

빙결정 제어에 의한 최근 식품 보존 기술

미생물 및 수분활성 억제 효과의 극대화를 목적으로 저온 이용 식품 보존 및 가공 공정의 최적 조작 조건을 결정하는 빙결정의 생성 및 용해 조작에 관련된 제어 방법을 소개한다.

김민용

여수대학교 냉동공학과(kmy@yosu.ac.kr)

서론

생물재료인 식품의 성분 중에서 물은 식품의 주요 기능인 영양기능(1차기능), 기호기능(2차기능), 생체 조절기능(3차기능)의 관점에서 무시되는 경우가 많으나 식품의 수송, 보존, 가공 공정에서 직접적으로 제어해야 하는 대상이므로 가장 먼저 고려해야 할 존재이다. 일반적으로 식품의 보존 공정에서 수분활성은 여러 가지의 화학반응, 효소반응, 미생물의 생육 속도 등에 영향을 미치게 된다. 특히, 미생물 생육을 위해서는 높은 수분 활성을 필요로 하므로, 수분활성을 제어함으로써 미생물의 제어가 가능하다. 따라서 저온의 이용도 기본적으로는 미생물 및 수분의 활성 제어를 위한 공정이라고 말할 수 있다. 최근에는 수분의 활성을 억제하기 위하여 어류의 냉각공정에 사용되는 빙수를 해수나 수도수가 아닌 해양 심층수를 이용함으로써 미생물의 활성을 제어하는 연구가 진행 중이다.

지금까지의 냉동보존기술은 급속 동결 및 -80°C 이하에서의 보존 기술의 개발에 주력해 왔다. 그러나, 저온유통상의 슈퍼마켓의 냉장고, 일반 가정용 냉장고의 보존 온도는 -20°C 이상이며, 이 온도 영역에서는 축육, 어육, 생선, 야채 및 기타 식품 소재는 완전히 동결되어 있지 않은 상태이다. 그러므로 얼음의 재결정화가 일어나기 쉽고 그 재결정화는 온도가 높을수록 현저하게 일어나며, 여러 가지 식품의 품질을 저하시키게 된다. 최근에는 얼음의 제어를 위하여

생물체로부터 얻을 수 있는 빙결정 제어 물질을 이용한 식품의 보존 방법에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

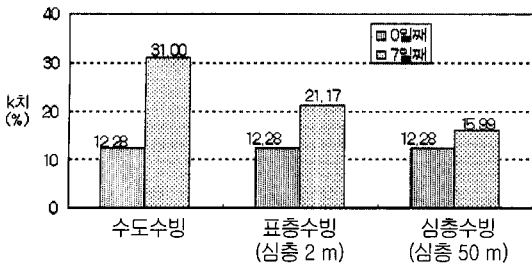
또한, 동결을 이용하는 대표적인 식품가공공정 중의 하나인 동결농축에서도 종래의 빙결정 분리 공정을 대체할 수 있는 새로운 동결농축법에 대한 연구가 진행 중에 있다.

그러므로 여기서 소개하고자 하는 내용은 최근에 관심의 대상이 되고 있는 해양 심층수빙을 이용한 어류의 보존법, 빙결정 제어 물질을 이용한 식품의 보존법, 동결용해법을 이용한 새로운 동결농축법에 관한 내용을 중심으로 하였다.

해양 심층이온수를 이용한 어류의 선도 유지 기술

해양 심층수는 청정성, 영양성, 저온성을 갖춘 미세 알이 풍부한 저온의 청정수로서 전해수는 살균효과가 높은 것으로 알려져 있다. 현재 해양 심층수는 식품 및 화장품에 이용되고 있으나, 기능성에 대해서는 과학적인 근거가 부족하며, 특히, 해양심층수의 전해이온수에 대한 식품 냉동 보존 효과에 대해서 비교 및 검토한 자료는 거의 없다.

