

Freeze-Flow Process 개발을 위한 기초연구

이영춘 · 신동빈*

중앙대학교 식품가공학과 · *농어촌개발공사 종합식품연구원

Studies for Development of Freeze-Flow Process

Young Chun Lee and Dong Bin Shin*

Department of Food Science and Technology, Chung-ang University, Seoul

*Food Research Institute, AFDC, Suwon

Abstract

To develop a process by which liquid foods can be stored in the liquid state at the frozen storage temperature, suitable cryoprotectants were selected. Orange juice, chosen as an example of liquid foods, was stored with combined cryoprotectants at -15°C , and quality changes of orange juice during storage were evaluated. Among 7 cryoprotectants tested, NaCl solution had lower initial freezing point than others, and initial freezing points of glucose, fructose, glycerol, propylene glycol and citric acid were close to each other. Considering flavor quality of orange juice, cryoprotectants suitable for reducing freezing point of orange juice were glucose, fructose, glycerol, and citric acid. Combined cryoprotectants for reducing freezing point of 3 and 4 folds concentrated orange juice to -15°C consisted of 10% glucose, 8% fructose, 4.6% glycerol and 3% citric acid, and 5.5% glucose, 4.5% fructose, 4.6% glycerol, and 3% citric acid, respectively. When destruction of ascorbic acid, sedimentation volume and sensory flavor score of orange juice stored with combined cryoprotectants at -15°C and the control stored at -18°C were compared, there were no significant differences. These results indicated that liquid foods with suitable combined cryoprotectants could be stored at -15°C or below in the liquid state without adverse effect on quality of the stored products.

서 론

냉동식품의 품질변화는 식품의 조직과괴를 중심으로 하는 물리적 변화와 식품성분의 파손에 관련된 화학적 변화로 크게 나눌 수 있다. 그중 냉동식품의 조직과괴는 냉동시 액체 상태의 수분이 얼음입자로 변하고 해동시 얼음입자가 액체상태의 수분으로 변하는 상의 변화가 일어나 주로 발생한다.

이런 상의 변화에 따른 식품의 조직파손은 특히 액체식품에서 심각한 품질문제이다. 과일쥬스, 우유, 달걀, 또는 복합유화액을 냉동저장한 후 해동하면 단백질의 변성에 의한 침전 또는 gelation 현상이 나타나고,

유화액의 안정성이 손실되어 지방이 분리되는 등, 식품의 외관이나 이용가치에 치명적 손상을 준다⁽¹⁻³⁾.

식품의 냉동저장에 따른 조직의 파괴를 줄이거나 생물의 냉동저장중 생명손실을 막기 위하여 냉동보호물질(cryoprotectants)을 첨가하여 냉동저장하는 방법이 연구되어 왔으며, 이런 목적으로 사용되는 물질로 단당류 및 2 당류⁽⁴⁾, 다가알콜⁽⁵⁾, 또는 무기염류⁽⁶⁾를 들 수 있는데, 냉동보호물질은 냉동저장에 작은 얼음입자를 형성하고 비동결수를 유지시켜 단백질의 변성을 막아주고 유화안정성을 유지시키는 역할을 한다⁽⁷⁾. 특히 액체식품에 냉동보호물질을 첨가하면 조직의 변화를 극소화하고 아울러 빙점강하 효과를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 식품중의 수분을 얼음입자로 전환시켜 식품을 장기저장하는 통상개념의 냉동저장 방법과는 달리, 적당한 냉동보호물질을 식품에 첨가하여 빙점을 냉동저장 온도로 강하시켜 얼음입자의 형성을 최소로 제한하여 얼음입자의 형성에서 오는 식품조직의 파손을 방지하고 냉동-해동과정에서 상의 변화에 필요한 많은 에너지를 절감하면서 냉동저장효과를 얻을 수 있는 Freeze-Flow process를 개발하려 하였다. 이를 위한 기초연구로 가장 효과적으로 빙점을 강하시키고 비동결수를 증가시킬 수 있으며 식품에 사용할 수 있는 냉동보호물질을 선정하고, 이를 액체식품의 모델로 선정된 식품에 첨가하여 -15℃에서 액체상태로 보존할 수 있는 조건을 설정하여 장기저장 하면서 경시적인 품질변화를 평가하였다.

재료 및 방법

재료

액체식품의 모델로 농축 오렌지주스를 사용하였으며, 냉동보호물질로 선정된 화합물은 1급시약을 사용하였다.

