

특집 : 녹즙의 기능성과 향후 전망

Minimal process에 의한 식물 비열(非熱) 가공 공정

배은경 · 박지용[†]

연세대학교 생명공학과

Non-thermal Processing of Plant Foods as a Minimal Process

Eun Kyung Bae and Jiyong Park[†]

Dept. of Biotechnology, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

서 론

소비자들의 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 가공식품에 대한 안정성과 위생성이 강조되고, 건강 지향적인 식품이 요구되고 있다. 따라서 최소의 가공을 통하여 자연 그대로의 품질을 유지하는 식품에 대한 관심이 높아지고 있다. 시장에서 신선한 제품을 찾는 경향이 강해지면서 저장수명이 긴 제품이 더 이상 selling point가 될 수 없으며, 소비자들은 레토르트제품 같은 열처리 식품보다 자연식품을 선호하게 되었다. 따라서 장기간 저장이 가능하도록 가공하는 식품은 오히려 어느 정도의 저장수명을 희생하더라도 품질을 향상시킬 수 있는 최소 가공으로 전환하는 것이 필요한 시기이다. 최근 비열 식품가공 기술 개발에 대한 관심이 높아지고 있으며, 비열 처리 설비의 생산이 현실적으로 가능해 지면서 비열 식품가공 기술을 이용한 제품의 생산 및 판매가 이루어지고 있다(1). 날로 까다로워지는 소비자들의 요구와 엄격해지는 식품 관련 규정들은 식품 산업으로 하여금 안전성 확보는 물론 고품질의 식품 생산을 위한 새로운 가공법 개발을 요구하고 있다. 즉, 소비자들은 *Clostridium botulium*과 같은 병원성 포자 생성균으로부터 안전성을 확보하면서도 “낮은 pH 유지와 충분한 열처리”가 아닌 “최소가공, 보존제 무첨가”라는 식품 가공 기술의 혁신을 요구하고 있고, 새로운 식품 관련 규정들도 현재 안전하다고 인정되어 상용되고 있는 보존제들의 사용과 허용 한도를 규정하고 있다.

원료와 생산품을 고품질의 신선도로 유지하면서 식중독 및 부패를 방지하는 기술로서 현재 가장 활발히 연구되고 있는 것으로는 최소가공기술 (minimal process technology)이다(2). 최소가공기술이란, 식품 본래의 신선한 품질을 그대로 유지하면서 식중독 및 부패 미생물을 최소화시켜 저장수명을 연장시키는 최소 처리 (the least pos-

sible treatment) 가공 기술을 말한다(3). 식품의 저장기간을 단축시키는 대표적인 원인으로 효소에 의한 품질 저하와 미생물에 의한 부패를 들 수 있으며 식품의 보존성을 향상시키기 위하여 전통적으로 가열, 건조, 냉동 등의 물리적 방법이나 식품 보존제 첨가와 같은 화학적 방법을 사용하여 왔다(4). 그러나 가열 공정은 열에 의한 영양 성분의 파괴, 텍스처 및 색의 변화, 향기 성분의 손실 등 품질 저하를 피할 수 없다. 냉동이나 건조의 방법은 장기간 저장할 경우 품질 및 소비자 기호도를 감소시키며, 식품 보존제의 사용도 점점 기피하고 있다. 이에 따라 여러 가지 비열(非熱)처리 기술(non-thermal process)과 무균 포장 기술이 활발히 연구되고 있다. 현재 식품 산업에서 개발되고 있는 비열처리 기술은 물리적 방법으로 초고압(high hydrostatic pressure)(5,6), 고전압 펄스 자기장(high voltage pulsed electric field)(7,8), 진동 자기장 (oscillating magnetic fields, OMF), 조사법 (ionizing radiation), 광 펄스 (high-intensity pulsed light), 광촉매 산화반응(photocatalytic oxidation) 등이 활발히 연구되고 있으나, 초고압은 액체 및 고체식품, 광 펄스, 고전압 펄스 자기장은 액체식품, 그리고 조사법은 고체식품에 이용이 가능한 방법이다. 따라서 대상 식품에 따라 그 적용 가능성이 다르며 동시에 모든 식품 분야에 적용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 화학적 방법으로는 이산화탄소, 오존, 박테리옌, 양이온 다중 고분자(poly-cationic polymer)와 같은 화합물질, 세포벽 분해 효소 (lytic enzyme) 등을 이용한다.

고전압 펄스 전기장 (high voltage pulsed electric fields, PEF)

PEF는 매우 짧은 펄스 고전압을 식품에 걸어주어 저온 살균에 상당하는 효과를 가지게 하는 방법이다. PEF에 의

[†]Corresponding author. E-mail: foodpro@yonsei.ac.kr
Phone: 02-2123-2888, Fax: 02-362-7265

한 미생물의 불활성화는 처리 중 온도가 거의 상승하지 않고 처리 시간이 짧으며 연속 처리가 가능하며, 처리 후에 식품의 물리적·화학적 및 영양학적인 특성이 거의 변하지 않기 때문에 최근 관심이 집중되고 있는 신기술이다(9). PEF는 미생물의 비열 살균뿐만 아니라 식물이나 미생물로부터 유용 성분의 추출에도 이용할 수 있는 등 그 응용 범위가 확대될 것으로 기대된다. PEF 처리는 임의의 온도에서 단시간에 행할 수 있으며, 식품의 가열에 의한 에너지의 손실을 최소화하게 한다(10). PEF에 의한 살균의 경우 실험 결과 열처리에 비해 10% 이상의 에너지 절감 효과가 있는 것으로 나타났다. PEF살균이 현재 실험실 규모에서 행해지고 있지만 장차 산업적인 응용이 가능할 것이다.

PEF 발생 장치

2개의 전극 사이에 식품을 넣고 10 kV/cm이상의 고전압 전기장을 순간적으로 방전시켜 처리하는 기술이 PEF 기술이다. 고전압 펄스를 발생하는 장치의 일반적인 그림은 Fig. 1과 같다. 이 장치의 기본적인 요소는 직류 전원 장치(DC power supply), 에너지를 저장하기 위한 충전기(capacitor), 저장된 에너지를 순간적으로 방전하는 switching 장치, 그리고 식품의 처리를 위한 용기(chamber)로 이루어져 있다. 직류 전원 장치에서 발생한 고전압의 전류는 충전기에 충전된다. 충전이 끝난 후 방전 스위치가 접촉되면 두 전극 사이의 식품을 통하여 방전된다. 일반적으로 액체 식품은 자신이 갖고 있는 이온 때문에 식품 내에 고전압 펄스를 걸어주면 순간적으로(수 μ sec 내에) 용기 내의 식품 속으로 고전류가 흐르게 된다. 방전이 끝나면 방전 스위치는 다시 떨어지고 충전기는 다시 충전된다. 이와 같은 충전, 방전 사이클이 매우 짧은 시간에 반복된다. 이때 순간적인 방전이란 m sec에서 μ sec단위에서 일어나며, 펄스와 펄스 사이의 간격은 펄스 폭보다 훨씬 길게 만든다. 식품에 펄스를 반복 처리하여도 실제 처리 시간은 매우 짧기(1 sec 이하) 때문에 식품은 거의 가열되지 않는다.

용기 설계 (chamber design)

식품에 전기장이 균일한 세기로 처리되고, 정확한 파형의 형성 및 운전의 안전성을 위해서는 처리 용기의 설계가 매우 중요하며, 특히도 이에 관련된 것이 많이 있다. 일반적으로 처리 용기는 두 전극을 고정시키고, 식품을 새지 않게 담을 수 있는 polysulfone과 같은 절연 물질로 구성되어 있다. 전극의 배치는 평행한 판형(plates)이나 선형(wires), 동심의 실린더형, 그리고 막대 판형(rod-plate) 등이 가능하다. 이 중 평행한 판형의 전극은 균일한 전기장을 형성할 수 있으며, 넓은 면적을 사용할 수 있어 가장 이상적인 형이라 할 수 있다. 반면에 동심의 실린더형은 식품을 균일하고 평탄하게 흐르게 할 수 있어 실제 산업적 적용에 큰 장점을 갖고 있다. 회분식 처리 용기(static treatment chamber)로는 Fig. 2에 나타난 판형 전극이 사용되며, 전극은 설계 시 액상 식품의 유전 파괴(dielectric breakdown) 가능성을 줄일 수 있고, 전기장의 불균일성을 최소화할 수 있는 round-edge의 disk 형 전극을 사용한다. 고전압 전기장을 연속적으로 받을 경우 전극 자체가 가열되어 식품에 열을 전할 수 있기 때문에 처리 시에 낮은 온도를 유지하기 위해서는 전극을 냉각시킬 수 있는 장치가 연속식 처리 용기(continuous flow treatment chambers)를 설계하기 위해서 필수적이다.

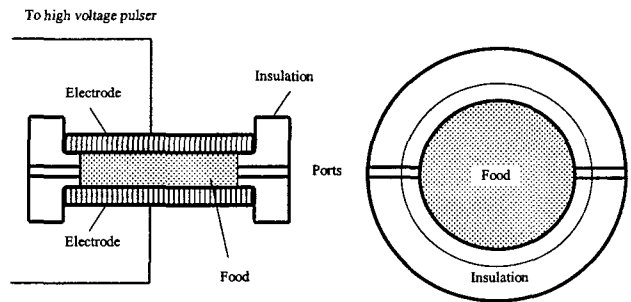


Fig. 2. Schematic drawing of static treatment chamber. Electrodes are positioned horizontally at work.

