

동결방지제에 의한 딸기펄프와 붉은생고추 페이스트의 저온저장에 관한 연구

정진웅 · 조진호 · 권동진 · 김영봉

한국식품개발연구원

Studies on the Low-temperature Storage of Strawberry Pulp and Red Pepper Paste by Cryoprotectants

Jin-Woong Jeong, Jin-Ho Jo, Dong-Jin Kwon and Young-Boong Kim

Korea Food Research Institute

Abstract

With adding cryoprotectants to red pepper paste and strawberry pulp, the effects of freezing point depression and the energy requirement for storage at -15°C were studied. In case of red pepper paste, the freezing point was pressed to -9.6°C by adding NaCl(15% w/w) and citric acid after removing stem. And the components of combined cryoprotectants to keep strawberry pulp in the unforzen state at -15°C were dextrose(25% w/w), fructose(17% w/w) sorbitol(8% w/w) and ascorbic acid(0.2% w/w). Also, when compared with No-treatment, the storage time reduced about 50% and resulted in about 70~80% cut-down in the energy requirement for storage of food products at low-temperature.

Key words : cryoprotectants, red pepper paste, strawberry, freezing point, freezing time, energy requirement for storage

서 론

식품을 장기간 보존하기 위한 수단인 동결저장법은 품질변화 중에서도 조직손상을 수반하는 물리적인 변화가 일어나 식품의 외관 및 그 이용면에서 상당한 문제를 초래하고 있다. 이러한 조직손상은 동결시 식품 중 수분의 상변화로 인한 기계적 손상, 저장조건 및 해동조건의 변화에 따른 손상 등에 의해 주로 영향을 받게 된다. 특히 수분함량이 80% 이상인 과채류에서는 이러한 영향이 심각한 문제로 대두되므로 조직손상을 억제하기 위한 수단으로 당류, 다가알콜, 무기염류 등과 같이 식품에 사용하여도 별지장을 초래하지 않는 동결방지제(cryoprotectants)를 첨가하여 저장하는 방법이 연구되어 왔다^(1~4).

Love와 Elerian⁽⁵⁾은 대구육의 냉동저장시 glycerol을 첨가하여 단백질의 변성방지 효과에 대하여 연구하였으며, Jaax와 Travonicek⁽⁶⁾ 계란의 난황을 냉동저장 후 해동하였을 때 당류 및 염화나트륨의 gel화 방지효과에 대하여 보고하였다. 그리고 Doan과 Waaren⁽⁷⁾은 우유의 냉동저장시 인산염의 첨가에 의한 우유의 냉동저장시 인산염의 첨가에 의한 우유의 물리적 안정성에 대한

영향을, Babcock⁽¹⁾과 Rose⁽¹⁵⁾는 우유의 냉동저장시 당류 및 glycerol 첨가에 의한 우유 카제인의 안정성에 대하여 연구하였다. Sterling⁽⁸⁾은 과실의 냉동에 있어서 glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, sorbitol 당류 및 염화나트륨 등의 동결방지제로서의 보호작용에 대하여 보고하였다. 그리고 국내에서는 Lee와 Shin^(9,10)의 우유 및 오렌지쥬스의 냉동저장시 동결방지제를 이용한 연구가 있으나, 과실 및 야채류의 저온저장에 동결방지제를 이용한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 비타민C가 풍부하고 여름철에 다량으로 생산되나, 그 조직이 연약하여 수송상 불편하고 저장성이 낮은 딸기와 가을에 다량 수확되나 부패성이 심한 붉은생고추를 선정하여 동결방지제를 이용한 저온저장에 관해 검토함으로써 농산물의 장기저장법을 개선하기 위한 기초적 자료를 얻고자 시도하였다.

