

食品工業에 酵素의 利用



鄭 東 孝

(中央大學校教授)

과즙에는 淸澄果汁과 混濁果汁이 있으며 청정과즙의 대표적인 것은 감귤류, 사과, 포도, 딸기과즙 등이 있다. 최근 식생활의 고도화, 근대화에 따라 드링크제, 탄산가스 취입 발포 주우스, 젓산과실음료 등을 Base으로한 청정과즙의 수요가 증대되고 있다. 이런 청정과즙은 Pectin질 등의 혼탁물질을 제거하여 투명하게 하지 않으면 안된다. 여기에서는 청정과즙의 혼탁물질인 Pectin과 그 분해효소에 관하여 논하기로 한다.

과즙중의 혼탁물질

일반적으로 植物軟조직에는 細胞間充填物質(接着物質)으로써 Pectin質이 中層 및 세포벽에 존재하고 있다. 미숙한 과실에는 불용성의 Protopectin으로 존재하고 성숙된 과실에서는 수용성의 Pectin질로 상당히 많이 함유되어 있다. 이들이 과실의 파쇄나 착즙에 의하여 과즙으로 溶出된다. 이와같은 Pectin은 과즙중에서 混濁粒자를 安定한 콜로이드상태로 유

지시키고 있으므로 여과나 원심분리 등의 물리적 조작만으로는 혼탁입자를 제거시켜 청정한 과즙을 얻기는 어렵다.

溫州밀감은 5,000-rpm, 15분간의 원심분리로 95%까지는 淸澄化되지만 夏밀감에서는 63%정도의 淸澄率을 나타낸다. 그러나 15,000-rpm, 15분간 원심분리로 92%정도 청징율이 되는 것으로 보아 과즙성분이나 콜로이드 혼탁성분의 차이가 청징율에 큰 영향을 주는 것으로 추정된다. 또 과즙의 종류, 산지, 기후, 년도에 따라 保護콜로이드(수용성 Pectin)이나 불용성 Pectin을 근원으로서의 혼탁입자Ca⁺⁺을 근원으로서의 無機成分과 이외 미묘한 성분의 상위가 크게 영향이 되는 수도 있을 것 같다.

酵素劑에 의한 果汁淸澄機構

종래 과즙을 淸澄化 하는데는 제란, 카제인, bentonite, 矽藻土 등을 첨가하여 혼탁의 원인이 되는 미세한 불용성물질을 沈澱시켜 除去하는 방법을 채택해 왔다.

최근에는 효소제에 의한 果汁淸澄化法이 實用化되게 됨에 따라 이들은 補助的으로 사용되는데 지나지 않는다. 즉 淸澄果汁을 얻기 위하여는 과즙중의 pectin을 분해시켜 콜로이드계의 保護作用을 소실시킬 필요가 있다. 그것 때문에 곰팡이가 생산하는 pectinase효소제가 사용되어 왔으나 어떤 효소가 실제로 淸澄化에 관여하는가는 오래동안 많이 논의의 대상이 되어 왔다. *Penicillium*속의 효소제 *Sclerotinia libertiana* 등의 효소액에는 강력한 과즙淸정력을 갖는 것을 발견함에 따라 이상의 효소제로 과즙을淸정화시키는 방법이 실용화되게 되었다.

