

특집 : 발효식품에서 효소와 방사선 이용 및 김치의 기능성

산업용 효소 시장 현황

오 성 훈

안산공과대학 식품생명과학과

Trends in the Market of the Industrial Enzyme

Sung-Hoon Oh

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

전체 효소 이용현황

세계현황

효소는 1964년 IBU(International Union of Biochemistry)에 의해 추천된 효소 분류 당시 대략 600여종이 알려져 있었으나, 현재 약 3000여종이 되며, 이중 산업적으로 응용되고 있는 주요 효소는 150여종이며, 산업용 효소는 60여종이 활용되고 있다. 2000년의 산업용 효소 전체 시장은 약 15억 달러로 추산되며, 세제용 효소가 약 33%, 섬유용 효소가 14%, 전분당 관련 효소가 14%, 의약품 효소가 33%, 연구용 효소가 3%, 진단용 효소가 3%의 비율로 시장을 구성하고 있다.

산업용 효소 중 가장 큰 비율을 점하고 있는 세제용 효소는 alkaline protease가 주종이고, 그 외 cellulase, lipase, α -amylase 등이 있으며, 전분당 관련 효소는 glucose isomerase, glucoamylase, α -amylase, β -amylase 등이 있다. 전분당 관련 효소 이용성의 동향을 보면 1976년도 이후 glucose isomerase의 고정화 및 연속반응에 의한 과당 생산이 이루어지면서 관련 효소인 thermostable α -amylase, glucoamylase, immobilized glucose isomerase 등 효소 사용량이 증가되어 왔으나, 최근에는 효소 제품이

가격 경쟁 등으로 효소 제품 생산량은 증가하나 생산금액의 증가는 근소한 것으로 보인다. 그 외로 전분당 수율 및 품질을 향상시키기 위해 isoamylase, pullulanase, 미생물 기원 β -amylase, β -glucanase 등의 생산이 요구되어지고 있다.

세제용 효소에 있어서는 1971년 이후 alkaline protease 가 세제에 사용이 시작됨으로써 효소 첨가 세제의 생산량이 계속 증가되어 왔다. 최근에는 alkaline cellulase, lipase 등이 첨가되어 이들 효소의 사용량도 증가될 것으로 보인다.

유제품 제조용 효소들에 있어서는 동물 rennet를 대체할 미생물 milk clotting enzyme과 유당 분해 효소인 lactase도 더욱 개발될 것으로 보인다. 그 외 유지 제품 가공용 lipase, 생전분 분해 효소용 amylase 등도 생산이 필요시 되고 있다.

특히 유전자 재조합기술을 이용한 효소 생산의 전통적 효소 생산시장에의 침투는 매우 빠른 속도로 이루어지고 있다. 예를 들면 치즈 제조용인 chymosin은 유전자 재조합형이 1991년 Pfizer사에 의해 처음 시장에 나와서 현재 미국시장의 60%를 점유하고 있다. 세제용의 lipase는 전량 유전자 재조합 미생물로 생산되고 있는 상황이다. 유전

Table 1. 효소 공업 기술의 발전사

구분	제 1세대	제 2세대	제 3세대	제 4세대
연 대	~ 1960	1960~1985	1985~2000	2000~
효소기능변환기술	천연효소	고정화 효소(1969)	비수계 효소반응('88)	인공효소
효소 생산 기술	심부배양 (1949)	유가식 배양	재조합 균주 발효	효소모방 합성법
효소 반응 기술	회분식	연속식	연속식 비수계	순환식 재생반응
효소 이용 기술	천연기질, 자연반응이용 분리효소 이용	천연, 반 유기합성 균체 효소 이용	천연, 유기합성기질, 비자연 반응기	천연, 비천연 기질
자 원	동식물, 곰팡이	곰팡이, 세균	다양화	다양화
산업적 응용분야	식품	식품, 정밀화학	식품, 화학, 의약	산업 전분야

Source: The Microorganisms and Industry Vol. 20 No. 3 (1994).

자 재조합 기술의 가장 큰 장점은 생산공정을 급격히 단축시킨다는 점으로 단백질 공학에 의한 효소 변이체의 개발을 가능케했다.

이 기술로 5~10년이 소요되는 재래식 효소개발이 1~2년으로 단축될 수 있다. 또한 유전자 재조합 발현 시스템과 결합된 단백질 공학 신 효소 변이체를 가능케하며 생산 수준에 빨리 도달하도록 해준다.

세계 효소 시장의 점유 현황을 보면 Novo Nordisk 사(덴마크) 50%, Genencor Internatinal 사(미국) 30% 점유를 나타내고 있어 시장 양분이 예상되며 특히 Genencor International사가 최근 Gist Brocades사와 Solvay Enzyme 사를 인수하면서 Novo Nordisk사를 빠른 성장세로 추격하고 있다.

국내현황

국내 효소 시장은 2000년 기준 약 400억원 규모로, 의약품 효소시장이 200억원으로 50%의 비중을 보여 가장 큰 시장을 형성하고 있으며, 세계용 효소가 65억원으로 16%, 섬유가공용 효소가 60억원으로 15%, 전분당 및 식품용 효소가 40억원으로 10%, 피혁공업 및 환경용 효소가 35억원으로 9%의 비중을 나타냈다.

국내 주류 즉, 탁주, 주정, 고량주용 효소를 제외하고는 거의 자유롭게 수입이 되어오고 있으며 수입은 주로 덴마크 Novo Nordisk사, 일본 Daiwa사와 Amano사, 미국 Genencor International사 등으로부터 있다. 2000년도 효소제제들의 수입량을 보면 약 4200만 달러로 계속 수입량이 증가되는 추세를 나타내고 있다.