Sakurai(2004)는 해양심층수를 전기분해하여 빙결화시킨 해양심층 이온수 빙을 이용하여 저장 중의 전갱어 선도유지 기능에 대하여 연구하였다. 그 기능을 비교하기 위하여 해양심층 염료수 빙, 수도 이온수



[그림 1] 해양심층 수빙에 의한 저온 저장 선도판정평가

<표 1> 저온저장 후의 전갱어의 생균수 및 K값 변화 (저장조건: 4℃, 14일간)

수빙 종류	선도 지표	생균수(개/g)	K값
심층알카리성 이온수 빙(pH 8.15)		1.10 x 10 ⁴	33.5%
수도수 빙(pH 7.25)		3.80 x 10 ⁴	62.6%

빙 및 식염수 빙을 사용하였다.

저장 예비실험으로서 그림 1에서 보는 바와 같이 해양 심층수(수심 500 m), 해양 표층수(수심 2 m) 및 수도수에 얼음을 첨가한 수빙중에 시판되고 있는 전갱어를 침지시켜, 4℃에서 7일간 보존한 후 선도 판정 지표인 K값을 비교한 결과, 심층수빙이 가장 우수한 것으로 나타났다.

본 실험으로서 표 1에서 보는 바와 같이 해양 심층수(수심 612 m) 및 해양심층수의 전해수(알카리성 이온수, 산성 이온수)의 얼음을 이용하여, 즉살 후 경직된 전갱어의 선도유지 기능에 대하여 4℃에서, 14일간의 저장 실험을 하였다. 비교를 위하여 해양심층음료수 및 그 전해 이온수, 수도수 및 그 전해 이온수, 식염수(3.5%)의 각각의 얼음과 대조구(무수빙 처리)를 선정하여 저장성을 검토하였다.

그 결과 K값이 가장 낮은 빙수는 해양심층 알카리성 이온수(33.5%)였으며, 다음으로 해양심층 산성 이온수 > 식염수 > 해양심층수 > 해양심층음료 알카리성 이온수 > 수도 산성 이온수 > 해양심층음료수 > 해양심층 음료 산성 이온수 > 수도수 > 수도 알카리성 이온수 > 대조구의 순서로 상승하였다. 또한 아가미의 생균수가 가장 적은 것은 해양 심층수 빙(6,427 개/g)이었으며, 다음으로 해양심층 알카리성 이온수 빙 > 해양심층 산성 이온수 빙 > 식

염수 빙 > 수도수 빙 > 대조구의 순으로 증가하였다. 또한 관능검사에서는 해양심층 이온수 빙이 해양심층수 빙, 식염수빙, 수도수 빙 및 대조구에 비하여 외관(눈, 피부, 아가미, 복부)이 우수하였다.

이상의 결과로부터 선도유지 기능이 우수한 것은 해양심층 알카리성 이온수 빙 및 해양심층 산성 이온수 빙이며, 14일이 경과해도 식용 가능한 상태임이 확인되었다. 그러나 해양심층음료 이온수 빙 및 수도 이온수 빙은 부패의 징후를 보였다. 즉, 해양 심층 이온수 빙은 수도수 빙과 수도 이온수 빙보다도 현저하게 어류의 선도유지에 유효한 것으로 보고하였다.

그러므로 해양심층 이온수 빙에 포함되어 있는 선도 유지 기능 성분이 동결(분석)되면 의약분야에의 응용도 가능하리라 생각된다.

빙결정 제어 기술을 이용한 식품 보존 기술

빙결정 제어 물질

여로부터 생명체는 어떻게 환경에 적응하며, 어떻게 환경을 이용하고 있는가? 생명의 한계가 어느 정도인가? 인간의 냉동보존은 가능한가? 등의 문제를 해결하기 위하여 많은 연구자들이 도전하고 있다.

