

비가열 식품가공기술의 현재와 미래

Present and future of non-thermal food processing technology

박지용*, 나상열, 이연정

Jiyong Park*, Sangyoul Na, Younjung Lee

연세대학교 생명공학과

Department of Biotechnology, Yonsei University

1. 서론

최근 소비자의 식품에 대한 관심은 건강과 안전이며, 가능한 천연 상태의 물질을 유지한 제품을 요구하고 있다. 따라서 소비자의 욕구를 충족시키고 경제·사회적 변화에 적극적으로 대응하기 위하여 제조의 합리화 및 효율화, 노동 절약형 기술의 개발, 에너지 절약형 기술의 개발, 새로운 소재 창출을 위한 기술 개발 등이 활발히 연구되고 있다.

식품 산업에 있어서 가장 중요한 과제는 제품 유통 기간 중의 안전성과 안정성을 확보하는 것과 식품 본연의 품질을 유지한 상태로 유통 기한을 연장하는 것이라 하겠다. 날로 까다로워지는 소비자들의 요구와 엄격해지는 식품 제조 규정들은 식품 산업으로 하여금 안전성과 안정성 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 가공기술의 혁신을 요구하고 있고, 새로운 식품 제조 규정들도 현재 안전하다고 인정되어 상용되고 있

는 보존제들의 사용과 허용 한도를 규정하고 있다.

이렇듯 원료와 생산품을 고품질의 신선도로 유지하면서 식중독과 부패를 방지하는 기술로 현재 가장 활발히 연구되고 있는 것은 최소가공기술(minimal process technology)이다. 최소가공기술이란, 식품 본래의 신선한 품질을 그대로 유지하면서 식중독 및 부패 미생물을 최소화시켜 저장수명을 연장시키는 최소 처리 (the least possible treatment) 가공 기술을 말한다. 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. 그러나 가열 공정은 열에 의한 영양 성분의 파괴, 텍스처와 색의 변화, 향기 성분의 손실 등 품질 저하를 피할 수 없다. 냉동이나 건조의 방법은 장기간 저장할 경우 품질과 소비자 기호도를 감소시키며, 식품 보존제의 사용도 점점 기피하고 있다. 이에 따라 여러 가지 비가열 가공 기술(non-thermal process)과 무균 포장 기술이 활발히 연구되고 있다.

현재 식품 산업에서 개발되고 있는 비가열 가공 기

*Corresponding author: Jiyong Park
Department of Biotechnology, Yonsei University
262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
Tel: +82-2-2123-2888
Fax: +82-2-362-7265
email: foodpro@yonsei.ac.kr

술은 물리적 방법으로 초고압 (high hydrostatic pressure, HHP), 고전압 펄스 전기장 (high-voltage pulsed electric field, PEF), 진동 자기장 (oscillating magnetic fields, OMF), 조사법 (ionizing radiation), 광 펄스 (high-intensity pulsed light) 등이 활발히 연구되고 있다. 일반적으로 초고압은 액체 및 고체식품, 광 펄스, 고전압 펄스 자기장은 액체식품, 조사법은 고체식품에 이용이 가능한 장치이다. 따라서 대상 식품에 따라 그 적용 기술이 다르며, 한 가지 기술을 모든 식품 분야에 적용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 화학적 방법으로는 이산화탄소, 오존, 박테리오파지, 양이온 다중 고분자(polycationic polymer)와 같은 화학물질, 세포벽 분해 효소(lytic enzyme) 등을 이용한다.

II. 고전압 펄스 전기장(High-voltage Pulsed Electric Fields, PEF)

1. 고전압 펄스 전기장의 기본 원리

PEF는 매우 짧은 펄스 고전압을 식품에 걸어주어 저온살균에 상당하는 효과를 가지게 하는 방법이다. PEF에 의한 미생물의 불활성화는 처리 중 온도가 거의 상승하지 않고 처리 시간이 짧으며 연속 처리가 가능하며, 처리 후에 식품의 물리·화학적 또는 영양학적 특성이 거의 변하지 않기 때문에 최근 관심이 집중되고 있는 신기술이다. PEF는 미생물의 비열 살균뿐만 아니라 식물이나 미생물로부터 유용 성분의 추출

에도 이용할 수 있는 등 그 응용 범위가 확대되고 있다. PEF 처리는 임의의 온도에서 단시간에 행할 수 있으며, 식품의 가열에 의한 에너지의 손실을 최소화하게 한다. PEF 살균을 할 경우 열처리에 비해 10% 이상 에너지 절감 효과가 있는 것으로 나타났다. PEF살균이 현재 pilot 규모에서 행해지고 있지만 산업적인 응용이 가능할 것이다.

2. PEF 발생 장치

2개의 전극 사이에 식품을 넣고 10 kV/cm 이상의 고전압 전기장을 순간적으로 방전시켜 처리하는 기술이 PEF 기술이다. 고전압 펄스를 발생하는 일반적 장치는 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 microsecond내에) 용기 내의 식품 속으로 고 전류가 흐르게 된다. 방전이 끝나면 방전 스위치는 다시 떨어지고 충전기는 다시 충전된다. 이와 같은 충전·방전 사이클이 매우 짧은 시간에 반복된다. 이때 순간적인 방전이란 millisecond(ms)에

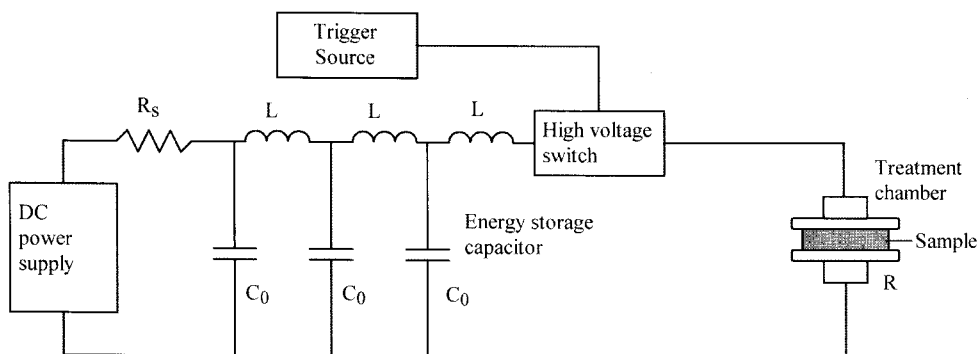


Fig 1. Layout of a square generator using a pulse forming network of three capacitor-inductor units.

서 microsecond (μ s) 단위에서 일어나며, 펄스와 펄스 사이의 간격은 펄스 폭보다 훨씬 길게 만든다. 식품에 펄스를 반복 처리하여도 실제 처리 시간은 매우 짧기(1초 이하) 때문에 식품은 거의 가열되지 않는다.

3. 용기 설계(chamber design)

식품에 전기장이 균일한 세기로 처리되고, 정확한 파형의 형성 및 운전의 안전성을 위해 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(plate)이나 선형(wire), 동심의 실린더형, 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 시 낮은 온도를

를 유지하기 위해서는 전극을 냉각시킬 수 있는 장치가 연속식 처리 용기를 설계하기 위해서 필수적이다.

4. PEF에 의한 살균

고전압 펄스 전기에 의해 미생물이 불활성화되는 기작에 대해서는 몇몇 연구 그룹에서 논의 되었으나, 최근 연구 결과에서는 세포막의 손상이 세포의 불활성화의 직접적인 원인인 것으로 알려져 있다. 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. 세포막이 약 2~10 kV/cm의 강도를 가진 고전압 전기장에 약 20 ns ~ 10 ms 정도 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 축전지로 간주할 수 있다. 세포막의 이중 구조는 2 정도의 작은 유전 상수를 갖는 유전체이다(참고: 물의 유전 상수는 약 80). 결과적으로 양쪽 막 표면에 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 압

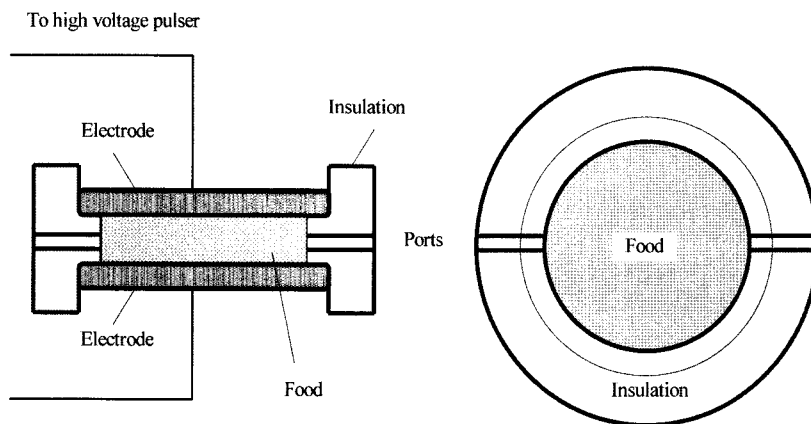


Fig 2. Schematic drawing of static treatment chamber. Electrodes are positioned horizontally at work.