국내 주류공업중에서 탁주, 고량주는 주로 분곡, 곡자 형태의 효소제를 사용하여 왔고 지금도 분곡, 곡자와 국내 생산제품 glucoamylase를 병용하여 사용하고 있다. 주정 생산에는 1970년대 이전에는 액화과정은 산처리 공정, 당화공정은 분곡 혹은 glucoamylase를 혼합 사용하여 당화시킨 후 알코올 발효가 이루어져 왔으나 현재에는 액화 공정에 α -amylase를 사용하고 있다. 이 분야에 사용되는 효소량은 금액으로 환산하면 약 20억원 정도로 추정된다.

전분당 제조공업에서는 물엿, 포도당, 과당 등의 생산을 목적으로 효소들이 사용되어 왔다. 이런 전분액화 공정에 사용되는 α -amylase에는 70~80°C에 적합한 효소와 95~100°C에 적합한 효소가 있는데 각각 생산공정에 맞게 사용되고 있다. 당화에는 *Aspergillus niger*의 glucoamylase가 사용되고 있고 과당제조에는 immobilized glucose isomerase가 사용되고 있다. 이 공업에는 70~80°C로 사용되는 α -amylase를 제외하고는 전부 외국 효소제품에 의존하고 있다. 이 공업에 사용되는 효소량은 약 20억원 정도로 추정된다.

세계공업에서는 효소첨가 세제가 1980년대 이후부터

Table 2. 세계 산업용 효소 시장현황 단위: 백만달러

용도	금액	%
세제용	500	33
섬유용	200	14
전분당 관련	200	14
의약품	500	33
연구용	50	3
진단용	50	3
합계	1500	100

국내 생산됨으로써 세계용 alkaline protease의 사용량이 급격히 증가되었다. 현재에 있어서 alkaline protease 외에 alkaline cellulase, lipase 첨가제품이 증가될 것으로 보인다. 이들 효소들은 전부 외국 효소제품으로 수입되고 있으며 수입량은 약 65억원 정도로 추정된다.

제빵, 제과공업에서 사용되는 amylase와 protease, 어류, 육류 가공에 사용되는 protease는 국내에서 생산된 효소들이 대부분이고, 섬유공업의 α -amylase와 cellulase, 피혁공업의 protease는 국내에서 생산되는 효소제와 외국에서 수입되는 효소제가 경쟁적으로 사용되고 있다. 동물기원의 rennet은 유제품 가공용으로, pancreatin은 의약품료용으로 모두 외국에서 수입되며 식물기원인 papain은 맥주 공업에서, bromelain은 고기 연육소 혹은 의약품료로서 사용되며, 외국에서 수입되는 효소들이다. 의약품료인 소염효소제 serratiopeptidase는 전부 국내 생산 제품이며 소화 효소제인 amylase, protease, cellulase, hemi-cellulase는 국내 혹은 수입제품이 경쟁적으로 사용되고 있다.

당질 관련 효소

전분당 공업 : 전분당 공업에 사용되는 효소 소비량은 전체 효소 소비량 중 20~28% 정도를 차지하고 있다. 이 분야에 사용되는 가장 대표적인 효소는 α -amylase, amyloglucosidase(또는 glucoamylase), glucose isomerase를 들 수 있다.

α -Amylase(α -1,4-D-glucan glucanohydrolase, EC 3.2.1.1)은 전분(amylose, amylopectin)이나 glycogen과 같은 glucose polymer의 α -1,4 결합에만 작용하는 endoglycosidase로서 가수분해 산물은 maltose, maltotriose, dextrin이다. 분자량은 20,000~100,000(평균 50,000)이며 대부분이 고온에서 활성을 유지하기 위해 calcium을 필요로 한다. 최적 작용 온도는 70~90°C이다. 특히 80°C 이상의 고온에서 액화 공정이 이루어지는 생산에 적합한 내열성 α -amylase가 주로 사용되고 있다.

대부분의 내열성 α -amylase는 세균 기원으로서 점차 그 사용량이 증대되고 있으며 이는 효소 처리시 95~100°C를 유지하여 전분 노화에 의해 효소분해 저해 작용

을 방지하는 효과가 있으며 전분당 공업에 쓰이는 효소는 25~30%가 내열성 α -amylase인 점을 감안하면 더욱 그 중요성이 높으며, 당질 관련분야 이외에도 제지, 섬유공업 등 고온에서 작업이 이루어지는 공장에서 광범위하게 사용되고 있다.

Amyloglucosidase(α -1,4-D-glucan glucohydrolase, glucoamylase, EC 3.2.1.3)은 polysaccharide chain의 비환원성 말단에 있는 1,4-linked α -D-glucose를 가수분해하는 exoglucosidase이다.

가수분해 산물은 β -D-glucose이며, 분자량은 20,000~100,000 정도이고, 최적 작용 pH는 대부분이 4.5~5.0이다. 이 효소는 α -amylase보다 내열성이 떨어지며 70°C 근처에서 급격히 불활성화 된다.

전분을 포도당으로 전환시키는 공정은 호화(gelatinization), 액화(dextrinization, liquefaction) 및 당화(saccharification) 공정으로 이루어져 있다. 이 공정에서 나온 여러 산물들은 많은 식품에 사용되고 있다. 전분가공 기술은 지난 30년동안 상당한 발전을 해 왔다.

재래식 공정에서는 산(acid)을 사용하여 액화를 시켰으나 이 액화공정을 내열성 액화효소를 사용하여 대체시킴으로써 질적으로나 수율면에서 상당한 개선 효과를 얻게 되었다.

Glucose isomerase(GI)는 aldose-ketose 이성화 반응을 촉매하는 효소이며 xylose isomerase(EC 5.3.1.5)이다.

