

고체식품에 대한 고압 이산화탄소 살균법: 최근 연구현황과 미래에 대한 전망

High Pressure Carbon Dioxide Pasteurization of Solid Foods: Current Knowledge and Future Outlooks

김종찬 | 우수식품인증센터

Jong-Chan Kim | Food Certification Center

지난 수십 년간 발표된 연구결과와 특허 수를 감안하면 식품에 적용된 고압 이산화탄소(high pressure carbon dioxide, HPCD) 기술은 특이한 과학적 관심을 받아 왔다. 하지만 주로 액상식품에 대한 HPCD의 미생물 억제 효과만 증명되어 왔을 뿐 고체식품에 대한 활용 연구는 그다지 많지 않은 편이다. 이에 본고에서는 고체식품에 적용된 HPCD 관련 연구사례를 전반적으로 조사하였으며 또한 미래 전망 등에 대해 살펴봄으로써 연구자들의 연구 방향을 제시하고자 하였다.

서론

고품질 제품 및 ‘최소 가공(minimal processing)’ 제품에 대한 소비자 관심과 함께 에너지 절약 및 보다 안전한 제품 생산에 대한 요구의 증가로 최근 식품 제조업체들은 새로운 가공방법에 관심을 가지고 있다.

대부분의 식품들은 높은 수준의 영양소 또는 수

분활성도로 인해 미생물에 의한 부패에 크게 노출되어 있음에 따라 저장성 확보를 위해 80℃ 가열살균 또는 120℃ 멸균 방법(과일, 분말식품 및 육류), 건조(채소류 및 약용식품), 냉동(육류, 어류 및 채소류), 보존료 첨가(육류 및 채소류), 고압살균(약용식품), 감마선 조사(채소류), ethylene oxide 및 methyl bromide 노출(채소류 및 향신료) 등의 방법을 이용하여 왔다. 하지만 이러한 방법은 효소 및 미생물에 의한 부패 방지에는 효과적이었으나 식품의 관능적 특성을 저하시키며 영양소 감소, 갈변, 조직 연화 및 안전성 등에 대한 부정적 영향들이 보고되었다. 이에 1980년대 이후 혁신적인 보존방법으로 고압 이산화탄소 공정이 유망한 기술로 점차 각광 받아왔으며, 기존의 살균방법보다 제품의 품질을 잘 보존하면서 적절한 압력과 저온에서 세균, 효모 및 곰팡이를 제어할 수 있기 때문이다.

HPCD 살균법은 미생물을 수십 기압 이상의 압력으로 가압하여 균체 내에 CO₂를 용해시킨 후 대기압까지 감압하는 방법으로 CO₂ 용해에 따른 균체 내 pH 감소 및 가압시 세포 내에 용해된 CO₂가

감압 시 급속히 세포 외부로 방출됨으로써 세포의 기능적 손실을 유발하는 살균방법이다. 이 공정에서 사용되는 CO₂는 식품가공에 있어 아주 다양한 화합물에 강력한 용매로 작용할 뿐만 아니라 상대적으로 불활성한 기체로써 비용이 저렴하고 독성이 없으며 불연성이고 재활용이 가능하며 높은 온도에서도 바로 사용 가능하면서도 사용 후에는 잔류물이 남지 않는다는 장점을 가지고 있다.

현재까지 HPCD를 이용한 살균 응용 연구 사례는 과일주스, 맥주, 와인, 우유 등 대부분 액상식품에 관한 것으로 고체식품에 적용한 연구는 많지 않다. 이는 고체식품의 복잡한 matrix로 인해 CO₂의 박테리아에 대한 작용이 보다 어려워질 수 있으며, 명확한 살균 메커니즘에 대한 정보가 부족하기 때문이기도 하다.

고체식품에 HPCD 처리기술의 응용

이어지는 섹션에서는 육류, 과일, 채소류, 분말 식품 및 어류에 HPCD 처리기술을 적용한 결과 미생물의 불활성화 정도 및 품질에 미치는 영향에 대한 연구결과를 나타내었다.

참고로 Table 1은 고체식품에 HPCD 처리기술을 적용한 살균효과에 대해 현재까지 발표된 연구 사례를 요약 정리한 것으로 식품유형별 처리조건, 표적(target) 미생물의 불활성 정도 등을 나타내었다. 이어지는 섹션에서 언급하고자 하는 식품유형별 미생물학적 법률 요구 수준(Regulation (EC) No. 2073/2005)은 Table 2에 나타내었으며, 식품유형별 HPCD 처리에 따라 품질 특성에 미치는 영향은 Table 3에서 나타내었다.

