

국내외 기술정보

식품가공에서 오존(O₃)의 이용

이 부 용
농산물이용연구부

1. 서 론

전세계적으로 인구가 급격히 증가함에 따라 인류의 질병에 관여하는 리스테리아(*Listeria*)같은 새로운 미생물들이 출현하게 되었다.

또한 우리의 주변환경에 유독한 화학물질들이 쌓여감에 따라 소독제, 표백제, 살충제나 공업용으로 사용되는 다른 화학물질의 안전사용에 대한 국가적 관심이 고조되고 있다.

인류가 먹고 마시는 물, 공기, 식품을 좀더 안전하고, 깨끗하게 유지시키기 위해 좀더 많은 양의 소독제를 사용한다는 것은 매우 아이러니컬한 현상이 아닐수 없다. 대개 중금속염이나 할로겐 화합물, 환원성가스, 산화제, 알콜등이 미생물 소독내지는 살균제로 사용되어 왔다. 미국에서는 염소가스(chlorine)와 그 유도체인 hypochlorite나 chlorine dioxide등이 수도물의 살균제나 일반적인 소독약으로 사용되고 있으나, 프랑스나 독일과 같은 유럽에서는 오존을 수도물공급체계의 주요 살균제로 사용하여 왔다. 그럼에도 불구하고 현재 오존은 미국에서 식품가공시 살균제나 소독약으로서

사용되는 것은 금지되고 있는 형편이다.

오존은 식품가공에서 다른 어떤 살균·소독 시스템보다도 다음과 같은 안전하고, 특징적인 장점을 갖고 있다.

- 오존은 현재까지 가장 광범위하게 사용되고 있는 염소보다도 더 강력한 살균력을 갖는 소독제로서 내성이 있는 균들을 포함한 많은 수의 미생물들에게 매우 효과적이다.
- 오존은 90년동안이나 하루에 수갤론부터 수백만 갤론씩 정수처리에 사용되어 왔으며, 미국에서도 병입된 물의 처리에는 GRAS(generally recognized as safe, 일반적으로 안전하다고 인정되는 첨가물등급, 설탕이나 소금등)등급 정도로 안전하다고 인정하고 있다.
- 유럽에서는 수십년간 식품산업에 오존이 응용되어 왔으며, 어떤 식품의 경우 약1세기동안 오존이 사용된 경우도 있다. 식품의 살균에 대한 수많은 최근 연구에서 보면, 식품의 저장기간을

연장시키기 위해 가스상태의 오존을 사용하기도 하며 야채나 과일 등의 표면을 살균처리하기 위하여 물에 용해시킨 오존을 사용하기도 한다. 이러한 양쪽성은 오존을 더욱 강력한 살균제로 널리 사용할 수 있게 하는 큰 장점이다.

- 오존은 처리후 오래기간 잔류하지 않기 때문에 식품첨가물이라기 보다는 하나의 처리과정으로서 인식되고 있으며, 첨가물이 아니기 때문에 식품에 잔류되는 오존을 섭취했을 경우 생기는 문제와 같은 걱정은 하지 않아도 된다.
- 식품재료에 오존처리를 했을 때 생기는 부산물들은 보통의 산화과정을 거친 제품들의 경우와 비슷하며, 염소처리에서와 같이 염소나 염소처리 부산물(트리할로메탄등)에 의한 위험성 보다는 매우 적은 위험성을 지닌다.

2. 오존 기술의 발달

우리가 천둥, 번개뒤에 대기중에서, 맑은 신선하고 깨끗한 냄새는 주로 자연이라는 거대한 화학공장에서 생성된 신선한 오존냄새이다. B.C 8세기경에 Homer는 이미 그의 대서사시 '일리아드와 오딧세이'에서 오존냄새에 주목하고 있음을 나타냈다. Hill과 Rice는 1982년 오존의 발견, 생성, 물리적 성질, 반응성 등에 관하여 고찰하였다. 1888년에 Fewson은 하수구의 냄새를 없애기 위한 오존을 생산하는 장치에 대한 특허를 출원하였다. 1902년에 Siemens와 Halske는 독일에서 정수처리를 위한 공장규모의 오존발생장치를 제작하였으며, 1904년에 Dela Coux는 젤라틴, 카페인, 알부민 등의 산업적 응용에 광범위하게 오존을 사용한다고 보고하였다.

