

빙점강하에 의한 액란의 냉동저장에 관한 연구

이영춘 · 이경혜
중앙대학교 식품가공학과

Freezing Preservation of Liquid Egg by Freezing Point Depression

Young-Chun Lee and Kyung-Hae Lee

*Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University Seoul

Abstract

Methods by which liquid egg could be stored in liquid state at frozen storage temperature(-15°C) with selected cryoprotectants and enzyme treatment were investigated, and quality changes in samples during storage were examined. The concentration of cryoprotectants (45% fructose and 55% glucose) to be added to egg yolk and whole egg to store them at -15°C in unfrozen state were 45.2% and 70.3%, respectively. Changes in consistency, precipitation of protein and microstructure of egg samples during storage indicated that adding cryoprotectants to liquid egg could effectively inhibit development of gelation during storage at -15°C. Treating liquid egg with 0.15% papain could inhibit gelation during storage to some extent.

Key words: liquid egg, freezing preservation

서 론

계란, 우유 또는 복합유화상태의 식품을 냉동저장할 때 생기는 품질변화중 가장 심각한 것은 조직의 파손이며, 이는 냉동시 식품중의 수분이 얼음입자로 변하여 고품분과 수분이 분리되거나 단백질이 변성되어 침전 또는 gel화 되기 때문이다. 계란을 냉동저장할 경우 단백질의 변성이 심하게 발생하여 ice cream 과 같이 굳어지므로 가공적성 및 이화학적 특성이 변하는데, 이는 난황의 gel화에 의한 것이며⁽¹⁻³⁾, 특히 난황중의 LDL(Low Density Lipoprotein)이 gel화에 관여한다는 보고가 있다⁽⁴⁻⁷⁾.

Fennema 등⁽⁸⁾은 냉동저장중 이런 조직파손을 막기 위하여 단당류, 이당류, 다가알콜 및 무기염류등과 같은 cryoprotectants를 첨가하여 냉동저장하는 방법을 제시한 바 있다. Cryoprotectants를 액체식품에 첨가하면 결합수(結合水)를 증가시켜 냉동저장시 단백질의 변성을 방지하고 유화안정성을 유지하여 조직파손을 극소화하고, 빙점을 강하시키는 효과가 있다⁽⁹⁾. 이 연구의 목

적은 액란을 냉동저장할 때 야기되는 단백질의 gel화를 방지할 수 있는 저장방법을 개발하는데 있다. 이를 위하여 액란에 cryoprotectants를 첨가하여 빙점을 강하시켜 냉동 저장온도에서 비동결상태로 저장할 수 있는 방법을 연구하며, 난황에 단백질 분해효소를 전처리한 다음 냉동저장하여 저장중 조직파손을 방지하는 방법을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

계란은 낳은지 24시간이 경과하지 않은 Manina 품종의 것을 경기도 평택시의 양계장에서 구입하여 사용하였다. 액란은 껍질을 깬 후 내용물을 채취하여 시료로 사용하였고, 난황은 액란에서 난백과 알끈을 제거한 다음 분리하여 사용하였다.

Cryoprotectants로 사용한 fructose와 glucose는 Junsei Chemical Co.의 일급시약이었고, papain은 Sigma사에서 구입하였으며, 그외의 시약들은 특급 또는 일급의 것을 사용하였다.

Corresponding author: Young-Chun Lee, Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, 221, Heuksuek-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-070

Cryoprotectants의 선정

저장후의 이용성 및 관능적 맛시험 결과를 기초로 하여 cryoprotectants로 fructose와 glucose를 45:55로 혼합하여 사용하였다. 각 농도별로 cryoprotectants 수용액을 제조하여 Fig. 1과 같은 장치로 최초빙점을 구하였고 이때 표준물질로 glycerol을 사용하였다⁽¹⁰⁾.