육류(Meats)

미생물 불활성화(Microbial inactivation)

Sirisee, Hsieh 및 Huff는 분말 쇠고기에 *Escherichia coli*(*E. coli*)와 *Staphylococcus aureus*(*S. aureus*) 배양물을 혼합하여 31.03 MPa, 42.5°C 조건에서 HPCD 처리한 후 살균효과를 검토하였다. 그 결과, phosphate buffer 용액에 동일하게 접종한 처리구보다 미생물을 불활성시키는데 더 긴 처리시간이 필요하다는 것을 확인하였다. *E. coli*를 1 log cycle 감소시키는데 분말 쇠고기 처리구는 178분이 소요된 반면, phosphate buffer 용액 처리구는 1.7분이 걸렸으며, *S. aureus*에서도 동일한 결과를 가져왔다. 이는 CO₂의 살균작용에 있어 분말 쇠고기 내 지방 및 단백질과 관련 있었으며, 더 낮은 수분함량이 식품 matrix에 용해될 수 있는 CO₂의 양을 감소시키는 것과 관련 있다고 보고하였다.

식품 내 탄수화물 및 다른 유기화합물의 protective 효과는 잘게 썬 쇠고기와 껍질을 벗긴 쇠고기에 *Brocothrix thermosphacta*(*B. thermosphacta*)를 접종한 후 HPCD 처리(6.1 MPa, 45°C for 150 min)한 Erkmen의 연구에서도 보고된 바 있다. 그 연구결과 또한 HPCD 처리 기술이 액상물질만큼 효과적이지 않다는 것을 보여주었다. Brain heart infusion broth에 배양된 *B. thermosphacta*는 6.1 MPa 조건 하의 25°C, 35°C 및 45°C에서 각각 80분, 50분 및 30분 후에 미생물이 완전히 불활성화된 반면, 껍질을 벗긴 쇠고기에서는 6.1 MPa, 45°C에서 150분이 지난 후 *B. thermosphacta*에 대한 살균효과가 있었음을 확인하였고, 껍질을 벗긴 쇠고기 및 잘게 썬 쇠고기 각각 5 log cycle 및 1 log

Table 1. Application of HPCD treatment on microbial forms detected on solid substrates. Type of food, microorganism, Conventional treatment, and HPCD process conditions with the corresponding microbial inactivation and references are reported.

Food	Target microorganism	Process conditions	Microbial inactivation	Reference	Conventional treatment
Flour	Mold	6.2 MPa, 23°C, 2 h	99.8%		Steam, microwaves, Joule effect, thermal treatments
	Bacteria		99.6%		
Strawberries		6.2 MPa, -22°C, 2 h	99%		Chemical preservation (acidulants, antioxidants, chlorine or antimicrobials); gas and controlled modified atmosphere; refrigeration; moisture reduction
Mozzarella cheese	Bacteria	6.2 MPa, 23°C, 16 h	87%	(Haas <i>et al.</i> , 1989)	
Parmesan cheese		1.4 MPa, 23°C, 168 h	50%		
Romano cheese		1.4 MPa, 23°C, 168 h	99%		
Onions		5.5 MPa, 23°C, 2 h	90%		Chemical preservation (acidulants, antioxidants, chlorine or antimicrobials); gas and controlled modified atmosphere; refrigeration; moisture reduction
Dry peppers (30% moisture added)		5.5 MPa, 23°C, 2 h	90%		Sterilization with ethylene oxide; ionizing radiation; steam treatment
Chives Thyme Oregano Parsley Mint		5.5 MPa, 45°C, 2 h	Total inactivation		Chemical preservation (acidulants, antioxidants, chlorine or antimicrobials); gas and controlled modified atmosphere; refrigeration; moisture reduction
Fresh celery leaves and leafstalks	Natural microorganism	6.9, 31.4 and 62.8 MPa, 40 or 60°C, 30 or 60 min	4 Log (cfu/g)	(Kuhne & Knorr, 1990)	Chemical preservation (acidulants, antioxidants, chlorine or antimicrobials); gas and controlled modified atmosphere; refrigeration; moisture reduction
Chicken meat	<i>S. typhimurium</i> <i>L. monocytogenes</i> ATCC15313	13.7 MPa, 35°C, 2 h	94~98% 79~84%	(Wei <i>et al.</i> , 1991)	Addition of organic acid (acetic and lactic acids); ionizing radiation; steam pasteurization
Shrimp	<i>L. monocytogenes</i> ATCC15313		99%		Quickly freezing, heat - cool pasteurization
Ground beef systems	<i>Escherichia coli</i>	31.03 MPa, 42.5°C, 180 min	1 Log (cfu/g)	(Sirisee <i>et al.</i> , 1998)	Addition of organic acid (acetic and lactic acids); ionizing radiation; steam pasteurization
	<i>Staphylococcus aureus</i>	31.03 MPa, 42.5°C, 180 min	3 Log (cfu/g)		

(Continued on next page)

Table 1. Continued.