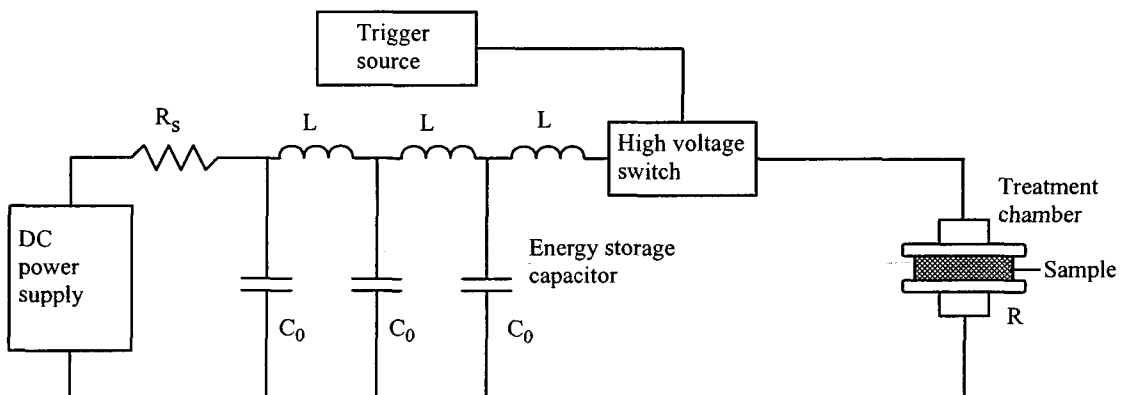


Fig. 1. Layout of a square generator using a pulse forming network of three capacitor-inductor units.

PEF에 의한 살균

고전압 펄스 전기에 의해 미생물이 불활성화되는 기작에 대해서는 몇몇 연구 그룹에서 논의 되었으나, 최근의 연구 결과에서는 세포막의 손상이 세포의 불활성화의 직접적인 원인인 것으로 알려져 있다(11). 외부 전기장에 의하여 유도되는 세포막 사이의 전위가 1 V 이상이 되면 치사 효과가 나타난다. 임계막 전위 1 V 이상에서 치사 효과를 나타내는 명확한 기작은 밝혀져 있지 않으나 1 V 이상이 되면 세포의 투과성이 급격히 증가하는 것이 관찰되었다(12). Zimmermann 등(12)의 전기 파괴 모델을 Fig. 3에 나타내었다. 세포막이 약 2~10 kV/cm의 강도를 가진 고전압 전기장에 약 20 ns~10 ms정도 노출되면 가역성 세공(pore)이 형성된다. 즉 전기장이 제거되면 막은 초기의 정상적인 상태로 돌아가게 된다. 그러나 노출 시간이 10~15 ms 이상 되면 세포막은 비가역적인 손상을 입게 된다. 세포막은 축전지로서 간주할 수 있다. 세포막의 이중 구조(bilayer structure)는 약 2정도의 작은 유전 상수를 갖는(물의 유전 상수는 약 80) 유전체이다. 결과적으로 양쪽 막표면에 자유 전하가 축적되어 외부에서 전기장 펄스가 가해졌을 때 세포막 사이의 전위차를 증가시키게 된다. 세포막 표면에 발생된 전하는 반대 전하를 갖고 따라서 두 전하 사이에 인력이 작용하게 된다. 이 힘은 세포막을 압축시키고 막의 두께를 감소시킨다. 두께가 감소된 세포막 사이의 인력은 증가하게 되고 증가한 인력이 세포막의 두께를 더욱 감소시키며, 동시에 세포막 양쪽의 같은 전하들은 반발력을 형성하게 된다. 이러한 작용이 계속되면 결국, 세포막에 세공(pore)이 형성되고 외부 전기장의 세기가 어느 값 이상이 되면 비가역성 세공이 형성되어 세포는 사멸된다. PEF에 의한 미생물의 치사 효과에 미치는 가장 직접적인 영향 인자는 전압의 세기와 처리 시간(반복 처리했을 경우, 펄스수펄스폭)이다. 즉, 전압의 세기를 증가시키거나 처리 시간이 길면 치사 효과는 증가한다. 미생물의 종류에 따라 임계 최저 전기장 세기(E_c)가 존재한다. 또한, 미생물의 종류와 배지에 따라 임계 최소 처리 시간 이상 처리하여야 한다. 그러나 처리 시간이 너무 길어지면 식품이 가열되므로 비열처리로서는 적합하지 못하게 된다. Jayaram 등은 처리 시간을 길게 하는 것보다 전기장의 세기가 강할수록 *Lactobacillus brevis*를 사멸시키는데 효과적이라고 하였다(13,14). 여러 연구 보고에 의하면 효과적으로 세포막의 비가역적인 파괴를 일으키기 위한 임계 전기장의 세기는 약 25 kV/cm라고 한다. 식품의 전기 전도도 역시 치사 효과에 영향을 미친다. 전기 전도도가 작을수록 고전압 펄스 처리가 효과적이며, 전기 전도도가 클수록 높은 전류가 흐르게 되고 에너지 소비도 증가하게 되어 열이 생성된다. 고전압 펄스 처리를 비열처리로 운전하기 위해서는 처리 시료의 전도도에 따라서 전기장의 세기와

처리 시간의 조합이 이루어져야 할 것이다. 몇가지 식품의 전기 전도도는 살펴보면 사과 주스(15°C) 1750, 우유(15~20°C)는 3850~4550, 오렌지 주스(42°C)는 4270 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 달걀 흰자(10°C)는 6450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이다. 현재 고전압 발생 장치를 통해 일반적으로 사용되고 있는 파형은 exponential decay파와 square파가 있으며, square파는 주어진 일정 시간내에 0 V에서 최대치까지 전압이 상승한 뒤 일정 시간 유지 후 바로 0 V로 감소하는 파형을 말한다. Square파는 system의 에너지가 열로 전환되는 것을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 Zhang 등은 square파가 exponential decay파보다 효모를 사멸시키는데 더 효과적이라고 보고하였다(15). Gossling은 미생물을 파괴시키기 위하여 처음으로 고전압 펄스를 이용할 것을 제안하였으며, 유전공학 분야에서는 유전자를 재조합하는데 electroporation 또는 electrofusion방법을 개발하였다. 식품 산업에서도 고전압 펄스 전기장이 에너지 소비가 큰 기존의 식품 저장법이나 식품 보존제를 대체할 수 있는 혁신적인 기술로서 개발되고 있으며, 대부분 소규모의 고전압 펄스 처리 장치와 모델 식품을 사용하여 고전압 펄스가 열이 발생되지 않으면서 미생물에 대한 치사 효과가 있음을 증명하기 위한 연구를 하였다. PEF에 의한 영양 세포의 불활성화 연구 결과를 살펴보면 Zhang 등은 70 kV/cm의 세기로 *E. coli*를 9 log cycle 만큼 감소시킬 수 있었다고 하였으며, Zhang 등은 광섬유 온도 센서와 처리 용기 내의 온도를 조절하여 고전압 펄스 전기장에 의한 미생물의 불활성화는 비열 처리임을 입증하였다(16,17). 일반적으로 효모의 불활성화가 세균보다 용이하며, 대수 증식기의 세포가 정지기나 유도기 상태의 세포보다 불활성화가 용이하다(18). Castro 등과 Matsumoto 등은 고전압 펄스가 *Bacillus subtilis* 포자를 불활

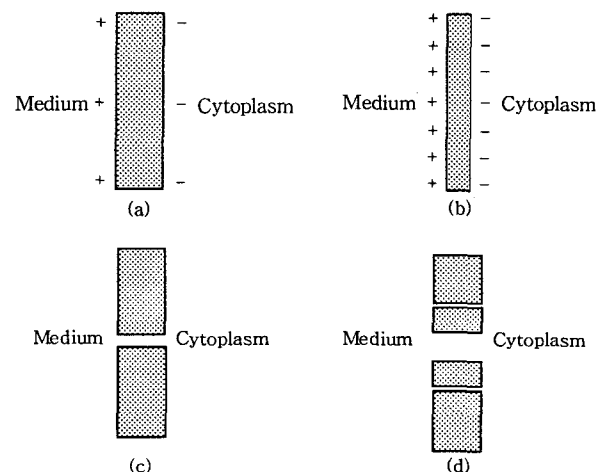


Fig. 3. Diagram of reversible and irreversible electric breakdown.

(a) cell membrane with a potential V_m , (b) membrane compression, (c) pore formation, (d) large pores are formed irreversible breakdown.

성화시키지 못한다고 하였으며, 또한 Murata는 효모 포자는 고전압 펄스에 의해서 쉽게 파괴되지만 박테리아 포자의 경우에는 치사 효과를 관찰하지 못했다고 보고하였다. 그러나 5.4 kV/cm의 세기로 900 μ s 동안 처리하면 *Bacillus subtilis* 포자 표면에 약간의 흠집이 생기고 포자 내부의 성분이 작게 부서지는 현상을 TEM 사진에 의해서 관찰할 수 있었다(19). 다시 말해서 고전압 펄스가 포자의 발아를 유발할 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 결과를 이용하여 Zhang 등은 초음파 처리로 포자를 발아시킨 후 30 kV/cm의 고전압 펄스 처리를 함으로서 *Bacillus subtilis* 포자를 90% 이상 사멸시킬 수 있다고 하였다.