축시키고 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 세공이 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, 펄스 수 × 펄스 폭)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 등(1)은 처리 시간을 길게 하는 것보다 전기장의 세기가 강할수록 *Lactobacillus brevis*를 사멸시키는데 효과적이라고 하였다. 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 비열 처리로 운전하기 위해서는 처리 시료의 전도도에 따라서 전기장의 세기와 처리 시간의 조합이 이루어져야 할 것이다. 몇 가지 식품의 전기 전도도를 살펴보면 사과 주스(15°C) 1750, 우유(15~20°C)는 3850~4550, 오렌지 주스(42°C)는 4270 $\mu S/cm$, 달걀 흰자(10°C)는 6450 $\mu S/cm$ 이다.

현재 고전압 발생 장치들을 통해 일반적으로 사용되고 있는 파형은 exponential decay 파와 square 파가 있으며, square 파는 주어진 일정 시간 내에 0 V에서 최대치까지 전압이 상승한 뒤 일정 시간 유지 후 바로 0 V로 감소하는 파형을 말한다. Square 파는 시스템의 에너지가 열로 전환되는 것을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, Zhang 등(2)은 square 파가 exponential decay 파 보다 효모를 사멸시키는데 더 효과적이라고 보고

하였다. Gossling(3)은 미생물을 파괴시키기 위하여 처음으로 고전압 펄스를 이용할 것을 제안하였으며, 유전공학 분야에서는 유전자를 재조합하는데 electroporation 또는 electrofusion 방법을 개발하였다. 식품 산업에서도 고전압 펄스 전기장이 에너지 소비가 큰 기존의 식품 저장법이나 식품 보존료를 대체할 수 있는 혁신적인 기술로서 평가되고 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 등(4)은 70 kV/cm의 세기로 *E. coli*를 9 log cycle 만큼 감소시킬 수 있었다고 하였으며, Zhang 등(5)은 광섬유 온도 센서와 처리 용기 내의 온도를 조절하여 고전압 펄스 전기장에 의한 미생물의 불활성화는 비열 처리임을 입증하였다. 일반적으로 효모의 불활성화가 세균보다 용이하며, 대수 증식기의 세포가 정지기나 유도기 상태의 세포보다 불활성화가 용이하다. Castro 등(6)과 Matsumoto 등(7) $\Delta 7$ 은 고전압 펄스가 *Bacillus subtilis* 포자를 불활성화 시키지 못한다고 하였으며, 또한 Murata(8)는 효모 포자는 고전압 펄스에 의해서 쉽게 파괴되지만 박테리아 포자의 경우에는 치사 효과를 관찰하지 못했다고 보고하였다. 그러나 5.4 kV/cm의 세기로 900 μs 동안 처리하면 *Bacillus subtilis* 포자 표면에 약간의 흠집이 생기고 포자 내부의 성분이 작게 부서지는 현상을 TEM 사진에 의해서 관찰 할 수 있었다. 다시 말해서 고전압 펄스가 포자의 발아를 유발할 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 결과를 이용하여 Zhang 등(9)은 초음파 처리로 포자를 발아시킨 후 30 kV/cm의 고전압 펄스 처리를 함으로서 *Bacillus subtilis* 포자를 90% 이상 사멸시킬 수 있다고 하였다.

5. PEF를 이용한 식품 추출 기술

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 파

과하여야 하는데 PEF를 걸어주면 세포 구조에 손상을 주어 추출 효율을 증대시킬 수 있다. 과일과 야채 중의 즙액의 함유량은 90~95%에 달하지만 일반적인 추출법 즉 기계적 에너지, 열에너지, 효소 처리에 의해 추출량이 50~60% 밖에는 되지 않는다. 또한 전기 원형질 분리는 열 원형질 분리와는 달리 세포벽을 파괴하지 않기 때문에 즙액 내로 펙틴 물질의 이동이 일어나지 않으며 처리 시간이 짧고 장치 구성이 간단한 장점을 가지고 있다. 전기 원형질 분리가 일어나는 전기장장의 크기는 약 5~15 kV/m로 세포 원형질막 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 10⁵ Pa의 압력으로 압착하였을 경우 사과 주스의 수율은 67~68%이었으나, 동일 압력하에서 전기 원형질 분리를 병행하였을 때는 분쇄 정도에 큰 관계없이 사과 주스의 수율을 약 78%까지 향상시킬 수 있었다. Knorr 등(10)은 당근을 거칠게(3.0 mm 입자) 혹은 미세하게(1.5 mm 입자) 파쇄하여 2.6 kV/cm의 고전압을 처리한 후 상온에서 10 MPa 압력으로 5분간 압착한 결과 재래 수율 51%에 비하여 최대 수율 76%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. Dornenburg와 Knorr(11)은 적색 색소를 생성하는 *Chenopodium rubrum* 세포를 상온에서 1.6 kV/cm,

10 pulse 처리한 결과 생성된 amarantin 색소가 거의 100% 추출물 내로 배출된 것으로 보고하고 있다. 또한 *Morinda citrifolia* 세포로부터 anthraquinone의 추출에도 효과가 큰 것으로 보고하고 있다. 그 밖의 이용 예로서 Aibara 등(12)은 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 등(13)은 electrofusion을 이용하여 응집성이 없는 맥주 발효 효모를 응집성이 있는 효모로 전환시켰다. 장치면에서는 Bushnell 등(14)이 유제품, 과일 주스 그리고 액체 달걀 제품과 같은 식품의 저장 수명을 연장하기 위한 연속 고전압 펄스 처리 장치에 대한 특허를 취득하였다.

III. 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 총 세균수 2.5x10⁴가 6 CFU/mL로 감소되었다. 그러나 이러한 살균을 위하여서는 식품은 높은 저항(10~25 ohms/cm)을 가지고 있어야 하며 식품의 두께에 따라 그 효과가 차이가 났다.

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

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 영향이 없다. OMF system의 식품 응용 예는 Table 1과 같다. 그러나, 식품 가공 방법으로써의 OMF의 응용은 아직 미지수이며, 보다 많은 연구가 수행된 후에나 가능할 것 같다.

IV. 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 nm 의 파장을 가진 빛이 사용된다. 광 펄스 에너지는 0.01~50 J/cm²로 다양하며, 펄스 시간은 1 μs ~ 0.1 s로 변화시킨다. 광 펄스는 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/cm의 감소가 가능하였다. Fig 3의 장치를 이용해서 실험을 실시하였으며 이러한 광 펄스의 응용은 빛이 식품 표면이나 투명한 매개체(포장재

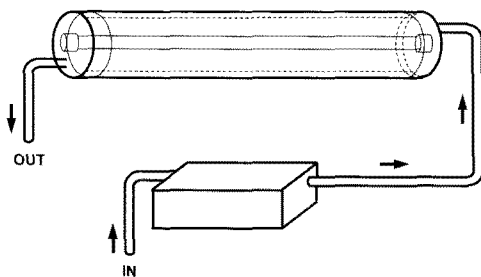


Fig 3. Schematic view of pulsed light processing system to treat pumpable foods flowing in a direction parallel to one or more elongated incoherent light sources (gas-filled flash lamp).

또는 물)를 통과할 수 있는 경우에 한한다. 빛을 차단하는 층이나 균열을 가진 복잡하고, 불규칙한 표면은 빛으로부터 미생물이 노출되는 것을 보호하여 1~3 log cycle의 감소 효과를 가져왔다. 이는 식품산업적으로 이용하는데 경제적으로 가능성이 많다는 것을 보여준다. 보다 많은 연구를 수행하여 응용 가능 제품을 개발하고, 이 공정의 장단점을 이해하는 것이 필요하다.