Food	Target microorganism	Process conditions	Microbial inactivation	Reference	Conventional treatment
Kimchi vegetables	Lactic acid bacteria	6,9 MPa, 10°C, 24 h	4 Log (cfu/g)	(Hong & Park, 1999)	Chemical preservation (acidulants, antioxidants, chlorine or antimicrobials); gas and controlled modified atmosphere; refrigeration; moisture reduction
Skinned beef meat Minced beef meat	<i>B. thermosphacta</i>	6,1 MPa, 45°C, 150 min	5 Log 1 Log (cfu/g)	(Erkmen, 2000)	Addition of organic acid (acetic and lactic acids); ionizing radiation; steam pasteurization
Alfaalfa seeds	<i>Escherichia coli</i> K12 Total aerobic bacteria	27,6 MPa, 50°C, 60 min	92,2% 85,6%	(Mazzoni <i>et al.</i> , 2001)	Chemical preservation (chlorine compounds; acidified sodium chlorite, hydrogen peroxide, trisodium phosphate, peracetic acid, ethanol and commercial cleaning solutions)
Beef trimmings	Total plate count <i>E. coli</i> O157:H7 <i>E. coli</i> <i>Salmonella</i> spp.	10,3 MPa, 36°C, 15 min	0,83 Log 0,93 Log 1,00 Log 1,06 Log	(Meurehg, 2006)	Addition of organic acid (acetic and lactic acids); ionizing radiation; steam pasteurization
Ground beef	Total plate count <i>E. coli</i> O157:H7 <i>E. coli</i> <i>Salmonella</i> spp.	10,3 MPa, 36°C, 15 min	0,78 Log 0,94 Log 0,94 Log 1,23 Log		
Cocoa powder	Aerobic mesophilic spores Aerobic thermophilic spores Mesophilic thermo resistant spores Thermophilic thermo resistant spores Total plate count	30,0 MPa, 65°C, 40 min	Total inactivation	(Calvo <i>et al.</i> , 2007)	Steam, microwaves, Joule effect, thermal treatments
Fresh Spinach Leaves	<i>E. coli</i> K12	10 MPa, 40°C, 10 min	5 Log (cfu per leaf)	(Zhong <i>et al.</i> , 2008)	Chemical preservation (acidulants, antioxidants, chlorine or antimicrobials); gas and controlled modified atmosphere; refrigeration; moisture reduction
Ginseng Powder	Total aerobic microbial count	10 MPa, 60°C, 15 h	2,67 Log (cfu/g)	(Dehghani <i>et al.</i> , 2008)	Sterilization with ethylene oxide; ionizing radiation; steam treatment
Alfaalfa seeds	<i>E. coli</i> O157:H7 <i>L. monocytogenes</i> <i>S. typhimurium</i>	15 MPa, 35°C, 10 min 10 MPa, 45°C, 5 min	3,51 Log (cfu/g) 2,65 Log (cfu/g) 2,48 Log (cfu/g)	(Jung <i>et al.</i> , 2009)	Chemical preservation (chlorine compounds; acidified sodium chlorite, hydrogen peroxide, trisodium phosphate, peracetic acid, ethanol and commercial cleaning solutions)

Table 1. Continued.

Food	Target microorganism	Process conditions	Microbial inactivation	Reference	Conventional treatment
Boneless pork loins	<i>Escherichia coli</i>	12 MPa, 35°C, 30 min	1.5 Log (cfu/cm ²)	(Choi <i>et al.</i> , 2009b)	Addition of organic acid (acetic and lactic acids); ionizing radiation; steam pasteurization
	<i>L. monocytogenes</i>		1.4 Log (cfu/cm ²)		
	<i>S. typhimurium</i>		1.56 Log (cfu/cm ²)		
	<i>E. coli</i> O157:H7		1.0 Log (cfu/cm ²)		
Soy sauce paste marinated pork loins	<i>Escherichia coli</i>	14 MPa, 45°C, 40 min	33.01%	(Choi <i>et al.</i> , 2009a)	
	<i>L. monocytogenes</i>		37.96%		
	<i>S. typhimurium</i>		34.48%		
	<i>E. coli</i> O157:H7		36.84%		
Pears	<i>S. aureus</i>	10 MPa, 50°C, 10 min	4 Log (cfu/g)	(Valverde <i>et al.</i> , 2010)	Chemical preservation (acidulants, antioxidants, chlorine or antimicrobials); gas and controlled modified atmosphere; refrigeration; moisture reduction
Oyster	Aerobic Plate Count	17.2 MPa, 60°C, 60 min	3 Log (cfu/g)	(Meujo <i>et al.</i> , 2010)	Quickly freezing, heat - cool pasteurization
Paprika powder	Mesophilic aerobic microorganisms	30.0 MPa, 90°C, 45 min	5.5 Log (cfu/g)	(Calvo & Torres, 2010)	Sterilization with ethylene oxide; ionizing radiation; steam treatment

Table 2. Desired level of microbial inactivation based on the type of food and microorganism.

