

기술 정보

# 높은 수압(水壓)이 식품의 상전이(相轉移)에 미치는 영향

이 부 용  
특용작물이용팀

식품에 대한 연구나 개발은 최근까지도 물의 상전이 현상을 제대로 활용하지 못했다. 압력에 의한 식품의 냉동과 해동시 발생하는 상전이를 잘 이해하면 식품가공과 제품개발에 큰 도움이 된다.

그림 1은 온도와 압력의 변화에 따라 식품의 물리적 상태가 여러가지로 바뀌는 것을 나타내고 있다. 0℃ 이하에서도 식품을 얼리지 않고 저장할 수 있고, 0℃ 이상에서 식품을 냉동시킬 수도 있다.

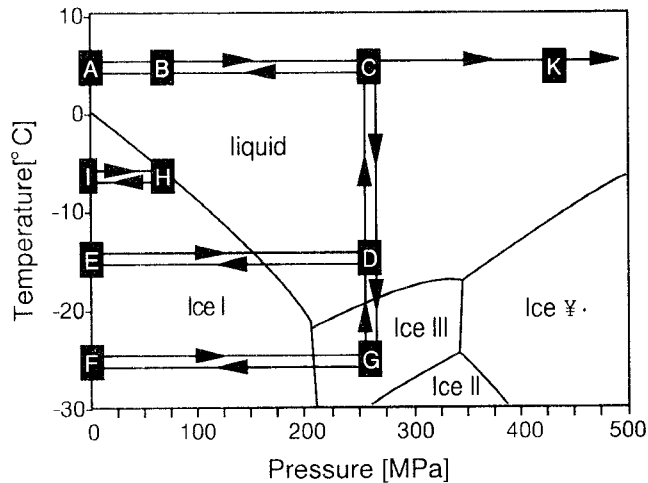


그림 1. 압력에 따른 물의 상전이 현상

(1) subzero storage without freezing(A, B, C, D, C, B, A): (2) pressure-assisted freezing(A, B, H, I): (3) pressure-assisted thawing(I, H, B, A): (4) pressure-shift freezing(A, B, C, D, E): (5) pressure-induced thawing(E, D, C, B, A): (6) freezing to ice III (A, B, C, D, G, F): and (7) thawing of ice III (F, G, D, C, B, A): and pressure-shift means phase transition due to pressure change: and pressure-induced means phase transition initiated with pressure change continued at constant pressure

## 1. 최근 연구 동향

최근에 압력에 의한 냉동과 해동에 관한 연구들이 많이 수행되었다. Kanda 등 (1992년)과 Kanda와 Aoki(1993년)는 압력을 이용해서 두부를 냉동시키면 기존의 방법처럼 찬공기를 이용했을 때 보다 해동 후 조직감이 월등하게 좋다는 사실을 발표했다. Kalihevsky 등 (1995년)은 압력에 의한 냉동시는 아가 겔(agar gel)속의 얼음 결정이 더욱 작게 형성된다는 것을 발견했다.

Fuchigami 등(1997년 a,b)은 압력변화에 의한 당근의 냉동시 조직의 변화와 그에 따른 조직감 변화를 설명하면서 가장 적당한 압력과 온도는 200 MPa과 -20℃라고 보고하였다. Koch 등(1996년)은 절단한 감자 큐빅은 기존의 방법으로 냉동시킬 때 보다 압력에 의해 냉동시키면 조직도 덜 파괴되고 갈변현상도 현저히 개선된다고 발표했으며, Stute 등 (1996년)은 온도가 상승했을 때 압력 처리를 받은 감자 조직이 단단해지는 현상이 없다고 보고했다.

Otero 등(1997년)은 물의 열역학적 성질과 압력, 온도, 물의 액상과 얼음상, 그 경계에서의 부피 사이의 관계를 모델화 하였다. 이론적인 모델식과 실제 실험적인 수치 사이의 차이는 이론적으로 고려되지 못한 물의 과냉각(supercooling)현상과 관계가 깊다.