과당은 자연계에서 존재하는 당류 중 감미가 가장 강한 것으로 빙과, 청량음료와 과일 통조림 등의 제조시 설탕보다 우수한 특성을 나타내고 있는데, 19세기말 알카리 이성화 방법이 고안된 이후 1965년에 일본에서 GI에 의해 이성화당을 제조하는 방법이 사용되고 있으며, 현재는 이성화당을 산업적으로 대량생산하기 위한 방법으로 효소 고정화 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

고정화 효소로 이용하기 위해서는 ① 안정성과 경제성,

② 저장, 수송, 충전의 편리성 ③ 대형 반응탑에 충전시 장시간 사용에 적합한 물성 및 연속 사용 가능성 ④ 용출 성분이 적어야 하는 문제점이 있으나 열안전성이 좋고 연속 생산에 의한 경제성이 뛰어나며, 고정화에 의한 활성 감소가 작은 장점이 있다. 그러나, 반응탑 내의 잡균 오염, 예비당화, 여과 공정 등의 별도 공정이 필요한 단점도 있다. GI는 여러가지 요인에 의해 이성화 반응이 영향을 받고 있으며, 고정화 효소가 제 기능을 발휘하기 위해서는 제제화 과정 또한 매우 중요하며 이에 대한 연구가 국내외적으로 많이 진행되고 있다.

Cyclodextrin glucanotransferase(CGTase, EC 2.4.1.19)는 전분에 작용하여 포도당 6~8개로부터 cyclodextrin을 합성하거나, cyclodextrin의 구조를 절단하여 적당한 수용체에 전이하거나, cyclodextrin 자체에 다른 물질을 부가하는 작용이 있는 효소로 현재 CGTase를 이용하여 glucose를 부가시킨 stevioside를 효소처리 제조하는 방법이 실용화되어 여러 종류의 α -glucosylsteviol 배당체를 함유하는 구조를 가진 효소전이된 stevioside가 생산되고 있다.

효소전이된 stevioside는 천연 감미료로 사용되고 있는데, 설탕보다 감미도가 훨씬 높기 때문에 소주, 간장, 절임식품, 스넥과자 등에 식품 첨가물로서 많이 사용되고 있다.

효소처리 stevioside는 전이 반응에 사용되는 효소의 활성도, 기질의 농도 등에 따라 효소처리 stevioside의 생성률이 달라져 제조 기술에 대한 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

전분당 공업에서 효소가 이용되기 시작한 것은 약 40년 정도 되었지만, 변화하는 식품 분야에서 최대 규모 시장은 당질 분야 관련 효소이다. 그 동안 amylase류의 내열성 향상과 유전자 기술에 의한 질적, 양적인 개량이 이루어져 왔다. 이러한 가운데 일련의 신규 효소가 발견되어 응용된 예로서는 95년에 상업적 생산이 개시된 trehalose를 들 수

Table 3. 국내 효소 수입 현황(2000년)

단위: 만 달러

용도별	주요 상품	금액
세계용 효소	Alkaline Protease (Savinase, Alcalase, Maxacal) Alkaline Cellulase (Celluzyme) Alkaline Lipase (Lipolase, Lipomax)	865
섬유용 효소	Amylase (Aquazyme, Rapidase, Desize) Cellulase (Denimax, Ecostone)	640
전분당 및 식품용 효소	Bromelain, Rennet, Malt enzyme, Fungamyl, Papain, Termamyl, Spezyme, Dextrozyme, Glucose Isomerase	400
피혁가공용 효소	Novocor, Bio-Enzyme	455
의약품 효소	Pancreatin, Trypsin, Chymotrypsin Bodiastase	1840
합계		4200

Source: 제약협회, KFTA.

있다. 종래에는 추출법과 발효법으로 제조되었기 때문에 가격이 비싸, 우수한 특성은 인정되었지만 이용이 한정되어 왔다. 내산성, 내열성, 항충성 및 단백질 변성 방지 등의 성질에 활성 산소 소거 등 새로운 효과도 발견되어 시장이 확대되고 있다.

감미료 시장 규모는 우리나라가 약 7,000억원, 일본이 8,000억 ¥ 정도로 알려져 있으며, 새로운 영양 개선법으로 sugarless 식품의 섭취가 호응을 얻을 전망이다. 건강 지향을 배경으로 기능성 올리고당 시장이 호황을 이루어 우리나라의 경우 100억원 시장 규모이고, 일본의 경우에는 100억 ¥을 넘는 것으로 알려져 있다.

올리고당 중에서도 β-fructofuranosidase에 의한 유과(乳果) 올리고당, β-galactosidase에 의한 galactooligo당 및 xylooligo당(hemicellulase에 의함)이 꾸준히 신장세를 나타내고 있다. 우리나라의 경우에는 fructooligo당이 약 650억원, isomaltoligo당이 30억원, galactooligo당이 약 4억원 정도의 시장규모를 형성하고 있다.

양조 공업 : 주정발효는 청주, 탁주, 소주의 제조를 위해 원료 전분, 단백질을 효소로 분해한 후 yeast 등을 이용하여 주정을 얻는데, 이에 관련된 효소는 전분분해효소(α-amylase, β-amylase, glucoamylase), 단백질 분해효소(endo, exopeptidase), 기타 cellulase, pectinase 등이 사용되며, 알코올 발효는 원료를 가압 증자하여 효소제 혹은 koji 균주 배양물을 첨가하여 당화 및 효모첨가에 의한 발효 방법으로 이루어지고 있는데, 최근에 원료를 가압 증자하지 않고 알코올 발효하는 무증자 발효법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 무증자 알코올 발효법은 가압증자법에 비해 작업공정이 간편하고 증자에너지 비용이 절감되며, 알코올 농도가 높으므로 알코올 단위당 증류 비용이 감소한다. 또 냉각수가 불필요하고 증자에 수반되는 소음,

노동 안정성 등의 문제를 해결할 수 있다. 제품으로 가열취가 없고 곡류 특유의 풍미가 존재하는 등 많은 장점이 있다. 그러나 무증자 발효는 발효 초기에 무증자 효소의 작용에 의해 생전분 당화 활성과 포도당 생성량 및 효모의 발효 속도 조절에 의한 세균의 오염을 방지하는 일등의 해결해야 할 문제점 또한 많이 내포하고 있다.