재료 및 방법

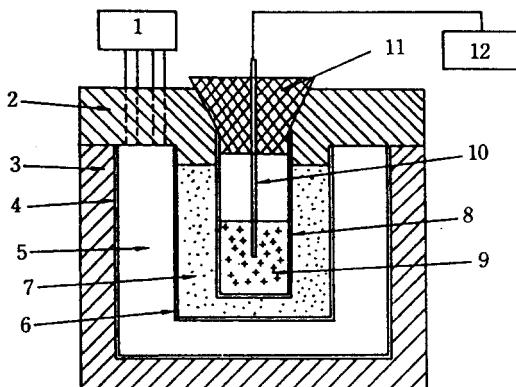
시료

저온저장에 사용한 시료는 1988년 9월 말에 수확된 개량종 붉은생고추로 경기도 화성군 산지에서 직접 구매하여 세척 후 줄기 또는 줄기와 씨를 제거하여 chopping 처리한 다음 페이스트화 한 것과 1989년 4월 중순에

Corresponding author : Jin-Woong Jeong, Korea Food Research Institute, Banwol, Hwaseong, Kyongkido, 445-820

Table 1. Cryoprotectants used in the experiment

Materials	Cryoprotectants	Grade	Maker
Red pepper paste	Nacl (Refined salt)	Special	Han - Ju Co. (Korea)
Strawberry pulp	Citric acid Dextrose Fructose	Special Special Reagent	Junsei Chemical Co. "
	Sorbitol Ascorbic acid	Reagent Reagent	Osaka Yakuri Chemical Co.(Japan) " Junsei Chemical Co. (Japan)

**Fig. 1.** Schematic diagram of freezing point measuring apparatus

1. Circulation thermostat thermomix, 2. Insulation lid,
3. Insulation, 4. Cooling bath, 5. Brine, 6. Aluminium sample tube, 7. Air, 8. Copper sample tube, 9. Sample, 10. Thermocouple, 11. Rubber lid, 12. Data logger

경기도 화성군 산지에서 온실재배한 딸기를 구매하여 꽈지를 절단한 다음 수세하여 믹서기로 펄프화시켜 시료로 하였다.

동결방지제

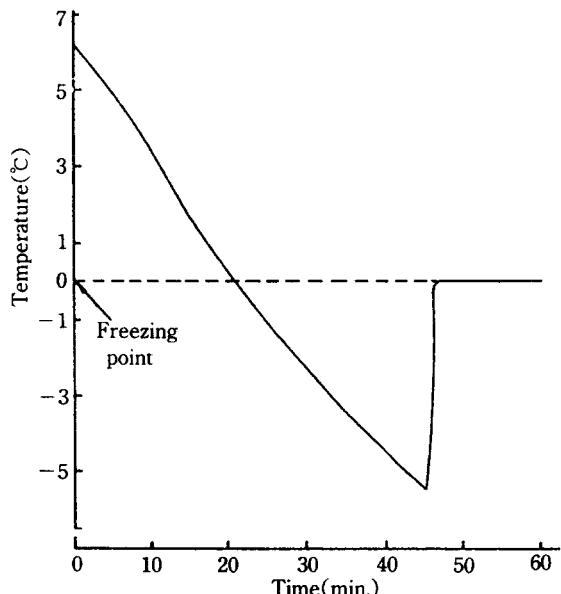
본 실험에 사용한 동결방지제는 Table 1과 같다.

냉각곡선의 측정

실내온도($13 \pm 2^{\circ}\text{C}$)에서 저장온도(-15°C)까지의 붉은 생고추 페이스트와 딸기펄프의 시간-온도곡선은 냉장고내에서 0.3 mm-용 구리-콘스탄탄 열전대를 사용하여 온도기록계(모델 : DIGISTRIP III, USA)로서 매초마다 측정하였다.

빙점측정

Fig. 1과 같은 장치를 제작하여 온도기록계로부터 각 시료의 온도변화를 1분 간격으로 측정하여 Backmann 법⁽¹¹⁾에 의해 빙점을 결정하였다. 또한 장치의 검정은

**Fig. 2.** Determination of freezing point of distilled water by Backmann method (Cooling bath temperature : -10°C)

증류수를 사용하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다.

비열 및 잠열계산

빙점 이상의 온도에서는 식 (1)과 같이 Siebel의 실험식에 의해, 빙점 이하의 비열값은 식 (2)와 같이 Yano의 실험식으로 산정하였다⁽¹²⁾.

$$C_u(\text{cal/g}^{\circ}\text{C}) = 0.2 + 0.8 W \quad (1)$$

$$C_s(\text{cal/g}^{\circ}\text{C}) = 0.2 + 0.3 W \quad (2)$$

단, W는 수분함량(Wt%).