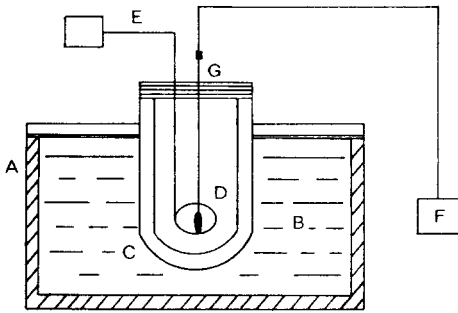


Fig. 1. Schematic diagram for determination of freezing point.

- A: Insulated lid for refrigerant
- B: Refrigerant
- C: Cooling tube
- D: Solution
- E: Agitator
- F: Temperature recorder(Model DR 030 N, Chinol)
- G: Copper-constantan thermocouple

액란이나 난황의 빙점을 -15°C로 강하시키는데 필요한 cryoprotectants의 농도를 결정하기 위하여 시료에 cryoprotectants의 첨가농도를 증가시키면서 최초빙점을 측정하여 얻은 curve로부터 계산하였다.

저장방법

대조구와 처리구의 시료를 PE bag에 250g씩 포장하여 -15°C로 온도가 유지된 냉동고에서 8주간 저장하였으며, 각 시료를 2주마다 채취하여 저장중 품질변화를 관찰하였다.

- 대조구: a, homogenized egg yolk
b, homogenized whole egg
- 처리1: homogenized egg yolk+필요한 농도의 cryoprotectants
- 처리2: homogenized egg yolk에 활성이⁽¹¹⁾ 2.09 units인 papain 0.15%를 첨가하여 20분

간 반응시킨 후 저장

처리3: homogenized egg yolk+필요한 농도의 cryoprotectants

저장중 품질변화 평가

저장중 시료의 점조도(consistency)의 변화를 측정하기 위하여 냉동된 시료를 해동한 다음 25°C에서 Brookfield viscometer(Model LVT)를 사용하여 spindle No. 1, 2 또는 3으로 12rpm에서 점조도를 측정했다.

냉동조장중 단백질 침전량의 측정은, 일정량의 해동된 시료를 채취하여 3000rpm에서 원심분리하여(IEC Model K Centrifuge, Internatinal Equipment Co.) 침전된 단백질을 v/w%로 나타내었다.

시료의 surface color 변화를 평가하기 위하여 Color and Color Difference Meter (Model UC 600-IV, Yasuda Seiki Seisackusho Ltd.)로 표면색도를 측정하였으며, standard plate로 white plate(L=89.2, a=0.92, b=0.8)를 사용하였다.

저장된 시료의 미세구조

저장기간이 4주된 대조구와 처리구 시료를 채취하여 Fig. 2의 과정에 따라 transmission electron microscope(TEM)로 미세구조를 관찰하였다. 이 때 사용한 전자현미경은 TEM-200C(Japan Jeol Co.)이었다.

결과 및 고찰

Cryoprotectants의 빙점강화 효과

액란에 사용하기 적합한 cryoprotectants를 선정하기 위하여 예비실험을 통해 단당류, 이당류 및 다가알콜류를 혼합하여 관능적 향미검사와 빙점강화 효과를 측정 한 결과, fructose와 glucose를 사용하는 것이 경제적이고 실효성이 있었으며 이들을 각각 45:55로 혼합하여 사용하는 것이 향미품질상 적당하였다.

Cryoprotectants로 선정한 fructose와 glucose의 혼합물(45:55 w/w)을 농도별로 액란시료에 첨가한 후 최초빙점을 측정한 결과는 Fig. 3과 같았다. 즉, whole egg의 빙점을 -15°C로 강하시키려면 70.3%의 cryoprotectants를 첨가해야 하며, egg yolk의 경우는 45.2%를 첨가해야 했다. Egg white의 경우는 수분 함량이 많아 80%이상의 cryoprotectants를 첨가하여야 소정의 빙점강화 효과를 얻을 수 있어, 액란의 저장방법으로 적합하지 않은 것으로 평가되었다. 이와 같이 액