PEF를 이용한 추출 식품 가공에의 이용

식물성, 동물성 세포로부터 즙액을 추출하는 방법으로 전기 원형질 분리(electroplasmolysis)를 이용하고 있다. 동·식물세포에서 대상 물질을 추출할 때 수율을 높이기 위해서는 저항력이 가장 큰 원형질막을 파괴하여야 하는데 PEF를 걸어주면 세포 구조에 손상을 주어 추출 효율을 증대시킬 수 있다. Rogob에 의하면 과일과 야채 중의 즙액의 함유량은 90~95%에 달하지만 일반적인 추출법 즉 기계적, 열적, 효소적 방법에 의해서는 추출량이 50~60% 밖에는 되지 않는다. 전기 원형질 분리는 열 원형질 분리와는 달리 세포벽을 파괴하지 않기 때문에 즙액내로 펙틴 물질의 이동이 일어나지 않으며 처리 시간이 짧고 장치 구성이 간단한 장점을 가지고 있다. 전기 원형질 분리가 일어나는 전기장의 크기는 약 5~15 kV/m로 세포 원형질막을 선택적으로 가열, 파괴되지만 즙액의 온도는 거의 증가하지 않는다. 전기 원형질 분리가 크지 않은 전기장(40 kV/m 이하)에서 일어나면 세포의 생리 기능은 완전히 파괴되지 않으며, 부분적으로나마 복원된다. 실제 예로서 미세하게 분쇄한 사과를 10^5 Pa의 압력으로 압착하였을 경우 사과 주스의 수율은 67~68%이었으나, 동일 압력하에서 전기 원형질 분리를 병행하였을 때는 분쇄 정도에 큰 관계 없이 사과 주스의 수율을 약 78%까지 향상시킬 수 있었다. Geulen 등은 당근을 거칠게(3.0 mm 입자) 혹은 미세하게(1.5 mm 입자) 파쇄하여 2.6 kV/cm의 고전압을 처리한 후 상온에서 10 MPa로 5분간 압착한 결과 채래 수율 51.3%에 비하여 최대 수율 76.1%를 얻었다. 고전압 처리하여

얻은 주스의 품질은 45°C에서 80분간 pectinase 처리를 한 시료에 비하여 β -carotene 함량은 높았으며 약간 밝은 색을 띠었다. 고전압 전기장 기술은 채소 및 과일 주스의 추출뿐만 아니라 식물 세포로부터 색소를 추출하는 데 유용한 것으로 보고되고 있다(20). Dornenburg and Knorr은 적색 색소를 생성하는 *Chenopodium rubrum* 세포를 상온에서 1.6 kV/cm, 10 pulse 처리한 결과 생성된 amaranthin 색소가 거의 100% 추출물내로 배출된 것으로 보고하고 있다. 또한 *Morinda citrifolia* 세포로부터 anthraquinone의 추출에도 효과가 큰 것으로 보고하고 있다. 그 밖의 이용 예로서 Aibara 등은 밀가루 반죽에 고전압 처리(50 kV, 20 min)를 한 결과, 빵을 굽는 동안에 수분 손실이 줄어들고 처리를 하지 않은 시료에 비해서 처리한 시료로 제작한 빵의 저장 수명이 길다고 하였다. Urano 등은 electrofusion을 이용하여 응집성이 없는 맥주 발효 효모를 응집성이 있는 효모로 전환시켰다. 장치면에서는 Bushnell 등이 유제품, 과일 주스 그리고 액체 달걀 제품과 같은 식품의 저장 수명을 연장하기 위한 연속 고전압 펄스 처리 장치에 대한 특허를 취득하였다. Sitzmann는 폐수 처리에 고전압 펄스를 이용하기도 하였다.

진동자기장 (oscillating magnetic fields, OMF)

20세기 초부터 자기장이 미생물의 성장에 영향을 미친다는 것은 알려져 왔다. 적절한 조건하에서는 OMF가 식품을 살균하는 데 사용될 수 있다. 그러나 OMF 기술의 산업적인 이용은 효과가 일정하지 않고 처리 제품의 두께에 대한 제한 때문에 지연되고 있다. 식품을 5~50 Telsa와 5~500 kHz 강도의 single pulse OMF에 노출시켰을 때 최대 약 2 log cycle의 미생물 수가 감소되었으며, 20°C의 오렌지주스를 416 kHz의 pulse로 처리하였을 때 총세균수가 2.5×10^4 CFU/mL에서 6 CFU/mL로 감소하였다(Table 1)(21). 그러나 이러한 살균을 위해서 식품은 높은 저항(10~25 ohms/cm)을 가지고 있어야 하며 식품의 두께에 따라 그 효과에 차이가 발생한다. 고 강도의 OMF는 magnetic coil 주변에만 존재하며 coil로부터 아주 짧은 거리 내에서도 강도가 급감한다. 자기장은 미생물의 성장을 반대로 유도할 수도 있으며, 효소나 세균 포자에는 거의 영향

Table 1. Magnetic field inactivation of microorganisms

Microorganisms	Magnetic field intensity (T)	Number of pulses	Frequency (kHz)	Initial number (per mL)	Final number (per mL)
<i>Streptococcus thermophilus</i> in milk	12	1	6	25,000	970
<i>Saccharomyces</i> in orange juice	40	1	416	25,000	6
<i>Saccharomyces</i> in yogurt	40	10	416	3,500	25
Mold spores in "Brown N serve" rolls	7.5	1	8.5	3,000	1

이 없다(22). OMF system의 식품 응용 예는 Table 1과 같다. 그러나, 식품가공 방법으로써의 OMF의 응용은 아직 미지수이며, 보다 많은 연구가 수행된 후에나 가능할 것 같다.

광 펄스 (high-intensity pulsed light)

광 펄스를 이용하는 기술은 capacitor로부터 얼마나 빠르고, 고 강도로 증폭된 빛 또는 전기 에너지를 만들어 내는가에 달려있다. 광 펄스에 노출시키면 식품 표면의 온도가 증가하고 이로 인해 표면 미생물이 불성화 된다. 사용되는 광 펄스는 170~2600 nm의 파장을 가진 빛이 사용된다. 광 펄스 에너지는 0.01~50 J/cm²로 다양하며, 펄스 시간은 1 μs~0.1 s로 변화시킨다. 광 펄스는 Fig. 4와 같이 gas-filled flash lamp 또는 spark-gap discharge apparatus를 이용하여 발생시킨다. 광 펄스의 파장은 매우 길기 때문에 작은 분자의 이온화를 일으키지 않으며, non-pulsed 또는 연속 파장 자외선(UV)보다 살균 효과가 매우 크다. 광 펄스 처리는 모든 종류의 박테리아와 진핵 미생물에 살균 효과가 있으며, 여러 번의 pulse (1 J/cm² per flash)를 이용할 경우 7~9 log CFU/cm²의 감소가 가능하였다. 이러한 광 펄스의 응용은 빛이 식품 표면이나 투명한 매개체 (포장재 또는 물)를 통과할 수 있는 경우에 한한다(23). 빛을 차단하는 층이나 균열을 가진 복잡하고, 불규칙한 표면은 빛으로부터 미생물이 노출되는 것을 보호하여 1~3 log cycle의 감소 효과를 가져왔다. FDA에 광 펄스를 식품 가공에 이용하는 것을 신청 중에 있으며, 산업적으로 이용하기에 경제적인 측면에서도 가능성이 높다. 보다 많은 연구를 수행하여 응용 가능 제품을 개발하고, 이 공정의 장단점을 이해하는 것이 필요하다.

광촉매 산화 (photocatalytic oxidation) 이용 기술

광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매작용이 빛에너지를

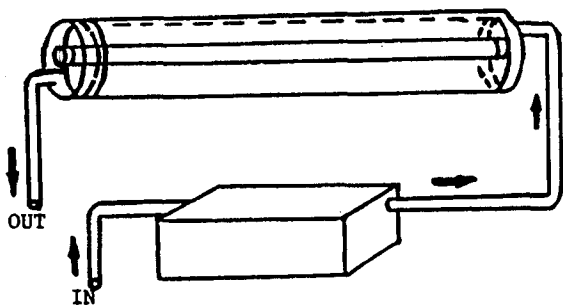


Fig. 4. Schematic view of pulsed light processing system to treat pumpable foods flowing in a direction parallel to one or more elongated incoherent light sources.

받아 일어나는 것이다. 광촉매로 사용되는 물질은 광학적으로 활성이 있으면서 광부식이 없어야 하고 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 하며, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 하고, 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다(24). 이산화티탄(TiO₂)은 광촉매로서 많이 사용되는 것으로 유기물의 분해, 식품의 백색 착색제(화이트 초코렛, 화이트 치즈 등), 화장품(기능성 화장품 및 립스틱) 등에 널리 사용되고 있으며, 피부질환(황색포도상구균) 치료 등에도 이용되고, 도료의 백색 안료, 섬유의 백색 염색의 목적으로 이용되어 왔다. 이는 유기물의 산화 분해 기능, 항균, 탈취기능이 있다. 이산화티탄은 공기와 수질 정화를 위해 많은 연구가 진행되어 왔고, 미국에서는 1968년, 일본에서는 1983년에 식품첨가물로서 인가되어 사용되고 있다. 우리나라에서는 식품첨가물 항목에는 분류되어 있으나 그 정확한 용도와 허용치가 정해지지 않아 현재 검토 중이다(25).

광촉매 이산화티탄은 빛이 닿아 활성화되었을 때 electron-hole이 발생하여 공기중의 O₂, H₂O와 반응을 일으켜 산화티탄 표면에 수퍼옥사이드 음이온(O₂⁻)과 수산 radical(·OH), 2종의 활성산소를 생성한다. 특히 이 수산 radical은 높은 산화환원전위를 가지고 있어서 미생물에 작용하여 산화시켜서 살균효과를 나타내게 된다(Fig. 5)(26). 이러한 이산화티탄은 항균력이 있는 물질이 박테리아에 접촉했을 때 효과를 나타내는 일반 항균제와는 달리 이산화티탄이 표면에서 빛에너지를 받아 전자가 계속해서 이동하므로 electron-hole에 의해 생성되는 radical이 여러 곳에서 생성되기 때문에 박테리아와의 접촉가능성이 높아 항균, 살균기능에 일반 항균제보다 높다. 또한 일반 항균제와는 달리 2차적으로 발생하는 독소를 모두 분해하는 특성을 지니고 있어서 병원성 대장균뿐만 아니라, *E. coli* O-157, 바이러스, 박테리아, 황색포도상구균 등의 광범위한 항균 및 살균 작용으로 각종 질병을 예방하여 주는 효과가 있다(27).