현재 산업적으로 응용하기 위해 무증자용 효소를 분비하는 *Aspergillus sp.*, *Chalara paradoxa* 등에 대한 연구 외에도 무증자용 식초 발효 공정에 대한 연구가 진행되고 있다.

그러나 아직까지 무증자에 의한 산업적 발효는 원료 분쇄조건, 효소조성, 효모 활성도 발효장치 등에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

섬유공업 : 천연 섬유는 직물공정중에 상당한 힘을 받게 되는데 이때 섬유 손상을 최소화하기 위해 일반적으로 전분 성분으로 이루어진 Size라는 풀을 사용하게 된다. 그러나 일단 직물 공정이 완료되면 염색이나 다른 화학제를 처리하기 위해 전분을 제거할 필요가 있는데 이때 amylase를 사용해 효소적 처리를 행하게 된다. 과거에는 pancreatic amylase 혹은 malt amylase를 처리하던 것을 세균성 amylase로 대체하였다. 더우기 고온에서의 연속 공정에 적합한 내열성 α-amylase가 개발됨에 따라 총 작업시간이 5분 이하로 단축되었으며 전분 가수분해도 100~110°C에서 20~120초 동안 완료될 수 있게 되었다. 이것은 예전에 70~75°C에서 2~4시간 걸리던 것에 비하면 상당한 원가 절감을 가져올 것이다.

제지공업 : 제지공업에서는 size로 혹은 섬유소를 coating하기 위해 종이에 전분을 가함으로써 종이의 강도, 탄력성 등과 같은 물성을 개선시킨다. 처리하기 전에 생전분의 점도를 감소시키기 위해 열처리 혹은 sodium hypochlorite와 같은 산 또는 효소처리를 함으로써 부분적으로 가수분해(액화)시킨다. 현재 제지공업에 사용되는 전분중 30% 이상이 효소처리된다.

제빵공업 : 밀가루에는 일반적으로 amylase가 함유되어 있다. 밀가루 중의 amylase activity는 재배지역의 기후에 따라 정도의 차이가 있다. 습한 지역에서 재배된 밀은 amylase activity가 높는데 그 결과 제빵 공정 중에 dextrin 함량이 높아져 반죽은 끈적끈적해지고 빵은 건조되며 부스러지기가 쉽게 된다. 반면에 건조한 지역에서 재배된 밀의 경우 amylase 함량이 낮아 dextrin 함량이 낮아져 발효 gas 생산량이 적어지며 빵 크기가 작아진다. 1960년대 초부터 밀가루에 amylase 수준을 조절해 왔으며, 이 경우 전통적으로 맥아를 사용해 왔다.

최근 들어서는 맥아대신 곰팡이성 α-amylase과 내열성 세균성 amylase를 사용하고 있다. 제빵 공정이 연속

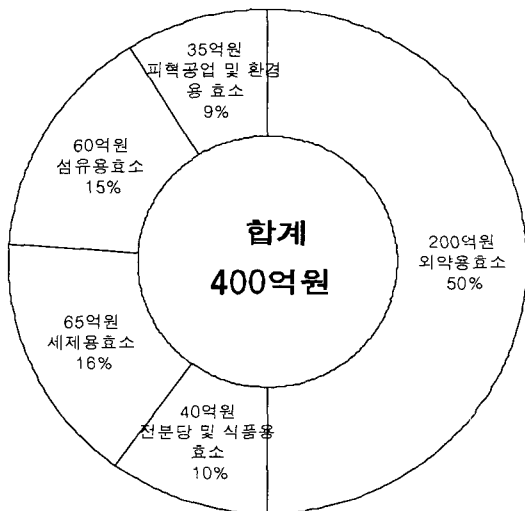


Fig. 1. 국내 효소 시장 현황.

공정화되면서 호화를 더 시키고 발효될 수 있는 당 성분을 더 많이 생성시키기 위해 좀더 많은 양의 amylase를 첨가하는 추세로 볼 때 제빵 공업에서의 효소 사용량은 더욱 증가될 것으로 기대된다.

기타 : 내열성 amylase는 세제(예, 식기세척용 세제)에도 사용되며 과일 주스중의 전분질을 제거하기 위해 amylase와 amyloglucosidase는 제과와 인스턴트 곡물 제품 제조에 사용된다. Cellulase는 oil 추출에 사용되며 동물 세포 첨가제로서도 사용된다.

과즙제조시 사용되는 pectinase는 과즙음료 제조기술의 변화와 다른 청량음료의 공세에 밀려 사용량이 많이 줄어들고 있다. 차음료 제품은 간편성과 건강지향을 결부시켜 시장규모가 확대되고 있는데, 저온보존시 caffein과 catechin복합체에 의한 침전 생성이 문제가 되고 있다. 이에 대한 대책으로서 catechin을 분해할 목적으로 tannase의 이용이 증가되고 있다.

Coffee 음료의 경우에는 coffee 콩에서 추출되는 galactomannan을 핵으로 하여 성분중의 유단백과 지방이 응집되어 침전되는 문제가 있는데 이러한 현상을 방지 coffee 추출액 또는 농축액에 coffee 콩에 대해 0.2%정도의 galactomannase를 첨가하여 약 50°C, 30분간 galactomannan을 분해 처리시켜 침전생성을 방지시키는 방법이 실용화되고 있다.

