

Amylase의 種類와 그 産業的 利用

金 俊 平
(中央大 食品工學科 教授)

澱粉은 六炭糖이 重合하여 생긴 glucose polymer로서 自然界에 널리 分布되어 있는 중요한 에너지 供給源이다. 아미라제는 澱粉, glycogen 및 多糖類를 加水分解하는 酵素에 불린 명칭이다.

自然界에는 澱粉을 分解하는 amylase가 多樣하게 存在하며 動物에서 微生物까지 廣範圍하게 分布되고 있다. Kube는 일찌기 amylase를 두가지로 分類하였으며 그 生成物의 變旋光의 方向으로 負를 나타내는 것을 α -amylase, 正으로 나타내는 것을 β -amylase라 定義하였다. 天然의 澱粉은 amylase와 amylopectin이란 두가지 同族體의 混合體로서 이들 두 分子가 高度의 規則配列을 가진 粒狀을 만들기 때문에 물 分子의 混入이 잘 안되며 amylase도 作用되기 어려운 狀態에 있다.

amylase에 의한 生澱粉의 分解率은 穀類澱粉이 가장 크고 감자澱粉은 作用하기 어렵다. 이들 澱粉을 물과 같이 加熱하거나 加蒸소다를 加하면 米糝構造가 完되어 그 사이에 물 分子가 침입하고 각 分子는 물을 흡수하여 수십배로 팽창하여 不規則的인 溶液狀態로 된다.

이 狀態는 어망처럼 생긴 것으로 이 사이에 물 分子나 amylase 分子가 自由롭게 出入되어 amylase의 反應速度가 生澱粉과는 달리 增加된다. 澱粉의 糊化란 것은 이들 澱粉粒이 高

度의 規則性을 잃어 溶液狀으로 되는 것을 말하며 粘度가 급격히 增加된다. 比較的 이는 좁은 範圍內에서 일어나며 보통 이 溫度를 糊化溫度라 말한다.

이 溫度는 澱粉의 種類에 따라서 다르다. 일반적으로 小粒일 수록 糊化溫度가 높고 또 強한 米糝을 가지므로 amylase로 分解할 때는 감자류 澱粉보다 좀 많은 양의 酵素를 必要로 한다는 것이다.

amylase는 一般的으로 D-glucose의 α 結合을 切斷한다. 그중에서도 α -1.4 結合만을 切斷하며 α -1.6 結合은 切斷할 수 없다. 그러나 이들 amylase중 Iso-amylase는 α -1.6結合을 切斷하는 것이 있다.

一般的으로 amylase를 α -amylase, β -amylase 및 glucoamylase로 區分하고 있다. α -amylase는 glucoside結合을 加水分解하고 β -amylase는 非還元性 末端에서 maltose單位로 加水分解하며, glucoamylase는 非還元性 末端에서 glucose 단위로 切斷하는 性質이 있다.

1. α -amylase(α -1.4-glucan 4-glucano hydrolase EC 3.3.1.1)

α -amylase는 自然界에 널리 分布되며 動物界나 사람의 타액과 唾液中에 salivary am-

ylase와 pancreatic amylase로 存在한다. 이는 사람이 섭취한 食品중의 澱粉을 加水分解하는 役割을 하며 그 產物을 小腸에서 di-, 및 trisaccharide로 찾아볼 수 있다. 그외도 麥芽細菌 및 麴菌중에서 찾아 볼 수 있다.

이들은 각각 그 性質이 조금씩 다르다. 一般的으로 보아 α -amylase는 澱粉에 作用하여 그 α -1,4 glucoside結合을 不規則的으로 切斷하며 amylopectin과 같은 α -1,6, 結合을 包含한 分岐分子일 때도 α -1,6結合의 分岐點은 切斷하지 못하지만 그 內側의 α -1,4結合이거나 外側의 것도 다같이 切斷할 수 있다. 그때 생긴 糖의 旋光性은 α -型의 것이다.

加水分解의 反應速度는 分子量에 比例하며 큰 分子에 대해 극히 빨리 作用하여 切斷함으

로 澱粉糊의 粘度가 빨리 低下된다. 그러므로 法度呈色도 短時間에 消失된다.