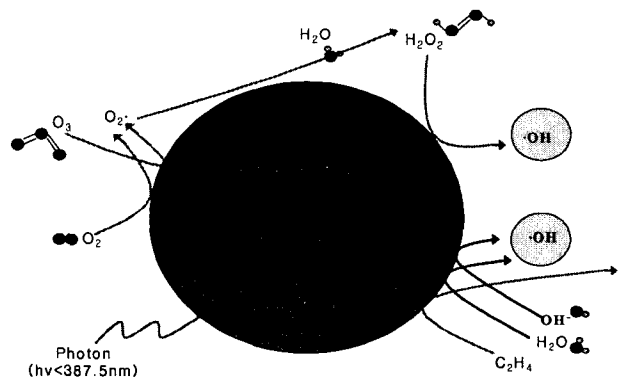


Fig. 5. Mechanism of photocatalytic oxidation.

전자선 (electron beam) 이용 기술

식품의 방사선조사는 세밀하게 조절되고 있는 일정량의 radiant energy로 일정시간 식품을 조사하는 것이라고 할 수 있다. 이를 통하여 발아를 억제시키거나 숙성을 지연시켜 식품의 보존성을 향상시키거나 식품의 병원균, 기생충 및 해충을 제거하여 위생적인 식품을 제조, 가공한다. 이는 사멸효과가 크고, 선량은 목적에 맞게 조절할 수 있으며, 가열살균에 비해 식품 중에서의 전체적인 화학변화가 적다(28). 방사선 투과는 순간적으로 균일하고 깊게, 그리고 가열에 비해서 정확하게 공정을 조절할 수 있고 포장 그대로 살균할 수 있으며, 연속적으로 대량 처리가 가능하다. 그러나 화학변화는 양적으로는 조금이지만 감수성 식품이나 고선량 조사식품에서는 바람직하지 않은 관능적인 변화가 일어날 가능성이 있고 허가된 품목에 한해서만 조사 처리가 가능하며, 방사능에 대한 소비자의 부정적인 인식을 바꾸기 위해서는 많은 홍보 활동이 필요하다.

2차 대전 이후부터 식품에서의 이용을 위한 유효성, 안전성, 경제성 등에 관한 검토가 소련, 미국을 중심으로 이루어져 감자의 발아억제로 소련(1958년), 캐나다(1960년), 미국(1964년)이 법적인 허가를 하기 시작하였고 현재는 세계 37개국, 170여개의 시설에서 약 200여종의 식품 균이 조사 처리되고 있으며, 돼지고기, 닭고기 등의 육류제품을 포함하여 미국 54종, 영국 47종, 프랑스 41종, 네덜란드 20종의 다양한 식품품목 균에 대해 허가하고 있다. 1986년부터 모든 방사선 조사 식품에 대해서는 RADURA라는 국제 로고를 표시토록 하고 있으며, FDA는 감마선 처리했다는 문구까지 표시토록 한다. Irradiation의 원리는, 식품을 오염시키고 있는 작은 미생물들의 DNA chain의 화학적 결합을 방사 에너지가 깨뜨려 사멸시키는 것으로 일부의 화학 결합만을 파괴하므로 식품 자체는 전혀 영향을 받지 않는다. 과학자들은 방사선 조사식품을 1950년부터 연구 해왔고 완벽하게 안전한 시스템이라고 밝혀지고 있어 미국 FDA에서도 1997년 12월 raw meat에 대한 방사선 조사가 안전하며 식품자체에 영향을 미치지 않는다고 발표했다.

식품에 대한 방사선 조사는 3가지 type 즉, electron beam, x-rays, gamma rays로 나눌 수 있다. Electron beam과 x-rays는 non-nuclear이며 전기에 의해 발생되고 현재 많이 이용되고 있는 gamma irradiation은 nuclear radiant energy 형태이지만 엄격하게 관리되고 있는 작업 시설에서 조사되므로 방사능을 띠고 있는 것은 아니다(29).

전자선 살균(electron beam pasteurization)은 일반 전기로부터 가속화된 전자가 식품에 부딪치면서 split되고 오염 물질을 죽이게 되는 원리이다. 마치 전자레인지와 같이 on/off가 가능하고, 정확한 양의 에너지만이 사용되도

록 조절이 가능하며 식품의 조직과 맛에는 영향이 없다. 전자선 살균은 식품가공 라인에서 최종 포장 후 공정에 사용하여 bacteria를 사멸시킴으로써 재오염을 방지할 수 있으며, 환경에 미치는 영향이 없다(30). Fig. 6은 electron beam을 이용하여 식품에 전자선을 조사하는 식품가공 라인 관련 그림이다. 사방으로 산란하는 동위 원소보다도 효과적으로 발생하는 방사선 에너지를 이용할 수 있다. 상품에는 2000년 5월 미국에서는 Titan사의 SureBeam Corporation의 기술로 Minnesota의 Huisken Meats의 햄버거가 전자빔에 의해 저온 살균되어 시판되었고 이후 미국 전 지역으로 이 상품이 큰 인기를 얻고 있다고 보도되었다.

초음파 (ultrasonics)

초음파의 식품에의 응용은 고주파 (0.1~20 MHz), 낮은 power의 초음파를 식품의 비파괴 분석에의 이용이 주이었다. 초음파를 살균의 목적으로 단독으로 사용하는 것은 효과가 없으며, 다른 살균 방법과 병행하여 사용하면 효과가 있다고 본다. 이 분야의 많은 문헌들은 가금류나 우유와 같이 쉽게 부패되는 축산 식품에 성장하는 그람 음성 병원성균에 대한 연구에 대하여 언급하고 있다(31,32). 대부분의 model system에 사용되는 대상 물질은 액체로 예를 들면 초음파로 10분 처리한 peptone water에 있는 *Salmonella* 균을 4 log cycle 감소시켰으나 초코릿 밀크의 경우 0.8 log cycle 밖에 감소시키지 못했다(33). 초음파는 효소나 세균 포자에 거의 효과가 없기 때문에 특히 살균을 목적으로 산업적으로 이용되려면 다른 방법과 병행하여 사용하던 단독으로 사용하던 간에 확실한 살균 효과를 지속적으로 보인다는 것을 입증하여야 한다.

초고압 (high hydrostatic pressure)

초고압기술은 Hite에 의해 식품가공에 처음으로 시도되

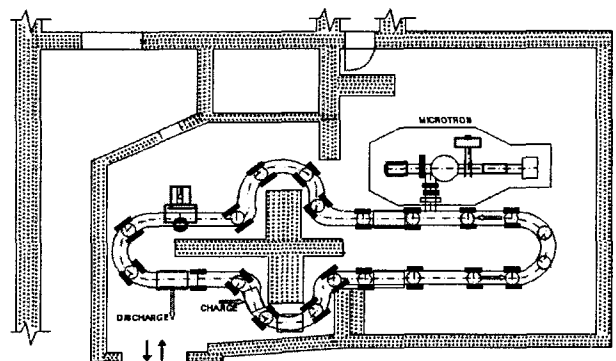


Fig. 6. Conveyor for food irradiation using the microtron-type electron accelerator.

었다. 1914년 Bridgman은 난백단백질이 압력에 의해 변성되는 현상을 발견하였고, Timson and Short는 원유(raw milk)가 압력에 영향을 받는 것을 관찰하였다(34,35). 그러나 지금까지 많은 연구가 진행된 것은 아니며 100여년이 지나면서도 초고압기술에 대한 연구가 미비했던 점은 실험에 필요한 초고압기의 제조에 기술적, 경제적 문제점이 있었기 때문이다. 초고압이 식품에 미치는 영향에 대한 연구가 미비했던 반면 해양미생물의 생리에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔는데 여기서 축적된 정보들은 압력에 의한 미생물의 살균 등 압력이 식품에 미치는 영향을 연구하는데 많은 도움이 되었다. 심해의 압력은 10미터 깊어짐에 따라 약 1기압 정도씩 증가한다. 따라서 가장 깊은 해저에서 발생하는 압력은 약 1100 기압 정도이다. 식품에 응용하는 초고압의 범위는 6000 기압 이상으로 응용범위가 심해의 압력에 비해 매우 높으나 기본적인 이론 바탕은 앞에서 언급한 바와 같이 해양생물학에서 나왔다. 초고압은 식품의 조리, 가공, 보존에 있어서 열처리와 비교되는데 기존의 열처리가 단백질의 변성, 단백질의 응집, 전분의 호화, 화학적 변화, 효소의 불활성화, 살균, 기생충의 사멸 등에 영향을 미치는 반면 초고압은 열처리의 장점을 대체로 유지하고 maillard reaction, 비타민의 파괴, 천연적 맛의 손실과 같은 열처리에서 유발되는 화학적 변화를 최소화한다는 점에서 차이가 있다(36). 초고압 기술이 최근 들어 식품의 개발에 직접 응용되면서 1990년대 초에 일본에서는 초고압을 이용해 과일 잼을 생산하기에 이르렀다. Horie 등은 잼을 만들어 본 결과 열처리를 통해 발생하는 향과 색깔의 변화가 적고 과일 특유의 성질이 유지된다고 보고하고 있다(37).