1906년에 오존을 이용한 음용수의 상업적 살균처리가 프랑스의 니스에서 시작되었다. 1956년까지 거주인구가 150,000명에서 250,000으로 늘어나면서 오존에 의해 살균처리되는 물의 양이 2천만

갤론으로 늘어났다. 오존처리는 프랑스를 비롯한 네덜란드, 독일, 오스트리아, 스위스 등의 다른 여러 나라에서 정수 및 물의 살균처리에 대한 표준 방법으로 채택되었다. 미국에서는 1940년에 인디애나주 Whiting 지역에 처음으로 오존을 이용한 음용수 제조공장이 세워진이래 1987년까지 200여 개 이상의 음용수 처리 시설들에서 오존을 정수처리에 사용하고 있다. 오존을 함유하는 가압된 공기는 빈 식품용기를 살균시키는데 있어서 이산화유황(sulfur dioxide)보다 더 효과적이라고 1953년에 판명되었기 때문에 1956년에 스위스에서는 유리병의 살균에 오존의 사용을 채택하였다.

3. 오존기술의 화학

오존은 냉장온도에서도 가스상태로 존재하는데 대부분의 다른 기체와 마찬가지로 부분적으로 물에 용해되며 물의 온도가 감소할수록 용해도는 증가한다. 또한 자기분해적 성질이 있어서 수 많은 OH⁻ 라디칼을 생성한다. 성층권에서는 대기 온도가 올라감에 따라 오존의 분해가 촉진되어 산소함량이 높아진다. 35℃ 정도에서 아래와 같은 오존의 생성과 분해반응은 평형성을 이루고 있다.



용해된 오존을 함유한 용액의 pH가 증가함에 따라 오존의 분해속도가 빨라지고 OH⁻ 라디칼의 생성도 그 만큼 증가하게 된다. 약 pH10 정도에서 오존은 순간적으로 분해 된다. 결과적으로 오존분해 생성물인 OH⁻ 라디칼이 강력한 산화제로서 살균력을 나타내게 되지만, 반감기가 10⁻⁶ 정도로 매우 짧아서 미생물들을 살균시킬 만한 농도로 발생되지는 않는다. 이것은 오존분해시 생성되는 OH⁻ 라디칼이 미생물들을 죽일수 없다는 것을 의미한다. 단, 미생물에 대한 파괴와 불활성화 작용을 나타내도록 오존분해시 생성된 OH⁻ 라디칼을 어떤 단계로 다시 산화시키는 것은 가능하다. 따라서 미

생물을 확실하게 살균시키려면 분자상태의 오존이 필요하다.

분자상태로 존재하는 오존의 반감기는 약 12시간 정도로 길다. 그러나 수용액 상에서는 대개 오존 처리가 필요한 대상물질(미생물등)이 많을수록 오존의 필요량이 늘어나고 많이 소비되므로 반감기가 짧아진다. 바꾸어 말하면 오존처리되어야 할 물이 깨끗할수록, 오존처리를 받아야할 미생물 같은 대상 물질이 적게 함유되어 있을수록 소비되는 오존의 양이 줄어들어서 많이 남아 있게 되므로 그 오존의 반감기는 길어진다. 실제로 설겅지 한 물이나 하수에서 오존의 반감기는 몇초밖에 안되지만 음용수 정도의 깨끗한 물에서는 수시간씩 간다. 오존은 열역학적인 산화 잠재력에 있어서 fluorine, chlorine, trifluoride, oxygen, OH⁻라디칼(오존의 분해산물)의 순서이므로 5번째로 잠재력이 큰 물질로서 음용수나 폐수처리, 살균제로서 이용될 수 있는 가장 강력한 산화제이다. 이러한 특징 때문에 오존은 식품재료의 보존과 보호를 위한 좋은 화학물질로 각광을 받고 있는 것이다.