생명체가 시작된 것은 약 20억년전(시생대)라고 추정되고 있다. 원생대에서 신생대에 이르러 생명체는 생물 진화와 함께 다종다양한 생물을 창조하여 왔다. 이러한 생존, 소멸이 반복되는 중에서 생물은 항상 그 때마다 환경에 적응하여 왔다. 지구 표면적의 약 71%가 해양이며, 해양의 체적의 약 90% 이상이 5℃이므로 지구상의 생물권의 약 80%가 저온 환경 하에 있다고 생각할 수 있다. 이러한 저온 환경 하에서 생존하기 위해서 다양한 생물들은 생활을 위하여 저온에서 견딜 수 있는 동결 내성을 가지고 있다.

이러한 동결내성 능력을 발휘하기 위해서는 동결 과정에서 형성되는 얼음을 제어할 필요가 있다. 이 제어에는 얼음의 핵이 발생되지 않도록 하는 기능을 가진 물질, 형성된 얼음의 성장을 제어하는 기능을 가진 물질 등이 역할을 하게 된다.

일반적으로 생물은 세포내에 글리세롤과 당질 등을 다량으로 축적함으로써 세포내를 가능한 한 미동



결의 상태로 유지할 수 있다. 그러나, 일단 동결되면 세포내에 형성된 얼음에 의하여 물리적인 파괴가 일어나게 된다. 특히 -10℃ 이상에서 일어나는 얼음의 재결정화를 제어하는 물질도 동결내성에 관련된 물질이라고 말할 수 있다. 이와 같은 물질에는 다음과 같은 종류가 있다.

▶ **빙핵 단백질**

일반적으로 빙형성은 이물질의 존재하에서도 과냉각 없이 빙핵 형성을 일으킨다. 이 단백질은 빙핵형성 촉진제로서 알려져 있다. 서리에 의한 냉해의 원인이 되는 세균에 의하여 생산되는 단백질이 잘 알려져 있으며, -2℃ 부근에서 과냉각 없이 물의 동결을 촉진시킨다.

▶ **항빙핵 단백질 · 다당**

일반적으로 빙형성은 이물질의 존재하에서 과냉각 없이 빙핵 형성을 일으키나, 항빙핵 단백질 · 다당은 빙핵형성의 저해제 역할을 하며, 0℃ 이하의 온도에서 -5℃까지 미동결의 상태로 유지시킬 수 있다. 이 단백질과 같은 기능을 가지는 다당류가 세균에서도 발견되고 있다.

▶ **부동단백질**

부동단백질은 저온 환경하에서 서식하고 있는 어류, 식물, 곤충, 미생물 등 여러 가지 생물들이 세포 외에 생산하는 단백질을 말한다. 빙결정 자체에 결합하므로써 빙결정의 형태, 빙결정의 성장, 동결온도 등을 제어할 수 있다. 또한 얼음의 재결정화 및 승화 억제 작용이 기대가 된다.

▶ **동결보호 단백질 · 다당**

이 단백질 및 다당은 다른 3종과 달리, 동결에 의한 즉 빙형성에 의한 물리적 손상으로부터 세포내의 단백질을 보호하는 작용을 한다. 저온 환경하에서 순응한 식물과 미생물의 세포내에서 대부분 이 단백질이 발견되고 있으며, 빙핵 활성 세균으로부터 얻은 동결보호 단백질의 활성은 극히 높다.

4가지 빙결정 제어 물질 중에서, 식품의 냉동보존에 기능상 중요한 것은 부동단백질과 동결 보호 단백질이다.

