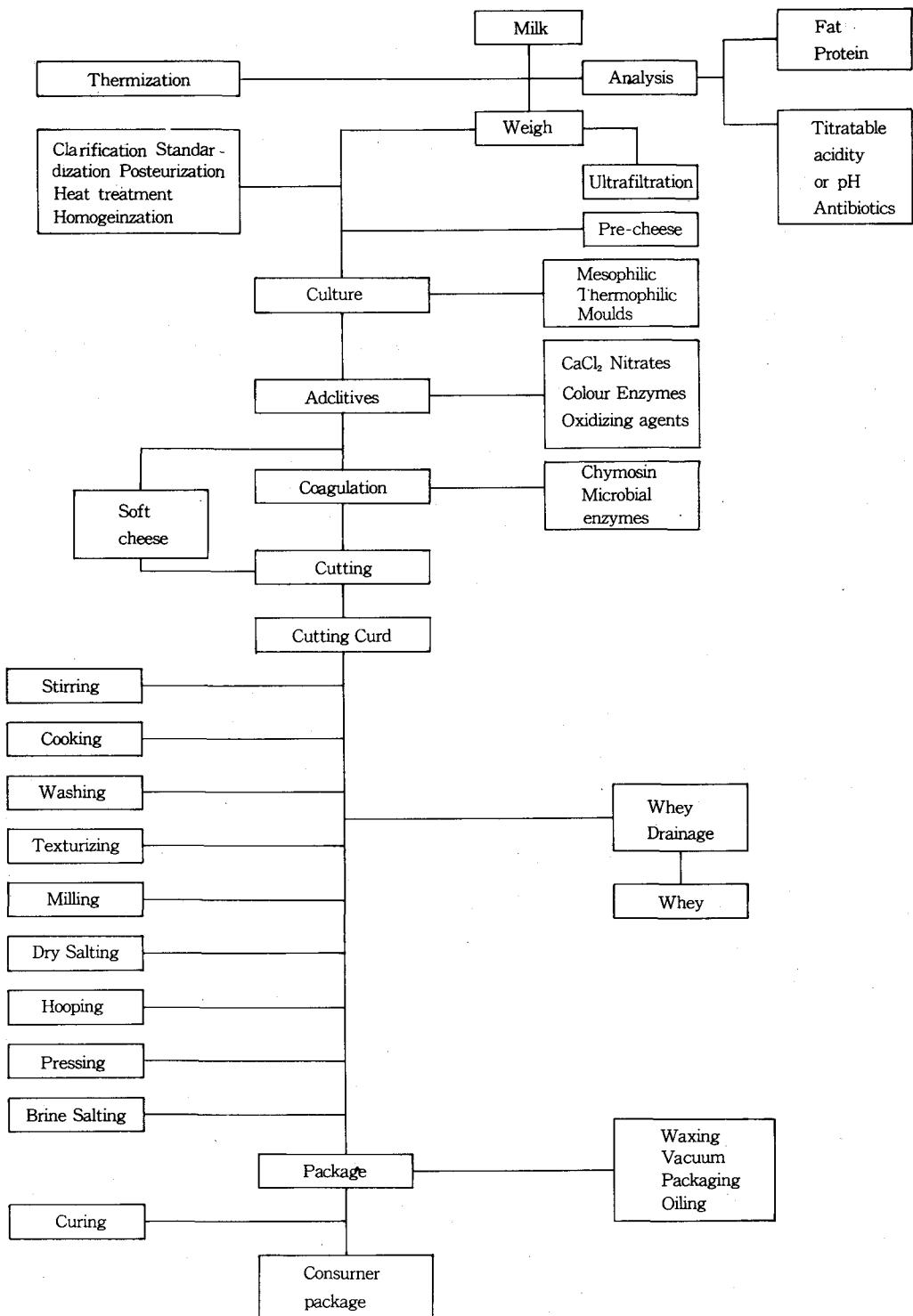
(4) 단백질 가수분해물(hydrolyzate) 가공 공정

오늘날 이용되고 있는 여러 종류의 미생물 유래의 단백질 분해효소의 특성은 표18에서 보

는 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. 이 때 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 만들 수도 있으나, 이는 공업적으로는 아직 불가능하고 다음과 같은 3가지 방법을 이용한다.