分解生成物은 glucose 이외에 maltose dextrin등이며 glucose는 高分子의 starch, dextrin 등의 分解時 生成한다. α -amylase에 의한 分解物은 一般적으로 非醱酵性의 糖에 많다. 그 強度는 細菌液化型 > 麴菌 > 麥芽 > 動物의 順序이다. 특히 細菌性 amylase의 耐熱性이 현저히 強하고 高溫度의 澱粉 存在下에서도 80°C 에서 充分히 作用하며 100°C 에서도 잠시 作用한다.

α -amylase의 結晶化는 1947年 Meyer에 의해 처음 이루어졌으며, 이들의 分子量은 5만 정도이다. 대개 한 分子중에 Ca^{+} 한 gram原子를 포함하고 있다. 蛋白質과도 強하게 結合하

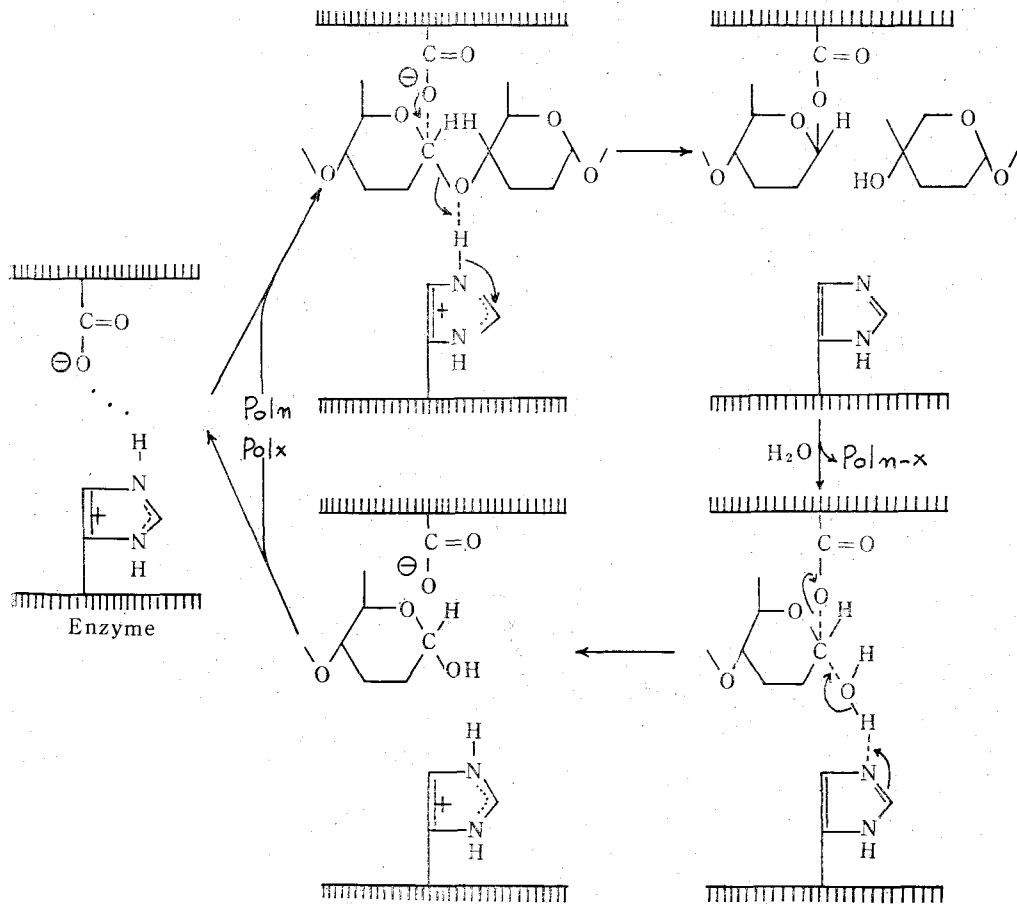


그림 1. α -amylase의 作用機作

고 이들 결합력으로蛋白質의 2次, 3次的立體構造가 決定된다. 포유류의 α -amylase의 最適 pH는 할로겐 이온의 存在 유무에 關係없이 B subtilis 및 malt- α -amylase의 最適 pH는 각각 5.8~6.0 및 4.8~5.4이다.