日本등지에서 시판되는 淸澄化酵素劑는 pectinase계 hydrolase가 主體로 이들은 果實중에서 비교적 pH값이 높은 사과과즙에 대해서는 淸澄 효과가 있고, 사과, 포도등과 같이 polyphenol을 함유하는 과즙의 경우는 효소 처리중 현저히 변색을 일으키므로 일단 가열 처리하여 효소를 작용시키는 것이 상식으로 되어 있다. 단 과즙류중 생산량이 가장 많은 溫州밀감이나 夏蜜감의 경우 酸含有量이 높고 pH가 낮은 果汁에 대하여는 작용이 약하고 淸정화에 장시간을 요한다. 이것은 앞에서 언급한 것과 같이 과즙중에 존재하는 수용성 pectin을 主體로 하는 保護콜로이드 물질과 불용성 pectin질에 쌓여진 혼탁입자 등의 여러 성질의 차이도 크게 영향을 하는 것으로 추정하고 있다. 효소제에 의하여 果汁을 淸澄化하기 위하여는 果汁 혼탁원인 물질과 淸澄기구의 해명이 중요하다. 과즙淸정화력이 강한 菌株로서는 *Coniothyrium diphodilla*로 이균의 pectinase는 2개의 pectin esertase (PE), 3개의 ends-pectin galactaronase(endo-PG), 1개의 exo-pectin galactaronase (exo-PG)로 정제된다. 사과과즙의 淸정화시험을

시도하면 단독으로는 전혀 淸정화작용을 나타내지 않으나 PE와 endo-PG를 同時 혼용하면 과즙은 완전히 淸정화된다. 한편 *Sclerotinia arachuidis*의 PE(Pectinesterase)와 *Aspergillus saitor*의 endo-PG의 첨가로도 사과과즙은 완전히 淸정화된다. 더욱 PE나 PG에 耐酸性의 hemicellulase나 耐熱性的의 Xylanase를 같이 첨가할때 淸정은 더욱 효과적이다. *Aspergillus sojae* No.48의 PE와 endo-PG를 완전히 失活시킨 경우도 淸정효과가 있는 pectin lyase (pectate lyase)인 효소도 새로 발견되었다.

Pectin질 분해효소

1) Pectin질 : 식물조직중에 함유된 조직의 細胞間充填物質(接着物質)으로써 中層및 세포벽에 존재하고 있다. 천연에는 Protopectin이라하여 단백질, 셀룰로오즈·헤미셀룰로오즈와 결합 또는 Ca⁺⁺ 등의 양이온과 결합하여 불용성의 형태로 존재하고 있다. 이들은 macerating 효소. 묽은산, 더운물, chelate등으로 추출하면 수용성의 pectin으로 된다. 화학적으로 galactaronic acid의 α-1, 4-galactoside link로 -COOH기의 60~80%가 methyl ester로 되어있다. Methyl ester가 떨어지면 pectin

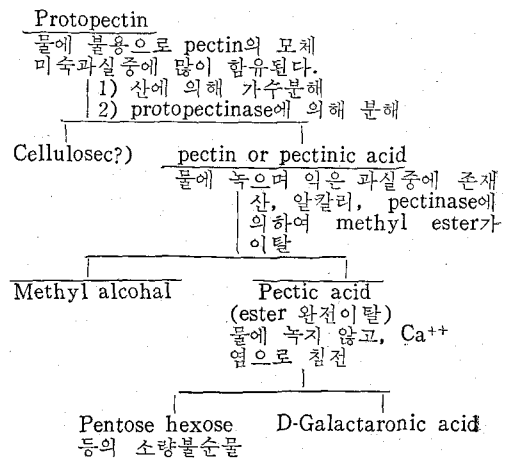


그림 1. 과실중의 pectin質의 分解過程

acid로 된다. 이외에 arabinose, shamnose 등이 혼재하고 있다. 과실에서는 pectin의 ester化도가 각각 달라 사과에서는 약 15에 가깝고, 감귤류에서는 8~12정도 포도의 경우 이보다 낮다. 미숙과에는 protopectin이 많고 알맞게 익은 과실에는 pectin이 많고 과숙과에는 pectin acid가 많아진다. 이것은 과실 자체에 함유된 pectin esterase활성에 의한 것이다.

2) Pectin질 분해효소 : Pectin 질은 ester화가 높은 Pectin이나 ester化 하지 않는 Pectic acid가 있어 이에 작용하는 효소가 다르다.