냉동보호물질의 선정

냉동보호물질로 적합하다고 관정되는 화합물을 선정하여 0.5, 1.0 및 2.0몰랄농도의 단일 수용액을 만들어 초기빙점을 측정한 후, 오렌지주스에 첨가할 수 있는 화합물을 선정하여 복합수용액을 만들어 초기빙점을 측정하였다. 수용액의 초기빙점은 thermocouple을 온도기록계 (Model DR 030N, Chino)에 연결하여 냉동곡선을 구하고 단순외삽법⁽¹⁾으로 교정하여 구하였다.

최적 저장조건의 선정

오렌지주스의 냉동보호물질로 선정된 복합화합물을 1~4 배 농축주스에 첨가하여 -15℃에서 비동결상태로 존재할 수 있는 오렌지주스의 농축배수와 냉동보호물질의 종류 및 농도를 결정하였다. 이 때 오렌지주스의 농축배수는 6 배농축액을 희석하여 만들었다.

품질평가

Freeze-Flow process로 가장 적합하다고 선정된 조건으로 오렌지주스를 -15℃에서 저장하면서 다음과 같이 품질변화를 평가하였다.

Ascorbic acid의 측정은 AOAC방법⁽²⁾의 2,6-dichloro indophenol 방법을 따랐다.

주스의 저장중 조직안정성을 평가하기 위하여 실온에 도달한 시료 25ml를 물로 희석하여 50ml로 만든

다음 50ml들이 mass cylinder에 취하여 12시간 방치한 후 층의 분리를 관찰하고, 분리된 층의 부피를 측정하였다.

저장중 주스의 향미변화를 평가하기 위하여 대조구 (-18℃에서 저장된 6 배농축 오렌지주스)을 3 배, 4 배로 희석한 다음 시료와 동량의 냉동보호물질을 첨가하여 대조구와 저장시료의 flavor를 9단계 기호척도법⁽³⁾에 의하여 평가하고, 이를 분산분석법으로 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

냉동보호물질의 선정

식품에 사용할 수 있는 냉동보호물질을 선정하여 단일 및 복합수용액의 초기빙점을 측정된 결과는 표-1과 같다.

표-1에서 소금용액의 초기빙점이 가장 낮았으며, glucose, fructose, glycerol 및 propylene glycol 등의 초기빙점은 비슷하였다. 소금의 초기빙점이 낮은 것은 수용액에서 이온화되어 이온농도가 증가하기 때문이며, sucrose는 glucose나 fructose보다 초기빙점이 낮다는 보고가 있다^(4,11-14).

실험 재료로 선정된 오렌지주스의 저장에 사용할 수 있는 냉동보호물질로는, 오렌지주스의 flavor를 고려하

Table 1. Initial freezing points of single and combined cryoprotectant solutions

Solute	Concentration		
	0.5-m	1-m	2-m
Sucrose	-0.97	-2.06	-4.8
Glucose	-0.95	-1.94	-3.9
Fructose	-0.95	-1.9	-4.0
Glycerol	-0.93	-1.92	-4.0
Propylene glycol	-0.94	-1.91	-4.1
Citric acid	-0.94	-1.88	-3.7
Sodium Chloride	-1.68	-3.36	-7.2
Glucose + Fructose (6:4)*	-0.9	-1.9	-4
Sucrose + Glucose (6:4)	-1	-2.1	-4.4
Sucrose + Fructose (6:4)	-1	-2.1	-4.5
Sucrose + Glucose + Fructose (6:2:2)	-1	-2.1	-4.5

* Numbers in () are mixing ratio in w/w.

Table 2. Concentration of combined cryoprotectants to store orange juice in the liquid state at -15°C or below

Folds of concentration	Conc. of added cryoprotectants (w/v %)	Initial freezing point
Single fold juice	glucose (22%) + fructose (18%) + glycerol (4.6%) + citric acid (3%)	-15.5°C
2 fold juice	glucose (16%) + fructose (13%) + glycerol (4.6%) + citric acid (3%)	-15.0
3 fold juice	glucose (10%) + fructose (8%) + glycerol (4.6%) + citric acid (3%)	-15.3
4 fold juice	glucose (5.5%) + fructose (4.5%) + glycerol (4.6%) + citric acid (8%)	-16.2
5 fold juice	—	-16.0

여, glucose, fructose, 소량의 glycerol, propylene glycol 및 citric acid로 정하였다.