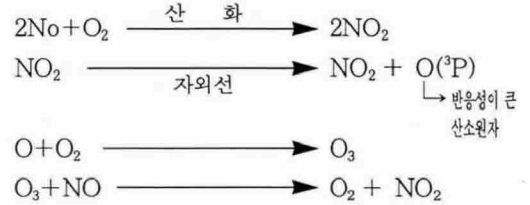
오존은 태양으로부터 자외선과 대기중의 산소가 반응하면서 생성된다. 산소가 자외선을 받으면 산소원자(O)로 분해되고 분해된 산소원자는 산소분자(O₂)와 반응하여 오존분자(O₃)를 생성한다. 좀더 높은 에너지를 갖는 자외선은 오존분자와 반응하여 오존을 파괴시키게 되지만 이 결과 태양으로부터 강력한 에너지를 갖는 자외선들이 성층권에서 걸러지게 되고, 결국 지표면에는 그런 자외선들이 도달하지 못하게 되는 것이다.

결론적으로 성층권에서는 자외선에 의해서 오존의 파괴와 생성이 평형을 이루고 있으며 그 과정에서 자외선이 사용되어 지표면에는 그렇게 많은 양의 자외선이 도달하지 않게 되므로 지구위의 많은 생명체들이 태양의 강력한 자외선으로부터 보호를 받는 것이다.

지표면에서는 대기중에 번개가 칠 때 오존이 생성된다. 매우 높은 전기적 에너지가 요구되며 오존 이외에 많은 다른 부산물들이 생성된다. 또한 지표

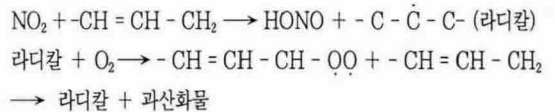
<참 고>

○ 광화학 반응에 의한 NO₂와 O₃의 생성과정

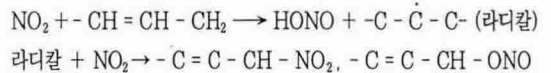


○ NO₂ 에 의한 산화과정

(산소 존재시)



(산소 부재시)



면에서 탄화수소, 산소, 질소 등이 관여하는 광화학적 산화 반응에서도 오존은 부산물로 생성되기도 한다. 대기중에 존재하는 유기 탄화수소(자동차 배기가스, 공장의 매연, 숲과 화산활동의 배출물등)가 광화학 반응에 노출되면 과산화질소, 산화물들의 복합체가 형성되고 일련의 광화학 반응이 좀더 진행되어 오존과 같은 광화학 스모그의 성분들이 생성되는 것이다.

특별한 용도에 사용할 오존을 생산하기 위해서는 자연을 자극시켜 오존을 얻어낼 수도 있다. 예를들면 200nm이하의 파장을 발산하는 자외선 전구를 이용하면 약 0.1%함량(1,200ppm수준)의 오존 농도를 생성시킬 수가 있다. 이와같이 상대적으로 낮은 농도의 오존을 발생시키는 자외선 전구등은 육제품이나 계란 등을 저장하는 냉장실에 오존을 공급하는 용도로 이미 오래전부터 사용되어 왔다.

좀더 높은 용도의 오존을 얻기 위해서는 코로나 방전기술과 상업적 방법이 동원된다. 이 기술은 두 개의 전극이 가까이 세워져 있고 그 사이에는 유리

나 세라믹과 같은 유전성물질(dielectric material)이 채워져 있으며 좁은 방전 틈새가 있다. 이 방전 틈새를 통하여 고압의 전류를 흘려보내면 코로나 현상이 일어나고 코로나 현상이 발생하는 그 틈새로 산소가 지나가면서 오존이 생성된다. 이 코로나 방전기술을 사용하면 약 18% (216,000ppm)정도의 높은 오존 농도를 얻을 수 있다.