(가) Propectinase (macerating enzyme, Separating enzyme) : Protopectin을 분해하여 가용성의 pectin으로 하는 효소로 그 實體는 아직도 밝혀지지 않고 있으나 hemicellulose의 一種인지도 모른다.

(나) Pectinesterase(PE) : Pectin의 methyl-ester기를 분해하여 Pectic acid로 한다. 果汁에 작용시키면 galacturonic acid로 되고 유리의 -COOH기가 증가되어 금속이온에 민감하여 농축 처리로 응고 침전된다.

(다) Polygalacturonase : Polygalacturonic acid의 α -1,4-galactoside link를 가수분해하는 효소로 다음과 같은 종류가 있다.

㉠ endo-polygalacturonase(endo-PG) : Pectic acid에 임의(at random)의 곳에 작용하여 粘度가 급속히 저하된다.

㉡ endo-Poly methyl galacturonase (endo-PMG) : Pectic acid보다 Pectic질을 잘 분해하는 효소이나 확인되어 있지 않고 오늘날에는 Pectic lyase를 추정하고 있다.

㉢ exo-Polygalacturonase (exo-PG) : Pectic acid에 작용하여 非還元性末端부터 galacturonic acid를 유리한다. 환원력은 급

속히 증대되나 점도의 저하는 느리다.

㉣ exo-poly methyl galacturonase (exo-PMG) : Pectic acid보다 Pectin에 잘 작용하여 비환원성 末端에서 galacturonic acid를 생성하는 효소이나 아직 확인된 것은 없고 현재로서는 Pectin lyase이라 생각한다.

㉤ Pectin lyase (pectin trans eliminase) : Pectin을 환원성 末端에서 galacturonic acid단위로 분해하여 비환원성 末端의 C₄의 OR와 trans의 위치인 C₅의 H나 ROH로 하여 eliminate하고 불포화 이중결합을 갖는 digalacturonic acid를 만든다. 곰팡이에서 생산된다.

㉥ Pectic acid lyase(pectic acid trans eliminase) : Pectic acid에 작용하여 불포화이중결합을 갖는 digalacturonic acid로 한다. 세균에서 생산된다.

Pectinase를 분비하는 미생물중 *Asp. niger*, *Coniothyrium diplo diella*, *pen-exopaner*, *Coniothyrium diplo diella*, *pen-exopansum*, *Asp. goetidis*, *Sacch. fragilis*, *Asp. sojae* 등의 효소는 高度로 純化되어 그 성질을 조사하였다. 일반적으로 이들 菌의 Pectinase는 Pectin esterase와 endo-poly galacturonase가 主體로 *Asp. sojae*를 제외하고는 Pectic lyase는 전혀 함유되어 있지 않다. 따라서 시판 효소 製劑도 거의 같으며 Pectinase를 사용하는 사이에는 기초로 되는 과즙의 상태는 물론 효소 제중에 함유되는 Pectin esterase와 endo-poly galacturonase의 혼합비에 의하여 반응속도가 현저히 변동됨을 알 수가 있다.

Pectinase에 의한 果汁의

淸澄化와 2次 沈澱

사과과즙에다 정제효소를 첨가하였을 때의 淸澄作用은 PE와 endo-PG의 공동작용으로 진행되나 내용적으로는 PE-endo-PG계에 의

한 불용성 Pectin의 용출분해, PE-ends-FG 계에 의한 불용성 Pectin의 점도저하 비효소적인 혼탁입자의 凝集沈澱의 3단계로 淸澄化가 일어나고 있다. 그러나 공장에서의 과즙제조에서는 단일효소의 사용만으로는 거의 불가능하며 PE와 endo-FG를 적당히 함유하는 효

소제를 사용하게 된다.

日本에서 시판되는 효소제의 각종성질을 비교하면 표 1과 같다.