부동단백질

빙결정에 의한 손상을 줄이기 위해서는 빙결정의 성장을 억제할 필요가 있다. 이러한 작용을 하는 물질로서 생선으로부터 얻은 부동단백질이 잘 알려져 있다. 부동단백질은 남극의 생선 혈청에서 처음으로 발견된 이래, 식물, 곤충의 유충, 세균 등으로부터 여러 가지의 부동단백질이 발견되고 있다. 그러나 부동단백질이라는 용어는 일반적으로 부동제로 생각하기 쉽다. 그러나 대부분의 부동단백질이 동결 온도를 저하시키는 능력은 0.2 ~ 0.5℃ 정도로 작다. 그러나 곤충의 유충으로부터 얻은 단백질은 농도에 따라서는 4 ~ 5℃ 정도 동결온도를 저하시킬 수 있으므로, 이러한 능력 때문에 곤충으로부터 얻은 부동단백질을 히스테리시스 단백질이라고 부르기도 한다. 이러한 효과는 세포를 보호하기 위하여 빙결정 성장저해와 밀접하게 관계가 있다. 부동단백질은 빙결정의 프리즘면 혹은 프리즘면과 기반면에 결합하므로 빙결정의 성장을 저하시킨다. 그러므로 빙결정을 여러 가지 형태로 변화시킬 수 있으며, 그 결합에 의하여, -20℃ 부근까지의 동결시에 일어나는 재결정화를 저해할 수 있다. 즉 세포내 혹은 조직내에서 자유수로서 존재하는 물분자와 빙결정의 결합을 막는 것이다. 이러한 기능은 냉동고 등에서의 식품 품질 보존에 중요한 역할을 하게 된다.

부동단백질의 또 다른 기능으로서, 세포막의 저온에서 안정화에 기여하고 있다는 사실이 생선으로부터 얻은 부동단백질에서 증명되었다. 이러한 기능은 인공 리보솜의 저온하에서 안정화를 피하는데 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

세균으로부터 얻어지는 부동단백질은 1995년 캐나다의 크립프 교수 등이 저온성의 식물 성장 촉진 세균인 *pseudomonas putida* GR12-2 균주가 부동활성을 가지고 있음을 처음으로 보고하여 알려지게 되었다.

부동단백질의 작용에 대하여 세계 기업들이 주목을 하고 있으며, 다수의 특허가 출원되어 있다. 더욱 식물로부터 얻은 부동단백질은 높은 재결정화 능력을 가지고 있으며, 곤충(유충)의 피부에 존재하는 부동단백질은 열에 대한 히스테리시스 능력을 가지고 있다.

동결 보호 단백질 · 다당

세포내외에 물의 동결에 의한 빙결정의 생성은 그

물리적인 작용에 의하여 세포에 손상을 주거나 탈수 작용을 일으켜, 세포의 기능을 저해하며, 또한 빙결정 형성 과정에서 세포 성분이 산화되고, 최종적으로 세포내 효소, 특히 대사에 관련한 단백질이 변성되기도 한다. 그러므로 빙핵화와 빙결정의 성장을 억제하는 것은 생물로서는 생존을 위한 전략이라고 할 수 있다.

빙핵 활성 세균의 높은 동결 내성은 세포가 빙결정화 되기 이전에 세포내의 동결 손상을 보호하기 위하여 세포내에 다양한 물질을 축적하고 있다는 사실로서 증명되었다. 즉, 시금치 등의 식물에서 보고되어 있는 동결보호 단백질은 2종류의 빙핵 활성 세균을 축적하고 있다. 빙핵 활성 세균이 식물과 같이 동결 보호 단백질을 가지고 있는 것은 대단히 흥미로운 일이며, 그 중에서 *pantoea agglomerans*가 생산하는 동결 보호 단백질은 저온에서 변성하기 쉬운 효소에 대하여 기존의 동결 보호 단백질보다도 보호 활성이 현저하게 높은 것으로 보고되어 있다. 이와 같은 활성의 크기는 식품 등의 단백질의 동결변성 등에의 응용과 임상효소 등의 동결 보호제로서의 응용이 기대된다.

