

특집 : 식품 신소재의 최근 동향

식품산업에서의 효소 이용과 최신동향 Use and Update of Enzymes in Food Processing

오성훈, 강일준* (Sung-Hoon Oh and Il-Jun Kang*)

안산공과대학 식품공업과, *한림대학교 생명과학부

서 론

우리 나라 식품산업의 총 매출액은 1999년 약 26조원에 달할 것으로 추정되며, 어려운 경제 여건으로 인해 소비가 위축됨으로써 식품 산업계에서는 상품 가격 파괴와 저가 격화로 대응하고 있다. 이 결과 식품산업계는 재정적 어려움이 한층 더해지고 있는데 이러한 어려움을 이겨나가기 위해 식품의 고부가 가치화에 노력하고 있다. 그런 노력들 중 하나가 효소를 이용하는 것으로서 중요한 자리 매김을 하고 있다. 예전에는 가격 경쟁에 의한 판매 가격의 저하 경향이 나타났지만, bioreactor의 이용 및 반응생성물의 분리정제와 효소 반응 system 구축을 통한 부가 가치가 높은 분야로의 용도 확대 뿐만 아니라, 특허 전략 및 품질과 경제성이 우수한 효소 개발이 더욱 요구되고 있다.

따라서 본고에서는 최근의 각 효소 이용 분야를 개괄적으로 살펴보고, 실용화된 효소를 중심으로 요약해 보고자 한다.

전분당 · 감미료 관련효소

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 있다. Fig. 1에 제조공정을 나타내었는데, 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 원 정도로 알려져 있으며, 새로운 영양 개선법으로 sugarless 식품의 섭취가 호응을 얻을 전망이다. 건강 지향을 배경으로 기능성 올리고당 시장이 호황을 이루어 우

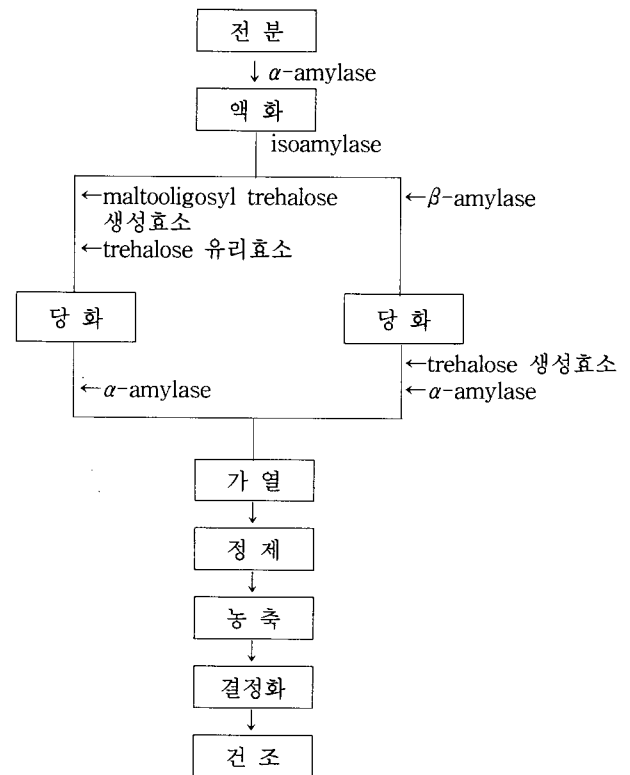


Fig. 1. Flow sheet for production of trehalose.

리나라의 경우 100억원 시장 규모이고, 일본의 경우에는 100억 원을 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, isomaltooligo당이 30억원, galactooligo당이 약 4억원 정도의 시장규모를 형성하고 있다.

유지관련 효소

식용유지 시장은 우리나라의 경우 70만톤, 일본의 경우

에는 250만톤 정도이며, 건강지향 유지가 효소기술을 이용, 실용화되어 가고 있다. 특히 DHA 등 고도 불포화지방산은 기능성 식품 소재로서 이를 배합한 식품의 시장규모가 일본의 경우 400억 ¥ 정도 된다. 효소법에 의한 DHA 생산은 효모 기원 lipase를 사용하여 선택적 가수분해를 함으로써 DHA를 농축시키는 것으로서, 이것은 축합반응과 acyl기 전이반응으로 DHA함량 50% 이상의 높은 tri-glyceride를 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 실용화되어 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(Fig. 2). Phospholipase류는 lecithin의 개질, 마요네즈와 소맥분의 가공적성 향상 등에 이용되어지며, 고미역제제인 phosphatidic acid의 생산에 phospholipase D가 사용되고 있다.