Food	Inactivation target degree (cfu/g)						
	Total plate count	Aerobic thermo-resistant spores	Yeast/ Moulds	Enterobacteriaceae	<i>E. coli</i>	<i>Salmonella</i>	<i>Listeria</i>
Cocoa powder	<10 ³	<10	<10	<10	Total absence	Total absence	Total absence
Ginseng powder	<10 ⁴	ND	<10 ²	ND	Total absence	Total absence	Total absence
Fruits and vegetables	<10 ⁴	ND	ND	<10 ²	<20	Total absence	Total absence
Meat products	<10 ⁵	ND	ND	<10 ²	<50	Total absence	Total absence
Daily products	<10 ⁵	ND	ND	<10 ²	10 ² <10 ³	Total absence	Total absence
Fishery products	<10 ⁶	ND	ND	<10 ²	<20	Total absence	Total absence
Sprouted seeds	<10 ³	ND	ND	<10 ²	<20	Total absence	Total absence
Spices and herbs	<10 ³	ND	ND	<10 ²	<20	Total absence	Total absence

ND = not defined

Table 3. Description of the effect of HPCD treatment on some quality attributes of treated foods.

Food	observations	Reference
Strawberries, honeydew melon, cucumber	Tissue destruction	(Haas <i>et al.</i> , 1989)
Chives, oregano	Enhanced aroma	
Parsley	Similar taste of the untreated sample Slight off aroma	
Thyme	Worst taste compared to the untreated sample	
Mint	Better taste compared to the untreated sample	
Chicken meat and shrimp	Color change to whitish Cooked appearance Loss of liquid	(Wei <i>et al.</i> , 1991)
Ground beef	Color change to dark Cooked appearance	(Sirisee <i>et al.</i> , 1998)
Kimchi	Higher pH Lower titratable Better sensory properties No significant color, flavor and texture changes	(Hong & Park, 1999)
Alfaalfa seeds	No detrimental effect on viability of the seeds No detrimental effect on germination rate of the seeds	(Mazzoni <i>et al.</i> , 2001)
Ground beef	Higher tenderness No significant changes in juiciness, flavor intensity and off flavor intensity	(Meurehg, 2006)
Cocoa powder	Decreased water content No effect on physical aspect	(Calvo <i>et al.</i> , 2007)
Meat of porcine <i>longissimus dorsi</i> muscle	No effect on muscle pH No effect on tenderness No effect on water - holding capacity Increased lightness Sarcoplasmic protein denaturation	(Choi <i>et al.</i> , 2008)
Spinach leaves	Discoloration Decreased leaf firmness	(Zhong <i>et al.</i> , 2008)
Cabbage, lettuce, mizuna	Soften structure	(Matsufuji <i>et al.</i> , 2009)
Soy sauce and hot pepper marinated paste marinated pork	No differences in the surface color intensity Overall acceptability	(Choi <i>et al.</i> , 2009a)
Alfalfa seeds	No effect on germination rate	(Jung <i>et al.</i> , 2009)
Paprika powder	Slight reduction of color intensity Decrease of water content	(Calvo & Torres, 2010)
Pears	Consistency loss Softer aspect Loss of liquid Transition to brown coloring	(valverde <i>et al.</i> , 2010)
Oyster	Retention of the overall acceptability	(Meujo <i>et al.</i> , 2010)

cycle 수준 감소하였다고 보고하였다.

Wei 등은 껍질을 벗긴 닭 가슴살을 *Salmonella* 및 *Listeria* 배양액에 침지하여 13.7 MPa, 35°C에서 2시간 동안 HPCD 처리한 후 각 미생물에 대한 불활성화 정도를 확인한 결과, *Salmonella*는 94~98%, *Listeria*는 79~84% 수준의 균수 감소 효과를 나타내었다고 보고하였다.

품질특성에 대한 영향(Effect on quality attributes)

HPCD를 처리한 분말 쇠고기 샘플의 육안 관찰에 대한 Sirisee 등의 보고에 따르면, 분말 쇠고기는 HPCD 처리 후 익힌 것처럼 변화하였으며, 이러한 결과는 높은 농도의 CO₂로 인해 myoglobin이 결합하여 metmyoglobin이 형성됨으로써 갈변이 야기될 수 있다고 보고한 Borwn 및 Mebine의 연구결과와도 유사하였다.