Obata(2004)는 여러 가지 생물의 동결내성에 관여하는 빙결정의 제어 물질을 이용하여, 식품의 소재와 식품의 냉동 보존 후의 품질 유지 특성에 관한 연구를 진행하고 있다. 관련 단백질에는 동결시의 빙결정의 성장과 형태를 제어하는 부동 단백질과 동결 시에 세포내의 단백질의 동결변성을 방지하는 기능을 가진 동결 보호 단백질을 대상으로 하고 있으며, 부동 단백질은 -20°C 이상의 동결 보존 시에 일어나는 재결정화 억제 기능을 가지며 해동 후의 드립을 경감시키거나, 빙결정 형성에 의한 조직의 파괴를 경감시키는 기능을 가진다. 또한 시금치 등에 존재하는 동결 보호 단백질은 동결변성에 대하여 단백질을 보호하는 기능을 가지므로 여러 가지 가공 식품의 단백질 냉동 보호제로서 활용이 기대된다.

동결융해법에 의한 바이오매스 동결농축기술

동결 농축 이론

동결농축기술은 용액을 동결시켜 용액 중의 수분을 얼음의 형태로 제거함으로써 농축을 달성하는 방

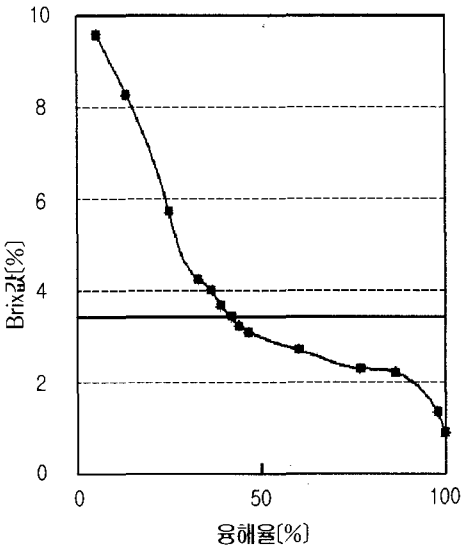
법이다. 원리적으로 빙결정은 물분자만으로 구성되어 있으므로 동결 농축에서는 수분과 용액을 선택적으로 제거할 수 있으며, 농축액 측에 남아 있는 성분 전체가 보존된다. 또한 저온에서 조작함으로써 손상이 없고, 미생물의 오염의 우려도 적다. 그러므로 다른 농축법과 비교하여 가장 고품질의 농축액을 얻을 수 있는 방법이다. 그러나 동결농축은 농축배율이 낮고, 얼음과 농축액과의 분리가 곤란하므로 장치구조의 복잡화와 고비용의 결점이 있다. 그럼에도 불구하고 고품질의 농축액을 얻을 수 있는 동결농축법은 식품가공 및 의약품의 제조 등 고부가가치 상품의 제조 및 개발에 활용되고 있으며, 새로운 지역 특산품의 개발과 해양 심층수의 농축 등 적용범위가 확대됨으로써 얼음의 제거 방법의 개발 등 활발한 연구가 진행되고 있다.

그런데 동결농축법에서 빙결정은 물분자만으로 성장하기 때문에, 물의 제조, 액체정화 기술로서도 이용 가능하다. 간단한 물리적 조작인 동결을 통하여 독성물질과 금속을 포함하는 용액을 피동결 대상으로 취급함으로써 새로운 폐수처리법으로 연구 사례가 보고되어 있다. 또한 동결농축공정에서 생성되는 얼음을 에너지 산물로서 활용하면, 빙축열의 용도로도 활용할 수 있을 것으로 생각되나, 지금까지 동결 농축을 활용한 빙축열장치에 대한 연구는 거의 없는 상태이다. 최근에 액상식품의 농축에서 폐수처리까지 광범위한 수요에 대응하는 기술적 잠재력을 가지고 있는 동결 농축 기술에서 동결 융해를 이용한 새로운 동결농축법 및 실용화장치 개발에 노력하고 있다.

동결융해를 이용한 동결농축법

융해속도를 제어함으로써 고형분 제거와 동시에 성분의 농축을 달성하는 방법으로서 용액을 일단 완전히 동결시킨 후에 융해시키면서 융해속도를 제어하여 융해초기에 농축액을 회수하는 새로운 동결농축법이다.