최적저장조건의 설정

-15°C 에서 비동결상태로 오렌지즙을 저장하기 위해서 즙의 농축배수에 따라 초기빙점을 측정된 결과 5 배이상 농축하면 냉동보호물질의 첨가 없이 비동결상태로 저장할 수 있었다. 그러므로 1~4 배 농축즙에 앞에서 선정된 냉동보호물질을 첨가하여 -15°C 에서 비동결상태로 저장할 수 있는 조건을 선정한 결과는 표-2와 같다.

비농축과 2 배농축즙의 경우 당을 각각 40%, 30% 정도 첨가해야 비동결상태로 존재하므로 이를 원료로 오렌지즙을 제조할 때 당의 함량이 과다하지만, 3 배와 4 배 농축즙에는 당을 각각 18%, 10% 정도 첨가하므로 이를 원료로 오렌지즙을 제조할 경우에 당을 좀더 첨가할 수 있다. 따라서 -15°C 에서 비동결 상태로 저장하기 위해서는 3~4 배 농축한 오렌지즙에 표-2에서 보는 것과 같은 농도의 냉동보호물질을 첨가하는 것이 적당하였다.

저장중 품질변화

오렌지즙에 선정된 냉동보호물질을 첨가하여 비동결 상태로 -15°C 에서 저장하면서 품질변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

Ascorbic acid의 파괴율: Ascorbic acid는 저장중에 쉽게 파손되므로 저장중 성분변화의 지표로 흔히 사용된다. Freeze-Flow process로 오렌지즙을 저장하

면서 ascorbic acid의 파괴율을 조사한 결과는 표-3과 같다. 3 배농축액의 경우 ascorbic acid의 파괴율이 4 배농축이나 control보다 약간 높은 경향을 보이나 통계적 유의성은 없으며, 4 배농축액과 control간에도 유의성 있는 차이가 없었다.

조직의 안정성: 오렌지즙을 냉동저장하여 조직이 파손되면 펄프조직이 쉽게 분리되어 침전되는 경향이 있다. Freeze-Flow process로 저장한 시료의 조직안정

Table 3. Percent retention of ascorbic acid in stored orange juice with combined cryoprotectants

Storage period (weeks)	3 fold juice	4 fold juice	Control
0	100	100	100
2	99.2	98.1	99.4
4	97.5	97.9	98.5
6	96.5	97.7	98.2
8	95.1	97.4	97.2
10	93.6	95.5	96.5
12	95.2	96.9	94.6
14	93.4	95.4	95.1
16	94.5	95.6	96.6
\bar{X}	96.1	97.2	97.3

성을 측정하기 위하여 12시간 동안에 침전된 량을 측정 한 결과는 표-4와 같다. 3배 및 4배 농축시료의 침전량(ml)과 control의 침전량을 비교하면 12시간 후에 거의 유의성 있는 차이를 찾아볼 수 없었다. 이는 control과 처리시료가 모두 비동결 상태로 저장되었기 때문으로 생각된다.

관능적 flavor평가: control과 3배 및 4배농축 시료의 flavor를 9 points Hedonic Acale로 평가한 결과는 표-5와 같다. 3배 또는 4배 농축시료의 flavor 품질은 control과 차이가 없는 것으로 평가되었으며, 3배농축과 4배농축간의 scores차이는 두시료간에 사용한 냉동보호물질의 첨가량이 다르기 때문이었다.

Table 4. Stability of orange juice pulp stored with cryoprotectants at-15°C (ml of sedimentation /50ml in 12 hrs.)

Storage period (weeks)	3 fold juice	4 fold juice	Control
0	29	30	28
2	30	30	28
4	30	30	29
6	31	34	30
8	31	34	30
10	33	34	34
12	28	30	31
14	27	29	32
16	32	30	31
\bar{X}	30.1	31.2	30.1

요 약

냉동저장온도에서 액체식품을 비동결 상태로 저장할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 식품에 사용할 수 있는 냉동보호물질을 선정하고, 모델식품으로 선정된 오렌지쥬스에 냉동보호물질을 첨가하여 -15°C에서 비동결 상태로 저장하면서 품질의 변화를 측정 한 결과는 다음과 같다.