Denys 등(1997년)은 냉동과 해동 시 제품의 온도 변화를 예측하는 기존의 방법을 변형시켜 높은 압력 변화에 따른 열전달 현상을 모델화 했다. Deuchi와 Hayashi(1992년)는 얼음덩어리를 압력으로 해동시키는 연구를 수행했다.

Makita(1992년)는 냉동육을 압력 변화에 의해 해동시키면 기존의 대기압 하에서 해동시킬 때 보다 시간이 1/3로 단축되며 관능적인 품질도 우수했다고 보고했다.

Takai 등(1991년)은 얼음과 생선의 고압 해동에 관한 연구 결과를 발표했으며, Murkakami(1994년) 등은 냉동 장치를 고압하여서 해동시키면 육즙

이 빠지는 드립(drip)현상이 감소하며, 미생물에 대한 영향은 없었다고 하였다.

Chourot 등(1996년)은 수치적인 해석을 위해서 Crank Nicholson의 장치를 이용하여 순수한 물과 4.3% 소금물에 대한 고압 해동을 모델 실험했지만, 역물리적인 이동성에 대한 지식이 부족하여 시료 내의 온도 분포를 정확히 예측하지는 못했다.

## 2. 고압에 의한 감자의 냉동과 해동

0℃ 이하에서 고압 장비를 운용하기 위해서는 특별한 재질을 사용하여 용기를 디자인 해야 한다. 예를들면, beryllium copper는 자성을 띄지 않기 때문에 기존의 마그네틱 믹싱기(stirrer)를 이용하여 용기 내부의 물질들을 혼합하는 것이 가능하다. 또한 우리가 실험하는 온도와 압력 범위에서 고체화되지 않고 액상으로 존재하여 우리가 가해주는 압력을 원활하게 전달할 수 있는 유체도 필요하다. 용기의 바깥 표면으로부터 열전달이 일어나기 때문에 용기시스템의 구조와 단열성이 매우 중요하다. 그림 3은 실험실에서 사용하는 압력에 의한 상전이 장치 흐름도이다. 그림 4는 고압용기의 상세한 내부 디자인을 보여주고 있다.

이 실험 장치는 길이 60mm, 직경 28mm의 크기를 갖는 원통의 중앙에 온도 센서(thermo couple)가 장착되어 있다. 추가로 한개 더 장착되어 있는 온도센서는 시료의 표면으로부터 약 1cm 떨어져서 위치하는데, 시료를 감싸고 있는 매체(80% glycol, 20% ethanol)의 온도를 측정하는데 사용된다.

물의 상전이도(diagram)와 원통형 감자 시료의 상전이를 비교한 것이 그림5이다. 특정 데이터에 의한 커브는 압력과 온도 변화에 따라 원통형 감자의 중심온도가 어떻게 변화 하는지를 나타낸 것이다. 그림 5 A는 압력에 의한 냉동시 감자 시료의 상전이를 보여주는 것이고, 그림 5 B는 압력에 의한 해동시 감자시료의 상전이를 나타내는 것으로서 온도에 따라 급격한 변화가 감지된다. 그림

A에서 볼 때 압력변화에 의한 냉동은 결정화 지점을 지날 정도로 압력을 감소시켜야만 시작되는 것을 알 수 있다. 실제로 이때 3단계에서 4단계로 넘어갈때 과냉각 현상이 일어나서 감자시료의 중심에 있는 온도 센서는 어떤 상변화도 감지하지 못한다. 이 과냉각 현상은 빙결정 형성을 시작시키는데 꼭 필요한 것으로 보인다. 일시적인 열전달 현상과 제거되어야만 하는 잠열(latent heat, 약 280kJ/kg 시료) 때문에, 시료 중심부위의 온도는 압력에 의존하는 얼음I(Ice I)과 액체물 사이의 평형상태가 된다. 즉, 4단계에서 5단계로 진행되는 것이다. 빙결정 형성단계가 완성되면 시료 중심의 온도는 매체의 온도에 근접한다. 즉 5단계에서 6단계로 진행되는 것이다. 물론 전체 단계에서 최대 관건은 잠열을 어떻게 제거시킬 수 있는가에 대한 기술적인 문제다.