Koshland는 α -amylase의 分解作用 機作을 다음과 같이 提案하였다. 즉 α -amylase의 活性中心의 transforming 성분중에 있는 carboxyl group과 nitrogen group(imidazole 또는 amino group)에 基質의 glucoside結合이 並列로 Coo^\ominus 와 imidazolium group에 結合하여 Coo^\ominus 이 基質의 C(1)位置에 親核的 공격을 하며 이때 imidazolium 이온의 補助를 받아 切斷이 進行된다고 하였다.

옛날부터 α -amylase로서는 枯草菌群 細菌에서 分泌한 것으로 이 酵素의 研究가 積極的으로 研究되어 왔다. 이는 強力한 澱粉液化力을 갖을 뿐아니라 耐熱性이 優秀하여 工業的規模로도 比較的 安價로 生産되므로 最初로 amylase製劑로서 利用되 왔고 細菌 amylase에 관한 蛋白質化學的, 酸化化學的 研究는 廣範圍하게 研究되어 있다.

2. β -amylase(α -1,4-glucan maltohydrolase EC 3.2.1.2)

β -amylase는 고구마, 감자, 未發芽 穀類 및 糸狀菌類에 들어 있고 특히 감자속의 甘味는 그속에 들어 있는 β -amylase의 作用으로 maltose가 多量 生成하기 때문이라 한다.

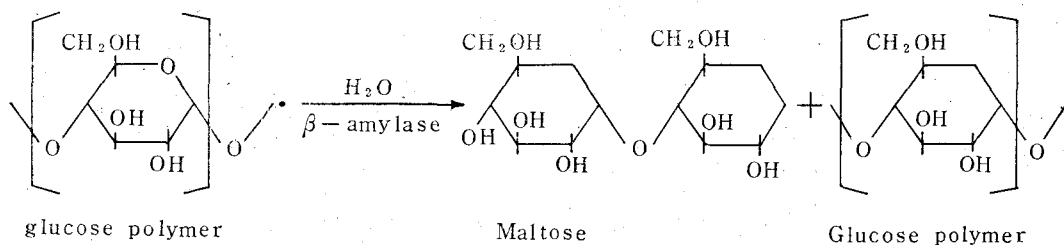
本酵素가 作用하는 것은 澱粉 amylase와 glucose polymer 등 長鎖의 糖의 非還元性末

端에서 두번째의 α -1,4 glucose結合을 順次 加水分解하여 maltose(β -maltose)를 生成하는 것이다. 이때 生成한 maltose는 變旋光에서 β -型이다. 本酵素는 glucoamylase와 달리 α -1,6 glucose結合을 加水分解하는 能力이 없다. 즉 β -maltose를 生成하는 것과 α -1,6 glucoside를 分解할 수 없다는 것이 β -amylase의 特徵이다. α -1,6 glucoside를 加水分解할 수 없기에 澱粉을 基質로 할 때는 그 分枝(α -1,6 glucose結合)의 곳에서 加水分解 反應이 끊겨 소위 말하는 limited dextrin이 생긴다.

이것 때문에 分枝를 가진 glucose polymer는 100% maltose까지 分解되지 아니한다. amylopectin의 경우는 약 55%, glucogen에서는 약 45% 分解할 뿐이다. 分解되지 아니하고 남아있는 limited dextrin이 어떤 構造(glucose 殘基配列)를 하고 있느냐가 澱粉이나 glucogen의 構造의 觀點에서는 重要하다. 結局 β -amylase는 glucose polymer의 分枝 檢出하는 試藥으로도 有效하다는 것이다.

β -amylase는 産業的으로는 製饘, 澱粉의 糖化, 釀造等 starch를 maltose로 轉換하는 工業에 重要하며 植物에서부터 微生物에 이르기까지 多様하게 들어있다. 植物에서는 大豆, 무우, 밀, 보리, 高구마, 쌀 등에 들어 있으며 몇 種類의 β -amylase는 結晶化되었으며 그 化學構造까지 규명중에 있다.