단백질관련 효소

단백질은 식품가공 면에서 영양 특성 뿐만 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 식육가공에서 탄력 증강 등의 기능성을 향상시켜 준다. 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 peptidase을 함유한 protease가 개발되어 시판되고 있다. 분해율은

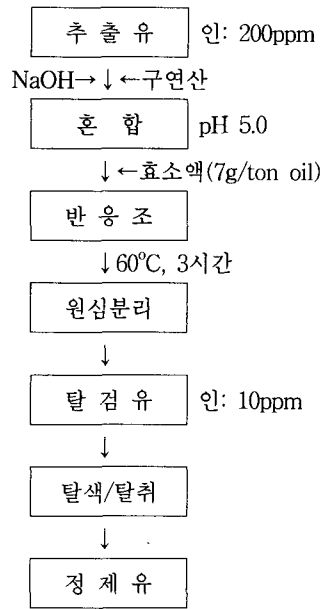


Fig. 2. Flow sheet for degumming process of soybean oil.

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 단

백질은 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 단백질 분해 효소를 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.

제빵관련 효소

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 기능이 있는 효소에 대해 검토한 결과 특이적인 α -amylase, xylanase와 lipase에 제빵성 향상 효과가 있는 것을 알아내어 제품화하였다.

빵의 soft성은 중요한 요소 중의 하나이다. 금방 구운 빵은 처음에는 soft하지만 시간이 경과함에 따라 차츰 굳어지며 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 사용되어오고 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. 더우기 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 생각되어 진다. 이밖에도 제빵에 사용되어지는 효소로서는 protease, hemicellulase, glucose oxidase, ascorbate oxidase가 있다.

양조관련 효소

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 부족한 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. 액화사입법은 재래법에서의 세미, 침적, 증미

와 방냉공정 대신에 α -amylase를 주체로 하는 효소를 사용, 쌀을 oligo당까지 분해하여 koji와 함께 발효 탱크에 사입시켜 효모에 의한 병행 복발효로 제조시키는 방법으로서는 품온제어가 쉽다는 점등 많은 잇점이 있다. 청주양조에서는 술덧 중에 무기인산이 부족되기 쉬운데 이러한 결점은 산성 phosphatase를 보강시켜 증미와 용해, 당화를 촉진시킴으로서 제조 일수를 단축시키는 효과를 가져 올 수 있다.

음료관련 효소

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 방지하기 위하여 coffee 추출액 또는 농축액에 coffee 콩에 대해 0.2%정도의 galactomannase를 첨가하여 약 50°C에서 30분간 galactomannan을 부해 처리시켜 침전생성을 방지시키는 방법이 실용화되고 있다.

결 론

그 동안 산업용 효소의 응용 개발은 꾸준히 진행되어 왔으며 세제, 식품, 섬유, 제지, 양조 등의 분야에서부터 조미료, 사료, 화장품 등에까지 확대되고 있다. 특히 식품

산업 분야에서의 효소 이용은 전술한 바와 같이 매우 다양하며, 새로운 이용 기술이 지속적으로 개발되고 있다. 그러나 불행히도 식품용 효소 제품들은 거의 외국 제품에 의존하고 있는 실정이다. 일부 효소 제품들이 국내 회사들에 의해 생산되고는 있지만 제품 물량과 금액은 미미하다. 국내 회사들도 외국 제품과 경쟁하기 위해서는 제품력이 우수한 제품을 생산하기 위한 기술력 향상에 더욱 박차를 가해야 함은 물론이거니와 기본적으로 국내에서 필요로 하는 효소를 우선 개발, 생산해야 할 것이다. 이와 더불어 효소 응용 기술 개발에도 지속적인 노력이 필요하다고 생각한다.

참 고 문 헌

1. Lahl, W. J. and Braun, S. D. : Enzymatic production of protein hydrolysates for food use. *Food Science*, **48**, 68(1994)
2. Adler-Nissen, J. : Enzymatic hydrolysis of food proteins. Elsevier applied science publishers, London and New York, p.110(1985)
3. Izawa, N., Tokuyasu, K. and Hayashi, K. J. : Debittering of protein hydrolysate using *Aeromonas caviae* aminopeptidase. *Agric. Food Chem.*, **45**, 543(1997)
4. Izawa, N. and Hayashi, K. J. : Cloning and nucleotide sequencing of the aminopeptidase gene from *Aeromonas caviae* T-64. *J. Ferment. Bioeng.*, **82**, 544(1996)
5. Shinmen, Y., Asami, S., Amachi, T., Shimizu, S. and Yamada, H. : Crystallization and characterization of an extracellular fungi peroxidase. *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 247(1986)
6. Nikkei Biotechnology Annual Report '99 : 食品用 酵素. p.525, 日經BP사(1999)
7. Utilization of enzyme to baking. 食品と開發, Vol. 32, No. 12, 17(1997)