이 사이클은 거꾸로 하면 그림 5B가 되는데 냉동된 시료가 대기압 조건에서 보다도 더 낮은 온도에서도 해동된다. 단열상태에서의 가열이 내부로의

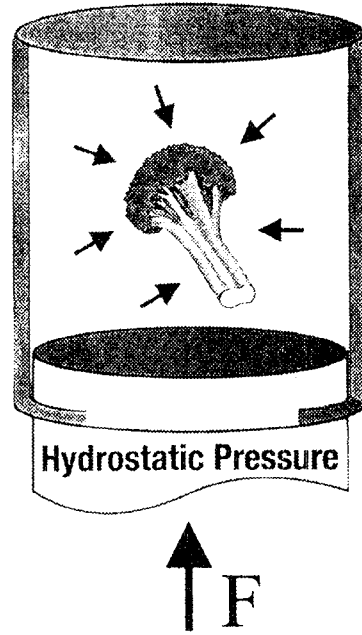


그림 2. 힘을 가할때 물체가 받는 고압분포

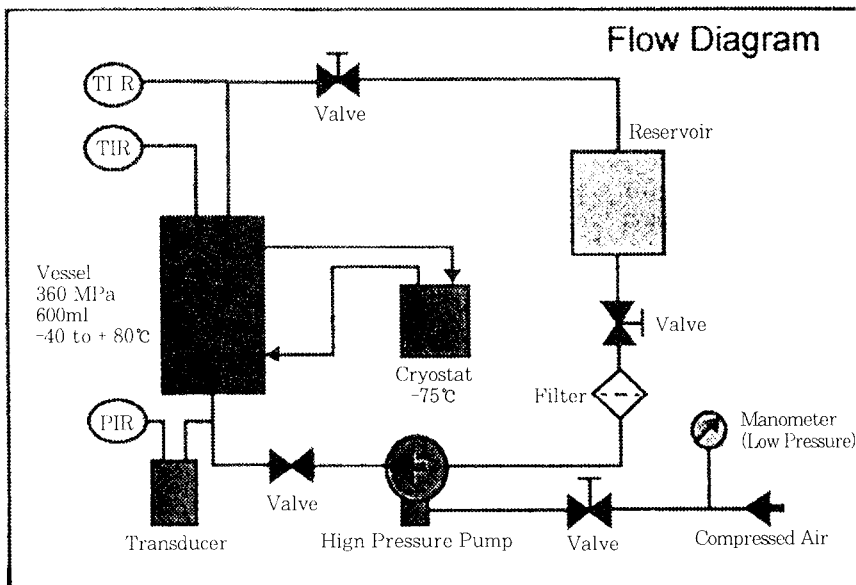


그림 3. 0°C이하에서 운용되는 고압장치의 흐름도

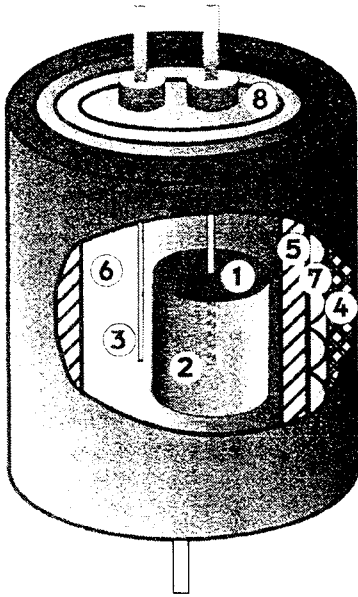


그림 4. 압력에 의한 상전이 실험장치

(1) potato cylinder:(2 and 3) thermocouples (Pt100):(4)insulation:(5)pressure vessel:(6) pressure-transmitting medium(20% ethanol/80% glycol, v/v):(7)cooling tubes:and (8)upper plug

열전달(1단계에서 2단계로)과 중첩된 후에는 가압하는 동안에 시료의 중심온도가 2단계에서 3단계로 떨어지게 된다. 이것은 압축에너지가 용융에너지로 전환되어 액체/얼음 I의 상전이 경계선을 따라서 시료온도가 감소하는 것이다

그림1에서 예상했던 E→D→C→B→A의 압력 변화에 의한 해동과정과 좀 다르며, 시료의 중심온도는 얼음 I/액체의 상전이 경계선을 넘어가지는 않는다. 냉동커브와 처음 일치하게 되는 지점은 얼음 II의 안정한 지역에서 관찰된다.