Wei 등은 HPCD를 처리한 닭고기 샘플에 대해 정성분석을 수행한 결과, 닭고기 샘플 또한 whitish하게 변하고 익히거나 산(acid)에 처리한 듯이 보였으며, HPCD 처리구에서는 비처리구에서 전혀 볼 수 없었던 조직에서의 수분 손실(liquid loss) 현상을 확인하였다고 보고하였다.

과일 및 채소류(Fruits and vegetables)

미생물 불활성화(Microbial inactivation)

HPCD 처리를 과일에 적용한 연구 사례는 많지 않다. 그 첫 번째 연구는 1989년 Haas, Prescott, Dudley, Dik, Hintlian 및 Keane가 신선한 딸기, honeydew 멜론 및 오이의 표면 곰팡이 발생을 지

연시키고자 실시한 것이었다. 그 처리법은 특히 딸기에 피는 곰팡이에 항균작용을 보이는 긍정적 효과를 가져왔다.

이 연구를 제외하면, 최근에서야 HPCD 기술은 배(pear) 푸레에서 분리한 *Saccharomyces cerevisiae*의 불활성화를 위해 fresh-cut 배에서 보다 심도 있는 테스트가 수행되었다. 그 결과 불활성도 (inactivation rate) 측면에서 온도가 주요 역할을 한다는 것과 대상물질의 성질이 공정조건 선택에 어떻게 영향을 미치는지 밝혔다. 효모의 생존 비율은 온도와 선형적인 관계를 가지지는 않고, 2 단계(첫 번째 단계는 불활성도가 최소인 35°C까지이며, 두 번째 단계는 불활성도가 급격히 증가하는 35°C~55°C까지이다.)의 생존곡선 형태로 나타난다. 이렇게 2단계에 걸쳐 온도에 의존하는 이유는 중온성 미생물의 증식 최적 온도가 25°C~40°C 사이에서 일어나는 성장 메커니즘과 관련 있을 수 있다. 또한 압력이 6 MPa에서 30 MPa까지 증가하더라도 불활성도는 유의적으로 증가하지 않았으며, 처리 시간 또한 동일한 결과를 가져왔다. 완전한 미생물 불활성화는 10 MPa, 55°C에서 10분간 처리 시 이루어졌다.

채소류와 관련한 HPCD 처리는 몇 가지 종류에서만 적용되었다. Kuhne 및 Knorr는 신선한 셀러리와 잎쪽지를 대상으로 실험을 수행하였으며, 그 결과 62.8 MPa, 40°C에서 30분간 처리 시 약 10^4 cfu g⁻¹(처리 전 1.7×10^7 cfu g⁻¹, 처리 후 9.8×10^3 cfu g⁻¹) 수준의 총균수 감소 효과를 보여 총균수 측면에서는 상당한 불활성화 효과를 보인 반면, 포장 불활성화 측면에서는 효과가 없었다고 보고하였다.

품질특성에 대한 영향(Effect on quality attributes)

Haas 등은 HPCD로 처리한 과일의 물리적 특성을 평가한 결과, 그 처리법이 해당 제품에 부정적 효과를 미쳤다고 보고하였다. 비록 육안에 의한 관찰이지만 그 처리법은 딸기, honeydew 멜론 및 오이의 조직을 크게 손상시켰다.

Valverde 등은 HPCD를 처리한 배를 대상으로 pH, 당 함량 및 색깔에 대한 정량분석을 수행하였다. 그 결과, 공정 중 pH 감소와 당 함량 변화는 없었으나 점조도(consistency) 및 수분 손실과 연화 현상은 관찰되었다. 또한 그 과일의 색깔 파라미터의 변화(명도를 나타내는 L값의 감소, 적색도를 나타내는 a값의 상승, 청색도를 나타내는 b값의 감소)는 주로 비타민 C 함량 감소와 peroxidase 효소 활성의 부분적이고 비효과적인 불활성에 때문에 나타난다고 보고하였다.

이러한 연구 결과는 과일을 보존하기 위해 HPCD 기술을 적용함에 있어 주요 문제점인 고압으로 인해 과일의 경도와 조직감이 감소하는 역효과를 가져온다는 것이다. 따라서 HPCD 가공은 경도 및 조직감이 중요하지 않은 제품, 즉 후루츠 카테일, 크림, 주스 또는 다른 유형의 과일절임에 더 적절하다고 결론 내릴 수 있다.