微生物에서는 French D가 Bacillus polymyxa에서 최초로 얻었으며 이외에 B. Megaterium, B. cereus, B. circulans, pseudomonas, streptomyces 속에서도 檢出되었다. 특히 β -amylase는 그 構成이 monomer로 存在한 것



이 대부분 있지만 sweet potato의 경우는 tetramer 상태로 존재하며 그 분자량도 20만 정도이다.

一般的으로 最適 pH는 5~6이다. 모든 β -amylase의 活性은 SH基의 영향을 받으며 SH試藥으로 阻害를 받는다. β -amylase의 作用機作에 있어서 이 酸素가 特異的으로 maltose단위로 切斷되는데 대해 Myrbäck와 Thomas 및 Koshland는 다음과 같이 說明하고 있다. 이 酸素중에는 적어도 세곳의 specific group인 X, A 및 B가 活性位置 속에 들어 있으며, 이곳에서 基質과 結合하고 變形시키고 있다.

X-group는 多糖類鎖의 非還元性 末端의 C(4)의 OH group를 인식할 수 있고 여기서 基質의 두번째 glucosidic結合 C(4)의 OH와 X 사이에 적당한 作用이 일어나 A와 B의 측쇄 group이 ES complex에서 볼 수 있는 것처럼 切斷하기에 適當한 結合상태로 하여 maltose단위로 切斷하게 된다.

β -amylase에 의한 configuration의 전환기 작은 그림 3과 같다. 酸素와 基質의 complex가 이룬후 C(1)에 SH group의 親核的 攻撃이 carboxylate group에 의해 촉진되며 이때 carboxylate group는 鹽基처럼 作用하며 imida-

zolium group는 酵처럼 作用한다.

다음에 carboxylate group는 maltosyl-enzyme 中間產物의 물分子에 作用하여 maltose단위로 加水分解시킨 것이다.

3. Glucoamylase(α -1.4-glucan glucohydrolase E.C. 3.2.1.3)

一般的으로 糖化酵素라 칭하며 α -1.4 glucose結合을 非還元性 末端에서 順次 glucose를 遊離하면서 分解한다. Asp. Usamii 등에서 發見한 γ -amylase가 그 典型的인 것이다. 이 酵素는 maltose 作用이 극히 微弱하며 澱粉을 70% 밖에 分解하지 못하며 最後에 一種의 limited dextrin를 남긴다.

그러나 clostridium acetobutylicum에는 澱粉을 거의 完全히 glucose로 分解하는 amylase가 있음을 알 수 있었고 주로 bacteria나 곰팡이중에서 찾아볼 수 있다고 報告되고 있다. 또한 이 酵素는 α -1.6結合과 α -1.3結合도 加水分解하나 그 分解力은 α -1.4結合보다 늦다는 것이다. glucoamylase는 α -1.4結合을 加水分解하여 β -glucose를 生成한다.