한편, 얼음 I이 액체상태로 직접 전이하며 어떤 다른 물의 고체화도 관여하지 않는다는 증거가 된다. 아래의 Clausius Clapeyron식을 사용하면, 액체/얼음 I

$$dT/dP = \Delta V \cdot T / \Delta H$$

평형경계선의 기울기는 위의 식에서 부피 변화  $\Delta V$ 와 잠열의 변화  $\Delta H$ 가 서로 다르다는 것을 시사해 주는 것이다. 고체-액체의 상전이 경우에는 얼음 I/액체와 얼음 III/액체 전이 경계선의 기울기 차이는 각각  $\ominus$  와  $\oplus$  의 부피변화에 기인되는 것이다. 그림 5 B의 4단계에서

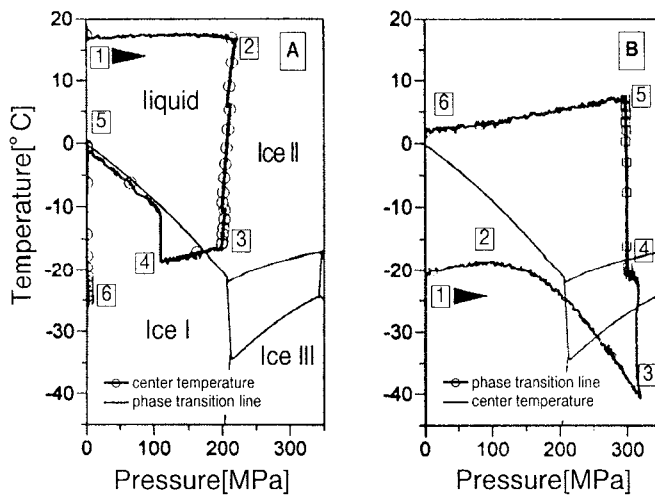


그림 5. 압력변화에 따른 냉동시 원통형 감자의 중심의 온도와 압력변화

압력 P의 감소는 용융 동안에 시료의 부피가 줄어드는 것을 말해주는 것으로서 얼음 I과는 관계없이 관찰된다. 더우기 2단계에서 3단계로 가는 압력증가 동안에 시료의 중심온도가  $\ominus$  기울기를 갖는 것은 그부분의 시료가  $\ominus$ 의  $\Delta V$ 에 의해서 결정되는 평형상태에 있다는 것을 확인시켜 주는 것이다.

원통형 감자 시료의 바깥 부위가 계속 녹는 것은 얼음 I/얼음 III의 상전이 경계선의 불일치가 없기 때문일 수도 있다.

일정 압력에서 감자 조각을 얼릴 때 그림 6과 같이 압력을 증가시키면 냉동 온도 뿐만 아니라 냉동 시간도 감소하게 된다.

이 냉동커브를 물의 상전이라도 상으로 옮기면 그림 7과 같은 커브가 된다.

그림 7에서 볼때 실질적인 과냉각은 냉동커브 A와 B앞에서 일어난다. 압력의 증가(얼음 I 형성으로 인한 부피증가에 따른)는 온도 조사와 함께 냉동 과정의 지표로 사용될 수 있다. 압력을 받고 있는 시료내부의 온도 분포에 관한 좀 더 자세한 정

보를 얻기 위해서 최근에는 7개의 온도계를 장착한 다중삽입 장치를 사용한다. 또한 상전이를 조사하기 위한 부가적인 도구로서 고압 하에서도 전기 전도도를 측정할 수 있는 장치도 개발하고 있다.