분말식품(Food powders)

미생물 불활성화(Microbial inactivation)

분말식품 분야에서 HPCD 처리는 코코아 종자를 분쇄하여 얻어진 버터 함량이 10.5%인 비발효 high polyphenol의 natural microflora 불활성화에

만 적용되어졌다. HPCD 처리 효과는 중온성 및 고온성 호기성미생물에 대해 시도되었으며, 카카오의 자연적 오염은 세균 포자에 기인한다는 점을 고려하여 코코아 샘플에 접종된 *Aspergillus niger*(CECT 2574, ATCC 16404) 및 *Aspergillus ochraceus* 포자에 대해서도 검토되어졌다. 그 결과, 65°C에서 40분 처리조건하에 압력을 13 MPa에서 30 MPa까지 증가시켜도 중온성 및 고온성 호기성미생물의 불화성화에서는 어떠한 효과도 보이지 않았으며, 30 MPa에서 온도를 40°C, 65°C, 80°C까지 증가시켰음에도 불구하고 미생물 불활성화는 관찰되지 않았다. 불활성화 목표치는 30 MPa의 압력 하에 더 높은 온도(80°C 또는 65°C)와 약간의 습도(5% 또는 10%)를 함께 적용한 경우에만 도달할 수 있다는 것을 확인하였으며, 이는 초기 수분 함량이 불활성화 메커니즘에 영향을 미치는 주요 요인 중의 하나라는 것을 알 수 있었다. 또한 두 가지 형태의 포자들로 오염된 코코아 샘플에 대해서도 5%의 수분을 가한 후 30 MPa, 80°C에서 30분간 처리함으로써 불활성화가 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다.

품질특성에 대한 영향(Effect on quality attributes)

HPCD 처리에 따른 코코아 분말의 품질특성을 알아보기 위해 (+)-catechin, (-)-epicatechin, proanthocyanidins, anthocyanins와 같은 폴리페놀성 화합물에 미치는 영향을 확인하였다. 이러한 화합물은 습한 CO₂ 용매를 사용한다면 추출이 가능하지만 살균을 달성하기 위해 적용한 온도는 flavanols 중합반응을 일으킬 수 있을 것이다. 기대와는 달리 30 MPa, 80°C에서 10% 가수한 샘플의 폴리페놀

성 화합물은 추출되지 않았으며, 크로마토그래픽 프로파일 상에서도 phenolic acids 또는 flavonoids의 존재를 확인할 수 없었다. 게다가 처리 후 샘플의 수분 함량은 약 초기상태 수준으로 감소하였다. 이러한 양상은 코코아 분말의 저장, 유통기한 및 물리적 관점에서 중요할 뿐만 아니라 추가적인 응용에 있어서도 매우 중요한 의미를 가진다. 왜냐하면 이러한 유형의 화합물은 법에서 규정하는 최종 제품의 습도 함량(humidity content)이 9%를 초과해서는 안 되기 때문이다.

어류(Fishes)

미생물 불활성화(Microbial inactivation)

HPCD를 어류 보존에 적용하기 위한 첫 번째 시도는 1991년 Wei 등에 의해 수행되었다. 이 연구는 *Listeria*를 접종시킨 새우를 5.85 MPa, 35°C에서 2시간 동안 HPCD를 처리하였다. 그 결과, 세균수가 단지 35~45% 수준 정도 감소하였으나 압력을 13.7 MPa까지 증가시켰을 때에는 99% 수준의 감균 효과를 보였다. 최근에는 굴의 수확 후 가공을 위한 혁신적인 방법이 소개되었는데 이는 굴의 소화기 계통(digestive system)에 있는 세균에 초임계 CO₂를 처리함으로써 긍정적인 효과를 가져 올 수 있다는 것이다. 저온 살균기술인 CO₂ 처리 방법의 영향을 알아보기 위해 *Vibrio* spp. 모델로 이용된 *Vibrio* 비병원성 균주와 굴 균질액에서 분리한 몇몇 세균을 *in vitro* 상에서 검토한 결과, HPCD 처리(100 bar for 30 min at 37°C 또는 172 bar for 60 min at 60°C)에 의한 세균 불활성화 수준은 굴에 대해 FDA가 승인한 몇 가지 수확 후 가공법(고수압

식 및 급속냉동)에 필적할 만한 것이었다고 보고하였다.

품질특성에 대한 영향(Effect on quality attributes)

Wei 등에 의해 처리된 새우의 품질을 육안으로 관찰한 결과, 13.7 MPa, 35°C에서 2시간 동안 HPCD를 처리한 후 약간의 색깔 변화를 확인하였고, 닭고기 샘플에서 관찰된 바와 같이 새우의 겉껍질층이 whitish하게 변하였으며 낮은 온도에서 익히거나 산(acid)에 처리한 듯한 형상과 함께 조직으로부터 약간의 수분손실도 관찰되었다고 보고하였다.