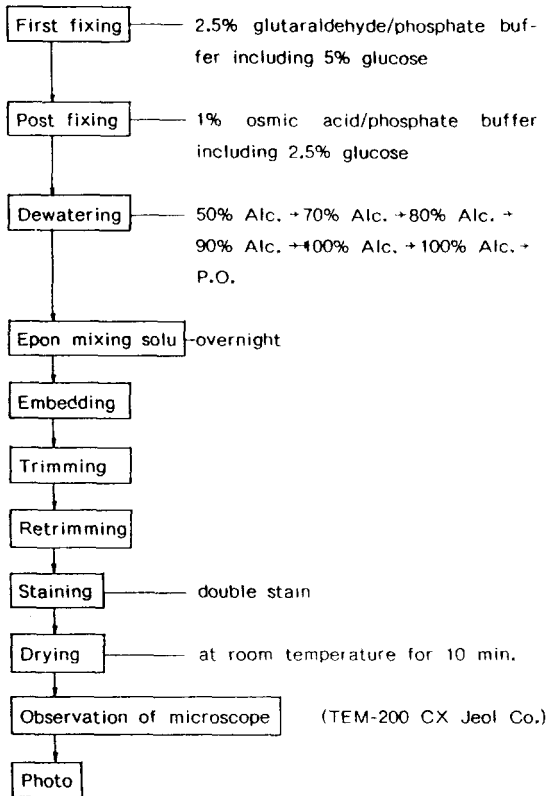


Fig. 2. Diagram of TEM procedure (samples after storage of 4 weeks).

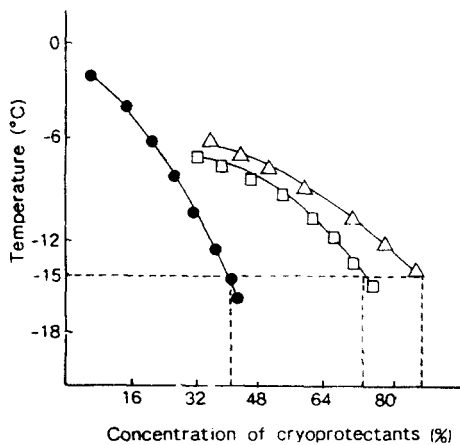


Fig. 3. Initial freezing point of whole egg, egg yolk and egg white at various concentrations of cryoprotectants.

- : egg yolk
- : whole egg
- △—△: egg white

란의 종류에 따라 cryoprotectants의 첨가에서 오는 빙점강하 효과가 다른 것은 주로 수분함량의 차이 때문이었다.

앞의 결과를 기초로 하여 액란을 -15°C 에서 비동결상태로 저장하기 위하여 결정된 처리방법은 Table 1과 같다.

저장중 품질변화

대조구와 처리구에서 매 2주마다 시료를 채취하여 -15°C 에서 저장하는 동안 consistency의 변화를 측정 한 결과는 Table 2와 같다. 난황의 경우 대조구에서는 저장 2주 후에 심한 비가역적 gel 화를 일으켜 consistency의 변화를 Brookfield viscometer로 측정할 수 없었다. 난황에 cryoprotectants를 첨가한 처리구에서는 저장 6주까지 거의 변화가 없다가 8주 후에 약간 증가하는 경향을 보였으며, 난황에 papain을 처리한 경우 대조구보다는 gel 화 정도가 적게 나타나 어느 정도 gel 화 방지효과를 나타냈다. Whole egg의 경우는 대조구에서 저장 기간이 연장됨에 따라 consistency가 증가함을 볼 수 있었다.