〈표18〉 Properties of Various Microbial Proteinases Available Today

Enzyme	Source	pH Optimum	Temp(°C) Optimum	No of bonds cleaved
Fungal acid	<i>Aspergillus saitoi</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
Bacterial neutral	<i>Bacillus subtilis</i>	5~7.5	50	6
Bacterial alkaline	<i>Bacillus licheniformis</i>	8~9	55	7

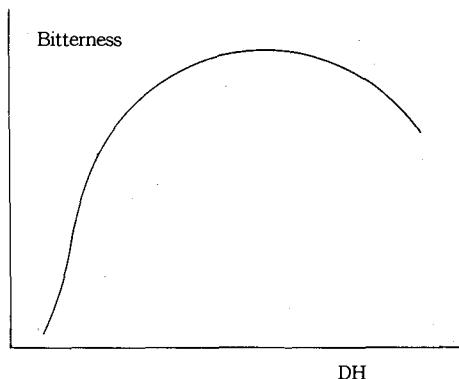


〈그림 2〉 Flow diagram of the cheese making process

- Soft drink 강화목적으로 첨가한 수용성 가수분해물 내의 단백질 분해효소를 불활성화 시키기 위하여 유기산을 첨가하거나, 회복기에 있는 환자나 소화장애 환자를 위한 카제인 가수분해물 식품에 인산을 첨가함으로써, 쓴맛을 masking하는 방법이다.

- 크로마토그래피나 용매추출을 통해 쓴맛을 제거할 수 있으나 공정이 비싸다.

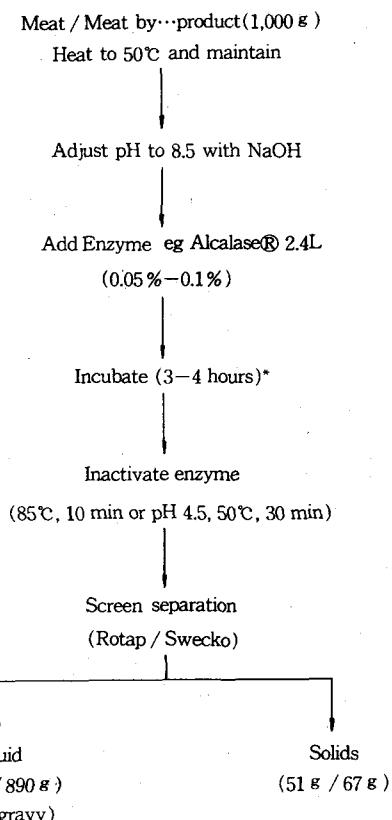
- 쓴맛과 가수분해도(degree of hydrolysis)의 관계는 그림 3에서 보는 바와 같으므로 쓴맛이 많이 나기 전에 가수분해 반응을 종식시키거나, 특수한 분해효소를 이용하여 쓴맛의 생성을 미리 방지하는 방법 등이다.



〈그림 3〉 Expected relationship between bitterness and DH.

단백질 가수분해물을 가공하는 공정에 이용되는 원료단백질은 여러가지가 있으나 그 중 몇 가지 예를 보면, 쇠고기나 쇠고기 부산물(그림 4), 콩과 같은 식물성 단백질(그림 5), 도살장에서 나오는 소의 피(blood)와 같은 부산물의 이용(그림 6) 등이며, 두유제조시 단백질 분해효소를 이용하면 더 많은 단백질을 추출할 수 있고 고형물도 증가하는 것으로 알려져 있다(그림 7). 이 공정에서 효소분해 시간이 너무 길면 쓴맛이 나므로 주의해야 한다. 일본 식품산업 바이오리액터 시스템 기술 연구조합의 프로젝트의 하나로 수행한 연구에서는 우유단백질을 단백질 가수분해효소로 분해하여 용해

성, 유화성, 기포성이나 소화 흡수성 등과 같은 기능특성이 있는 새로운 식품을 만들었으며, 효소분해에 의하여 생성되는 아미노산이나 peptide의 정량을 위하여 바이오센서를 개발하였는바 측정감도가 높고 재현성이 우수하였다.