V. 광촉매 산화 반응(photo-catalytic oxidation reaction)

1. 광촉매란 무엇인가

광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매작용이 빛 에너지를 받아 일어나는 것이다. 광촉매로 사용되는 물질은 광학적으로 활성이 있으면서 광 부식이 없어야 하고 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 하며, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 하고, 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다. 이산화티탄(TiO₂)은 광촉매에 많이 사용되는 것으로 유기물의 분해, 식품의 백색 착색제(화이트 초코렛, 화이트 치즈 등), 화장품(자외선 차단 기능성 화장품, 립스틱) 등에 널리 사용되고 있으며, 도료의 백색 안료, 섬유용 백색 염색 목적으로도 이용된다. TiO₂-UV 광촉매 산화반응은 유기물의 산화 분해 기능, 향균 기능, 탈취 기능이 뛰어나며, 공기와 수질 정화를 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. TiO₂는 미국에서 1968년, 일본에서 1983년에 식품첨가물로 인가되어 사용되고 있다. 우리나라에서도 식품첨가물로 인가되어 사용할 수 있으나 면류, 단무지 등 43품목의 식품에는 사용할 수 없게 제제하고 있다.

2. 광촉매에 의한 살균 원리

이산화티탄(TiO₂)은 빛이 닿아 활성화되었을 때 electron-hole이 발생하여 공기중의 산소, 물 분자와 반응하여 TiO₂ 표면에 superoxide 음이온(O₂⁻)과 수산화라디칼(hydroxyl radical, ·OH), 2종의 활성산소를 생성한다(Fig 4). 이때 생성된 수산화라디칼은 높은 산화환원전위를 가지고 있어 미생물에 작용하여 산화시

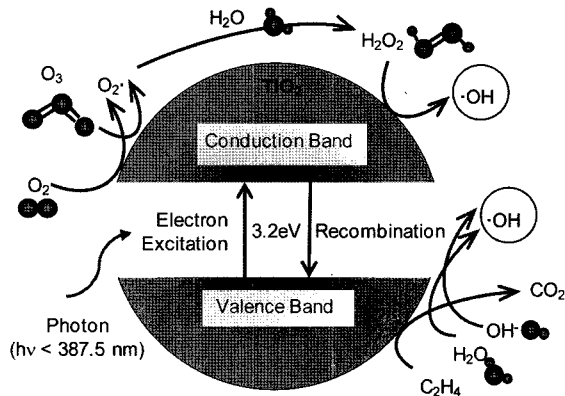


Fig 4. Mechanism of photocatalytic oxidation of TiO₂

켜 살균효과를 나타내게 된다. 항균력이 있는 물질이 박테리아와 접촉했을 때 효과를 나타내는 일반 항균제와 달리 TiO₂ 표면에서 빛 에너지를 받아 전자가 계속 이동하면서 electron-hole에서 수산화라디칼이 순간적으로 여러 곳에서 생성되기 때문에 박테리아와 접촉 가능성이 높아 살균·정균 기능이 일반 항균제보다 높다. 또한 일반 항균제와는 달리 2차적으로 발생하는 독소를 분해하는 특성을 지니고 있으며, 병원성 대장균, 황색포도상구균 등 박테리아, 진균류, 바이러스 등에 작용하여 광범위한 살균 및 정균 작용을 한다.

3. 광촉매에 의한 활성산소 발생 장치

TiO₂를 석영관에 0.7~0.9 μm 두께로 일정하게 코팅 하고 열처리를 하여 석영관에 흡착시킨다. 석영관 내에는 254 nm의 파장을 주사하는 UV-C lamp를 장착한다(Fig 5). 석영관은 최고 순도 (99.99% 이상) 무

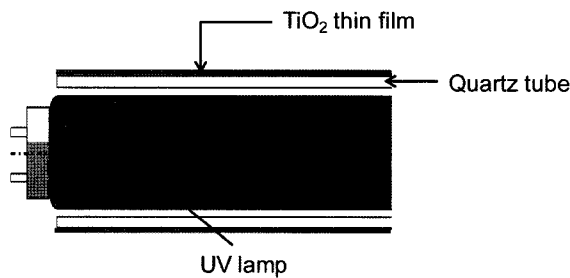


Fig 5. UV lamp and quartz tube coated with TiO₂.

수 규산을 이용하며, 가스 함유량이 적어 빛 투과성이 뛰어난 것을 사용한다. 일반 유리관이 자외선을 투과시키지 못하는 것에 반해 석영관은 자외선 영역대 파장의 빛은 물론 적외선대 파장 빛도 투과시킨다.

4. 광촉매에 의한 살균

UV에 의한 미생물의 치사 효과에 미치는 가장 직접적인 영향 인자는 UV 강도와 처리 시간이다. 파장이

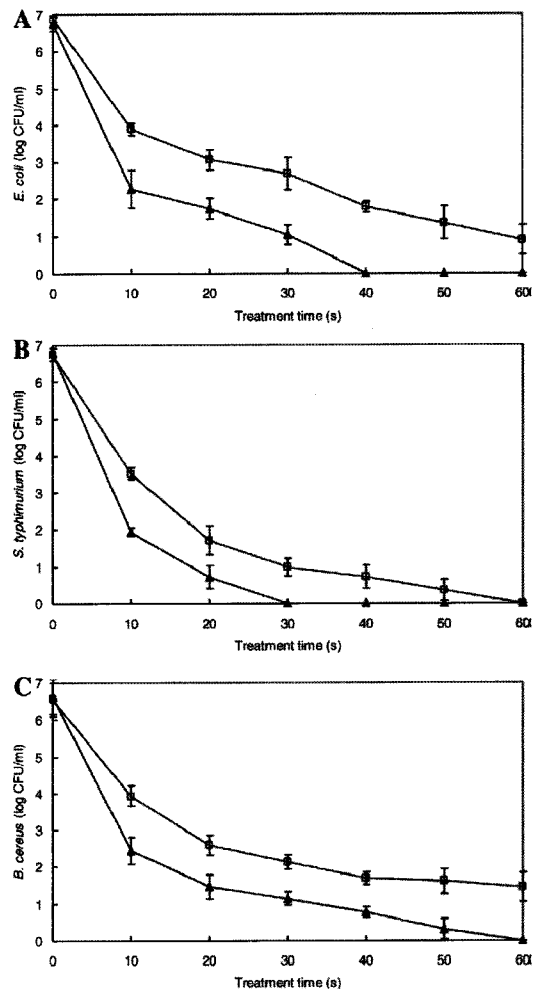


Fig 6. Bactericidal effects of UV alone (□), and TiO₂/UV photocatalytic reaction (▲) on foodborne pathogenic bacteria. (A) *E. coli*, (B) *Salmonella typhimurium*, (C) *B. cereus*. (15)

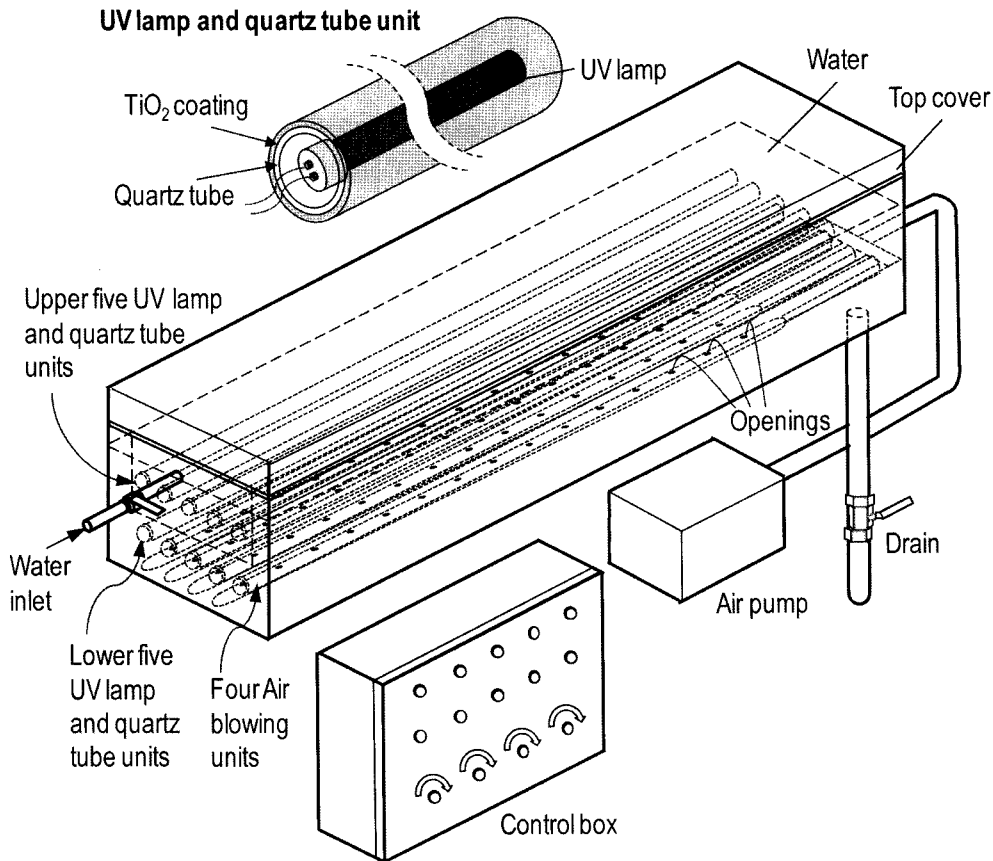


Fig 7. Schematic diagram of the TiO₂-UV photocatalytic reactor.