그림 7의 냉동커브 D는 350MPa의 압력을 받는 시료의 온도를 감소시킴에 의해 얼음 III으로의 고체화가 시작되는 예를 보여주는 것이다. 예기치 못하게도  $-35^{\circ}\text{C}$ 에서는 냉동이 일어나지 않았다. 상전이의 처음 징후는 압력을 250MPa로 천천히 감소시킬 때 나타났다. 이때 온도를 급격히 증가시켜서 시료상태를 물의 삼중점(triple-point)에 정확하게 위치시키고, 압력을 320MPa로 변화시키면 갑작스런 온도의 증가가 발생되지만 얼음 III과 액체물 사이의 상전이 경계선을 넘어가지는 않는다. 압력의 감소는 상 변화가 시료의 부피 축소와 일치한다는 것을 말해주는 것으로서 얼음 I과 얼음 III의 밀도가 각각 다른 것과도 일치한다. 즉,  $-35^{\circ}\text{C}$  이하에서의 과냉각이나 적용된 압력을 풀어주어 상 변화를 시작시키지 않으면 얼음 III의 결정화는 발생하지 않는다는 것이다.

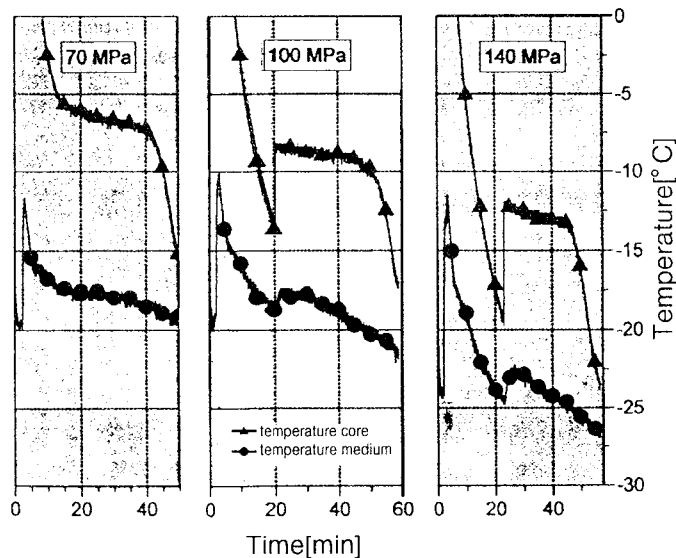


그림 6. 여러 압력에서의 냉동 커브

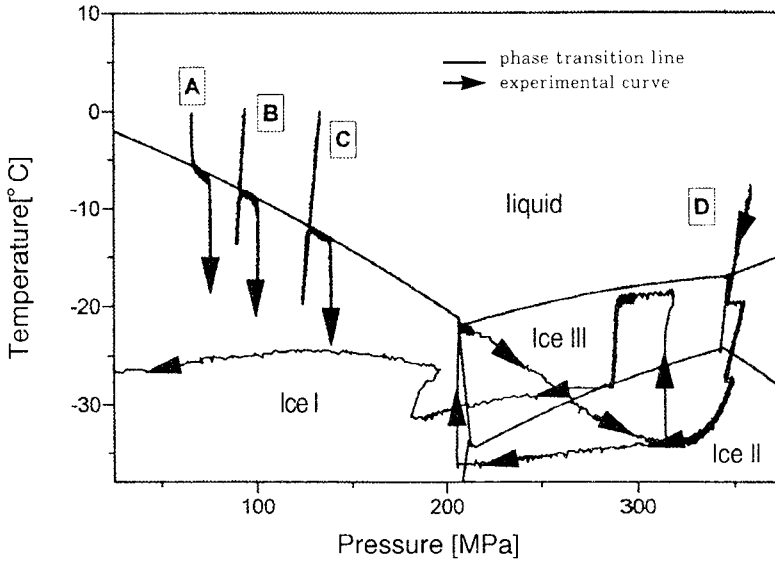


그림 7. 압력변화에 따른 원통형감자의 냉동커브와 얼음Ⅲ의 냉동커브를 압력-온도 상전이도로 옮겨서 물의 상전이 경계선과 함께 그린것임

### 3. 정확한 모니터링이 요구된다

### 참 고 문 헌

압력과 관련된 상전이는 식품연구와 개발에 여러 가지로 응용될 수 있다. 압력변화에 따른 냉동이나 해동 제품들이 품질이 우수하다고 보고되고 있지만, 냉동과 해동에 대한 체계적인 평가나 가공 공정 중이나 저장동안에 일어나는 제품의 변화를 해석할 수 있는 구체적인 데이터들이 부족하다.

첨단 공정의 개발은 물과 식품 성분들 간의 상호 작용에서 얼음결정의 형성, 크기, 분포, 안정성에 관한 역학적 데이터가 이용될 수 있고, 식품 중의 거대분자나 세포 수준에서의 압력에 의한 냉동과 해동에 관한 생리학적, 이화학적 기작이 같이 연구 되어야만 가능할 것으로 판단된다.

그러한 데이터들을 많이 축적하기 위해서는 정확하게 온도와 압력을 모니터링 할 수 있는 부품들이 장착된 고압장치와 그 장비를 운용하여 공정의 불일치를 극복할 수 있는 능력이 겸비되어야 한다.

FDA. 1982. "Toxicological Principles for the Safety Assessment of Direct Food Additives and Color Additives Used in Food" ("Redbook"). Food and Drug Admin., Washington, D.C.

Fellows, J.w., Chang, S.W. and Keller S.E. 1991a. Effect of sundae-style yogurt fermentation on the aspartame stability in fru-jit preparation. J. Dairy Sci. 74:3345-3347.

Foegeding, E.A., Lanier, T.C., and Hultin, H.O., 1996. Characteristics of edible muscle tissue. Chpt. 15 in "Food Chemistry." 3rd ed., ed. O.R. Fennema, pp.879-942. Marcel Dekker,