초고압 기술의 특징

가장 기본적인 원리는 고압 하에서는 부피가 감소되는 방향으로 반응이 촉진되며 부피가 증가하는 방향으로의 반응은 억제된다는 것이다. 즉 어떤 화학반응이 일어날 때 반응 이전 반응물의 몰 부피의 합과 반응 이후 생성물의 몰 부피의 합은 차이가 나는데, 고압하에서는 몰 부피가 감소하는 방향으로의 반응들이 촉진된다는 것이다. Table 2에 압력이 생물학적으로 중요한 화학결합에 미치는 영향이 요약되어 있다. 고압의 특징 중 하나는 압력이 공유결합에는 영향을 미치지 않고 비공유결합에 영향을 미친다는

것이다. 물이 수소이온과 수산화기로 나뉘는 반응($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$)의 경우 1 mole의 물이 해리 되어 수소이온과 수산화기로 나뉠 때마다 21.3 mL의 부피감소가 일어난다. 따라서 압력은 물의 해리를 촉진하게 되어 25°C, 1 기압 하에서 순수한 물의 pH는 7.00이지만 1000 기압 하에서는 pH가 6.27로 감소하게 된다. 마찬가지로 압력은 수소성 결합의 파괴를 촉진하는데 이러한 현상은 고차구조 내부에 수소성결합을 포함하는 단백질(효소 포함)들이 압력에 의해 변성되는 이유를 설명해 준다. 공유결합이나 수소결합의 경우 이들 결합이 파괴될수록 몰 부피의 합이 증가하기 때문에 압력의 증가가 이들 결합의 파괴를 촉진하지 않으며 특히 수소결합의 경우에는 압력이 증가할수록 결합이 촉진된다. 고압 하에서도 DNA의 변성이 일어나지 않고 안정한 이유는 이러한 이유 때문이다(38). 압력에 의해 미생물이 살균되는 원리는 확실히 규명되어 있지 않지만 세포막 붕괴 및 세포막에 존재하는 단백질의 변성을 원인으로 들고 있으며 실제로 2000~3000 기압으로 가압함에 따라 미생물의 세포막이 파괴되는 모습도 관찰되었다(39-41). Isostatic pressure는 오래 전부터 금속, 세라믹 등의 물질로 부터 혁신적인 신물질 생산하기 위해 사용되어 왔다. 낮은 온도(상온~250°C)에서 액체를 압력 매체로 하여 분말재료를 성형하는 CIP(cold isostatic pressure)와 보통 압착 상태 동안 화학반응을 필요로 하는 생산물에 사용하는 성형기술인 WIP(warm isostatic pressure) 그리고 높은 온도(최고 2000°C)에서 기체를 압력 매체로 하여 금속 분말을 가공하는 HIP(hot isostatic pressure)가 보급되어 있다. 식품에서의 초고압 처리는 바로 CIP를 이용한 기술이다. 식품의 대부분은 물로 구성되어 있어 압축율은 거의 물과 같은 10% 정도이다. 파스칼법칙에 의하면 압력은 time-delay가 없고 제품의 크기나 형태에 관계없이 모든 부분에 동일한 작용을 한다.

초고압의 이용 분야

이러한 특징을 갖는 압력을 통해 얻을 수 있는 효과로는 미생물의 불활성화, 단백질 변성, 효소의 활성화 또는 불활성화, 젤 형성, 추출 등의 생체고분자의 변형, 천연의 색과 맛의 유지, 밀도, 어는점, 끓는점, 물성의 변화 등을 통한 기능성 부여가 있다(42). 식품과 생물재료에 대한 초고압의 효과는 1000 기압 정도부터 나타나는데 2000 기압 정도에

Table 2. Volume changes associated with chemical bond breakage at 25°C

Bond type	Example	ΔV (mL/mole)	Effect of pressure
Covalent	C-C	+12	Inhibits bond breakage
Ionic	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	-21	Disrupts electrostatic interactions
Hydrophobic	CH_4 in hexane \rightarrow CH_4 in Water	-23	Disrupts hydrophobic interactions
Hydrogen	$OH...OH^- \rightarrow OH + OH^-$	+4	Enhances hydrogen bonding

서는 단백질 해리, 세포막의 파괴, 효소반응 속도의 변화 등이 일어나고 2000~3000 기압에서는 효소의 가역적 불활성화가 일어나며, 3000~4000 기압에서는 미생물과 바이러스의 사멸이 일어난다. 4000~5000 기압에서는 전분이 호화되고 단백질 변성과 침전이 일어나며 5000 기압 이상에서는 효소가 비가역적으로 불활성화되고 내열성 포자의 사멸 등의 변화가 일어난다(43-45). 이러한 효과를 이용하여 식품에 응용하면 보존성 향상, 미생물의 오염 방지, 물성개량 등의 여러 방면에 이용할 수 있다(46,47).

초고압 처리가 식품에 미치는 영향

1980년대 식품가공에 이용할 수 있는 초고압기의 제조가 가능해지면서 압력을 이용한 식품의 조리, 살균에 관한 연구가 본격적으로 시작되었다. *E. coli*는 2000 기압까지는 압력에 내성이 있으나 4000 기압 이상에서 처리하면 8 log cycle 이상의 살균효과를 보이는 것이 보고되어 있다. 신선초에서 착즙한 녹즙의 경우에는 초기 8.80×10^3 CFU/mL 존재하던 것이 초고압 처리에 의해 완전히 사멸되었다(48). 총 세균의 경우에는 부분적인 살균이 이루어졌다. 이는 그램음성 세균에 비해 압력에 내성을 갖고 있는 그램양성 세균 및 포자형성균(*Bacillus*, *Clostridium*)이 다수 포함되어 있기 때문이다. 포자 형성균은 8000 기압 이상의 높은 압력에서 불활성화된다고 보고되고 있다(49). 야채나 과일가공 시에 문제가 되는 갈변현상은 maillard reaction, ascorbic acid oxidation 등의 비효소적 갈변과 polyphenoloxidase(PPO), peroxidase, lipoxygenase 등에 의한 효소적 갈변으로 구분되는데 열처리 공정이 이용될 경우 효소적 갈변화는 효과적으로 억제될 수 있으나 비효소적 갈변화는 열처리공정 중 촉진되는 문제점이 있다. 초고압처리의 경우 maillard reaction에 의한 비효소적 갈변화는 효과적으로 억제할 수 있다고 보고되고 있으나 갈변효소에 의한 효소적 갈변화에 초고압처리가 미치는 영향은 연구자마다 다른 결과를 보고하고 있다(50,51). Shimada 등은 압력에 의해 감자의 효소적 갈변화가 가속화되었고, Horie 등은 600 MPa에서도 초고압 처리된 잼에서 효소활성이 여전히 존재한다고 보고하였다(52). Hayashi and Asaka는 배(Bartlett pear)에서 분리한 PPO를 400 MPa의 압력으로 10분 처리하면 PPO의 활성이 5배 증가한다고 보고하였으며, Eshitiaghi and Knorr은 0.5~1.0% citric acid를 immersion medium으로 사용하여 4000 기압에서 15분 처리하면 감자에 존재하는 PPO를 완전히 불활성화시킨다고 보고하였다(53). Lee 등은 신선초에서 착즙한 녹즙을 초고압처리했을 때 PPO와 peroxidase의 불활성화 정도를 반응표면분석하여 그 결과를 contour plot하였다. 이 연구에서 peroxidase의 불활성화는 시간보다 압력에 의존하였으며 peroxidase를 상온에서 불활성화하려면 매우 높

은 압력이 필요하다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 감귤류에 존재하는 peroxidase가 쉽게 불활성화되지 않는다는 Ogawa 등의 보고와 일치한다. 오렌지 주스는 현탁상태(cloud)를 유지하고 있을 때 소비자에게 신선감을 부여하는데 저장기간이 길어짐에 따라 물과 고체성분의 분리가 일어나면서 cloud loss가 발생하여 주스에 대한 소비자의 선호도를 떨어뜨려 품질저하를 유발한다. Pectinesterase(pectin methylesterase, pectase)는 이러한 현상을 유발하는 효소로 과실과 야채류의 세포벽이나 세포막사이의 결합제로 작용하는 pectin을 low methoxyl pectin(또는 pectic acid)으로 분해하고 이는 주스내의 Ca^{2+} 와 결합, 침전되어 cloud loss를 일으킨다(54). 이러한 현상은 사과주스(clear apple juice) 경우에는 청징화하는데 역으로 이용될 수 있다(55). Pectinesterase를 불활성화시키기 위한 많은 노력이 이루어져 왔는데 Owusu-Yaw 등은 양이온수지와 염산을 이용해 주스의 pH를 3.75에서 2.00으로 조정하여 pectinesterase를 불활성화시켜 12주 저장동안 냉장주스에서 cloud loss가 발생하지 않음을 보고하였다(56). Ogawa 등은 300~400 MPa에서 10분 동안 초고압 처리할 경우 주스 중의 pectinesterase를 불활성화시키는데 효과적이라고 보고했으며, Balaban 등은 super critical CO_2 를 pectinesterase 불활성화에 이용하였다(57-59). Ogawa 등은 압력에 따른 peroxide와 pectinesterase의 활성변화량을 연구하였다. 과일주스의 또 다른 문제점 중의 하나는 비타민 C(ascorbic acid), 아미노산 등의 영양성분의 손실이다. 오렌지 주스는 55~70°C의 열처리 시에는 비타민 C의 손실이 적어 높은 수준을 유지하나 85°C, 2분 처리시에는 20% 이상의 손실이 일어난다(60). 전통적인 딸기잼과 초고압 처리한 딸기잼을 비교했을 때 열처리 잼에서 일어나는 비타민 C의 파괴를 초고압 처리한 잼에서는 발견하지 못했다고 보고하고 있다. Hayashi는 45~50°C의 온도로 4000~5000 kgf/cm²로 압력 처리하면 밀, 옥수수, 감자 등의 전분이 α -amylase에 의해 분해가 잘 된다고 보고했다(61). 이러한 현상은 단백질이 압력 처리될 때 protease에 의해 잘 분해되는 현상과 비슷한 것이다. 열, 압력에 의해 변성되는 단백질과 마찬가지로 전분도 열뿐만 아니라 압력에 의해 변성된다. 호화되는 압력은 전분의 종류에 따라 다르고 가압과정 동안 온도를 높이면 낮아진다. 가압처리를 할 경우 최소의 가열로 전분을 가수분해효소에 의해 잘 분해되도록 한다(62). 초고압처리가 식품의 자연 그대로의 맛과 향을 보존하고 영양성분의 파괴가 적더라도 관능적 효과가 나쁘다면 식품으로서의 가치가 없다고 하겠다. Horie 등은 딸기, 키위, 사과잼 등 7개 제품을 대상으로 열처리한 잼과 가압처리한 잼의 관능적 특성을 비교했다. 30명의 관능요원들 중 모든 제품에서 20명 이상의 관능요원들이 가압 처리된 잼을 선호했다. Watanabe 등도 가압

처리된 쌀에 대해 검사한 결과 brightness, flavor, texture 등에서 우수한 결과가 나왔다(63,64).