그리고 잠열값은 Woolrich⁽¹³⁾의 실험식에 의해 산출하였다.

$$L(\text{cal/g}) = 79.71 W \quad (3)$$

Table 2. Initial freezing points of cryoprotectants solutions

(Unit : °C)

Kinds	Mixed ratio	Concentration of cryoprotectant(w/w %)			
		10	20	30	40
Dextrose	-	-1.1	-2.8	-5.3	-8.3
Fructose	-	-1.0	-2.7	-5.1	-8.2
Sorbitol	-	-1.1	-2.6	-4.7	-8.5
Dextrose : Fructose	2 : 1	-	-3.7	-6.0	-8.8
Dextrose : Sorbitol	2 : 1	-	-3.5	-5.8	-8.4
Dextrose : Fructose : Sorbitol	3 : 2 : 1	-	-4.4	-6.9	-10.9

소요에너지의 산출

각 시료의 저장시 소요되는 에너지는 식 (1), 식 (2) 및 (3)에 의해 구한 값을 이용하여 다음 식으로 산출하였다⁽¹²⁾.

$$q(\text{cal/g}) = C_a(T_i - T_f) + 79.71 W + C_s(T_f - T_c) \quad (4)$$

여기서 T_i : 시료의 초기온도(°C)

T_f : 시료의 빙점(°C)

T_c : 최종동결온도(°C)

결과 및 고찰

동결방지제의 빙점강화 효과

본 실험에 사용한 단일 및 복합 동결방지제의 초기 빙점을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 동결방지제의 수용액의 빙점강하는 Raoult의 법칙에 따라 수용액의 몰농도에 비례하지만 시료 농도가 높아지면 용질의 수화 및 해리현상으로 인해 다소 차가 나타나는 것으로 사료되며, Table 2에서 당류의 경우 동일 농도에서 단당류가 이당류보다 빙점강화 효과가 더 크게 나타나는 데 이는 용질과 수화된 물분자가 순수한 용매로서 작용을 하지 못하기 때문으로 생각된다.

동결방지제의 첨가

선정된 동결방지제를 사용하여 붉은생고추 페이스트에는 NaCl 15%, citric acid 0.5%를 첨가하고, 딸기펄프에는 ascorbic acid 0.2%를 동일하게 유지하여 그 나머지 농도에 대하여 dextrose : fructose : sorbitol = 3 : 2 : 1의 비율로 첨가량을 변화시켜 Fig. 3 및 Table 3과 같이 -9.6°C 및 -15°C까지 미동결상태로 유지시킬 수 있었다. 이 때 딸기펄프용 동결방지제의 조성은 dextrose 25%, fructose 17%, sorbitol 8%로 나타났다. 이러한 결과는 Gutschmidt⁽¹⁶⁾에 의하면 과채류의 빙점강하는 수용성 고형분의 농도 즉, 당류, 무기염류, 유기산의 함량에 좌우되며 특히 당류 중에는 단당류의 영향이 크게 작용한다고 한다. 그리고 붉은생고추 페이스트의 경우는 Table 3에서 보는 바와 같이 원료처리는 씨와 줄기를 제

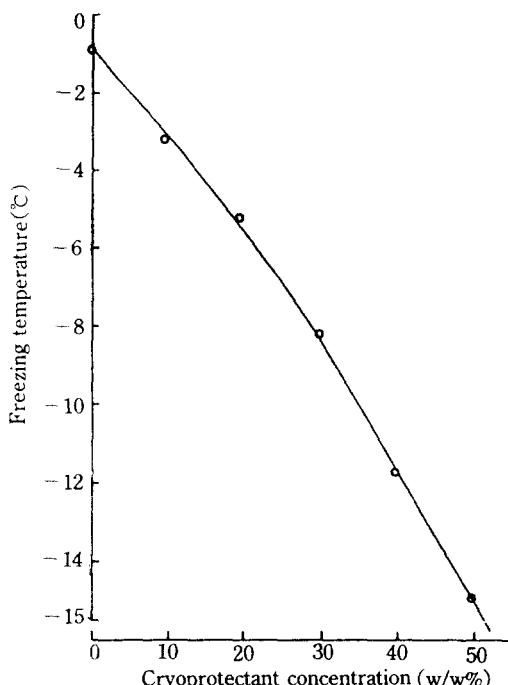


Fig. 3. Freezing point depression of strawberry pulp as affected by addition of combined cryoprotectants

거한 것에 비해 줄기만을 제거한 것이, 살균처리한 것에 비해 무살균처리를 한 것이 동일한 함량의 동결방지제 처리를 하였을 때 동결내성이 더 강한 것으로 나타났다. 이는 고추씨에 함유되어 있는 fructose 및 galactose 등의 영향과 열처리에 의한 저온내성의 약화 등으로 사료되며 향후 열처리 등에 의한 빙점상승의 연구는 계속되어야 할 것이다.