Meujo 등은 초임계 CO₂로 처리한 굴의 관능평가를 위해 13명의 패널을 구성하여 물리적 성상, 냄새, 조직감에 대한 평가를 실시하였다. 초임계 CO₂로 처리한 굴과 2개의 표준물질(생굴을 탈각하여 어떠한 처리도 하지 않은 굴, 생굴을 탈각하여 약 2일 동안 실온에서 방치한 굴)을 비교 평가한 결과, CO₂ 공정(10 and 20 MPa for 20 and 50 min at 37°C)에 노출된 후에도 물리적 성상, 냄새, 조직감 측면에서 상품적 가치가 있는 것으로 보고하였다.

HPCD와 첨가제의 병행처리 방법

몇몇 co-solvent 또는 이러한 co-solvent와 HPCD 병행처리 효과를 전처리 공정에 적용하여 미생물 불활성화가 증가된 것을 보여주는 연구 논문은 많지 않다. Table 4는 첨가제와 HPCD 전처리를 병행한 효과에 대한 연구 사례를 정리한 것으로, 식품유형별 처리조건, 사용 첨가제 또는 전처리가 표적(target) 미생물의 불활성 정도에 미치는 영향을 나

Table 4. Application of HPCD treatment coupled with additives or pretreatments in microbial forms in food system. Type of food, microorganism, process conditions, and additives or pretreatments employed are reported with the corresponding microbial inactivation and references.

Additives/ pretreatments	Target microorganism	Food system	Process conditions	Microbial inactivation	Reference
100% CO ₂ at atmospheric pressure	Anaerobic spores	Fresh celery leaves and leafstalks	HPCD(30 min at 40°C and 62,8 MPa) CO ₂ flushed on the sample for 60 min at 27°C, 0.1 MPa	50%	(Kuhne & Knorr, 1990)
H ₂ O ₂	Thermo- resistant spores	Cocoa powder	HPCD(2 h at 40°C and 30,0 MPa) (CO ₂ saturated in H ₂ O ₂ as Solvent)	No inactivation	(Calvo <i>et al.</i> , 2007)
Ethanol			HPCD(2 h at 40°C and 30,0 MPa) CO ₂ saturated in ethanol		
Acetic acid Lactic acid	<i>Escherichia coli</i> <i>L. monocytogenes</i> <i>S. typhimurium</i> <i>E. coli</i> O157:H7	Boneless Pork loins	HPCD(30 min at 35°C and 12 MPa) 3% solution of acetic acid(samples immersed for 1 min at 4°C) 3% solution of lactic acid (samples immersed for 1 min at 4°C)	2,58 Log (cfu/cm ²) 2,60 Log (cfu/cm ²) 2,33 Log (cfu/cm ²) 2,10 Log (cfu/cm ²)	(Choi <i>et al.</i> , 2009b)
NaOCl	Natural microflora	Red paprika Green pepper Cucumber Cabbage Lettuce Mizuna(<i>Brassica</i>) Celery Onion Carrot Bean sprout	HPCD(10 min at 35°C and 6,0 MPa) 100 ppm NaOCl solution (samples immersed for 10 min at room temperature)	4 Log(cfu/g) 3,8 Log(cfu/g) 4,2 Log(cfu/g) 3 Log(cfu/g) 3 Log(cfu/g) 4 Log(cfu/g) 3,5 Log(cfu/g) 2,5 Log(cfu/g) 2 Log(cfu/g) 7 Log(cfu/g)	(Matsufuji <i>et al.</i> , 2009)
Water	Total aerobic microbial count	Ginseng powder	HPCD(1 h at 60°C and 10,0 MPa) 1mL of water in 70 mL of CO ₂	0.1 Log(cfu/g)	(Dehghani <i>et al.</i> , 2008)
Ethanol			HPCD(1 h at 60°C and 10,0 MPa) 1mL of ethanol in 70 mL of CO ₂	0.2 Log(cfu/g)	
H ₂ O ₂			HPCD(1 h at 60°C and 10,0 MPa) 1mL of H ₂ O ₂ in 70 mL of CO ₂	0.4 Log(cfu/g)	
Water + ethanol + H ₂ O ₂			HPCD(1 h at 60°C and 10,0 MPa) 1mL of Water + 1 mL of ethanol + 1 mL of H ₂ O ₂ in 70 mL of CO ₂	1,7 Log(cfu/g)	

타내었다.

Co-solvent 첨가 또는 가압된 CO₂에 첨가제를 첨가하는 방법은 주로 액상물질에 응용한 연구만 발표되어 왔다. 이러한 공정의 상승효과 또는 길항 효과는 co-solvent가 물질과 접촉한 CO₂의 양을 증가시켜 항균제로 이용할 수 있는 특징에 근거하여 설명되어졌다.