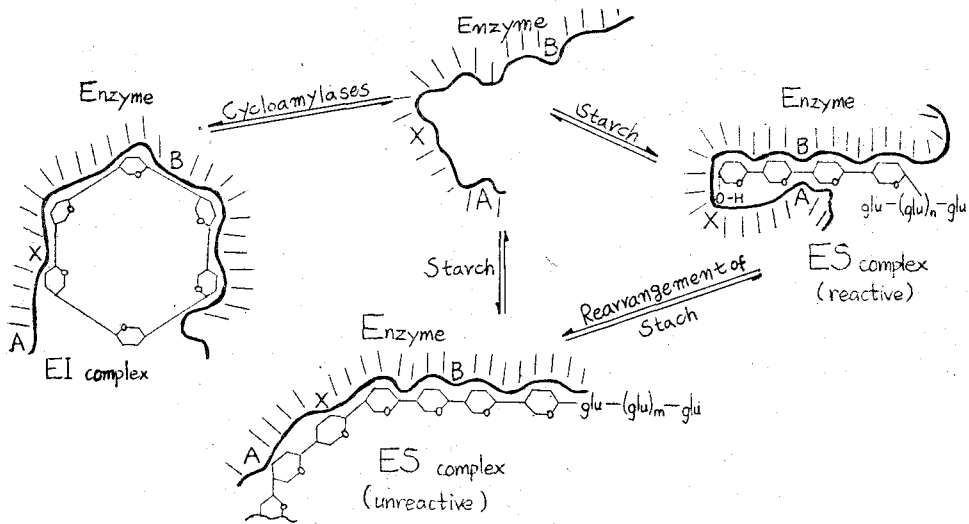


그림 2. Flexible active site 중의 β -amylase의 作用機作

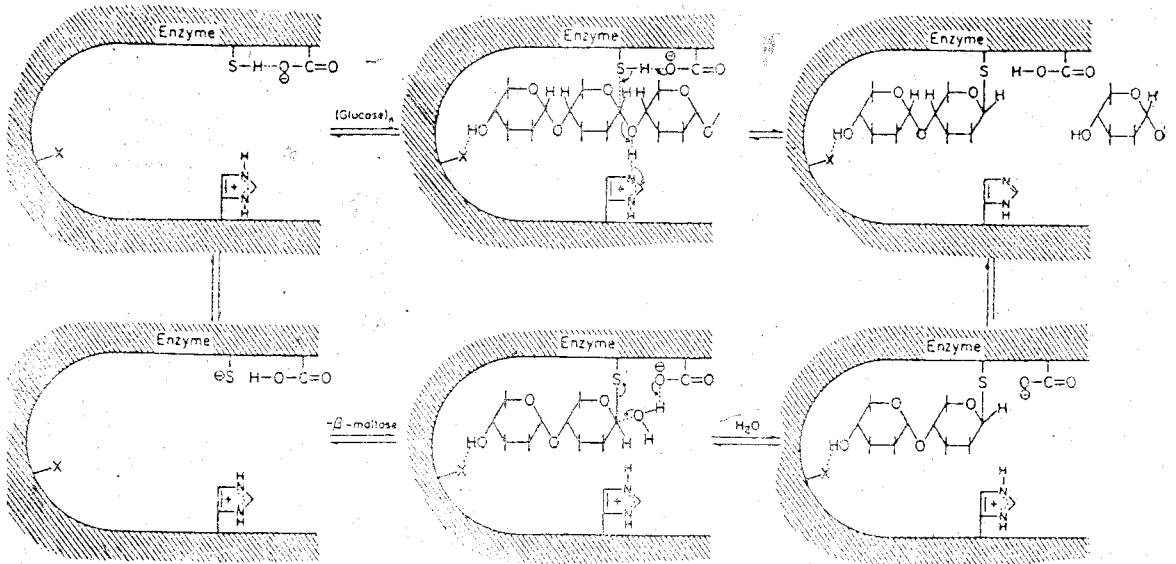


그림 3. amylose에 작용하는 β -amylase의 分解촉진 機作

4. Amylase의 産業的 利用

(1) 물엿제조에의 Amylase의 活用.

澱粉을 加水分解하여 그 構成成分 glucose로 만들 때 使用하는 것에 酸加水分解法이 있다. 이 때의 分解物중에 D-glucose까지 分解되지 아니하고 그 中間生成物인 D-glucose의 重合體도 얻을 수 있다. 이들 混合物를 물엿이라 한다. 우리나라의 몇 企業體에서도 1960年 이후 高구마의 澱粉에서 물엿과 포도당, 果糖등을 製造, 販賣하고 있다.

물엿의 構成成分을 구분하되, ① 당당류(glucose), ② 이당류, ③ 고당당류(3~4당류), ④ dextrin(4당 이상)으로 나누며, ②에 속한 것은 maltose, Isomaltose, cellobiose, threhalose ③는 4~8중합도의 저당 dextrin이라 생각된다. 이들 混合糖의 定量은 어렵다. 각종의 당의 定量에 分解% 即還元力의 測定, 이는 開裂된 glucoside結合의 數로 表示한다. 分解率 = a/澱粉 \times 1.111, 이때 a는 glucose로 算出된 還元力을 表示한다.

물엿의 性質은 사용자의 요구에 따라 그 性質을 달리할 수 있다. 이들 性質을 좌우하는 것으로 D.P. Langlois는 다음의 8가지 性質로 ① 風味(palatability) ② 甘味力(sweetening power) ③ 保濕性(humectant character) ④ 還元力(reducing power) ⑤ 粘度(viscosity) ⑥ 醱酵性(fermentability) ⑦ 滲透壓(osmotic pressure) ⑧ 氷點降下(freezing point lowering) 등으로 表示하였다.