짧은 UV를 사용하거나 처리 시간이 증가하면 살균 효과가 증가한다. 처리 시간이 증가해도 식품이 가열되지 않기 때문에 비열처리 방법으로도 적합하다고 할 수 있다. Cho 등(15)은 미생물마다 차이는 있지만 254 nm의 자외선을 사용했을 경우 30초에서 1분 사이면 사멸하는 것을 발견하였다. 이는 Fig 6에서 보여주는 것처럼 각 미생물(*E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *B. cereus*)마다 사멸하는 시간이 조금씩 틀리며 TiO₂ 코팅하지 않은 석영관을 사용하여 UV만 투과시켰을 경우 TiO₂ 코팅한 석영관을 이용했을 때 보다 미생물 사멸 효과가 현저하게 떨어지는 것이 관찰되었다.

광촉매를 이용하면 식품에서 발견되는 유해미생물을 살균시킬 수 있다는 것을 알게 되었으며 이를 단지 미생물만을 대상으로 실험할 것이 아니라 시중에 유통되는 신선식품을 대상으로 실험을 실시하였다. 이를

위해서 특별한 장치가 고안 되었으며 대용량의 물과 10개의 광촉매가 코팅된 석영관, 장치 내부에서 신선 식품을 고르게 순환시키기 위한 air blower가 장착되었다(Fig 7). 이 장치를 이용하여 iceberg lettuce에 대한 살균 세척 효과를 연구 하였다(16).

이 장치에는 30 L의 tap water를 수용할 수 있을 만큼 대용량의 장치이며 tank의 아랫부분에 5개, cover에 5개씩 각각 자외선 발생 장치가 장착되어 있다. 또한 각각의 자외선 발생장치는 TiO₂로 코팅된 석영관으로 이루어져 있으며 자외선을 발생하는 램프는 파장에 따라서 다른 램프를 쓸 수 있도록 교환이 가능하다. Iceberg lettuce에 *E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *B. cereus* 를 접종시켜서 오염된 상황을 가정하고 이 장치를 이용하여서 살균을 실시하였다. Fig 8에서 보여주는 것처럼 TiO₂가 코팅된 석영관을 이용한

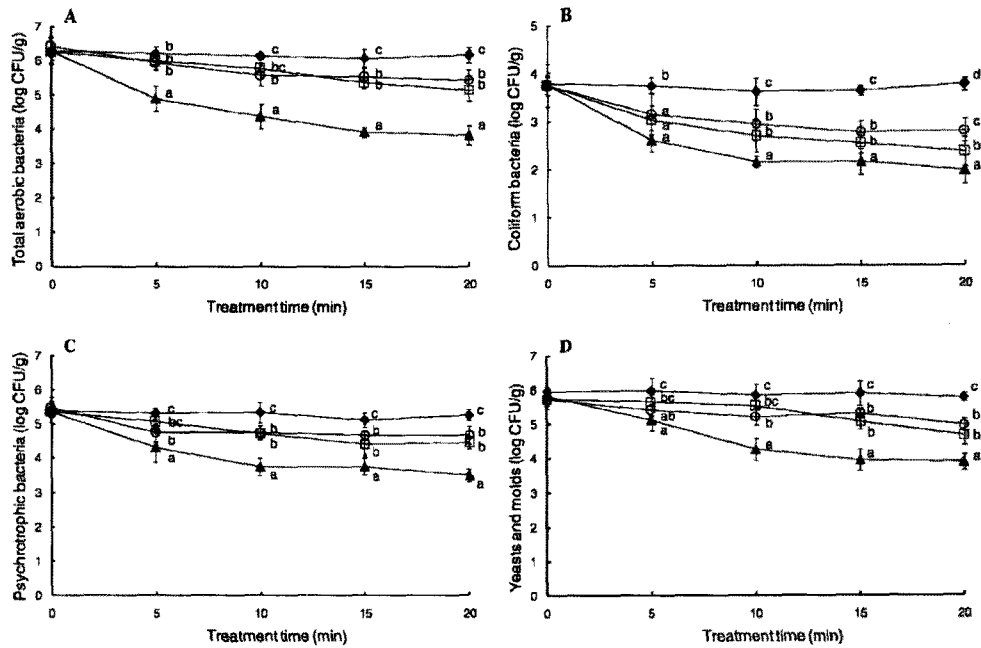


Fig 8. Bactericidal effects of tap water (◆), NaOCl solution (○), UV alone (□), and the TiO₂-UV photocatalytic reaction (▲) on (A) *Escherichia coli*, (B) *Listeria monocytogenes*, (C) *Staphylococcus aureus*, and (D) *Salmonella typhimurium* on inoculated iceberg lettuce.

경우에는 20분간 처리하였을 때 최대 3 log까지 균이 사멸하는 것을 관찰할 수 있었다.

VI. 방사선 조사

식품에 대한 방사선조사는 세밀하게 조절되고 있는 일정량 방사에너지(radiant energy)를 일정 시간 동안 조사하는 것이라고 할 수 있다. 이를 통하여 발아를 억제시키거나 숙성을 지연시켜 식품의 보존성을 향상시키거나, 식품의 병원균, 기생충, 해충 등을 제거하여 위생적인 식품을 제조·가공한다. 이는 사멸효과가 크고, 선량은 목적에 맞게 조정할 수 있으며 가열살균기술에 비해 식품 중에서의 전체적인 화학변화가 적다. 방사선 투과는 순간적으로 균일하고 깊게, 그리고 가열에 비해서 정확하게 공정을 조절할 수 있고 포장 그대로 살균할 수 있으며, 연속적으로 대량처리가 가능하다. 그러나 화학변화는 양적으로는 조금이지만 감수성 식품이나 고선량 조사식품에서는 바람직하지 않은

관능적인 변화가 일어날 가능성이 있고 허가된 품목에 한해서만 조사처리가 가능하며, 방사능(radioactivity)에 대한 소비자의 부정적인 인식을 바꾸기 위해서는 많은 홍보활동이 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 식품균이 조사 처리되고 있으며, 돼지고기, 닭고기 등의 육류제품을 포함하여 미국 54종, 영국 47종, 프랑스 41종, 네덜란드 20종의 다양한 식품품목군에 대해 허가하고 있다. 1986년부터 모든 방사선 조사식품에 대해서는 “Radura” 국제로고를 표시토록 하고 있으며, 미국 FDA는 감마선 처리했다는 문구를 표시토록 하였다. 조사의 원리는, 식품을 오염시키고 있는 작은 미생물들의 DNA chain의 화학적 결합을 방사에너지가 깨뜨려 사멸시키는 것으로 일부의 화학결

합만을 파괴하므로 식품자체는 영향을 받지 않는다. 과학자들은 방사선 조사식품을 1950년부터 연구해왔고 완벽하게 안전한 시스템이라고 밝혀지고 있어 미국 FDA에서도 1997년 12월 생고기에 대한 방사선 조사가 안전하며 식품자체에 영향을 미치지 않는다고 발표하였다.

식품에 대한 방사선 조사는 전자빔(electron beam), X선(x-ray), 감마선(gamma ray)의 3가지 type으로 나눌 수 있다. 전자빔과 X선은 비핵(non-nuclear)으로 전기에 의해 발생되고, 현재 많이 이용되고 있는 감마선조사는 방사에너지(radiant energy)를 사용하는 것으로 엄격하게 관리되고 있는 작업시설에서 조사되므로 방사능 물질이 오염되는 것은 아니다.