냉각곡선의 측정

각 시료의 시간-온도곡선의 측정결과는 Fig. 4 및 5에서 보는 바와 같이 저장온도대까지 도달하는 시간이 무처리한 시료는 동결방지제를 첨가한 시료에 비해 약 2배가 소요됨을 볼 수 있다.

이는 무처리한 시료의 경우 -1°C 부근에서 시료의

Table 3. Effect of freezing point depression of red pepper paste by addition of cryoprotectants

Kinds	Initial freezing point(°C)	
	Pasteurization	Non-Pasteurization
Removal of stem and seed		
None	-0.4	-0.5
10% NaCol	-5.7	-5.8
15% NaCol	-9.1	-9.2
15% NaCl+0.5% Citric acid	-9.1	-9.3
Removal of stem		
None	-0.6	-0.7
10% NaCol	-5.9	-6.1
15% NaCol	-9.3	-9.5
15% NaCl+0.5% Citric acid	-9.4	-9.6

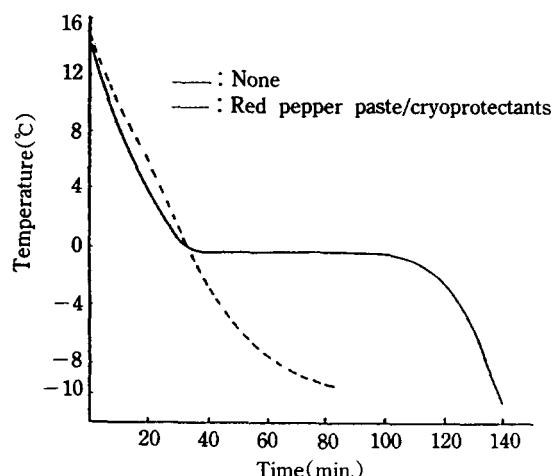


Fig. 4. Cooling curve of red pepper paste at -15°C

빙결형성으로 인해 빙결점열이 필요하지만, 동결방지제를 첨가한 시료는 $-10\sim-15^{\circ}\text{C}$ 까지도 미동결상태로 존재하기 때문인 것으로 사료된다.

소요에너지의 비교

붉은생고추 페이스트 및 딸기펄프의 저장에 필요한 에너지를 식(4)에 의해 계산한 결과, 무처리한 붉은생고추 페이스트는 91.26 cal/g , 딸기펄프는 90.44 cal/g 인 반면에 동결방지제를 첨가한 붉은생고추 페이스트 및 딸기펄프는 25.36 cal/g , 18.54 cal/g 으로 각각 소요되는 것으로 계산되었다. 따라서 동결방지제를 이용하면 저장시의 소요에너지는 약 $70\sim80\%$ 의 절감효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

이는 Ithaca⁽¹⁴⁾가 사과를 18°C 에서 -15.5°C 저온저장시

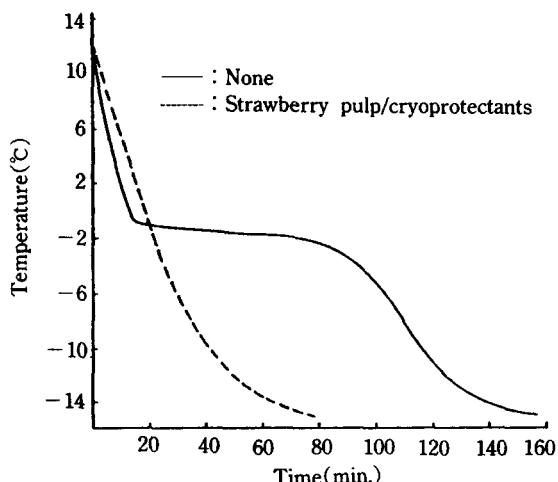


Fig. 5. Cooling curve of strawberry pulps at -15°C

동결방지제를 이용하면 약 45%의 에너지절감 효과를 얻을 수 있다고 보고한 내용과 Eclair filling(cream을 이용한 양과자의 일종)을 동일 조건으로 저온저장하였을 때에 약 55%의 에너지 절감효과를 얻었다고 보고한 결과⁽¹⁴⁾를 미루어 볼 때 수분함량이 많은 과채류에서는 동결방지제를 첨가하면 상당한 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료되어 진다.