액란을 냉동저장하면 저장중에 단백질이 비특이적으로 응축서 gel 화를 야기하며⁽³⁻⁴⁾, 이에 따라 변성된 단백질의 침전량이 증가함을 Table 3에서 볼 수 있다. 즉, cryoprotectants를 첨가하지 않고 -15°C 에서 저장한 난황의 대조구는 2주 후부터 gel 화를 일으켜 단백질 침전도가 거의 100%에 달했으며, cryoprotectants를 첨가한 난황은 저장 8주 후에도 단백질 침전이 극히 미약한 정도였다. 그리고 난황에 papain을 처리하거나 whole egg에 cryoprotectants를 처리한 경우도 저장중 단백질 침전의 증가를 효과적으로 억제할 수 있었다. 이들 결과는 Table 2의 처리구별 consistency 변화와 같은 경향을 보였다.

액란의 저장기간중 표면색도의 변화를 조사한 결과는 Table 4와 같다. 난황의 경우 cryoprotectants의 첨가 또는 papain 처리로 L value에 현저한 변화를 가져오지 않았으며, 대조구에서 저장중 gel 화가 진행되면서 L value가 현저하게 감소하는 경향을 나타냈다. 그리고 난황의 b value도 대조구에서만 저장중 현저한 감소를 보였을 뿐이며, cryoprotectants 첨가구나 papain 처리구에서는 저장중 유의성 있는 변화가 없었다. Whole egg의 경우 cryoprotectants를 첨가하면 L value나 b value가 현저하게 감소하였으며, 이는 whole egg가 cryoprotectants의 첨가에 의하여 희석되는데 따른 색

Table 1. Concentrations of cryoprotectants and papain required to store egg samples in the liquid state at -15°C .

Treatment	Concentration (w/w %)		Storage temp ($^{\circ}\text{C}$)	Remark
Control	-		-15 ± 1	frozen state
Yolk+Cryoprotectants	fructose	20.25	-15 ± 1	unfrozen state
	glucose	24.75		
Whole egg+Cryoprotectants	fructose	31.50	-15 ± 1	unfrozen state
	glucose	38.50		
Yolk+papain	papain	0.15	-15 ± 1	unfrozen state

Table 2. Changes in consistency during storage of egg samples(c. Ps)

Storage periods (weeks)	Control Yolk	Control Whole egg	Yolk+Cryo-protectants	Whole egg+Cryoprotectants	Yolk+Papain
0	665.5	26.4	675.4	38.5	660.2
2	Sticky macrostructure	41.0	680.0	38.2	1780.0
4	Sticky macrostructure	77.0	702.5	44.5	2380.0
6	Sticky macrostructure	83.0	695.2	42.2	2610.0
8	Sticky macrostructure	171.0	947.5	45.5	3680.0
	-	81.7	756.2	41.3	2612.5

Table 3. Sedimentation of egg samples during storage(v/w%)

Storage period (weeks)	Control Yolk	Control Whole egg	Yolk+Cryo-protectants	Whole egg+Cryoprotectants	Yolk+Papain
0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	100.0	17.33	1.33	4.27	2.13
4	100.0	18.00	1.47	4.67	2.53
6	100.0	29.33	1.73	8.00	2.67
8	100.0	29.73	1.60	8.14	2.80
	-	18.88	1.23	5.02	2.01

겔의 변화 때문인 것으로 생각되었다.

저장 시료의 미세구조

액란의 냉동-해동시 생기는 gel 화가 액란의 미세구조에 어떤 변화를 주는가를 조사한 TEM 사진은 그림 4 및 5와 같다. 난황의 경우 냉동저장중 심한 gel 화를 일으킨

대조구에서 미세구조가 심하게 파열되어 뭉쳐버린 수많은 입자들이 크고 작은 불규칙한 모양으로 퍼져 있으며, cryoprotectants를 첨가한 처리구는 부드러운 matrix를 균일하게 유지하고 있어 미세구조의 파열을 관찰할 수 없었다. 한편, 난황에 papain을 처리한 경우 미세구조가 부분적으로 파열된 것을 볼 수 있었으며, 이런 구조적