전자빔 살균은 일반 전기로 가속화된 전자가 제품에 충돌하여 분열되면서 오염물질을 제거하는 원리이고 마치 microwave oven에서처럼 on/off가 가능하고 정확한 양의 에너지만이 사용되도록 조절이 가능하며, 식품의 조직과 맛에는 영향이 없다. Fig 9에서 보여주는 것처럼 전자빔 살균은 식품가공 라인에서 최종포장 후 공정에 사용하여 박테리아를 사멸시킴으로써 재오염을 방지할 수 있으며, 환경에 미치는 영향이 없다. 사방으로 산란하는 동위원소보다도 유효하게 발생 방사선 에너지를 이용할 수 있다. 상품 예는 2000년 5월

미국에서는 Titan사의 SureBeam Corporation의 기술로 Minnesota의 Huisken Meats의 햄버거가 전자빔에 의해 저온살균 되어 시판되었다.

X선 살균은 focused electronic beam이 X선으로 변환되어 식품에 조사됨으로써 박테리아를 사멸시킨다. 전자빔과의 차이점은 투과도에 있다. X선은 형태가 크거나 불규칙한 모양의 제품에 매우 효과적이며 이것 역시 식품가공공정에서 사용될 수 있으며, 환경친화적이다.

감마선 조사는 방사선 동위원소의 붕괴로부터 발생하는 광자(photons)를 이용하는 것으로 사용하는 동위원소 cobalt 60(반감기 5.27년)이 가장 많이 쓰이며 cesium 137을 쓰는 나라들도 있지만 물량 확보가 불안해서 cobalt 60을 주로 이용한다. 방사선 조사식품을 처리하는 감마선 조사시설에서 생산되는 방사성 폐기물이 주는 환경문제가 자주 거론되나 방사능 문제는 발생하지 않는 것으로 알려져 있다. Cobalt 60 등의 방사성 원소는 시간이 흐름에 따라 비방사성 원소로 전환되어 초기 수준의 6~12%가 되며, cobalt 60의 경우 16-21년 경과 후 조사시설로부터 선박수송용 컨테이너로 공급회사에 반송되어 원자로 안에서 재 방사화되거나 보관되므로 방사성 폐기물이 축적될 일은 없다고 본다.

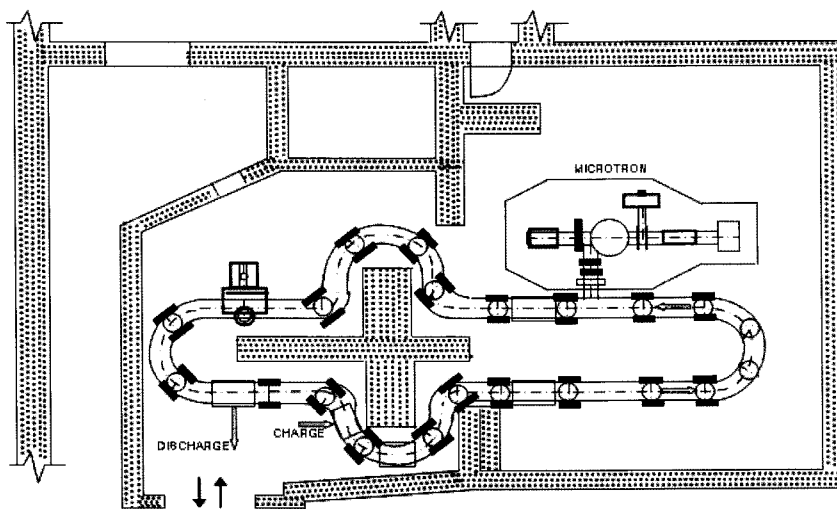


Fig 9. Conveyor for food irradiation using the microtron-type electron accelerator.

VII. 초음파(ultrasonics)

초음파의 식품에의 응용은 낮은 power의 고주파 (0.1~20 MHz) 초음파를 식품의 비파괴 분석에 이용하는 것이 주된 연구내용이었다. 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 Gram 음성 병원성균에 대한 연구에 대하여 언급하고 있다. 대부분의 model system에 사용되는 대상 물질은 액체로 예를 들면 초음파로 10분 처리한 peptone 수에 있는 Salmonella 균을 4 log cycle 감소 시켰으나 초콜릿우유의 경우 0.8 log cycle 밖에 감소시키지 못했다. 초음파는 효소나 세균 포자에 거의 효과가 없기 때문에 특히 살균을 목적으로 산업적으로 이용하려면 다른 방법과 병행하여 사용하여 확실한 살균 효과를 지속적으로 보인다는 것을 입증하여야 한다.

VIII. 초고압(high hydrostatic pressure)

1. 초고압 기술의 등장

초고압기술은 Hite(17)에 의해 식품가공에 처음으로 시도되었고, Timson과 Short(18)는 원유(raw milk)가 압력에 영향을 받는 것을 관찰하였다. 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. 식품의 살균에 응용하는 초고압의 범위는 보통 4000 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. 초고압 기술이 식품 가공에 직접 응용되면서 1990년대 초에 일본에서 초고압을 이용한 과일 잼을 생산하였다. Horie 등(19)은 잼을 만들어 본 결과 열처리를 통해 발생하는 향과 색깔의 변화가 적고 과일 특유의 성질이 유지된다고 보고하고 있다.

2. 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, 고압 하에서는 몰 부피가 감소하는 방향으로의 반응들이 촉진된다는 것이다. Table 2에 압력이 생물학적으로 중요한 화학결합에 미치는 영향이 요약되어 있다.

고압의 특징중의 하나는 압력이 공유결합에는 영향을 미치지 않고 비공유결합에 영향을 미친다는 것이다. 물이 수소이온과 수산기로 나뉘는 반응($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$)의 경우 1 mole의 물이 해리 되어 수소이온과 수산기로 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 소수성 결합의 파괴를 촉진하는데 이러한 현상은 고차구조 내부에 소수성 결합을 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 촉진된

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 ₂ O → H ⁺ + OH ⁻	-21	Disrupts electrostatic interactions
Hydrophobic	CH ₄ in hexane → CH ₄ in Water	-23	Disrupts hydrophobic interactions
Hydrogen	—OH...OH— → —OH + OH—	+4	Enhances hydrogen bonding

다. 고압 하에서도 DNA의 변성이 일어나지 않고 안정한 이유는 이러한 이유 때문이다.

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. Isostatic pressure는 오래 전부터 금속, 세라믹 등의 물질로부터 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 금속분말을 가공하는 HIP(hot isostatic pressure)가 보급되어 있다. 식품에서의 초고압 처리는 바로 CIP를 이용한 기술이다. 식품의 대부분은 물로 구성되어 있어 압축률은 거의 물과 같은 10% 정도이다. 파스칼법칙에 의하면 압력은 time-delay가 없고 제품의 크기나 형태에 관계없이 모든 부분에 동일한 작용을 한다.

3. 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. 식품과 생물재료에 대한 초고압의 효과는 1000 기압 정도부터 나타나는데 2000 기압 정도에서는 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 호화 되고 단백질 변성과 침전이 일어나며 5000 기압 이상에서는 효소가 비가역적으로 불활성화되고 내열성 포자의 사멸 등의 변화가 일어난다. Table 3을 참조하면 이러한 효과가 유해세균에 어떠한 영향을 미치는지 알 수 있다. 또한 식품에 응용하면 보존성 향상, 미생물의 오염방지, 물성개량 등의 여러 방면에 이용할 수 있다.

4. 초고압 기술의 향후 전망

비열가공 기술 중 산업적으로 가장 발달한 기술은 초고압 기술이며 앞으로도 계속 발전할 것으로 예상된다.

Table 3. Effects of high hydrostatic pressure treatment on total aerobes and *E. coli* in *Angelica keiskei* (AK) juice (20)

Treatment	Pressure (Kg/cm ²)	Time (min)	Total aerobes (CFU/mL)	<i>E. coli</i> (CFU/mL)
Control	-	-	1.76x10 ⁶	8.80x10 ³
1	3800	5	1.66x10 ³	<10
2	6200	15	1.24x10 ³	<10
3	6200	5	7.15x10 ²	<10
4	5000	15	1.00x10 ³	<10
5	5000	10	7.20x10 ²	<10
6	5000	10	7.80x10 ²	<10
7	5000	10	4.55x10 ²	<10
8	5000	10	7.55x10 ²	<10
9	5000	10	8.20x10 ²	<10
10	6700	10	8.40x10 ²	<10
11	3300	10	1.67x10 ³	<10
12	5000	17	9.40x10 ²	<10
13	5000	3	7.40x10 ²	<10

초고압 기술이 도입된 이래 100여 년이 지난 지금 미국, 일본, EU에서 이미 초고압 기술을 이용한 육가공 식품, 과채류 식품, 수산식품 등이 상품화되어 소비자들에게 판매되고 있다. 초고압 처리한 guacamole는 미국 내에서 초고압 가공 제품으로 가장 성공한 제품으로 평가되고 있으며, 미국 내 초고압 가공 제품의 매출은 2009년 총 20억불 정도로 예상하고 있다. 이런 결과는 이론적으로만 가능하고 산업적으로 응용하기에 부적절했던 초고압기의 구매가 현실적으로 가능해지면서 나온 결과이다. 초고압 장치 수요가 늘어나면서 장치 가격은 더욱 하락할 것으로 예상된다. 우리나라에서 초고압 연구는 1990년대 초반에 시작되어 초고압 기술을 이용한 미늘, 녹즙, 김치, 과일 및 야채 주스, 전통주, 홍삼제품 등에 대한 연구를 하였다. 현재 생산 규모 설비를 이용한 제품이 생산되기 시작하였으며, 3000 기압 압력을 이용한 즉석밥 제품이 생산되고 있다.