단백질 관련 효소

세제 공업 : Protease(proteolytic enzymes, endopeptidases, peptidylpeptide hydrolase: EC 3.4.21~3.4.24, 3.4.99)는 peptide 결합을 가수분해시키는 효소며 아미노산에 대한 특이성, 분해위치, 특성에 따라 serine protease(EC 3.4.21), sulfhydryl protease(EC 3.4.22), acid protease (EC 3.4.23), metallo protease(EC 3.4.24)로 구분되어진다.

Protease는 산업용 효소 시장 중 가장 큰 시장이며, 오염물질 세척 용도에 주로 사용되고 있다. 세제용 protease는 대부분이 *Bac. subtilis*와 *Bac. licheniformis* 기원의 세균성 Alkaline protease이며, 20°C~70°C, pH 11이상 조건, EDTA와 같은 chelating agents, polyphosphates, sodium perborate와 같은 oxidizing agents에도 활성을 유지할 수 있다. 가정용 세제에 protease를 배합한 효소세제는 1971년 효소가 첨가된 세제가 그 효능이 인정되고 사용상 안전성에도 문제가 없음이 확인된 이후 많은 종류의 효소세제가 생산되고 분말세제의 가장 중요한 영역을 차지하게 되었다.

세탁물에 대한 세정 원리는 효소로 인해 오염물이 분해되는 경우와 면섬유질의 비결정성 cellulose 분자의 극소 일부분을 분해하여 gel 구조를 파괴함에 의해 오염물을 제거시키는 작용 등으로 구별할 수 있다. 따라서 세제용

효소로 사용되기 위해서는 alkali 영역에서 작용이 강해야 하고 안정성이 높아야 하며, 합성세제 builder로 사용되는 물질이 존재하여도 안정적으로 활성이 유지되며, 광범위한 기질 특이성을 가져야 한다.

현재 세제용 효소의 추세가 분진이 없고 이취가 없으며, 세제 혼합시 균일하게 혼합되는 성형화된 상태를 요구하고 있고, 성형시에도 효소 역가가 안정적으로 유지될 수 있는 방법 등을 최적화하는 것이 세제용 효소의 상품화 관건으로 생각된다.

향후 세제용 효소는 의류의 오염이 기름에 의한, 무기류에 의한, 또는 단백질에 의한 오염 등 여러 가지 오염물에 의해 더럽혀질 수 있기 때문에 세제의 세정력을 높이기 위해 여러 가지 오염물을 분해할 수 있는 효소에 대한 연구 외에도 효소와 계면활성제 등 일반적인 세제 성분과의 관계 등에 대한 연구도 필요할 것으로 생각된다.

의약품도 : 소염 효소제는 염증성 부종에 대한 억제 효과를 나타내는 효소제로 화학합성 소염제보다 그 시장은 크지 않으나 안정성이 높아 여러 염증 환자에 널리 사용되고 있으며, 그 유효성도 이미 잘 알려져 있다. 소염 효소제는 주로 단백질 분해 효소와 다당류 분해 효소가 있는데, 단백질 분해 효소는 trypsin, chymotrypsin, bromelain, serratiopeptidase 등과 다당류 분해 효소로 lysozyme 등이 사용되고 있다. 그중 serratiopeptidase가 가장 대표적으로 우리나라에서 생산되고 있는 의약품 효소 중 약 40% 정도를 점하고 있고, 일본, 동남아 등으로 수출도 하고 있다.

Serratiopeptidase는 수술, 외상 후의 소염, 염증, 종창, 혈종 등에 유효한 효과를 나타내며 항생물질과 병용할 때 물질 외 조직 이행을 촉진하여 약효의 상승 효과를 일으킨다. Serratiopeptidase의 개발, 생산방법은 액체배양에서 단위 생산성이 높은 균주를 선별, 변이한 후 단위생산성이 높으며 정제 및 분리에 알맞는 배지조성을 개발하고, 효소 단백질 획득을 위해 여과막 크기 조절 및 염농도 조절에 의한 효소 단백질 침전 및 용해도 차이점 등을 이용하여 순도가 높고 안정성이 높은 효소제를 개발하여야 하는데, 소염 효소제 외에도 의약품 효소제로 많이 이용되고 있는 소화 효소제, 혈액 순환 효소제, 항종양 효소제, 임상분석용 효소제에 대한 생산 및 연구가 활발히 진행되고 있다.

피혁공업 : 과거에는 석회나 sulphides를 사용하던 탈모공정을 효소를 처리함으로써 가공시간 단축 및 독극물 발생을 방지할 수 있게 되었다. Elastin과 keratin과 같은 섬유소내 단백질의 부분적인 파괴로 가죽이 부드러워지게 하는 bating 공정동안 elastase와 keratinase 활성을 지닌 효소 제품도 특별한 경우에는 사용된다.

양조공업 : 양조용 맥아즙을 생산할 때 *Bac. subtilis* 기원 protease를 보리에서 단백질을 용출시키는데 사용된다. 이러한 단백질 분해 기작은 β -amylase도 활성화시키

며, 맥주제조 공정 중 최종단계에서 papain이 저온 저장 중에 침전물이 발생되지 않도록 하기 위해 사용된다.

유럽에서는 맥주 양조를 할 때 맥즙(麥汁) 조성과 작업성 개선을 위해 효소제를 첨가하고 있다. 발효시 α -acetolactic acid로부터 생성되는 diacetyl에 의한 숙성기간 지연 방지를 위해 α -acetolactic acid 탈탄산효소를 사용, acetoin으로 전환시켜 숙성을 촉진시킬 뿐 아니라 맥아의 보강된 amylase류를 첨가시키는 방법이 알려져 있다. 맥아에 부족된 β -glucanase, pullunase, glucosidase를 첨가함으로써 발효시간을 단축시키고 고 발효 맥주의 생산, 동결 혼탁 방지에 유효하며, 맥주의 다양화에도 이용이 확대되고 있다.