이 표 1에서는 강력 Scrase와 Scrase-S는 endo-PG 활성이 강력하나, PE활성이 약하고, Spark L와 pectinol P는 endo-FG활성이 약하고 PE활성이 강하고, 可性 Pectinase, A-12-C는 endo-PG PE활성도 상당히 강하고 PE활성도 적당하고, hemicellulase 활성이 강력하고, A-12-C는 특히 어느 것이나 強力하다. Pectin transeliminase는 endo-PG활성이 특히 강하고 PE활성도 強力하다.

이들 효소劑를 温州밀감 Straight과즙, 夏 밀감 Straight과즙에다 사용한 결과는 표 2와 같다.

실험결과를 보면 温州밀감 과즙에서는 淸澄化, 2次沈澱의 생성은 역의 관계가 있고 可性 penase나 A-12-C와 같은 淸澄化率이 좋은 효소는 2次沈澱의 생성이 있고, hesperidinase와 같은 淸澄化率이 낮은 효소는 2次沈澱을 생성치 않고, Scrase의 0.05%사용이 淸澄化率이 적당하고 2차침전의 생성도 없다. 단 夏

표 1 Pectinase의 효소 활성

酵素名	酵素活性		Hemicellulase 糖化力法
	測定法	測定法	
	endo-PG 粘度降化法	PE 1時에 生成 되는 COOH 의 mol수	
Scrase	25	276	1.4
強力 Scrase	923	34	3.2
Scrase-S	641	25	1.7
Pectinase Concentrate	70	12	0.04
Spark-L	23	172	0.07
Pectinol P	44	185	0.15
可溶性 Penare	152	24	16.0
A-12-C	750	106	36.6
DL-HC	120	74	23.4
果汁淸澄酵素劑	84	8	0.08
Pectic lyase	813	186	4.5
Hesperidinase	405	190	0.2

표 2 單獨 Pectinase처리에 의한 温州밀감 Straight果汁의 淸澄率

酵 素 名	添加量 (%)	殺 菌 後					비 고		
		1차침전, T%	2일	3일	5일	6일			
		1차침전, T%	2차침전, T%	2차침전, T%	2차침전, T%	2차침전, T%			
대 조	0	혼탁 80.2	-	80.2	-	80.2	+ 80.7	+ 80.9	아주 양호
果汁淸澄酵素劑	0.05	淸정 92.8	-	93.6	-	84.0	- 94.2	+ 93.0	
	0.2	" 94.0	-	95.1	+	96.0	+ 93.0	++ 87.4	
可溶性 penase	0.05	" 95.2	-	95.0	-	95.5	+ 98.7	+ 97.2	
	0.2	" 96.0	+	98.5	+	99.0	++ 99.5	++ 99.1	
Hesperidinase	0.05	" 82.2	-	82.2	-	82.0	- 81.8	- 80.4	
	0.2	" 84.4	-	84.0	-	83.1	- 83.0	- 82.0	
Scrase S	0.05	" 95.8	-	96.7	-	96.5	- 97.2	- 97.0	
	0.2	" 95.2	-	95.0	-	93.2	+ 94.0	+ 93.5	
Pectic lyase	0.05	" 95.8	-	96.0	-	95.0	+ 94.8	+ 94.5	
	0.2	" 96.0	-	96.3	-	95.1	+ 80.5	++ 46.0	
A-12-C	0.05	" 95.5	+	97.5	+	95.0	+ 99.0	+ 97.5	
	0.2	" 96.4	-	93.6	+	97.0	++ 94.8	++ 95.1	
DL-HC	0.05	" 91.8	-	99.6	-	92.0	+ 92.5	+ 94.0	
	0.2	" 96.9	-	97.2	+	97.2	++ 93.8	++ 94.9	

밀감 과즙에서는 可溶性 Penase, Scrase-S등이 淸澄化率도 좋고 2차침전의 생성도 좋고 양호하다.