IX. 표면 살균기술

1. 표면 살균기술의 원리

표면 살균기술이란 최소가공기술의 하나로서 식품 표면을 살균하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 스팀을 이용한 표면살균 등 물리적 방법을 제외시키고, 살균이나 정균 작용을 갖는 화합물을 식품표면에 살포하는 화학적 처리를 통해 식품의 신선한 맛과 향을 가능한 그대로 유지시켜주고 안전하게 저장수명을 연장시키는 가공기술이다. 식품 가공 과정에서 오염원은 미생물의 생육환경을 제공해 주는 식품 원료자체가 될 수 있으며, 수확 후 전처리, 수세, 절단, 혼합 과정에서 첨가되는 용수, 부원료, 식품첨가물 등도 오염원의 역할을 하게 된다. 그 밖에 가열, 냉동, 건조 등 공정에 이용되는 장치, 용기, 공장내부의 벽면에 부착된 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 전 가공 공정과 유통 단계에서 살균의 중요성이 커지게 된다. 원료와 이를 이용한 생산품은 이러한 오염원 특히 미생물로부터 차

단되어야 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 오염되면 미생물이 성장하면서 식품성분을 분해하고 각종 대사산물을 생성시켜 결국 먹을 수 없게 된다. 식품에 있는 미생물을 사멸 시키는 것을 살균이라 하며, 멸균은 식품에 있는 모든 미생물을 제거하여 완전한 무균 상태로 하는 것을 말하며, 소독은 대상물 중 병원균을 제거하여 감염 위험성을 줄이는 것으로 비병원균이나 세균포자는 생존하는 경우가 많다. 방부는 식품의 성상에 영향을 주지 않고 함유된 미생물의 성장과 증식을 저지하여 부패 및 발효를 억제하는 것이다. 이러한 미생물에 의한 부패를 방지하기 위해, 표면 살균기술을 이용해 식품에 정균제나 살균제 같은 화합물을 도포하여 부착된 미생물의 증식을 억제하거나 살균시키게 되며, 식품 속의 효소 또는 미생물이 분비하는 효소의 작용을 억제하게 된다.

표면 살균에 쓰이는 처리액이 미생물의 생육을 저해하는 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 불활성화 시키므로 미생물의 정상적인 기능을 둔화 시키기도 한다. 따라서 미생물에 대한 작용은 대사저해가 가역적으로 일어나는 정균작용과 비가역적인 살균작용이 동시에 일어나게 된다.

2. 표면 살균 기술의 현황

최근 활발히 연구되고 상용화된 표면 살균처리방법으로는 오존수, 전기분해수, peroxyacetate, 염소수, ClO₂, 과산화수소수, ethanol vapor 처리 등이 있다. 염소는 신선식품에 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 살균제이지만 염소 화합물은 trihalomethane (THM)과 같은 발암성 물질을 형성하며, 과일과 야채 표면 살균용으로 허용하는 농도로는 효과가 적은 단

점이 있다. Bacteriocin의 일종인 nisin은 독성이 낮아 여러 나라에서 식품보존제로서 사용되어 왔으나 세균에 비해 곰팡이, 효모 등에 대한 효과가 적다. 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 있다. 생물에서 추출한 천연화합물에서 새로운 살균제를 찾는 연구가 진행 중에 있어 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 자동화 시스템을 구축하고 있다.

3. 표면 살균 처리액

분무장치의 개발과 더불어 처리액의 개발도 계속되고 있다. 외국의 사례를 살펴보면, Monsanto 회사에서 개발한 식품보존료는 sulfite 계열로 sulfur dioxide, sodium sulfite, sodium bisulfite, potassium bisulfite, sodium metabisulfite, potassium metabisulfite가 있으며, 낮은 pH를 이용하여 미생물에 의한 분해, 색이나 맛의 변화를 막는 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 식품 살균제로 Ecolab사가 특허권을 가진 peroxyacetic acid, octanoic acid, acetic acid, hydrogen peroxide, peroxyoctanoic acid, 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid의 혼합액을 도체에 사용할 수 있도록 미국 FDA가 승인하였다. Ecolab사는 이것을 Inस्पexx™ 200이란 이름으로 출시하였으며 살균제의 성분 중 실제로 살균효과가 입증된 성분은 acetic acid와 hydrogen peroxide이다. 육가공 설비 표면 살균제, 육 표면 살균제, 방사선 조사 등 다양한 표면 살균 기술에 대한 활발한 연구가 진행 중에 있다.

4. 표면 살균 시스템

Alcide사(Redmond, Washington, USA)가 상용화

한 표면 살균 시스템(Sanova® Food Quality System)은 설비의 표면 살균뿐만 아니라, 육류, 가금류, 어류, 과일, 채소 등 식품의 표면 살균에 이용할 수 있는 살균 시스템을 개발하였다. 이 시스템은 최종 세척단계와 냉각단계 사이에 spray chamber를 장착하여 살균제를 오픈 안개 상태로 분무하는 시스템으로 살균제 처리, 공정제어, 자동재고관리 시스템으로 구성되어 있다. 살균제는 sodium chlorate (NaClO₂)와 citric acid를 사용하며, 이 살균제는 젖소 농장에서 착유하기 전에 살균하기 위해 사용하던 것을 응용한 것이다. 외국 경우에는 이와 같이 터널식 표면 분무 설비를 이용하여 살균제를 증기화시켜서 연속 살균을 수행하고 있으나 현재 국내에서 이루어지는 화학살균제 처리 방법은 아직 침지법을 이용하거나 혹은 단순 살포 수준에 머무르고 있다. 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 조작성이 간단하며, 기존의 침지법에 비해 처리액 사용을 절약할 수 있는 경제적인 측면이 있다.

X. 오존 살균

최근 식품에 대한 소비자들의 관심이 높아지면서 최소가공을 통해 식품의 영양분 손실 및 맛을 유지하면서 안전성과 저장성을 증진시키는 최소 가공법(minimal processing)에 대한 연구가 진행되었다. 특히 신선 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 trihalomethane(THM)과 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

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

cycle의 감소만을 보이는 한계를 나타내고 있다(21).

염소는 물에 존재하는 유기화합물의 잔존 농도를 줄일 수 없으며 chlorinated compound를 생산하는데 이런 문제점을 극복할 수 있는 대체 살균제로 오존의 사용이 이상적이라고 보고하고 있다(22). 오존은 염소보다 1.5배에 달하는 살균력을 가지고, 기타 살균제보다 훨씬 넓은 적용범위를 가지며 부가적인 화학제의 첨가 없이 *Escherichia coli*, *Listeria* 등 유해미생물을 빠르고 효과적으로 제거 한다(21). 염소살균보다 높은 살

균력을 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 것으로 오존은 fluorine 다음으로 강한 산화력을 가지는 것을 보여주고 있다.

1. 오존이란 무엇인가

오존(O₃)의 어원은 그리스어 ozein(냄새나다)에서 유래되었으며 독일과학자 Schonbein이 오존(ozone)이라고 명명했다. 분자량48, 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 자극적인 냄새를 가지므로 공기 속에 0.0002%의 부피만 존재해도 인식이 가능하다.

2. 오존의 살균 기작

오존에 의한 살균 기작은 매우 복잡하다. 왜냐하면 오존은 세포막 내에 respiratory enzyme, 불포화지방산, 단백질들과 cell envelopes내에 peptidoglycan, cytoplasm내에 효소와 nucleic acid, spore coat와 virus capsid내에 단백질들과 peptidoglycan을 포함하는 많은 세포 구성 요소들을 공격한다. 견해 차이가 있으나 molecular ozone이 미생물에 대한 주요 inactivator라는 견해와 ·OH, ·O₂, ·HO₃ 와 같은 반응성 있는 오존의 분해 부산물들에 의해 항균 활성을 나타낸다는 견해가 있다(23).