Table 4. Changes in surface color of egg samples during storage

Storage period (weeks)	Control Yolk		Control Whole egg		Yolk+Cryo-protectants		Whole egg+Cryoprotectants		Yolk+papain	
	L*	b	L	b	L	b	L	b	L	b
0	64.7	39.8	57.7	29.7	55.0	35.1	34.7	19.1	48.6	28.0
2	54.4	34.6	60.2	25.2	53.0	33.1	28.8	16.7	56.0	31.5
4	46.6	30.2	61.0	26.8	55.8	34.2	28.2	15.4	54.2	31.0
6	45.6	29.6	61.7	26.3	55.4	34.0	26.4	14.6	56.7	32.0
8	45.4	29.7	61.7	25.5			29.4	15.8	57.5	31.7
X	51.3	32.8	60.5	26.7	54.8	34.1	29.5	16.3	54.6	30.8

* L: degree of lightness

b: yellowness

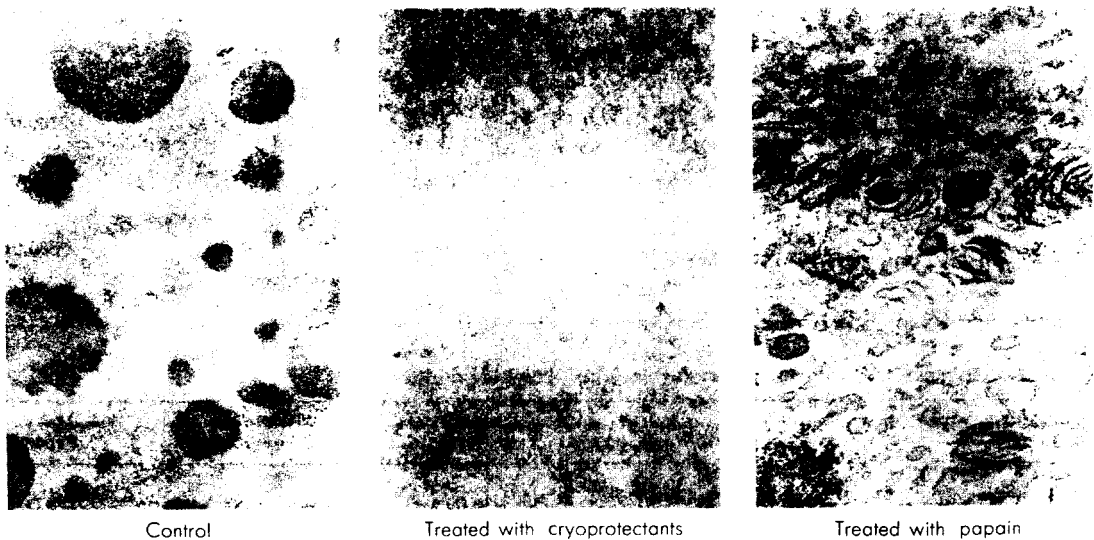


Fig. 4. Transmission electron photomicrographs of egg yolk(41×10^3).

변화는 gel 화를 방지하는데 기여하였다고 생각된다 (Fig. 4). 그리고 whole egg에 cryoprotectants를 첨가한 처리구에서는 부드럽고 균일한 미세구조가 유지됨을 볼 수 있었으나 대조구에서는 미세구조가 파괴되어 불규칙한 큰 입자들이 존재함을 볼 수 있었다(Fig. 5). 이들 미세구조의 차이는 앞에서 조사한 consistency 나 단백질 침전량이 gel 화에 관련이 있듯이 냉동-해동에 따른 액란의 gel 화가 미세구조의 파손을 동반함을 보여주고 있다.