초고압 기술의 향후 전망

초고압기술이 도입된 이래 100여년이 지난 지금 일본에서는 이미 초고압 기술을 이용하여 딸기, 사과, 키위, 무화과의 잼을 생산, 판매하였고 이외에 젤리나 소스 등 15종을 발매하였다. 지금까지 상품화되기에 부적절했던 초고압기가 현실적으로 가능해지면서 나온 결과이다. 미국에서는 최근 텍사스와 멕시코 경계 지역에서 초고압 설비를 갖추고 초고압 처리한 guacamole을 생산하고 있다.

표면 살균 기술

표면 살균기술이란 최소가공기술의 하나로써 식품 표면을 살균하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 여기서는 물리적 방법을 제외시키고, 살균작용이나 정균작용을 갖는 화합물을 식품표면에 살포하는 화학적 처리를 통해 식품의 신선한 맛과 향을 가능한 그대로 유지시켜주고 안전하게 저장수명을 연장시키는 가공기술이다. 식품공업에서의 오염원은 미생물의 생육환경을 제공해 주는 식품 원료 자체가 될 수 있으며 수확 후 전처리, 수세, 절단, 혼합 과정에서 첨가되는 용수, 부원료, 식품첨가물 등도 오염원의 역할을 하게 되고, 가열, 냉동, 건조 등의 공정에서 공급되는 장치 및 용기 등과 공장내부의 벽체에 부착한 식품잔재, 곰팡이 등이 중요 오염원이 될 수 있다.

식품산업 현장 전반에 걸쳐 이런 오염원이 원료, 용수, 공기, 용기와 장치, 종업원, 포장, 유통의 모든 단계에서 오염될 가능성이 크므로 특별히 가공의 전 공정과 유통 단계에서 원료와 용수 및 장치, 공장 내부의 세정과 살균의 중요성이 커지게 되는 것이며 원료 및 그 생산품은 이런 오염, 특히 미생물로부터 차단되어야 한다.

식품의 변질은 미생물의 성장, 효소의 작용, 온도, 수분함량, 공기, 빛 등으로 가속화되고 이 중에서 미생물의 번식이 가장 크게 작용한다. 식품에 변패를 일으키는 미생물은 외부로부터 표면에 부착하게 되어 증식을 하게 된다. 식품이 미생물에 흡입되면 미생물이 성장하면서 식품성분이 미생물에 의해 분해되어 각종 대사 산물이 생성되어 결국 먹을 수 없게 된다. 식품에 있는 미생물을 사멸시키는 것을 살균이라 하며, 멸균은 식품에 있는 모든 미생물을 제거하여 완전한 무균 상태로 하는 것을 말하고, 소독은 대상물 중 병원균을 제거하여 감염 위험성을 줄이는 것으로 비병원균이나 세균포자는 생존하는 경우가 많다. 방부는 식품의 성장에 영향을 주지 않고 함유된 미생물의 성장과 증식을 저지하여 부패 및 발효를 억제하는 것이다. 이런 미생물에 의한 부패를 방지하기 위해, 표면 살균기술을 이용해

식품에 정균제나 살균제 같은 화합물을 도포하여 부착된 미생물의 증식을 억제하거나 살균시키게 되며, 식품 속의 효소 또는 미생물에 의해 분비된 효소의 작용을 억제하게 된다(65).

표면 살균에 쓰이는 처리액이 미생물에 저해작용을 일으키는 일반적인 원리는, 우선 식품 표면에 있는 미생물에 흡착, 확산하여 그 축적 농도가 높아지면서 미생물 세포성분과 화학반응을 일으키기 때문에 미생물의 정상적인 기능이 저해되며, 결과적으로 미생물의 생육이 불가능하게 된다. 또한, 그 성분이 미생물 내부에 존재하는 효소의 작용을 불활성화시키므로 미생물의 정상적인 기능을 둔화시키기도 한다. 따라서 미생물에 대한 작용은 대사저해가 가역적으로 일어나는 정균작용과 비가역적인 살균작용이 동시에 일어나게 된다.

표면 살균 기술의 현황

최근 활발히 연구되고 상용화된 표면 살균처리방법으로는 오존수 처리, 전기분해용액 처리, peroxyacetate 처리, 염소수처리, ClO₂ 처리, 과산화수소수 처리, ethanol vapor 처리 등이 있다. 염소는 생식품에 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 살균제이지만 염소 화합물은 trihalomethane (THM)과 같은 발암성 물질을 형성하며 과일과 야채 표면에 존재하는 세균의 멸균효과에 있어서 허용치 농도에는 효과가 적다. Nisin은 독성이 낮아 여러 나라에서 식품보존제로서 사용되어 왔으나 세균에 비해 곰팡이, 효모 등에 대해서는 그 작용이 약하다. 초기에 식품에 적용한 표면 살균은 주로 육류나 어류의 도체 표면이나 야채를 물, 유기산, 염소, 오존 같은 화합물을 직접 사람이 뿌려주거나 침지시켜 처리하였으나, 살균효과가 미비하거나 합성화합물의 인체에 미치는 부작용들이 보고됨에 따라 대체 물질이 보고되고 있고, 이에 따라 생물에서 추출한 천연화합물에서 새로운 살균제를 찾는 연구가 진행 중에 있다(66). 현재의 화학적 처리는 점차 생물학적 처리 방법으로 바뀔 것으로 보인다. 분무기술 또한 발전을 하여 과거의 단순한 살포나 침지에 의한 단순한 기술에서 현재는 분무장치의 개발로 인해 분무액을 소립자상태로 분무함으로써 그 효과를 높일 수 있게 되었고 모든 공정단계가 자동화 시스템을 구축하고 있다.

표면 살균 처리액

분무장치의 개발과 더불어 처리액의 개발도 계속되고 있다. 외국의 사례를 살펴보면, Monsanto 회사에서 개발한 식품보존료는 sulfite계열로 sulfur dioxide, sodium sulfite, sodium bisulfite, potassium bisulfite, sodium metabisulfite, potassium metabisulfite가 있으며 낮은 pH를 유지시켜 미생물에 의한 분해, 색상이나 맛의 변화를 막는

효과가 있는 것으로 알려져 있다. 식품 살균제로서 최근 들어 FDA는 Ecolab, Inc가 특허권을 가진 peroxyacetic acid, octanoic acid, acetic acid, hydrogen peroxide, peroxyoctanoic acid, 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid의 혼합액을 도체에 사용할 수 있도록 승인하였다. Ecolab은 이것을 Inspexx™ 200이란 이름으로 시장에 내놓게 되었다. 이 살균제의 성분중에 실제로 살균효과가 입증된 성분은 acetic acid와 hydrogen peroxide이며, 이 회사는 육가공 공장에서 식품표면 살균제, 육표면 살균제, 방사선 조사 같이 다양한 방법으로 육가공 살균 기술에 대해 활발한 연구가 진행중에 있다(67).

표면 살균 시스템

Alcide Corp.(Redmond, Washington, USA)에서 Sanova®란 이름으로 상용화한 표면 살균기기를 살펴보면, Sanova Food Quality System이 있는데, 설비 표면살균뿐 아니라 육류, 가공류, 어류, 및 과일과 채소의 표면살균까지 이용할 수 있는 살균제를 개발하였고 이것을 최종 세척단계와 냉각단계 사이에 spray chamber를 장착하여 살균제를 열은 안개 상태로 분무하는 시스템으로 살균제 및 그 응용시스템, Novuss Provus™ 공정제어기술, AIMS(automated inventory management system)으로 구성되어 있다. 살균제는 sodium chlorate(NaClO_2)와 citric acid를 사용하며, 이 살균제는 젖소 농장에서 착유하기 전에 살균하기 위해 사용하던 것을 응용한 것이다. 외국의 경우는 이렇게 터널식 표면 분무 설비를 이용하여 처리액을 증기화시켜서 연속 살균을 수행하고 있으나 현재 국내에서 이루어지는 화학살균제 처리 방법은 아직 침지법을 이용하거나 혹은 단순 살포 수준에 머무르고 있어 낙후된 실정이다. 최근 국내 기업인 바이오존에서 BIOCON ACE라는 표면살균 처리장치를 일본과 합작하여 기술개발에 성공하였다. 이 장치는 분무액으로 sodium bicarbonate와 acetic acid를 사용하였고 탄산가스의 압력으로 소립자 형태로 분무함으로써 식품표면에 알카리 피막을 형성하여 산소와의 결합을 억제하고 세균의 증식을 억제해 신선도를 유지시킬 수 있게 하였다. 표면 살균처리 장치는 다른 비열처리기술에 비해 초기 설비비가 적게 들며, 대용량화가 매우 용이하다. 또한 처리액에 따라 다르지만 보통 짧은 시간 내에 신속하게 처리하여 큰 효과를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 그와 더불어 온도, 가스, 압력, 시간 등을 조절할 수 있고 조작이 간단하며, 기존의 침지법에 비해 많은 양의 처리액을 절약할 수 있는 경제적인 측면이 있다.