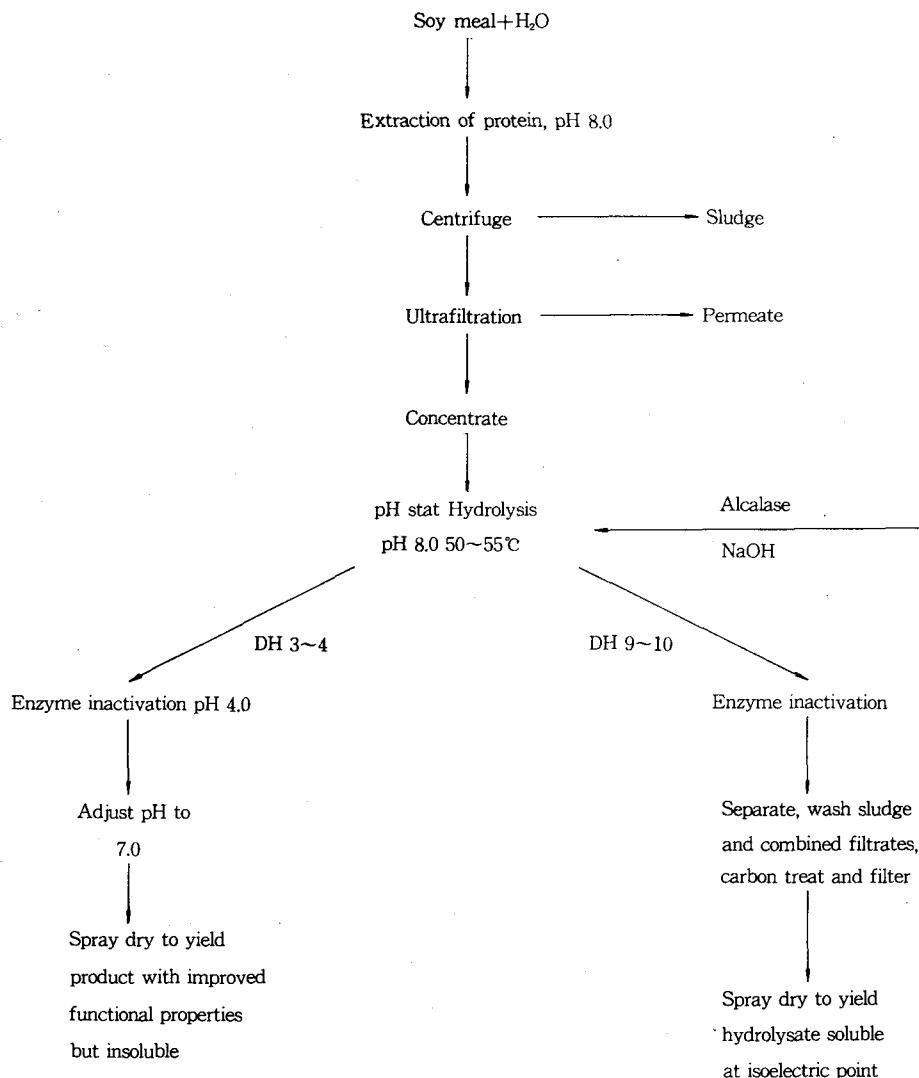


* This will give maximum hydrolysis,
not necessarily optimal palatability.

〈그림 4〉 Production of meat digest.

(5) 시럽(syrup) 제조 공정

시럽은 전분을 산이나 효소를 이용하여 가수분해하여 제조하는데, 현재의 경우 주로 효소 이용에 의하여 제조하고 있다. 그 이유로는 효소를 이용하면 높은 특이성(specificity), 부산물 생성의 감소, 높은 수율, 가공조건의 온화 등으로 제조원가를 최소화 할 수 있는 점 등이



〈그림 5〉 Production of soy hydrolysate.