청주양조에서는 예전부터 발효제 첨가가 일반적으로 행해져 왔다. 역화사입법은 재래법에서의 세미, 침적, 증미와 방냉공정 대신에 α -amylase를 주체로 하는 효소를 사용, 쌀을 oligo당까지 분해하여 koji와 함께 발효 탱크에 사입시켜 효모에 의한 병행 복발효로 제조시키는 방법으로서 품온제어가 쉽다는 점 등 많은 잇점이 있다. 청주양조에서는 술덧 중에 무기인산이 부족되기 쉬운데 이러한 결점은 산성 phosphatase를 보강시켜 증미와 용해, 당화를 촉진시킴으로써 제조 일수를 단축시키는 효과를 가져올 수 있다.

제빵공업 : Gluten 단백질을 부분적으로 가수분해시킴으로써 반죽의 점도를 감소시키며 빵의 조직감을 개선시킨다. 곡물은 protease 활성이 낮으므로 곰팡이성(*Asp. oryzae*) protease를 첨가시켜준다. 특히 고온에서 cooking을 해야하는 비스킷이나 피자 반죽에는 일반적으로 내열성 세균성 protease가 사용된다. 동양권 음식(예, 간장, 매주등)에서는 효소제제(koji) 수단으로 *Aspergillus* 발효를 행하며 최종 제품에 영향을 주는 주요 요인이다.

소맥분에는 많은 종류의 효소가 함유되어 있어 제빵과정 중에서도 여러 형태로 관여하게 된다. 그 중에서 α -amylase와 lipoxygenase 등은 예전부터 제빵성의 개량을 목적으로 하여 공업적으로 생산되어지고 있으며 폭넓게 사용되고 있다. NOVO社는 종래에 사용되고 있는 효소 이외에 제빵성 개량 가능성이 있는 효소에 대해 검토한 결과 특이적인 α -amylase, xylanase와 lipase에 제빵성 향상 효과가 있는 것을 알아내어 제품화하였다.

빵의 soft성은 중요한 요소 중의 하나이다. 급방 구은빵은 처음에는 soft하지만 시간이 경과함에 따라 차츰 굳어 지어 식감의 저하를 가져오게 된다. 그러므로 이러한 soft성을 장기간 유지시켜 주는 것은 상품가치를 오랫동안 지속시켜 주는 것이 된다. NOVO社의 Novamyl은 이러한 목적에 사용되는 제품으로서 maltose 생성능이 매우 높은 α -amylase이다. 예전부터 곰팡이성 α -amylase는 제빵성을 향상시키기 위해 소맥분에 첨가되어 폭넓게 사용되

어오고 있다. 그러나 곰팡이성 α -amylase는 빵 조직의 유연성을 장기간 유지시켜줄 수 없다. 또한 세균성 α -amylase는 내열성이 높기 때문에 공정중에 완전히 실패되지 않음으로써 숙성후에도 효소가 작용하며 빵 조직을 분해시키는 단점이 있어 거의 사용하지 않고 있다. 그러나 Novamyl의 최적 작용 온도 영역은 종래의 α -amylase와는 달리 곰팡이성 α -amylase와 세균성 α -amylase의 중간으로서 손상된 전분과 호화된 전분에 작용하여 maltose를 주체로 하는 oligo당을 생성시킨다. 더욱이 효소 활성은 cooking 후 빵에 잔존하지 않는다는 특징을 가지고 있다.

Pentosan은 xylose와 arabinose 등으로 구성된 다당류로서 수용성과 불용성이 있다. Pentosan은 흡수성이 높아 빵의 생지 물성과 팽화도에 영향을 준다. Pentosan을 분해하는 효소가 pentosanase인데 최근 이 효소가 빵에 많이 이용되고 있다. Pentosan을 분해시킴으로써 생지의 수분 분포 및 gluten과 pentosan과의 상호작용에 변화를 가져와 생지의 신전성(伸展性) 및 기계내성을 개량시키는 것으로 알려져 있다. Xylanase는 pentosanase의 일종으로서 빵의 체적을 상당히 증가시켜 전반적인 빵의 품질을 향상시키는 것으로 보고되어 있다.

소맥분 중에 함유되어 있는 지질은 1~3%로서 미량이지만 제빵에서는 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. Lipoxygenase는 지질산화 효소로서 소맥 중에도 함유되어 있고 산화효소제로서의 작용이 기대되는 것으로서 예전부터 제빵에서는 lipoxygenase를 많이 함유하고 있는 대두분을 첨가하여 표백과 생지 물성을 강화해 오고 있다. Lipase는 지질에 작용하는 효소로서 각종 lipase가 제빵성 향상을 효과적으로 행하는 것으로 알려져 있으며, Novo사의 Novozyme 677의 경우 생지의 안정성을 향상시켜주는 lipase 제품이다. Lipase의 첨가로 dough의 gluten은 물성학적 성질이 더욱 강해져 우수한 신전성을 나타낸다. Lipase의 제빵에 대한 효과에 대해서는 상세한 기작이 밝혀져 있지는 않지만 lipase가 지질로부터 monoglyceride와 diglyceride를 생성시켜 이것들이 유효제적인 작용을 하는 것으로 생각되며 생성량은 미량이지만 유지를 첨가하지 않고 배합하여도 효과가 나타나는 것으로 보아 별도의 작용기작이 있는 것으로 생각되어진다. 이밖에도 제빵에 사용되어지는 효소로서는 protease, hemicellulase, glucose oxidase, ascorbate oxidase가 있다.