냉동보호물질로 7가지 화합물을 선정하여 0.5, 1, 2 몰랄 수용액의 초기빙점을 측정 한 결과 NaCl의 초기빙점이 가장 낮았으며 2당류인 sucrose는 glucose 나 fructose보다 약간 더 낮았다. 또한 glucose, fructose, glycerol, propylene glycol 및 citric acid 수용액의 초기빙점은 비슷했다. 모델로 선정된 오렌지쥬스의 flavor 및 첨가량을 고려할 때 사용할 수 있는 냉동보호물질로는 glucose, fructose와 소량의 glycerol 및 citric acid가 적당하였다. -15°C에서 비동결상태로 저장하기 위해 오렌지쥬스의 농축배수에 따라 초기빙점을 측정 한 결과 5배이상의 농축쥬스는 냉동보호물질을 첨가하지 않아도 비동결 상태로 저장할 수 있으며, 비농축과 2배농축쥬스의 경우 과량의 첨가가 요구되어 저장 후 사용에 적당치 못했다. 그러나 3배농축 쥬스의 경우 glucose (10%) + fructose (8%) + glycerol (4.6%) + citric acid (3%) 와 4배농축쥬스의 경우 glucose (5.5%) + fructose (4.5%) + glycerol (4.6%) + citric acid (3%) 정도 첨가하면 비동결 상태로 -15°C에서 저장 가능하였으며, 이를 저장 후 가공할 때 당을 더 첨가할 수 있어 저장에 적당하였다. 3배 및 4배농축한 쥬스에 냉동보호물질을 첨가하여 -15°C에서 비동결 상태로 저장한 시료와 6배 농축액을 -18°C에서 비동결 상태로 저장한 control과의 품질차이를 비교한 결과 ascorbic acid의 파괴율, 조직의 안정성 및 관능적 flavor score 면에서 유의성 있는 차이가 없었다.

Table 5. Sensory flavor quality of orange juice, measured by 9 points Hedonic scale, stored with combined cryoprotectants at-15°C

Storage period (weeks)	Control	3 fold juice	Control	4 fold juice
4	6.2 ± 1.23	6.6 ± 0.97	5.2 ± 0.92	5.5 ± 1.19
8	6.6 ± 1.07	6.4 ± 1.26	5.8 ± 1.03	5.5 ± 0.97
12	5.8 ± 1.69	5.8 ± 1.69	5.2 ± 1.03	5.4 ± 1.07
16	5.6 ± 0.97	5.6 ± 1.58	5.5 ± 1.34	6.2 ± 0.81
\bar{X}	6.1	6.1	5.4	5.6

이상의 결과를 종합해 보면 과일쥬스에 복합 냉동보호물질을 적정량 첨가하여 비동결 상태로 -15°C 또는 그 이하의 온도에서 저장하면 통상적인 냉동저장과 비슷한 품질보존 효과를 얻을 수 있음이 확인되었으며, 이 방법을 사용하면 냉동-해동시 조직품질이 심하게 손상되는 다른 액체식품의 조직품질 향상을 꾀할 수 있으며, 냉동저장에 필요한 에너지도 크게 절감할 수 있다고 생각된다.

문 헌

1. Chien, H.C., Richardson, T. and Amundson C.H.: *J. Dairy Res.*, **33**, 217 (1966)
2. Winder, W.C.: *J. Dairy Sci.*, **45**, 1024 (1962)
3. Jaax, S., Travinicek, D.: *Poultry Sci.*, **47**, 1013 (1968)
4. Desai, I.D., Nickerson, T.A. and Jennings, W.G.: *J. Dairy Sci.*, **44**, 215 (1961)
5. Love, R.M. and Elerian, M.K.: *J. Sci. Food Agr.*, **16**, 65 (1965)
6. Coriell, L.L., Greene, A.E. and Silver R.K.: *Cryobiology*, **1**(1), 72 (1964)
7. Merryman, H.T.: *Cryobiology*, **8**, 173 (1971)
8. Fennema, O.R., Powrie, W.D. and Marth, E.M.: *Low Temperature Preservation of Food and Living Matter*, Marcel-Dekker, New York, p. 101 (1973)
9. AOAC: *Official Methods of Analysis, 13th Edition*, Washington, D.C. (1980)
10. 이영춘: 식품공업의 품질관리, 학연사, p.68(1982)
11. Chandrasekaran, S.K. and Judsonking C.: *J. Food Sci.*, **36**, 699 (1971)
12. Young, F.E.: *J. Phys. Chem.*, **61**, 616 (1957)
13. Young, F.E. and Jones, F.T.: *J. Phys. and Coll. Chem.*, **53**, 1334 (1949)
14. Young, F.E., Jones, F.T. and Lewis, A.J.: *J. Phys. Chem.*, **56**, 1093 (1952)

(1985년 10월 19일 접수)