4. 식품산업에의 응용

여러 가지의 식품산업에 오존을 사용하는 것이 안전하고 적절한 방법이라는 결과가 나타나고 있다. 예를들면 농작물의 수확이 증대되고, 저장이나 이송중 농산물의 손실을 막아주며 식품기계 장비나, 식품재료, 포장재를 세척할 수 있는 위생적인 물을 오존 살균처리에 의해서 공급하고 있다.

흥미있는 점 중의 하나는 유럽에서는 국민들에게 공급하는 수도물의 위생적인 처리에 오존처리를 가장 안전한 방법으로 선택하고 사용하여 왔으나 세계 1차대전때 독가스의 대량 생산기술 개발과 더불어 오존보다 더 독성이 강하고 위험한 염소가스를 값싸게 생산하는 제조기술이 개발되었다. 따라서 염소가스는 제조원가가 싸고 물의 살균 처리시 용액중의 염소농도를 유지시키기가 쉬운 장점을 바탕으로 독성과 위험성에도 불구하고 많은 도시에서 오존을 대신하여 물의 처리 및 살균제로서 이용되기 시작했다. 단, 프랑스는 예외적으로 계속해서 음용수의 살균처리와 오염된 물의 살균, 심하게 더러워진 폐수의 정화, 탈취 등에 오존을 사용하고 있다.

오존처리가 염소처리보다 비용이 많이 들어간다 할지라도 오존발생 장치를 개선시키고, 사용의 효율성을 높이고, 인구 밀집 지역에서 염소가스를 대량으로 저장할때의 위험성으로 감안한다면 그 대체물질로써 염소만큼의 살균력과 소독력을 갖추면서 훨씬 더 안전한 살균제인 오존의 사용을 고려해야 한다. 식품제조사 협회는 1996년에 오존을 염소를 대체할 만한 살균제로 평가하면서 '새로 개발되는 어떤 기술일지라도 염소처리만큼 효율적이어야 하

며 미생물 특히 세균의 숫자를 감소시키는데 있어서 USDA(미국 농무성)의 기준에 적합해야 한다. 또한 식품산업중 가금류, 소고기, 낙농 등의 분야에 적용하기 쉬워야 한다'고 발표했다.

미국에서는 많은 공공음용수의 처리 법령을 통해서 오존처리가 유효한 살균과정이라고 인정하고 있으며, 수도물에 0.1~0.2ppm수준의 살균제가 잔류하도록 하기 위해서 염소를 추가로 처리하고 있다. 오존처리는 미국 FDA(식품의 약국)에 의해 GRAS 등급으로 분류되어 FDA가 권장하는 좋은 식품제조지침에 따라 병에 담겨 판매되는 물의 살균처리에 사용되고 있다. 1975년부터 이미 FDA는 육제품 숙성용 냉장실에 0.1ppm정도의 오존을 가스상태로 사용할 수 있도록 이미 허용해 왔었다.

프랑스, 독일, 네델란드, 영국, 스칸디나비아, 일본 등의 여러나라는 이미 오래전부터 공기정화, 고기저장, 과일저장, 치즈저장, 다른 제품의 저장이나 처리에 오존을 사용해 왔다. 이스라엘은 포도의 수확후 부패를 방지하기 위해서 오존을 사용하고 있으며, 미국의 연어양식장에서도 바이러스나 세균, 기생충 감염을 방지하기 위해서 오존처리를 하고 있다.

전문가 평가 견해 : 오존은 GRAS 등급이다. 미국 FDA는 어떤 물질에 대해서 GRAS 등급을 설정할 수 있는 독자적인 결정권을 갖고 있다. 식품가공에 사용되는 오존이 GRAS등급이라는 주장을 명확히 하기 위해서 미국 EPRI(Electric Power Research Institute)는 R and D 회사로 하여금 전문가로 구성된 평가단을 구성하여 오존의 사용역사를 고찰해보고 사람들이 소비하는 가공식품에서 살균제로서 사용될 수 있는지의 여부를 평가하게 하였다. FDA와 함께한 초기의 평가단을 식품과학, 오존기술, 식품가공, 식품미생물, 영양학, 독성학, 약학 등의 분야에서 권위자로 인정받고 있는 전문가들로 구성되었다. (명단참조)

전문가 평가단은 전세계적으로 발표된 오존사용에 대한 데이터를 분석, 평가하기 위하여 자주 모

〈ERRI 전문가 평가단과 지원단 위원명단〉

Expert Panel Members

Dee M. Graham(Chair), R and D Enterprises, Walnut Creek, Calif.