Cell envelopes: 오존은 polyunsaturated fatty acids, membrane-bound enzymes, glycoproteins, glycolipids를 포함하는 cell envelope의 다양한 구성 물질들을 산화 시킴으로 cell content의 leakage를 일으켜 결국 lysis를 일으킨다. 불포화지방산들의 이중 결합과 enzyme의 sulfhydryl groups이 오존에 의해 산화되면 cell permeability를 포함하는 cellular activity의 붕괴되어 급속한 사멸이 일어난다.

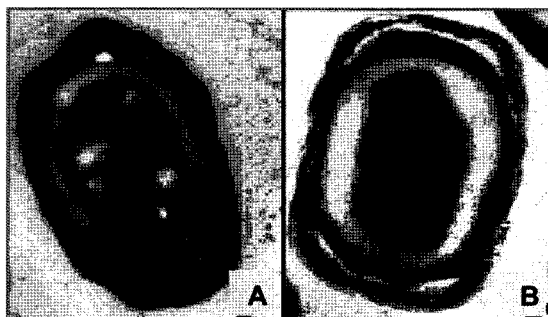


Fig 10. Disruption of the outer coat of *Bacillus subtilis* spores after treatment with sub-lethal levels of ozone as seen by the transmission electron microscope. Before (A) and after (B) ozone treatment, respectively (24).

Bacterial spore coats: Khadre와 Yousef(24)은 오존수로 처리된 *Bacillus subtilis*의 외부 spore coat가 심한 손상을 보이는 것을 발견했다(Fig 10).

XI. 저온 플라즈마(cold plasma)

저온 플라즈마는 저진공, 비열처리 기술로 식품 표

면에 작용하여 살균하는 방법이다. 이미 cold Plasma는 공기정화 수단으로 사용되고 있으며, 미 환경보호청(EPA)에서는 이 기술을 가장 바람직한 공기정화 수단으로 소개하고 있다. 최근 미국방성 소속의 “PNNL”이라는 연구소에서는 저온 플라즈마 기술로 지하철 같은 밀폐된 공간에서 독성가스(예: Sarin)나 생물학적 세균 테러(예: 탄저균)에 대비한 장비로서 저온 플라스

Table 5. 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	Permeabilizing agent of the outer membrane	-	growth inhibition against gram-negative bacteria by Ca ²⁺ chelating activity



Fig 11. Lab size indirect cold plasma chamber (25)

마를 연구 개발하여 그 실용화를 앞두고 있다.

저온 플라즈마 속에는 radical과 이온 물질이 함께 공존하고 있으며, 그 물질이 가진 특성을 이용하여 오염된 공기를 깨끗하게 정화하거나 유해한 미생물을 사멸시키는 기술이다. O, O⁻, O₂, O₃, O⁺², O₂ 등과 OH⁻, OH까지 혼재되어 있으며, 모든 오염물질을 파괴시키고, 인체에 안전한 이산화탄소와 수분으로 되돌리는 기술이라고 할 수 있다.

현재 사용하는 저온 플라즈마는 형광등 불빛과 고압 TV에서 발견되기도 하며 또한 열도 나지 않기 때문에 저온 플라즈마를 의료용으로 사용하고 있다. 이 저온 플라즈마는 원인과 결과에 관계없이 살아있는 세포 상에 기생하는 세균을 최단 시간 내에 살균한다. 저온 플라즈마는 사람의 외과적 수술 과정과 위장관내 궤양 및 비강의 출혈을 멈추게 하는데 효과를 발휘한다. 예를 들면, 큰 상처 부위에서 출혈이 일어나면 멈추는데 10-20분이 걸리는데 반해 저온 플라즈마에 노출시키면 단지 15초 만에 출혈이 멈추며, 피부에 상처를 남기지 않는다. 또한 저온 플라즈마는 에너지 관련 분야에서 에너지의 변환과 수소생산, 우주공학, 환경관리와 재료공학 그리고 산업폐기물 처리분야에서도 똑같은 이유로 수없이 활용 되고 있음을 발견할 수 있다.

플라즈마는 제4의 물질 상태이며, 양과 음으로 전리된 원자와 분자가 미립자로 가득 채워진 상태로서 가스와 같은 안개와 비슷한 푸른 빛을 가진 물질이며,

저온 플라즈마는 사람의 피부나 의복, 혹은 식품 표면의 미생물들을 죽이고, 파괴시킬 수 있다. 하지만 과학자들은 이 저온 플라즈마가 살균 효과를 가지고 있으며 금속이나 플라스틱으로 된 물질에 손상을 주지 않는다는 것을 발견해 내었다. 이는 열로 가열하여 살균하게 되면 변형되거나 못쓰게 되는 플라스틱 재질의 의료 기기에 대해서도 매우 안전하게 살균하고 장시간 사용할 수 있을 것이라고 생각하는데 바탕이 되었다.

또 다른 응용 분야는 식품 관련산업이며, 위험한 식중독 전염에 대해서 매우 안심 할 수 있도록 만드는 것이다. 특히 포장된 식품에서 미생물이 자라지 못하도록 하고 집단 질병을 사전에 예방하는 차원에서 저온 플라즈마를 적극적으로 활용할 수 있다. 실제로 Niemiira 등(25)은 저온 플라즈마를 사과에 조사하여 유해미생물(*E. coli*, *Salmonella stanley*)에 대한 살균력을 조사하였으며 3분 처리하였을 때 최소 2.6에서 최대 3.7 log CFU/mL이 줄어들었음을 확인하였다. Morris 등(26)은 저온 플라즈마를 직접 유해한 세균(*Bacillus cereus*)에 처리하여서 Fig 13의 결과를 얻었다.

하지만 저온 플라즈마 1 m³을 만드는 데 필요한 전기 에너지는 무려 30~100 mega watts가 요구된다. 저온 플라즈마 기술을 산업화 시킨다면 1 m³ 보다 더 큰 규모를 요구하게 될지도 모르며, 이는 저온 플라즈마를 산업화 시키는데 큰 장애 요인이 될 것으로 전망된다.

XII. 결론

21세기의 식품은 품질과 안전성이 뛰어나야 되며, 가격 경쟁력이 있어야 되고, 환경 친화적이어야 한다. 특히 식품의 위생측면에서 소비자의 건강과 안전에 대한 욕구를 충족시켜야 하므로 더 많은 기술의 변화가 예측되며, 첨단 기술이 활용될 전망이다. 식품의 안전성에 영향을 주는 물리적, 화학적, 생물학적 위해 요소 중에서 특히 생물학적 위해는 다수의 사람에게 피해를 주는 공중보건의 위험이 크기 때문에 가장 큰 관심사이다. 식품 원료와 제품의 신선도를 최대한 유지하면서 유통기한을 연장하는 기술로 최근 가장 활발히 연구되고 있는 것이 최소가공기술이며, 이 기술은

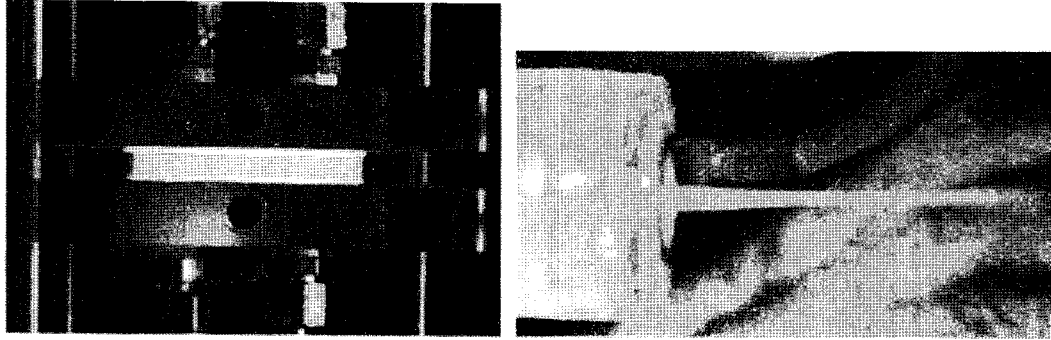


Fig 12. Lab size direct cold plasma chamber (25)