물엿의 性質은 위의 構成成分의 含量比에 따라서 다르므로 이들의 含有率를 조절함으로써 諸性質의 均衡을 조절할 수 있다.

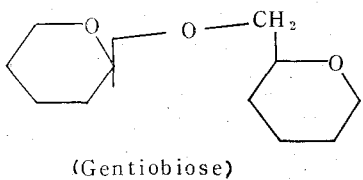
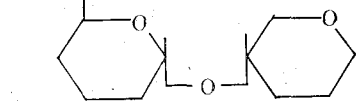
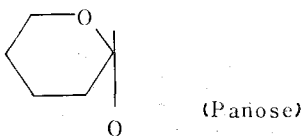
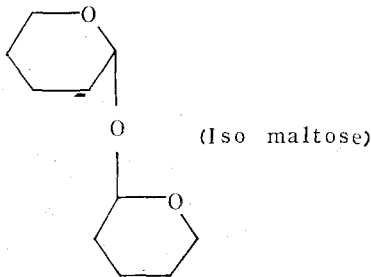
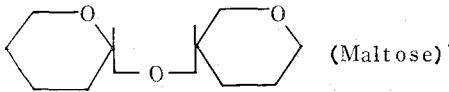
앞에서 언급한 바와 같이 澱粉中の D-glucose의 glucoside結合은 酸에 대해 대단히 예민하며 酸溶液속에서는 不規則的인 切斷을 한다. 그러나 amylase로 加水分解할 때는 그 切斷이 각각 特異性이 있으므로 amylase 種類의 使用으로 위 목적에 적합한 性質의 것도 얻을 수 있다. 또한 加水分解에 使用하는 觸媒의 選擇도 重要하지만 물엿의 諸性質에 原料 澱粉의 種類가 큰 영향을 미친다.

이외에도 加水分解로 생긴 D-glucose가 逆으로 두 分子가 縮合하여 2糖類를 만들 때가

있다. 이 反轉反應으로 생긴 gentiobiose는 苦味物質로서 酸糖化時 싫어하는 存在이다. 물엿工業에 주로 ㉔ 酸糖化 ㉕ 細菌 amylase—麥芽 amylase ㉖ 酸—麥芽 amylase에 의한 것이 많이 쓰이고 麴 amylase, 大豆 amylase를 利用할 때도 있다.

우리나라 물엿은 주로 澱粉의 酸分解法으로 製造하며 酸分解 후 活性炭으로 脫色·脫臭과정을 거쳐 이온交換樹脂에 의해 精製한다. 그러나 近年에 와서는 β -amylase를 利用한 maltase syrup제조법도 使用한다.

물엿은 주로 製빵·제과의 原料로 使用하며 특히 製과업이 큰 비중을 차지 한다. 生産業體는 味元, 鮮一, 豊進, 新韓 등으로 生産量의 比率는 각각 23%, 19%, 18%, 21%이



다.

(2) Amylase에 의한 葡萄糖의 活用

澱粉을 酵素로 加水分解시켜 포도당을 제조함으로써 澱粉의 利用度를 높인다.

포도당의 製造는 종래 酸加水分解法으로 하였으나 苦味物質의 副生, 糖代時의 포도당의 濃度가 높아지지 아니할 뿐아니라 糖化液에 着色이 되는 것과 結晶化에 많은 時間이 要하는 缺點이 있었으나 酵素法의 導入으로 이들 缺點을 解決할 수 있었다. 그러나 糖化時間이 酸法으로는 60分 걸리던 것이 酵素法을 쓰면 24~48時間이란 長時間 걸리는 단점이 있다.