Michael W. Pariza, University of Wisconsin, Food Research Institute, Madison, Wis.

William Howard Glaze, Environmental Sciences and Engineering, University of North Carolina, Chapel Hill, N.C.

Gordon W. Newell, General and Environmental Toxicology, Palo Alto, Calif.

John W. Erdman Jr., Division of Nutritional Sciences, University of Illinois, Urbana, Ill.

Joseph. F. Borzelleca, Medical College of Virginia, Richmond, Va.

Supporting Resources

Rip G. Rice, Rice International consulting Enterprises, Aston, Md.

Jeffrey T. Barach, Vice President of Research and Science Policy, National Food Processors Association, Washington, D.C.

Barry Homler, Director, EPRI Food Technology Center, Toledo, Ohio

Janet Cunningham, Barr Enterprises, Walkersville, Md.

임을 개척하고, 오존에 대한 논문들과 오존 생산방법, 전에 사용된 예, 식품가공에서 오존의 유용성, 안전성, 독성, 영양성분에 대한 영향 등을 비교, 고찰하였다. 그들은 현재까지 수집되어 분석, 평가된 자료들로 판단할 때 오존은 식품의 살균제나 소독제로서 식품에 사용되어도 우수제조지침에 따라 사용법과 사용농도를 지킨다면 아주 안전한 GRAS등급이라고 결론을 내렸다.

한가지 주의해야할 점은 미국은 그동안 식품에 오존을 사용하는 상업적인 기술개발이 제한적이었

다. 즉 예전에는 식품에 오존을 사용하는 것이 허가되지 않았기 때문에 식품에 오존처리를 하는 응용기술이 상업적으로 발달되지 못하였다. 오존설비가 설치되고 정교한 기술과 지식을 바탕으로 작동되어야 한다는 것은 작업자의 안전과 공정의 효율성이라는 측면에서 매우 중요하다. 덜 숙련되고 잘못된 오존처리시스템 운용은 작업자들을 과량의 오존에 노출시키게 되고 오존처리과정이 실패로 끝나게 된다. 그 결과 제품이 손상되고 열악한 품질의 제품이 생산된다. 따라서 정말로 정교하고 훌륭하게 운용되는 오존 살균처리시스템의 채택과 응용이 요구된다. 오존처리시스템은 그동안 미국에서 많은 기술과 Know-how가 축적되어 사용되고 있는 열처리 시스템과 다름바 없지만 한가지 문제는 열처리 시스템만큼 식품에 오존처리를 해본 경험과 데이터가 축적되어 있지 않다는 것이다.

〈출처〉 Food Technolgy 51(6), 72(1997)

요 약

오존은 다음과 같은 장점을 갖고 있기 때문에 식품산업에 사용되어 왔으며 더욱 확대 사용이 가능하다. 오존은 염소보다도 미생물에 대한 살균력이 강하고, 90년 동안이나 정수처리에 이용되어 왔으며, 잔류성이 거의 없으므로 GRAS 등급으로 인정 받고 있으며, 오존처리시 부산물들이 생성되지 않기 때문에 매우 안전한 살균처리 시스템으로 공인되고 있다. 현재 오존은 농산물의 저장, 운송이나 식품기계장비의 세척, 물의 정수처리, 포장재의 살균 등에 이용되고 있다. 보다 값싼 오존 생성장치가 개발된다면 식품산업에 오존의 사용은 더욱 확대될 것이지만 그동안 살균, 소독을 위해 사용되어 온 열처리 시스템과 같은 다른 처리 시스템들에 비해 경험과 데이터가 축적되어 있지 않다는 단점이 조속히 보완되어야 보다 안전한 살균시스템으로 사용될 수 있을 것이다.

〈주제어〉 오존, 식품산업, 살균 및 소독 시스템,

정수