Pectinase계 酵素劑, Protease, hesperidinase등의 2~3種을 혼용하면 淸澄化率이 좋고 2차침전의 생성도 없었다 이상의 시험결과에서 endo-PG, PE, hemicellulase 3者の 강력한 酵素가 淸澄化率이 양호하다기 보다 오히려 2차침전의 생성이 많다. 可溶性 Penase나 Scrase, Scrase-S등이 언제나 좋은 결과를 나타내나 可溶性 Penase를 사용량이 많으면 2차침전의 생성이 나타난다. 2차침전을 모아 정제하여 검토한 결과 hesperidin이 主體이고 이외에 hesperidin-7-glucoside, 인 것을 알게 되었다.

과즙의 hesperidin함량은 과실의 熟期착즙방법 등에 따라 크게 변동되나 시판과즙에는 30~70-mg% 정도 함유되어 있고 50-mg% 이상으로 되면 白濁 또는 2차침전이 생긴다. 溫州밀

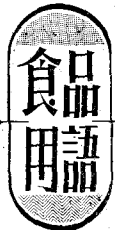
감 Straight과즙의 원심분리에서는 3,000-rpm 15분 까지의 분리도 침전물과 같이 hesperidin은 침강되고 그 이상 회전수를 올려도 果汁中の hesperidin함량은 변화되지 않았다.

과즙중의 hesperidin의 흡착제거에는 활성탄 0.025% 정도의 첨가로 약 10% 흡착제거되고 果汁成分, 風味, 색깔, 등은 이 정도의 첨가량으로는 영향이 없다한다.

果汁의 혼탁물질 및 2次침전 成分의 변화

과즙의 성분은 生育年度, 施肥, 토양 기후 (기온·일조·강수량) 등에 따라 다르며 摘果時의 속도나 저장 일수에 따라서도 달라지는 것은 당연하다.

變動成分은 당, 산, Vitamin C. Pectin질 등의 축적되어 확인된 혼탁원인 물질이고 2차침전등은 아직 밝혀지지 않았다.



○소틸보 에스트롤: 여성 호르몬으로서 활성을 가지고 있는 合成物質이다.

널리 임상적으로, 또 食品生産에서 사용되고 있다.

○에일와이프: 강에 사는 靑魚의 일종이다.

소금에 절여 통조림제품으로 한다.

○오렌지 버터: 오렌지를 통째로 썰어 가열하고 甘味를 주어 균일화 시킨 것이다.

○脫水: 건조를 의미하는 학술용어. 공업적 처리를 시행하여 이루어지는 건조에도 이

用語가 사용되나 공기 건조의 경우에는 탈수라고 부르지는 않는다.

○폴릭: 동물의 심장 간장 폐등을 의미하는 것으로 정육업자들이 쓰는 용어다.

○베이크드 비인: 완숙된 콩을 압력 솥에서 조리한 것이다.

수분70%, 지방 0.4%, 단백질6%, 탄수화물17.3%.

○락토크롬: 우유중의 색소의 일종이다.

○락카야제: 세균, 감자, 버섯등에 있는 효소이며 폴리페놀을 산화해서 키논으로 만든다.

○라이싱: 쌀알의 형태와 같이 잘게 쓰는 것을 의미하는 조리 용어다.

○糖酸: 포도당에서 유도되는 二監基性酸을 말한다.

○피트: 과실의 핵, 앵두, 살구, 복숭아 등의 핵, 이들의 핵에서 추출된 기름은 화장품·약품·정어리통조림·식탁용기름등으로 사용된다.

○이노시톨: 미생물과 많은 동물의 필수영양소이며 비타민의 일종이다.

인체에 대한 필수 여부는 확인되어 있지 않다.

○알로락 토오스: 乳糖이 변화된 것이라고 생각되는糖이다. 人乳중의 Gynolactost와 같이 존재한다.

○아크세롤: 비타민 A에 계안된 명칭이지만 요즘은 잘 쓰이지 않는다.