기타 : Gelatin을 생산할 때, 사진 현상액에서 은을 회수할 때, 다이어트 식품용으로 부분적으로 가수분해된 gelatin을 생산할 때 사용되며, 미생물 배지 성분(peptone)으로도 사용된다.

단백질은 식품가공 면에서 영양 특성뿐만 아니라 물리적으로 여러 다양한 기능을 가지고 있다. 이러한 기능을 향상시켜 부가가치를 높일 목적으로 주로 protease류를

이용한다. 대부분의 protease가 peptide 결합을 가수분해시키는 것에 비해 transglutaminase에 의한 단백질 가공은 특이적이다. 각종 단백질 중의 lysine 잔기와 glutamine 잔기를 연결해 주어 단백질을 조직화시켜줌으로써 식육 가공에서 탄력 증강 등의 기능성을 향상시켜준다. 수요는 응용분야가 확대됨에 따라 많아지고 있어 식품가공용 단일품종 효소로서는 금액면에서 제일 크다. 다른 단백질 조직화 효소에 대한 연구도 활발히 진행되고 있어, 실용화가 가까운 장래에 이루어질 전망이다.

단백질을 가수분해하여 분해물을 이용할 목적으로 하는 경우는 HVP, HAP와 같은 아미노산계 조미액 제조를 들 수 있다. 이러한 목적에서는 고도로 단백질을 아미노산으로 분해하는 것이 필요한데, 최근 사상균 기원 peptidase를 함유한 protease가 개발되어 시판되고 있다. 분해율은 종래의 염산분해와 거의 동등한 수준이며, 아미노산에서 유래하는 증미력(增味力)은 약하지만 다른 조미료와 배합하는 경우에는 저급 peptide에 의한 지미(旨味) 부여와 고미(苦味)의 masking 효과 등의 잇점이 많다. 저분자 peptide는 아미노산과 단백질에 비해 소화 흡수가 용이하기 때문에 경장(經腸) 영양제와 고령자용 식품에 이용되고 있다.

원료단백질의 구조가 전분 등에 비해 복잡한 관계로, 시판되고 있는 protease 제품은 여러 개의 isozyme을 함유하고 있어, 작용기작이 명확하지 않을 뿐더러 제조 process로부터의 미생물 오염 문제 등으로 인해 목적하는 peptide를 얻는 것이 용이하지는 않다. Batch 반응에서는 효소의 안정성과 자기소화 등의 문제가 있지만 bioreactor를 사용하는 연속 운전에서는 대두단백으로부터 목적하는 peptide를 85% 이상 얻을 수 있다. 기능성 peptide 제조에서는 새로운 생리작용을 목적으로 하는 제품이 계속 개발되고 있다.

조미액의 원료인 아미노산액은 산을 사용하여 식물 단백질과 동물 단백질을 가수분해시켜 제조하는 것으로서, 부산물인 MCP와 DCP를 함유하고 있기 때문에 산 분해는 사용에 제한이 따르기 때문에 효소 분해 방법이 주로 사용되고 있다. 그러나 단백질을 아미노산으로 분해하기 위해서는 일반적으로 endo형 protease를 단독으로 사용하는 것은 한계가 있으며 peptidase를 함께 사용해야만 한다. 식품소재로서 지닌 특성에는 증미성 뿐만 아니라 소화흡수성 향상과 기능성이 있다. 식품 중에 함유되어 있는 단백질은 allergy 원인 물질로서 작용할 수 있는데, 3대 allergen원은 우유, 달걀, 대두와 같이 단백질 함량이 높은 식품이다. 그러나 allergen은 단백질의 특정 아미노산 배열에 그 원인이 있으므로 단백질을 부분적으로 가수분해시킴으로써 allergen으로서의 성질을 감소시키는 방법이 가능하다. 그 예로 저 allergen 우유와 저 allergen 쌀 등이

있다.

Cheese의 숙성에는 lipase, protease 등의 효소가 관련되어 있으며, 이러한 효소를 첨가함으로써 숙성기간을 단축시킬 수 있다는 보고가 있다. 그러나 단백 분해효소를 첨가시키게 되면 고미를 발생시킬 수 있다는 문제점도 있다. 그러므로 aminopeptidase를 첨가하여 고미 발생을 억제시키면서 숙성을 촉진시키는 방법이 최근 연구되고 있다. 이외에 단백질을 random형으로 절단하는 endo형 protease와 병용하게 되면 효과적이라는 보고도 있다.

섬유질 관련 효소

초기 섬유가공에 효소기술을 응용하는 분야는 amylase의 직물용 호발제, protease의 면 정련제로서 사용이 대부분이었으나, 현재는 cellulase를 사용하여 면직물을 유연하게 변화시켜 고급화시키는 감량가공 처리공정이 보편화되어 섬유가공용 cellulase의 수요가 증가하고 있다. 섬유가공용 cellulase는 섬유소를 분해시켜 발효성 당으로 전환시켜주며, 점도의 감소와 식물기원 제품의 추출 수율을 증가시킬 목적으로 이용하고 있는데, 특히 청바지가공에 있어서 균일한 탈색 및 유연성을 증가시켜주는 용도로 많이 사용되고 있다.

대부분의 섬유가공용 cellulase는 *Trichoderma sp.*가 분비하는 효소를 이용하여 제조하는데, 향후 섬유업체가 보다 고급화된 제품을 요구하는 추세로 섬유의 유연한 촉감, 방축성의 향상, 염색성의 증진을 도모하기 위해 효소제 처리에 대한 연구 및 실용화가 시급히 요구되고 있으며, cellulase 외에도 protease에 의한 단백섬유인물(wool)의 처리 방법도 많이 검토되고 있다. 또한 섬유질로 구성된 가축 사료를 분해시켜 가축들이 영양소를 더욱 많이 섭취할 수 있도록 해주는 데도 사용되며, 일부는 의약품 소화제 원료로서, 또한 가축 사료 첨가제로서도 사용된다.