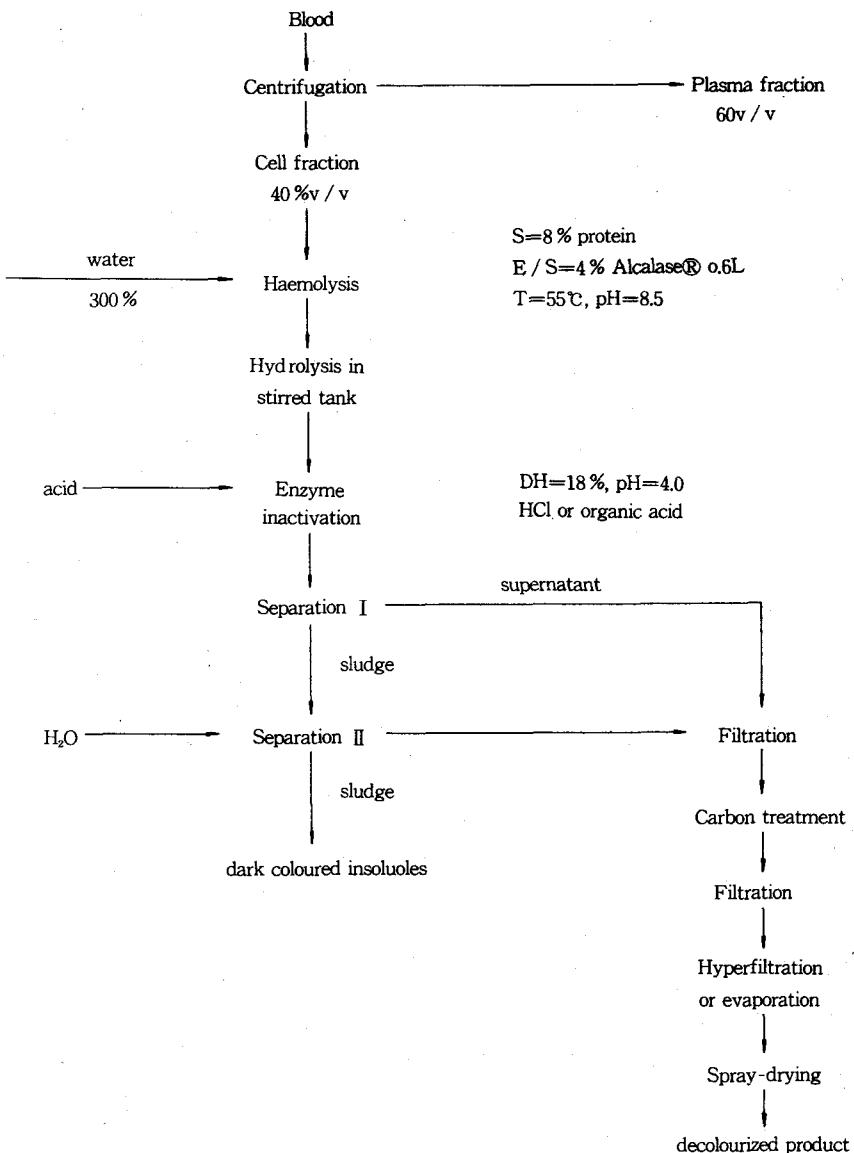
다. 제과 및 제빵, 양조, 알콜 생산에도 널리 사용되지만 당뇨병 등 여러 관점에서 대체 감미료로 사용되는 시럽은 그 자체로도 산업성이 있다. 표19의 응용예에서 보는 바와 같이 시럽은 포도당·과당·말토스 등의 혼합물이며 식품공업의 특정한 요구에 따라서 그 목적에 맞게 임의로 여러 종류의 시럽을 제조할 수 있다.

전분의 당화 공정은 크게 나누어서 액화(liquefaction), 당화(saccharification), 이성화(isomerization) 등이 있다. 각 공정에 이용되는 효

소의 종류는 표20에서 보는 바와 같다.

(6) 포도주와 쥬스의 제조 공정

과실에는 pectin이 헤미셀룰로스와 함께 과실세포를 결합케하여 과실의 조직을 형성하고 있는데, 포도주나 쥬스의 제조공정 중에 높은 점도 때문에 여과에 문제가 있고, 높은 혼탁도 때문에 품질에도 영향을 미친다. 이들 문제를 해결하기 위하여 pectinase를 이용하는데, 이 효소는 galacturonic acid의 카르복실기와 메탄