요 약

냉동 저장온도에서 비동결 상태로 액란을 저장할 수 있는 방법을 연구하기 위하여 cryoprotectants를 첨가하거나 papain으로 처리하여 -15°C 에서 저장하면서 품질 변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

Cryoprotectants로는 제품의 향미를 고려하여 fructose와 glucose를 45:55로 혼합하여 사용하는 것이 좋고, whole egg나 난황을 -15°C 에서 비동결 상태로

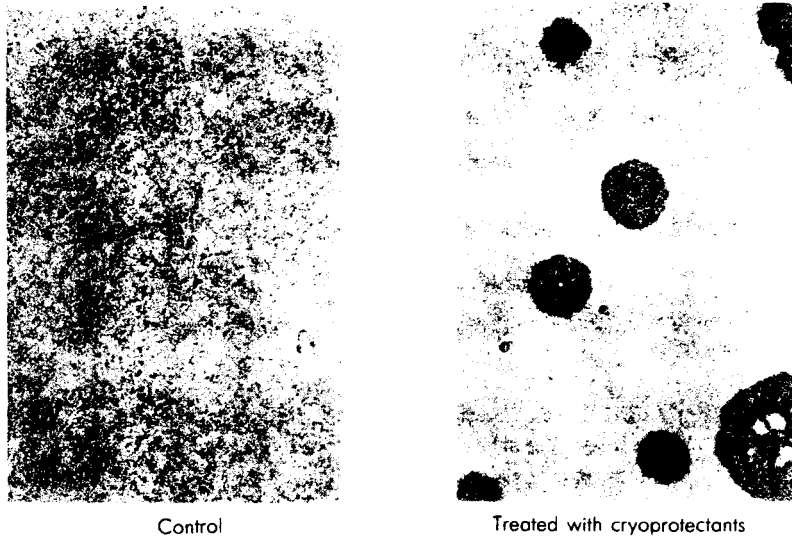


Fig. 5. Transmission electron photomicrographs of whole egg($14 \times 10^3 \times$).

저장하는데 필요한 cryoprotectants의 농도는 각각 70.3%와 45.2%이었다. 그리고 액란에 cryoprotectants를 첨가하여 저장하면 gel 화를 효과적으로 방지할 수 있었으며, gel 화가 발생한 액란에서는 consistency의 증가, 단백질 침전도의 증가 및 미세구조의 파괴를 볼 수 있었다.

액란에 0.15% papain을 처리한 후 냉동온도에서 저장하면 액란의 gel 화를 상당히 방지할 수 있었다.

문 헌

1. Minson, E.I., Fennema, O. and Amundson C.H. : Efficacy of various carbohydrates as cryoprotectants for casein in skim milk. *J. Food Sci.*, **46**, 1597(1981)
2. 이영춘, 신동빈 : Freeze-Flow Process를 이용한 농축우유의 저장에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **17**(6), 500(1985)
3. Yashchi, S. and Takayoshi, A. : Influence of various salts on gelation of low density lipoprotein (egg yolk) during its freezing and thawing. *Agr. Biol. Chem.*, **39**(1), 29(1975)
4. Tressler, D.K., Wallace, B.V. and Copley, M.J. : *The freezing preservation of foods*. AVI Publishing Co., West Port, Conn., Vol. 2, p.254(1968)
5. Virendra, K., Gillian, G., Martin, B. and Morris, S. : Freeze-thaw gelation of hen's egg yolk low density lipoprotein. *J. Sci. Food Agr.*, **27** 913(1976)
6. Wakamatu, T., and Sato, Y. : Studies on release of components from frozen thawed LDL(Low Density Lipoprotein) of egg yolk. *J. Food Sci.*, **45**, 1768(1980)
7. Mahaderan, S., Satyanarayana, T. and Kumar, S. A. : Physico-chemical studies on the gelation of hen's egg yolk. *J. Agr. Food Chem.*, **17**(4), 767(1969)
8. Fennema, O.R. Powrie, W.D. and Marth, E.H. : *Low-temperature preservation of foods & living matter*. Marcel Dekker Inc., New York, p.483(1973)
9. 이영춘, 신동빈 : Freeze-Flow Process 개발을 위한 기초 연구, *한국식품과학회지*, **17**(6), 495(1985)
10. Handbook of Chem. and Physics, CRC Press 5th edition, D.-195(1975)
11. *Methods in Enzymology*, **19**, 226(1970)

(1988년 5월 9일 접수)