지질관련 효소

Lipase 시장은 전체 효소 시장의 약 3%를 차지하고 있으며 산업적 응용 영역이 확대되면서 사용량이 급격히 증가되고 있다.

Lipase(glycero ester hydrolases: EC 3.1.1.3)는 triglycerides의 ester 결합을 끊어 유리 지방산을 생성시키며 부분적으로는 glyceride와 glycerol을 생성시킨다. Lipase를 생산하는 미생물 종류는 다양하지만 주로 산업적으로 이용되는 미생물은 효모 *Candida cylindracea*, 곰팡이 *Asp. niger*, *Mucor sp.*, *Pen. roqueforti*, *Rhizopus sp.*가 있고 동물기원 bovine pancreas가 있다.

산업적으로 lipase를 가장 많이 사용하는 것은 풍미 개선을 위한 것이다. Lipase를 사용, 부분적으로 가수분해시킨 butter oil은 크림향이 증가되며, lipase로 modify된

cream은 유제품 풍미 증가용으로 캔디류, 스프, 빵 등에 사용된다. 또한 cheese 숙성을 가속화시키고, 풍미 개선에도 사용된다.

식용유지 시장은 우리나라의 경우 70만톤, 일본의 경우에는 250만톤 정도이며, 건강지향 유지가 효소기술을 이용, 실용화 되어가고 있다. 특히 DHA 등 고도 불포화지방산은 기능성 식품 소재로서, 이를 배합한 식품의 시장규모가 일본의 경우 400억푼 정도 된다. 효소법에 의한 DHA 생산은 효모 기원 lipase를 사용하여 선택적 가수분해를 함으로써 DHA를 농축시키는 것으로서, 이것은 축합반응과 acyl기 전이반응으로 DHA함량 50% 이상의 높은 triglyceride를 생산하는 것이다.

Lipase를 이용, ester 교환 반응에 의한 유지 개질(改質)은 cacao butter용 유지와 식빵 스프레드용 유지, 튀김유 등의 제조를 목적으로 활발히 연구가 진행되고 있다.

한편, lipase 이외의 효소 응용을 보면 식물유의 추출을 위해 pectinase, hemicellulase, protease 등을 함유한 복합 효소를 사용, 세포벽을 분해시켜 조직중의 유지를 효과적으로 추출시키는 방법이 있으며, olive유의 제조에 실용화 되어 수율 향상 등의 잇점을 가져다 주었다. 채종유 등 다른 기원에 대해서도 실용화 검토가 지속적으로 이루어지고 있다. 이 분야에서 최근 새롭게 실용화된 예로서는 phospholipase A₂를 사용하여 유지를 탈검시키는 방법이다. Phospholipase류는 lecithin의 개질, 마요네즈와 소맥분의 가공적성 향상 등에 이용되어지며, 고미역제제인 phosphatidic acid의 생산에 phospholipase D가 사용되고 있다.

참 고 문 헌

1. Wiseman A. 1985. *Handbook of Enzyme Biotechnology*. 2nd ed. Ellis Horwood Limited.
2. Godfrey T, Reichelt J. 1983. *Industrial Enzymology: The Application of Enzymes in Industry*. Nature Press.
3. Pausey RK, Cox DJ. 1988. *Biotechnology and the Food Industry in Molecular Biology and Biotechnology*. 2nd ed. Walker JM, Gingold EB, eds. Royal Society of Chemistry. p 159-193.
4. Knorr D. 1987. *Food Biotechnology*. Marcel Dekker.
5. Rogers PL, Fleet GH. 1989. *Biotechnology and the Food Industry*. Harwood Academic Pub.
6. Angold R, Beech G, Taggart J. 1989. *Food Biotechnology*. Cambridge Univ. Press.
7. Min MY. 1985. *Comprehensive Biotechnology*. Pergamon Press. Vol 3.
8. Knorr D, Sinskey AJ. 1985. Biotechnology in food production and processing. *Science* 229: 1224-1229.
9. IFT Expert Panel. 1988. Food Biotechnology. *Food Technol* 42: 133-146.
10. Wasserman BP. 1990. Evolution of Enzyme Technology: Progress and Prospects. *Food Technol* 44: 118-122.
11. Lee BH. Genetic Engineering: Enzyme Cloning, unpublished manuscript.
12. Wasserman BP. 1984. Thermostable enzyme production. *Food Technol* 38: 78-89, 98.
13. Pitcher WH. 1986. Genetic modification of enzymes used in food processing. *Food Technol* 40: 62-63, 69.
14. Coker LE, Venkatasubramanian K. 1985. High Fructose Corn Syrup in Biotechnology: Application & Research. Cheremisinoff PN, Ovellette RP, eds. Technomic Pub.
15. Carasik W, Carroll JO. 1983. Development of immobilized enzymes for production of high fructose corn syrup. *Food Technol* 37: 85-91.
16. Loeffler A. 1986. Proteolytic enzyme: sources and applications. *Food Technol* 40: 63-70.
17. Gusek TW, Kinsella JE. 1988. Properties, potential applications of a unique heat stable protease. *Food Technol* 42: 102-106.
18. Arbig MV, Freund PR, Silver SC, Zelko JT. 1986. Novel lipase for cheddar cheese flavor development. *Food Technol* 40: 91-98.
19. Dziezak JD. 1986. Biotechnology and flavor development: enzyme modification of dairy products. *Food Technol* 40: 114-120.