이것은 용액을 부분적으로 동결시켜 농축을 달성하는 종래의 동결농축법과는 개념을 달리한다. 동결 및 융해를 이용한 동결농축 프로세스에는 종래의 얼음과 농축액의 분리 공정이 포함되지 않기 때문에 장치구성이 간단하고 비용의 절감도 예상된다. 또한



[그림 2] 동결농축장치에 의한 3.4% 글루코스 용액의 농도변화

동결과 용해의 공정이 반복되므로 궁극적인 에너지 고효율의 추구 및 성능계수의 향상을 가져 올 수 있으리라 생각된다.

Yee 등(2003)은 당류, 염류, 단백질 등의 각종 단일 성분 용액(농도 1~20%)에 대하여 일정한 용해속도에서 동결·용해의 기초 실험으로써 원액 농도가 다른 glucose 용액을 동결 용해한 후의 용해액면 농도 변화를 조사한 결과 원액농도에 상관없이 용해초기에 농축액이 얻어졌다. 또한 원액농도가 낮을수록, 고농도로 농축되었으며 원액의 종류에 관계없이 동결용해 후 용해액면의 농도 변화는 동일한 경향을 보였다.

연구용으로 제작된 동결용해를 이용한 동결농축 장치의 성능은 동결시간 1시간, 용해시간 1.5시간의 고속 농축조작이 가능하며, 그림 2에서 보는 바와 같이 초기 용해액이 원액의 약 2배로 농축되며 농축결과도 양호하였으므로, 향후 운전 시간의 단축, 농축 효과의 향상을 목표로 최적 조작 조건의 확립이 과제로 남아 있다.

동결용해농축 기술의 미래

동결용해를 이용한 동결농축법은 지금까지의 장점을 활용하여 간단하고 2배 이상의 고농도 농축의 달

성이 가능하다. 그러므로 농축물로서 새로운 음료 및 조미료 등의 개발 가능성이 있다. 지금까지 동결에 관한 기초 검토는 연구실에서 다수 진행되었으나 용해현상에는 아직 해명되어야 할 여지가 많다.

다성분계인 액상식품과 폐액을 일정 농도로 농축시키는 프로세스를 설계하기 위해서는 단일 성분계를 조합한 2성분계, 다성분계 및 현탁고형분(SS)과의 조합 등 현실적인 조작 조건을 연구할 필요가 있다.

폐액 등의 함수율이 높은 바이오매스로부터의 폐기물 등의 건조 수요는 점점 늘어갈 것으로 예상되므로 건조 부하를 절감하기 위한 전처리로서 감량화를 위한 농축조작도 그 중요성이 증대되리라 생각된다.

또한, 동결 농축과 동시에 고형분 제거가 가능하므로 액상식품과 의약품의 농축 및 폐기물 처리 공정에 이르기까지 시장 규모가 크다고 할 수 있다. 그러므로 새로운 동결농축법인 동결용해법은 종래의 소비자를 만족시킬 수 있으리라 생각되며, 에너지 및 비용절감의 면에서 광범위한 산업 분야로의 보급 및 동결농축기술의 진보, 발전에 기여하리라 생각된다.

참고문헌

1. Sakurai, H., 2004, Proceeding of Academic Plaza 2004 (International Food Machinery & Technology Exhibition, Japan Food Machinery Manufacturers Association), Vol. 11, pp. 20-23.
2. Obata, H., 2004, Proceeding of Academic Plaza 2004 (International Food Machinery & Technology Exhibition, Japan Food Machinery Manufacturers Association), Vol. 11, pp. 1-4.
3. Wakisaka, M., 2004, Proceeding of Academic Plaza 2004 (International Food Machinery & Technology Exhibition, Japan Food Machinery Manufacturers Association), Vol. 11, pp. 55-58.
4. Yee, P. L. et al., 2003, 日本食品工學會誌, Vol. 4, No. 3, pp. 77-82. 