오존 살균

최근 식품에 대한 소비자들의 관심이 높아지면서 최소

가공을 통해 식품의 영양분 손실 및 맛을 유지하면서 안전성과 저장성을 증진시키는 최소 가공법(minimal processing)에 대한 연구가 진행되었다. 특히 생 야채류나 과일 등은 가열살균이 곤란하여 halogen 화합물, oxidizer, alcohol 등의 화학적 살균을 이용하거나 방사선 및 UV 조사 등의 방법도 이용되고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 화학보존제인 Cl과 chlorine dioxide는 채소류의 살균에 이용되고 있으나 이미, 이취를 야기하며 trihalomethane과 같은 발암성 물질을 형성하는 등 환경과 건강에 악영향을 미치고 있다. 또한 염소는 생식품에 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 살균제이지만 과일과 야채 표면에 존재하는 세균의 멸균효과에 있어서 허용치 농도에서 1~2 log cycle의 감소만을 보이는 한계를 나타내고 있다(Table 3).

염소는 물에 존재하는 유기화합물의 잔존 농도를 줄일 수 없으며 chlorinated compound를 생산하는데 이런 문제점을 극복할 수 있는 대체 살균제로 오존의 사용이 이상적이라고 보고되고 있다. 오존은 염소보다 1.5배에 달하는 살균력을 가지고, 기타 살균제보다 훨씬 넓은 적용범위를 가지며 부가적인 화학제 첨가 없이 *Escherichia coli*, *Listeria* 등 유해 미생물을 빠르고 효과적으로 제거한다(68). 염소 살균보다 높은 살균력을 보이면서 염소살균이 일으키는 부작용을 해결할 수 있는 대체 방법의 한가지인 오존 살균법은 1997년 미국 FDA에 의해 GRAS(generally recognized as safe)로 인정을 받아 안전성도 입증되었다. Table 4는 각 산화제에 oxidation potential을 나타낸 표로 오존은 fluorine 다음으로 강한 산화력을 가지는 것을 보여주고 있다.

오존(O_3)의 어원은 그리스어 ozein(냄새나다)에서 유래되었으며 독일과학자 Schonbein이 Ozone이라고 명명했다. 분자량 48, 융점 -192.7°C (760 mmHg), 비점 -111.9°C (760 mmHg), 비중 1.7로서, 상온에서 약한 청색을 띠는 기체이나 2% 이하에서는 무색으로 육안으로 식별이 불가능하다. 독특한 자극취를 가지므로 공기 속에 0.0002%의 부피만 존재해도 인식이 가능하다.

오존 살균 기작

오존에 의한 bacteria의 inactivation은 복잡한 기작이다. 왜냐하면 오존은 cell membrane안에 respiratory enzyme, 불포화지방산, 단백질들과 cell envelopes내에 peptidoglycans, cytoplasm내에 enzymes과 nucleic acids, spore coats와 virus capsids내에 단백질들과 peptidoglycans을 포함하는 많은 세포 구성 요소들을 공격한다. 견해 차이가 있으나 molecular ozone이 microorganisms에 대한 주요한 inactivator라는 견해와 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{HO}_3$

Table 3. Chemical preservatives: application, effectiveness, and quantities applied

Compounds	Application area	Effectiveness	Applied quantities	Advantage / Disadvantage
Chlorine (hypochlorous acid); Na, Ca hypochlorite	Harvesting, handling, processing equipment, process water and facilities; whole, fresh cut fruits, vegetables	1~2 log kills for seeds (sprouts)	Applied at pH 6.5 200 ppm; 20,000 ppm	High pH reduce
Chlorine dioxide (ClO ₂)	Processing equipment; whole, fresh fruits, vegetable	1 log kill for equipment	1~5 ppm; 200 ppm	Less affected by pH and organic matter Reduced chlorinated byproducts
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)	Whole, fresh fruits, vegetables, fresh cuts	3 log kill	≤5% H ₂ O ₂	
Ozone (O ₃)	Wash, flume water; fruits, vegetables	1~3 log kills	1~4 ppm	Expensive equipment is needed to generate ozone
Bromine (dibromodimethyl hydrantoin)	Used with chlorine; processing equipment, facilities	1 log kill	200 ppm	
Iodine (iodophors)	Processing equipment, facilities	1 log kill	10~100 ppm	
Peroxyacetic acid	Flume water; fresh-cut fruits, vegetables	2 log kills	200 ppm	Powerful oxidizing agent
Weak organic acids (acetic acid, lactic acid, benzoic acid, sorbic acid)	Specific antimicrobial activity	pH reduction	-	
Trisodium phosphate (TSP)	Green tomatoes; lettuce	4 log kills	1~10% TSP	pH 11~12 limits use
Quaternary ammonium compounds (cationic surfactants)	Sanitize floors, walls, drains, processing equipment	-	-	
Chelators (citric acid, salts of EDTA)	Under research	Permeabilising agent of the outer membrane	-	Growth inhibition against gram-negative bacteria by Ca ²⁺ chelating activity

Table 4. Oxidation potential of common substances

Oxidizing reagent	Oxidation potential
Fluorine	3.06
Ozone	2.07
Hydrogen peroxide	1.77
Permanganate	1.67
Chlorine dioxide	1.57
Hypochlorous acid	1.49
Chlorine gas	1.36
Hypobromous gas	1.33
Oxygen	1.23
Bromine	1.09
Hypoiodous gas	0.99
Hypochlorite	0.94
Chlorite	0.76
Iodine	0.54

같은 반응성 있는 오존의 분해 부산물들에 의해 anti-microbial activity를 나타낸다는 견해가 있다. 오존은

polyunsaturated fatty acids, membrane-bound enzymes, glycoproteins, glycolipids를 포함하는 cell envelope의 다양한 구성 물질들을 산화시킴으로 세포 내부물질의 leakage를 일으켜 결국 lysis를 일으킨다. 불포화지방산들의 이중결합과 enzyme의 sulfhydryl groups이 오존에 의해 산화되면 세포 투과도를 포함하는 세포 활성이 붕괴되어 급속한 사멸이 일어난다. Foegeding은 coat protein이 제거된 *Bacillus cereus* 포자가 완전한 포자보다 더 급속히 오존에 의해 불활성화되는 것을 발견했다. 그리고 spore coat가 일차적인 오존에 대한 보호 장벽이라고 결론 내었다(69).

참고 문헌

1. Mertens B, Knorr D. 1992. Developments of nonthermal processes for food preservation. *Food Technol* 46: 124.
2. Ahvenainen R. 1996. New approaches in improving the