식품 본래의 신선한 품질을 그대로 유지하면서 식중독 및 부패 미생물을 최소화시켜 유통기한을 연장시키는 최소 처리 가공 기술을 말한다. 식품의 저장기간을 단축시키는 대표적인 원인으로 효소에 의한 품질 저하와 미생물에 의한 부패를 들 수 있으며, 식품의 보존성을 향상시키기 위하여 그 동안 전통적으로 가열, 건조, 냉동 등의 물리적 방법이나 식품 보존제 첨가와 같은 화학적 방법을 사용하여 왔다. 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 비가열 가공 (non-thermal process) 기술이 활발히 연구되고 있다. 비가열 가공 기술 중 아마 산업적으로 가장 발달한 것은 초고압 기술일 것이다. 그러나 현재까지 개발된 비가열 가공 기술은 대부분 대량 생산 체제 전환에 높은 초기 투자가 필요하여 실용화에 어려움을 겪고 있다. 표면살균 장치나 저온 플라즈마 장치는 초기 투자 비용이 낮으며, 특히 효과적인 표면 살균 처리 시스템의 개발은 신선 식품 유통 시스템에 커다란 변화를 가져올 것으로 기대된다. 그러나 이들 기술 역시 변색 등 품질 저하가 우려되며, 대량 생산 시스템 도입의 어려움, 작업 환경에 미치는 영향 등 해결한 점이 많다. 그러나 앞으

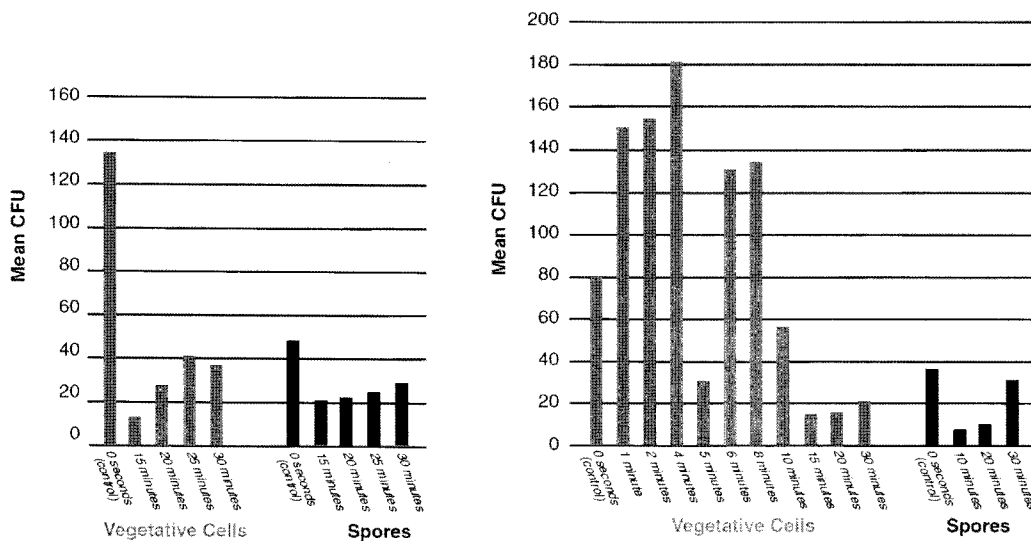


Fig 13. Changes in microorganisms after cold plasma treatments (left: indirect, right: direct, cell: *B. cereus*) (26).

로 10년 내에 초고압 기술 등 첨단 비열 가공 기술이 일반화 될 날이 멀지 않았다는 것을 누구나 예측할 수 있을 것이다.

참고문헌

- Jayaram S, Castle GSP, Margaritis A. Kinetics of sterilization of *Lactobacillus brevis* by the application of high voltage pulses. *Biotech. Bioeng.* 40(11): 1412-1420 (1992)
- Zhang Q, Monsalve-Gonzalez A, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* by square wave and exponential decay pulsed electric fields. *J. Food Process Eng.* 17(4): 469-478 (1994)
- Gossling BS. Heritable changes in lactic streptococci induced by physical treatments. *J. Macmillan.* 186: 868-870 (1960)
- Zhang Q, Qin B-L, Barbosa-Canovas, GV, Swanson BG. Inactivation of *E. coli* for food pasteurization by high-intensity-short-duration pulsed electric fields. *J. Food Process Preserv.* 19: 103-118 (1994)
- Zhang Q, Monsalve-Gonzalez A, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. Inactivation of *E. coli* and *S. cerevisiae* by pulsed electric fields under controlled temperature conditions. *Transaction of ASAE* 37: 581-587 (1994)
- Castro AJ, Barbosa-Canovas GV, Swanson BG. Microbial inactivation of foods by pulsed electric fields. *J. Food Process. Preserv.* 17(1): 47-73 (1993)
- Matsumoto Y, Satake T, Shioji N, Sakuma A. Inactivation of microorganisms by pulsed high voltage applications. IAS Annual Meeting, Conf. Tec. of IEEE. 652-659 (1991)
- Murata K. Use of microbial spores as a biocatalyst. *Crit. Rev. Biotechnol.* 13(3), 173-193 (1993)
- Zhang Q, Su Y, Yin Y. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores using high voltage pulsed electric fields. IFT annual meeting. Book of Abstracts. 48 (1996)
- Knorr D, Geulen M, Grahl T, Sitzmann W. Food application of high electric field pulses. *Trends in Food Sci. Tech.* 5: 71-75 (1994)
- Dornenburg H, Knorr D. Cellular permeabilization of cultured plant tissues by high electric field pulses or ultra high pressure for the recovery of secondary metabolites. *Food Biotechnol.* 7: 35-48 (1993)
- Aibara S, Hisaki K, Watanabe K. Effects of high-voltage electric field treatment on wheat dough and bread-making properties. *Cereal Chem.* 69(4): 465-467 (1992)
- Urano N, Hirishisa S, Koshino S. Conversion of a non-flocculent brewer's yeast to flocculent ones by electrofusion - 1. Identification and characterization of the fusants by pulsed field gel electrophoresis. *J. Biotechnol.* 28: 237-247 (1993)
- Bushnell AH, Dunn JE, Clark RW. High pulsed voltage systems for extending the shelf life of pumpable food products. US Patent 5,048,404 (1991)
- Cho M, Choi Y, Park H, Kim K, Woo G-J, Park J. Titanium dioxide/UV photocatalytic disinfection in fresh carrots. *J. Food Prot.* 70(1): 97-101 (2007)
- Kim Y, Choi Y, Kim S, Park J, Chung M, Song KB, Hwang I, Kwon K, Park J. Disinfection of iceberg lettuce by titanium dioxide-UV photocatalytic reaction. *J. Food Prot.* 72(9): 1916-1922 (2009)
- Hite BH. The effects of pressure in the preservation of milk. *Bull.* 58, 15-35 (1899)
- Timson WJ, Short AJ. Resistance of microorganisms to hydrostatic pressure. *Biotechnol. Bioeng.* 7(1): 139-159 (1965)
- Horie, Y, Kimura, K, Ida, M, Yosida, Y, and Ohki, K. Jam preparation by pressurization. *Nippon Nogeikagaku Kaishi.* 65(6): 975-980 (1991)
- Lee D-U, Park J, Kang J, Yeo I-H. Effect of high hydrostatic pressure on the shelf-life and sensory characteristics of Angelica keiskei juice. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 28(1): 105-108 (1996)
- Sapers GM, Simmons GF. Hydrogen peroxide disinfection of minimally processed fruits and vegetables. *Food Tech.* 52(2): 48-52 (1998)
- Geering F. Ozone applications the state-of-the-art in Switzerland. *Ozone: science & engineering.* 21(2): 187-200 (1999)
- Balaban MO, Arreola AG, Marshall M, Peplow A, Wei CI, Cornell J. Inactivation of pectinesterase in orange juice by supercritical dioxide. *J. Food Sci.* 56(3): 743-746 (1991)
- Khadre MA, Yousef, AE. Sporocidal action of ozone and hydrogen peroxide: a comparative study. *J. Food Microbiol.* 71(2/3): 131-138 (2001)
- Niemira BA, Sites J. Cold plasma inactivates *Salmonella Stanley* and *Escherichia coli* O157:H7 inoculated on golden delicious apples. *J. Food Prot.* 71(7): 1357-1365 (2008)
- Morris AD, McCombs BM, Akan T, Hynes W, Laroussi M, Tolle SL. Cold plasma technology: Bactericidal effects on *Geobacillus stearothermophilus* and *Bacillus cereus* microorganisms. *J. Dental Hygiene.* 83(2): 55-61 (2009)