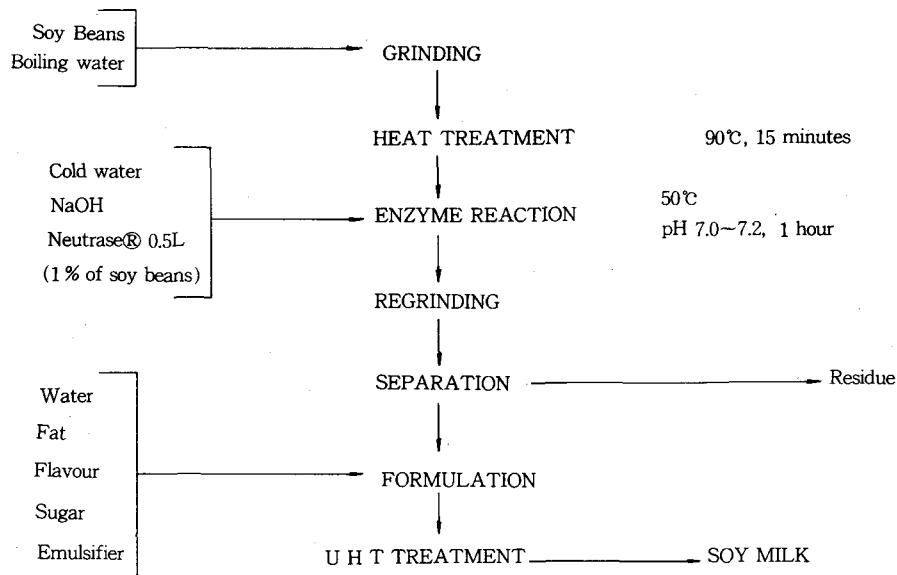
〈그림 6〉 Possible Process for enzymatic treatment of blood

올 그룹사이의 에스테르 결합을 절단하는 pectin 에스트라제와 galacturonic acid 사이의 α -(1-4) 결합을 가수분해하는 가수분해효소(hydrolyase) 와, 결합물을 첨가하지 않고 절단하는 transeliminase 등의 복합효소이다. 완전히 익지 않은 과실에는 약간의 전분이 존재하는데 이를 제거하지 않으면 Pectin의 경우와 마찬가지로 공정중 여과 문제와 최종제품을 탁하게

만든다. 따라서 전분을 제거해야 하는데 이때 글루코 아밀라제를 이용하여 Pectinase중의 한 성분으로 존재하는 β -글루카나제도 여과문제 와 포도주나 쥬스의 혼탁도를 줄이는 데 기여한다.

(7) 폐수처리 공정

반응의 특이성 때문에 부산물의 생성이 비교적 적은 효소 반응에서는 폐기물이 적으나 일



〈그림 7〉 Flow Sheet for soya milk

〈표19〉 Utilization of Enzyme Prepared Syrups

By means of enzymes, a syrup can be tailored to suit any particular requirement of the food industry

Confectionary	High conversion syrup	High sucrose replacement levels possible Better viscosity profiles Less hygroscopic Products
Soft drinks	High maltose syrup High fructose syrup	Moisture and texture control in soft confectionary Sweetness value similar to sucrose Stabilization of the flavor profile during shelf-life
Canning	Maltodextrins and low conversion syrup High conversion syrup High fructose syrup	Viscosity profile of canned sauces or similar products (bodying) Bodying and sweetness in fruit canning Sweetness balance
Baking	High maltose and high conversion syrups Total sugar and crystalline glucose (dextrose)	Moisture retention and color control in final product Dough properties and crust caramelization
Jam and jellies	High fructose syrup High conversion and high fructose syrups	Frosting, filling, snacks Viscosity and osmotic profiles Sweetness and color balance
Brewing, cider wine making	High conversion syrup High glucose (dextrose) syrup	Control of fermentation via balanced fermentable sugar spectrum High percentage of fermentable sugars (97+)

Ice cream	High maltose and high conversion syrups	Control of softness and freezing characteristics
Baby food—dietetic food	High fructose syrup Malto dextrin Crystalline glucose(dextrose)	Sweetness control Low fermentability, but high in digestible carbo hydrates Instant energy soure

Note : Besides in the food industry, syrups and crystalline glucose(dextrose) have applications also in the pharmaceutical and chemical industries.