- shelf life of minimally processed fruit and vegetables. *Trends in Food Sc Technol* 7: 179-187.
3. Hoover DG. 1997. Minimally processed fruits and vegetables: Reducing microbial load by nonthermal physical treatment. *Food Technol* 51: 66.
 4. Dunn JE, Clark JF, Asmus JS, Pearlman KB, Painchaud F. 1988. Methods and apparatus for preservation of food stuffs. *International Patent* WO 88/ 03369.
 5. Balaban MO, Arreola AG, Marshall M, Peplow A, Wei CI, Cornell J. 1974. Inactivation of pectinesterase in orange juice by supercritical dioxide. *J Food Sci* 56: 743-1991.
 6. Bridgman PW. 1914. The coagulation of egg albumin by pressure. *J Biol Chem* 19: 511.
 7. Bushnell AH, Dunn JE, Clark RW. 1991. High pulsed voltage systems for extending the shelf life of pumpable food products. *US Patent* 5,048,404.
 8. Castro AJ, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. 1993. Microbia; inactivation of foods by pulsed electric fields. *J Food Process Preserv* 17: 47.
 9. Rogob EA. 1988. 식품의 전기물리적 가공. 모스크바 농업생산.
 10. Qin BL, Pothakamury UR, Vega H, Martin O, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. 1995. Food pasteurization using high-intensity pulsed electric fields. *Food Technol* 49: 55.
 11. Matsumoto Y, Satake T, Shioji N, Sakuma A. 1991. Inactivation of microorganisms by pulsed high voltage applications. Conf. Tec. of IEEE Industrial Applications Society Annual Meeting, p 652.
 12. Zimmermann U, Pilwat G, Riemann F. 1974. Dielectric breakdown of cell membranes. *Biophys J* 14: 881.
 13. Jayaram S, Castle GSP, Margaritis A. 1992. Kinetics of sterilization of *Lactobacillus brevis* by the application of high voltage pulses. *Biotech Bioeng* 40: 1412.
 14. Jayaram S, Castle GSP, Margaritis A. 1993. The effects of high field DC pulse and liquid medium conductivity on survivability of *Lactobacillus brevis*. *Appl Microbiol Biotech* 40: 117.
 15. Zhang Q, Monsalve-Gonzalez A, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. 1994. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* by square wave and exponential decay pulsed electric fields. *J Food Process Eng* 17: 469.
 16. Pothakamury UR, Monsalve-Gonzalez A, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. 1995. Inactivation of *E. coli* and *S. aureus* by pulsed electric field technology. *J Food Res Intl*. Unpublished manuscript, Univ. of Washington, Pullman.
 17. Zhang Q, Qin B-L, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. 1994. Inactivation of *E. coli* for food pasteurization by high-intensity-short-duration pulsed electric fields. *J Food Pross Preserv* 19: 103.
 18. Zhang Q, Monsalve-Gonzalez A, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. 1994b. Inactivation of *E. coli* and *S. cerevisiae* by pulsed electric fields under controlled temperature conditions. *Transaction of ASAE* 37: 581.
 19. Zhang Q, Y Su, Yin Y. 1996. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores using high voltage pulsed electric fields. IFT annual meeting Book of Abstracts p 48.
 20. Knorr D, Geulen M, Grahl T, Sitzmann W. 1994. Food application of high electric field pulses. *Trends in Food Sci Tech* 5: 71.
 21. Hofmann GA. 1985. Deactivation of microorganisms by an oscillating magnetic field. *US patent* 4,254,079.
 22. Pothakamury UR, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. 1993. Magnetic-field inactivation of microorganisms and generation of biological changes. *Food Technol* 47: 85- 93.
 23. Dunn J, Ott T, Clark W, 1995. Pulsed-light treatment of food and packaging. *Food Technol* 49: 95-98.
 24. Dunlop PSM, Byrne JA, Manga N, Eggins BR. 2002. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. *J Photochem Photobiol* 148: 353-363.
 25. Huang Z, Maness P, Blake DM, Wolfrum EJ, Smolinski S, Jacoby WA. 2000. Bacteridal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol* 130: 163-170.
 26. Sato T, Koizumi Y, Yaya M. 2002. Photocatalytic deactivation of airborne microbial cells on TiO₂-loaded plate. *Biochemical Engineering J* 3685: 1-4.
 27. Kim SH, Kwak SY, Sohn BH, Park TH. 2003. Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *J Membrane Science* 211: 157-165.
 28. Fielding LM, Cook PE, Grandison AS. 1997. The effect of electron beam irradiation, combined with acetic acid, on the survival and recovery of *Escherichia coli* and *Lactobacillus curvatus*. *Int J Food Microbiol* 35: 259-265.
 29. Calenberg SV, Cleemput OV, Mondelaers W, Huyghebaert A. 1999. Comparison of the effect of X-ray and electron beam irradiation on the microbiological quality of food-suffs. *Lebensm-Wiss u-Technol* 32: 372-376.
 30. Dong C, Wu S, Hao S, Zou J, Liu Z, Zhang A, Zhong P, Xu T, Chen J, Xu J, Liu Q, Zhou Z. 2003. Surface treatment by high current pulsed electron beam. *Surface Technology* 163-164: 620-624.
 31. Gunasekaran S, Ay C. 1993. Evaluating milk coagulation with ultrasonics. *Food Technol* 48: 74-78.
 32. Lillard HS. 1994. Decontamination of poultry skin by sonication. *Food Technol* 48: 72-73.
 33. Lee BH, Kermasha S, Baker BE. 1989. Thermal ultrasonic and ultraviolet inactivation of *Salmonella* in thin films of aqueous media and cholate. *Food Microbiol* 6: 143-152.
 34. Hayashi R, Kawamura Y, Kunugi S. 1987. Introduction of high pressure to food processing: Preferential proteolysis of β -lactoglobulin in milk whey. *J Food Sci* 52: 1107-1108.
 35. Hite BH. 1899. The effects of pressure in the preservation of milk. *Bull* 58: 15-35.
 36. Horie Y, Kimura K, Ida M, Yosida Y, Ohki K. 1991. Jam preparation by pressurization. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 65: 975-980.
 36. Mertens B, Deplace G. 1993. Engineering aspects of

- high-pressure technology in the food industry. *Food Technol* 47: 164-169.
37. Vadim V, Mozhaev Heremans K, Frank J, Masson P, Balny C. 1994. Exploiting the effects of high hydrostatic pressure in biotechnological applications. *Tibtech* 12: 493-501.
 38. Hoover DG, Metrick C, Papneau AM, Farkas DF, Knorr D. 1989. Biological effects of high hydrostatic pressure on food microorganisms. *Food Technol* 43: 99-107.
 39. Ludwig H, Bieler C, Hallbauer K, Scigalla W. 1991. Inactivation of microorganisms by hydrostatic pressure. In *High Pressure and Biotechnology*. Balny C, Hayashi R, Heremans K, Masson P, eds. John Libbey, London. p 25.
 40. Marquis RE. 1976. High pressure microbial physiology. *Adv Microbiol Physiol* 11: 159-241.
 41. Timson WJ, Short AJ. 1965. Resistance of microorganisms to hydrostatic pressure. *Biotechnol Bioeng* 7: 139-159.
 42. Deuchi T, Hayashi R. 1991. Pressure-application to thawing of frozen foods and to food preservation under sub-zero temperature. In *High Pressure Science for Food*. Hyashi R, ed. San-ei Pub. Co., Kyoto, Japan. p 101-110.
 43. Morild E. 1981. The Theory of pressure effects on enzymes. *Adv in Protein Chem* 34: 93-166.
 44. Heremans K. 1982. High pressure effects on proteins and other biomolecules. *Ann Rev Biophys Bioeng* 11: 1-21.
 45. Sale AJH, Gould GW, Hamilton WA. 1970. Inactivation of bacterial spores by hydrostatic pressure. *J Gen Microbiol* 60: 323-334.
 46. Deplace G, Mertens B. 1992. The commercial application of high pressure technology in the food processing industry. In *High Pressure and Biotechnol*. Balny C, Hayashi R, Heremans K, Masson P, eds. John Libbey, London. p 469-479.
 47. Zimmerman F, Bergman C. 1993. Isostatic high-pressure equipment for food preservation. *Food Technol* 47: 162-163.
 48. Hayashi R. 1989. Application of high pressure to food processing and preservation: Philosophy and development. *Eng and Food* 2: 815-826.
 49. Hayakawa I, Kanno T, Yoshiyama K, Fujio Y. 1991. Oscillatory compared with continuous high pressure sterilization on *Bacillus stearothermophilus* spores. *J Food Sci* 59: 164.
 50. Lee D-U, Park J, Lee Y, Yeo I-H. 1995. Inactivation of microorganisms and browning enzymes in *Angelica keiskei* juice using high hydrostatic pressure. *Kor J Food Sci Technol* 27: 991-996.
 51. Tamaoka T, Iton N, Hayashi R. 1991. High pressure effect on Maillard reaction. *Agric Biol Chem* 55: 2071.
 52. Farr D. 1992. High pressure technology in food industry. *Trends Food Sci Technol* 1: 14-16.
 53. Hayashi R, Asaka M. 1991. Activation of polyphenol-oxidase in pear fruits by high pressure treatment. *Agric Biol Chem* 55: 2439.
 54. Ogawa H, Fukuhisa K, Kubo Y, Fukumoto H. 1990. Pressure inactivation of yeasts, molds and pectinesterase in satsuma mandarin juice: Effects of juice concentration, pH and organic acids and comparison with heat sanitation. *Agric Biol Chem* 54: 1219.
 55. King K. 1990. Partial characteriazion of the in situ activity of pectinesterase in bramley apple. *Int J Food Sci Technol* 25: 188.
 56. Owusu-Yaw J, Marshall MR, Koburger JA, Wei CI. 1988. Low pH inactivation of pectinesterase in single strength orange juice. *J Food Sci* 53: 504.
 57. Kuribayashi T, Hayashi R. 1991. Extraction of pectin by high pressure treatment. In *High Pressure Science for Food*. Hyashi R, ed. San-ei Pub. Co., Kyoto, Japan.
 58. Lee D-U, Park J, Kang J, Yeo I-H. 1996. Effect of high hydrostatic pressure on the shelf-life and sensory characteristics of *Angelica keiskei* juice. *Kor J Food Sci Technol* 28: 105-108.
 59. Ogawa H, Fukuhisa K, Fukumoto H. 1992. Effect of hydrostatic pressure on sterilization and preservation of citrus juice. In *High Pressure and Biotechnology*. Balny C, Hayashi R, Heremans K, Masson P, eds. John Libbey, London. p 269-278.
 60. Wicker RL, Temelli F. 1988. Heat inactivation of pectinesterase in orange juice pulp. *J Food Sci* 53: 162.
 61. Eshitiaghi MN, Knorr D. 1993. Potato cubes response to water blanching and high hydrostatic pressure. *J Food Sci* 58: 1371-1374.
 62. Hayashi R. 1992. Utilization of pressure in addition to temperature in food science and technology. In *High Pressure and Biotechnology*. Balny C, Hayashi R, Heremans K, Masson P, eds. John Libbey, London. p 185-193.
 63. Shimada A, Kasai M, Yamamoto A, Hatae K. 1990. Effect of hydrostatic pressurization on the palatability of foods. In *Pressure Processed Food-Research and Development*. Hayashi R, ed. San-ei Pub. Co., Kyoto, Japan. p 249-261.
 64. Watanabe M, Arai E, Honmo K, Fuke S. 1991. Improving the cooking properties of aged rice grains by pressurization and enzymatic treatment. *Agric Biol Chem* 55: 2725-2731.
 65. Lammerding AM, Fazil A. 2000. Hazard identification and exposure assessment for microbial food safety risk assessment. *Int J Food Microbiol* 58: 147-157.
 66. Haas CN, Rose JB, Gerba CP. 1999. *Quantitative microbial risk assessment*. John Wiley & Sons, Inc, New York. p 87-89.
 67. Buchanan RL, Smith JL, Long W. 2000. Microbial risk assessment: dose-response relations and risk characterization. *Int J Food Microbiol* 58: 159-172.
 68. Hunt NK, Marinas BJ. 1997. Kinetics of *Escherichia coli* inactivation with ozone water. *Water Res* 31: 1355-1362.
 69. Rice RG. 1999. Ozone in the United States of America of the art. *Ozone Sci Eng* 21: 99-118.