요약

동결방지제를 첨가하여 붉은생고추 페이스트 및 딸기 펄프의 저온저장 실험을 한 결과, 붉은생고추 페이스트는 줄기만을 제거한 후 $\text{NaCl } 15\%$, citric acid 0.5% 를 첨가하면 -9.6°C 에서 미동결 상태로 저장할 수 있었고, 딸기펄프는 dextrose 25% , fructose 17% , sorbitol 8% , ascorbic acid 0.2% 를 첨가했을 때 -15°C 까지도 미동결 상태로 저장할 수 있었다. 또한 동결방지제를 이용한 시료는 무처리한 시료에 비해 저장소요시간이 약 $1/2$ 정도 걸리며, 소요에너지도 약 $70\sim80\%$ 의 절감효과를 얻을 수 있었다. 따라서, 동결방지제를 이용하면 저온저장시 빙결점 생성에 따른 조직손상을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 에너지 절감효과도 얻을 수 있는 것으로 사료되며, 이와 같은 결과를 일시에 다양 수확되는 과채류에 적용할 시 농산물의 저장법 개선에 상당한 효과가 있을 것이다.

문현

- Babcock, C.J., Strobel, D.R., Yager, R.H. and Windham, E.S. : Frozen homogenized milk. 8. Effect of the addi-

- tion of sucrose and ascorbic acid ascorbic acid on the keeping quality of frozen homogenized milk. *J. Dairy Sci.*, **35**, 195(1952)
2. Minson, E.I., Fennema, C. and Amundson, C.H. : Efficacy of various carbohydrates as cryoprotectants for casein in skim milk. *J. of Food Sci.*, **46**, 1597(1981)
3. Skrede, G. : Changes in sucrose, fructose and glucose content of frozen strawberries with thawing. *J. of Food Sci.*, **48**, 1095(1983)
4. Wakamatu, T., Sato, Y. and Saito, Y. : Further study on the effect of sucrose and sodium chloride on gelation and unfreezable water of egg yolk during freezing. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **54**, 951(1980)
5. Love, R.M. and Elerian, M.K. : Protein denaturation in frozen fish. *J. Sci. Food Agric.*, **16**, 65(1965)
6. Jaax, S. and Travnicek, D. : The effect of pasteurization, selected additives and freezing rate on the gelation of frozen-defrosted egg yolk. *Poultry Sci.*, **47**, 1013(1986)
7. Doan, F.G. and Warren, F.G. : Observations on the insolubility of the protein phase of frozen concentrated milk. *J. Dairy Sci.*, **30**, 837(1947)
8. Sterling, C. : Effect of low temperature on structure and firmness of apple tissue. *J. of Food Sci.*, **33**, 557 (1968)
9. Lee, Y.S. and Shin, D.B. : Studies for development of freeze-flow process. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 495(1985)
10. Lee, Y.S. and Shin, D.B. : Studies on preservation of concentrated milk by freeze-flow process. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 500(1985)
11. Henningson, R.W. : Thermistor cryoscopy in the food industry. *Food Technol.*, **21**, 132(1967)
12. Jeong, J.W. and Kong, J.Y. : Freezing time prediction of foodstuffs by modification of plank's equation. *Korean J. Food Sci.*, **20**, 280(1988)
13. Muttugil,N : Theoretical and experimental freezing times of strawberries. *Int. J. Refrig.*, **9**, 29(1986)
14. Kizawa, N. : Freeze-flo. *Refrigeration*, **59**, 1080(1984)
15. Rose, D. : Influence of sugars and glycerol on casein precipitation in frozen storage. *Can J. Technol.*, **34**, 145(1956)
16. Gutschmidt, J. : Low temperature biology of foodstuffs. IRL, Oxford, 299(1968)

(1990년 4월 30일 접수)