〈표20〉 전분당화에 이용되는 효소

공정	생성물	효소
액화	malto dextrin	α -아밀라제 (<i>B. amyloliquifaciens</i> 와 <i>B. lichenformis</i>)
당화	maltose (비환원당의 α -1,4 glycosidic bond의 가수분해) glucose (비환원당의 α -1,4 glycosidic bond의 가수분해) α -1,6 glycosidic bond의 가수분해 glucose \rightarrow fructose	β -아밀라제 <i>A. oryzae</i> 의 α -아밀라제 <i>A. niger</i> 의 글루코 아밀라제 <i>B. acidopullulyticus</i> 의 pullulanase <i>B. coagulans</i> 의 glucose isomerase
이성화		

반적인 식품공업에서는 다량의 폐기물이 발생하며, 이들의 처리를 위하여 lactase, protease, poly-saccharidase 등이 이용된다. 즉, 치즈, 카페인, cottage cheese, whey protein 제조공정에서 발생하는 whey를 처리하기 위하여 lactase를 생선이나 육류가공 공장에서 발생하는 폐기물을 처리하기 위하여 단백질 분해효소를, 그리고 과일, 채소, 어패류 등의 처리 과정에서는 polysaccharidase를 이용한다. Polysaccharidase를 이용하는 경우에는 처리 대상 물질에 따라 다음과 같은 효소를 이용한다.

효소	응용
pectinase	과일, 채소
amylase	곡물, 쌀
cellulase	곡물, 과일, 채소
mannanase	커피

hemicellulase 커피, 곡물, 과일, 채소
chitinase 새우등 어패류

4. 식품첨가제 생산에서의 효소의 이용

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

5. 비전통적 효소의 이용

지금까지는 주로 현재 보편적으로 쉽게 자연

에서 얻을 수 있는 미생물 효소를 이용한 식품 공업의 공정에 대하여 간략하게 설명하였거니와 새로운 효소를 자연에서 발견, 새로운 바이오테크놀로지(chemical modification이나 protein engineering)에 의하여 얻거나 간에 이들 새로운 효소가 개발되고 이들 효소를 이용하는 바이오리액터 등이 개량됨에 따라 효소를 이용하는 식품가공 공정은 더욱 발전될 것으로 보인다. 이미 이와같은 연구결과는 나타나기 시작하고 있다. 예를 들면 유기용매 내에서의 미생물 리파제에 의한 지방산 가수분해 및 transesterification 과 글리세롤 존재하에서 대두레시틴을 미생물 phospholipase D에 의하여 개질하여 높은 효율의 유화성을 갖게하는 연구 등이다.

6. 참고문헌

1. G. Shepherd : "The production and uses of microbial enzymes in food processing" in Progress in industrial microbiology(ed. by M. R. Adams) vol. 23, Elsevier, P.(1986)

- (50 references).
- 2. S. Neidleman : "Enzymology and food processing" in Biotechnology in food processing (ed. by S. Harlander and T. P. Labuza), Noyes Publ., P.(1986)(94references).
- 3. M. Moo-Young : Comprehensive Biotechnology, vol. 3 Pergamon Press(1985).
- 4. Y. L. Lin : "Genetic engineering and process development for production of food processing enzymes and additives", Food Technology, 40(10), 104-112(1986)(54 references).
- 5. 円羽富造 : 食品産業におけるバイオリアクターの研究開発の現状—食品産業バイオリアクターミステム技術研究組合を中心として—化學裝置, 28(5), 111-119(1986)(10 references).
- 6. 박 영훈, 정 교민 : 국내효소공업의 현황과 전망, 제14회 한일 화학공학기술교류 세미나, (1987).
- 7. 科學技術處 : 生命工學의 技術需要 및 市場調查研究, (1986).

대북국제식품공업전시회 개최안내

TAIPEI INTERNATIONAL FOOD INDUSTRY SHOW

식품산업의 급성장을 이루한 대만에서 대외무역 협회가 주최하는 「대북국제식품공업전시회」가 아래와 같이 개최됩니다.

〈아래〉



Taipei World Trade Center

○장 소 : 대북세계무역센터 전시장

○기 간 : 1988. 4. 22~26

○전시품목 : • 농수산물 및 요리재료 • 제과 및 제빵 • 주류 • 인스탄트식품 • 유가공품 • 육가공품 • 유지제품 • 냉동식품 및 빙과류 • 기호식품 • 주방기구 및 위생처리기구 • 포장기계 및 냉동기계류 • 식품관계전문서적

〈전시회 참가에 관심있는 분은 전화 : 739-2201으로 문의바람〉