- Inc., New York.
- Haard, N.F. and Chism, G.W. 1996. Characteristics of edible plant tissues. Chpt. 16 in "Food Chemistry." 3rd ed., ed., O.R.Fennema. pp. 943-1012. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Homler, B.E., Deis, R. C., and Shazer, W.H. 1991. Aspartame. "In Alternative Sweeteners." 2nd ed., ed. L.O. Nabors and R.C. Gelardi, pp. 39-69. Marcel Dekker, Inc., New York.
- IFBC. 1990. Biotechnologies and food: Assuring the safety of foods produced by genetic engineering. Intl. Food Biotechnology Council. Reg. Toxicol. Pharmacol. 12(3, Part2):S1-S196.
- Kotsonis, F.N., Burdock, G.A., and Flamm, W.G. 1996. Food toxicology. In "Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons." ed. C.D.Klaassen, pp.909-949. McGraw-Hill, New York.
- Prodolliet, J. and Bruelhart, M. 1993. Determination of aspartame and its major decomposition products in food. JAOAC Intl. 76:275-282.
- Stegink, L.D. and Filer, L.J.Jr. 1984. "Aspartame." Marcel Dekker, Inc., New York.
- Tanaka, N., Traisman, E., Plantinga, P., Finn, L., Flom, W., Meske, L., and Guggisberg, J. 1986. Evaluation of factors involved in antibotulinal properties of pasteurized process cheese spreads. J. Food Protect. 49:526-531.
- Taoukis, P. and Labuza, T.P. 1996. Summary: Integrative concepts. Chpt. 17 in "Food Chemistry." 3rd ed., ed. O.R. Fennema, pp. 1013-1042, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Tschanz, C., Butchko, H.H., Stargel, W.W., and Kotsonis, F.N. 1996. "The Clinical Evaluation of a Food Additive." CRC Press, Inc., New York.
- <출처 : Food Technology, 52(2), 42(1998)>