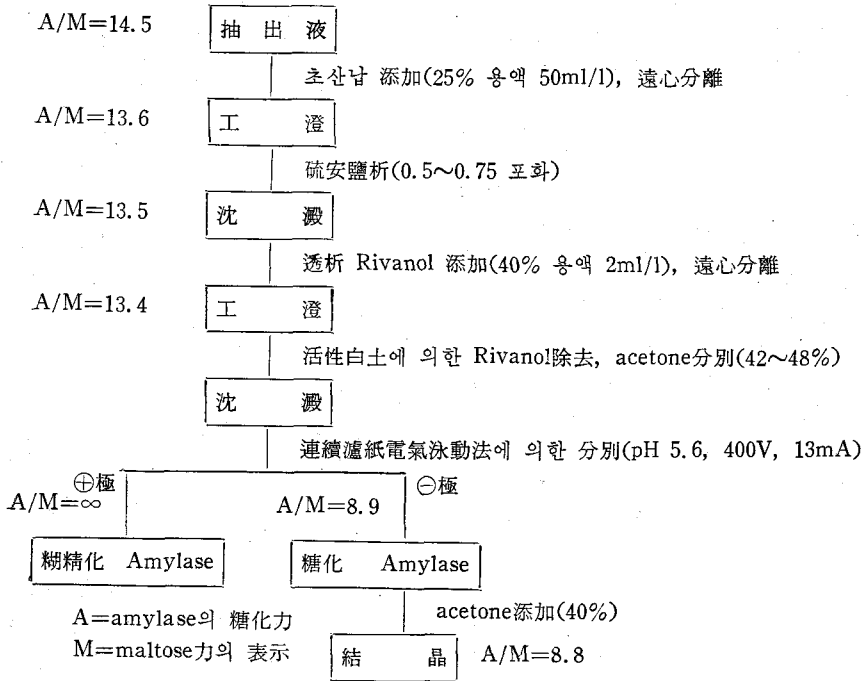
그러므로 一般적으로 ① 澱粉을 일단 酸處理하여 液化한 후, 곰팡이 細菌 酵母의 糖化型 amylase에 의해 glucose를 만드는 法과 ② 細菌의 液化型 amylase에 의해 高溫液化法으로 直接 澱粉을 液化한후 糖化酵素를 作用시켜 glucose를 만드는 法등이 있다.

이 糖化酵素가 앞에서 나온 gluco amylase이다. 이에 속하는 酵素는 주로 Aspergillus屬 Rhizopus屬 및 Clostridium屬에 의해 生産된다. Rh. delemar의 糖化型 amylase의 結晶化法을 들면 다음 表 1와 같다. 市販되고 있는 酵素는 Rh. delemar와 Rh. niveus 등이며 이들 酵素의 分子의 特性, 基質의 特性 및 觸媒의 活性등은 거의 같다.

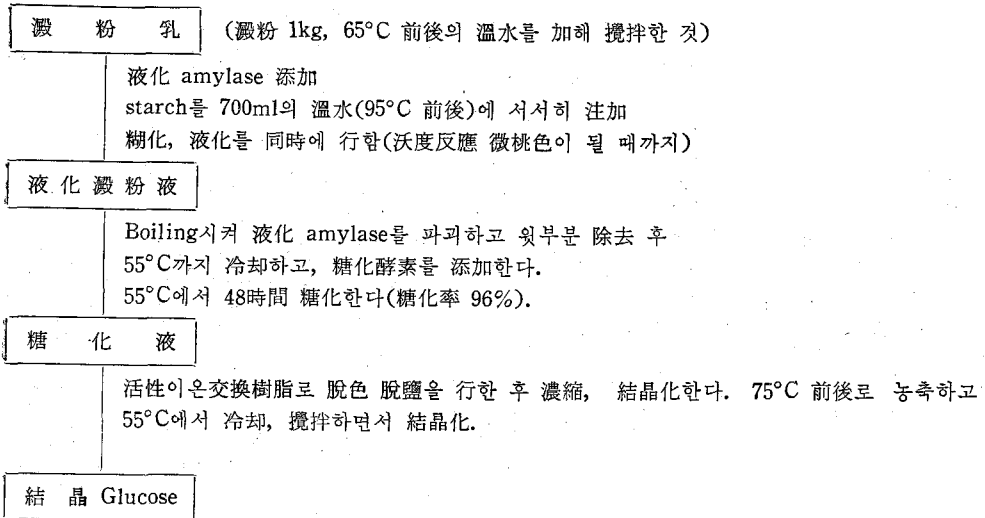
酵素法에 의한 glucose의 製造는 工業적으로 ① 原料의 糖製가 必要없고 ② 操作이 간단하며 ③ 設備가 安價이다. 또한 ④ 廢液利用이 可能하고, ⑤ 結晶化가 빠르다는 利點이 있으나 酵素의 供給이 문제시된다. 酵素糖化法을 利用하여 얻는 結晶 glucose의 生産과정를 表 2에, 종래의 酸糖化法과 比較하여 다음 表 3에 要略하였다.

우리나라의 葡萄糖 제조업소에서는 酸 또는 酵素로 澱粉을 液化시킨 후 糖化酵素로 糖化한다. 糖化 후 精製乾燥하여 製品으로 한다. 精製과정에 있어서 味元에서는 結晶化法을 鮮一에서는 Spray dry法을 利用한다. 葡萄糖은 주로 液糖으로 醫藥品, 食品保濕用으로 利用

〈表 1〉 Rh. delemar의 糖化型 amylase의 結晶化



〈表 2〉 糖化酵素에 의한 葡萄糖의 製造法



殘蜜은 濃縮 후 固型 포도당으로 한다.

〈表 3〉 酸糖化法和 酵素糖化法の 比較

	酸 糖 化 法	酵 素 糖 化 法
原 料 澱 粉 糖 化 澱 粉 濃 度	高度의 精製가 必要 약 25%	精製 不必要 50%

	酸 糖 化 法	酵 素 糖 化 法
分 野 限 度	약 90%	98% 이상
糖 化 時 間	약 60분	24~48시간
糖 化 液 의 狀 態	苦味, 着色生成物	苦味없고, 異常物없음
收 率	結晶 glucose 약 70%	結晶 glucose 80%이상
價 格	分蜜液은 食用不可 再糖化	粉末포도당으로 하면 100% 食用 酸糖化보다 3% ь가

할 뿐만아니라 製빵용으로 27% 제과용으로 19.1% 使用하며 그 이외 양조용, 라면용, 장류, 음료등에도 利用되고 있다. ■

〈參 考 文 獻〉

1. 入門酵素化學 西澤一俊(南江堂)(1967)
2. 日本糖化工業史(上) 林原共濟會(1984)
3. 韓國食品産業便覽 p.292(1982)

4. 第一製糖 三十年史(제일제당)
5. Whitaker: Principles of Enzymology for the Food Science: Marcel Dekker(1972)
6. 蛋白質, 核酸, 酵素, Vol. 30, No. 3, 共立出版社(1985)
7. 蛋白質, 核酸, 酵素 Vol. 30, No. 5, 共立出版社(1985)
8. 蛋白質, 核酸, 酵素 Vol. 30, No. 6, 共立出版社(1985)

〈87面에서 계속〉

③ 低칼로리 드레싱

美國에서는 體重調節에 대한 관심이 높아지면서 低칼로리食品이 소개되고 있는데 低칼로리식품은 종래 製品보다 적어도 30% 정도는 칼로리가 낮아야 한다. 예를 들어 低칼로리 셀러드드레싱은 종래의 드레싱보다 기름과 炭水化合物이 적은 대신에 물을 많이 含有한다.

(8) 特정한 營養學的 應用을 위한 脂質

최근 C₆~C₁₂의 飽和酸脂肪을 含有하는 中鎖 트리글리세리드(MCT; Medium Chain Triglyceride)가 特別히 醫療用으로 사용하고 있다. 어떤 MCT는 물과 기름에서 녹고,

보통의 脂肪酸보다 더 많이 이용되고 있다. 보통의 油脂가 淋巴管을 거쳐 서서히 吸收되어 이동하는데 비해 MCT는 門脈을 거쳐 급속히 吸收, 이동된다. 직접 腸壁上皮를 거쳐 門脈으로 이동하는 특성으로 인하여 MCT는 腸에서 油脂를 吸收하지 못하는 症勢를 治療하는데 사용되는 標準 脂質이 되고 있다. 또 MCT는 腸手術 患者 혹은 腸이 짧은 사람 및 早産兒를 위한 應急用 에너지源으로도 사용되고 있다. MCT를 液狀 規定食과 靜脈 注射液으로 사용할 때는 옥수수기름, 大豆油 및 사플로워기름과 어느 정도 混合하여 사용한다.

〈참고문헌은 지면판계로 생략함〉