Choi, Kim, Kim, Kim 및 Rhee는 돼지고기에서 비병원성 *E. coli*와 3종의 병원성 미생물을 감소시키고자 유기산(acetic or lactic acid solutions for 1 min)과 다양한 조건에서의 HPCD 처리를 병행한 결과, 이러한 병행처리법은 어떠한 시너지 효과도 보이지 않았다고 보고하였으며, acetic acid와 HPCD 또는 lactic acid와 HPCD 병행 처리구 사이에서도 유의적 차이가 없는 것으로 보고하였다.

신선 샐러리 잎과 잎꼭지를 62.8 MPa, 40℃에서 30분간 HPCD 처리에만 노출시켜서는 포자를 불활성화 시킬 수 없기 때문에 Kuhne과 Knorr는 샘플을 대기압, 27℃에서 100% CO₂에 60분간 노출시키는 전처리법을 제안했으며, 연구결과 혐기성 포자가 50% 감소되는 것을 확인하였다.

Calvo 등은 코코아 분말에서 내열성 포자를 불활성화 시키기 위해 에탄올과 과산화수소(H₂O₂)를 HPCD와 병행 처리하고자 제안하였으며, 그 연구

결과 에탄올과 H₂O₂의 존재하에 HPCD 기술 적용은 무용지물이라는 것을 확인하였다. 반면 Hemmer, Drews, Laberge 및 Matthews는 20.0 MPa, 40℃에서 1시간 동안 초임계 CO₂를 사용하면서 H₂O₂ (<100 ppm)를 병행 처리하면 *Geobacillus stearothermophilus*와 *Bacillus atrophaeus*(*B. atrophaeus*)의 포자 strip이 6 log 감소하여 완전히 비활성화 상태를 보여준다고 보고하였다. 같은 해, Zhang 등은 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 이미지를 통해 확인한 결과, 초임계 CO₂에 의해 H₂O₂가 침투되고 몇몇 중요한 내부구조의 산화에 의해 *B. atrophaeus* 포자 엔벨로프(envelope)가 손상되어짐에 따라 포자가 사멸된다고 보고하였다.

특 허

고체식품을 살균·멸균하기 위해 HPCD를 사용한 특허는 드물다. 특허 수, 신청일 및 그 방법에 대한 설명이 수록된 Table 5에서 제시한 두 개의 특허가 가장 관련 깊은 것이다. 첫 번째 특허는 가압된 CO₂와 비가열 기술을 병행한 것으로 주로 육류와 같은 식품을 가압된 CO₂에 노출시킨 다음 상대적

Table 5. Relevant patents accomplished for the application of HPCD treatment to solid foods.

Assignee	Number	Observations	Reference
Swift & Company, Chicago, III	US 3, 483, 005	Method of sterilizing food products which are susceptible to the development of flavor degradation	(Urbain <i>et al.</i> , 1969)
Air Liquid, Houston, TX	US 2008/01711 A1	Method to pasteurize pre-packaged food at, or near room temperature, using supercritical carbon dioxide	(Rasanayagam & Yuan, 2008)

으로 낮은 에너지의 전리방사선에 노출시키는 방법이다. 이러한 병행공정은 긍정적인 살균효과를 가져와 식품의 부패를 방지하여 유통기한이 연장되었으며, 색깔 및 향미에도 전혀 영향을 미치지 않았다고 보고하였다.

Rasanayagam 및 Yuan은 실온 수준에서 초임계 CO₂를 사용하여 프리팩(pre-packed) 식품을 살균하는 것에 대한 특허를 받았다. 이 발명은 식품에서 병원성 미생물을 불활성화하기 위해 초임계 CO₂를 이용함과 동시에 다른 물질의 투과는 차단하고 CO₂는 투과할 수 있는 폴리머 구조를 가진 프리팩(pre-packed) 파우치 또는 용기에 있는 식품을 탄산 포화상태로 만드는 방법이다. 이 방법은 식재료의 효소 억제 및 상당한 살균효과(3 log cycle 또는 4 log cycle)를 가져올 수 있을 뿐만 아니라 살균된 식품 저장에 적합한 환경을 만들기 위해 예측한 수준(between 0 and 5 volumes of CO₂)의 CO₂ 양을 폴리머 파우치에 잔류시키는 것이 가능하다.

HPCD 기술의 잠재력과 미래에 대한 전망

본고는 HPCD 기술이 미생물 로드(load)를 줄이고 식품 안전성을 향상시키는데 잠재력이 있음을 분명히 보여준다. 하지만 HPCD 기술이 식품에서 색깔 및 구조적인 변화를 일으켜 분자 상호작용 및 단백질 입체구조(conformation)에 영향을 줄 수 있기 때문에 공정 변수(압력, 온도, 처리 시간)들을 조절해야 하는 커다란 숙제가 남아있으며, 이러한 문제가 HPCD 기술을 광범위하게 적용하는데 중요한 문제점으로 여겨진다.

더 나아가 근본적으로 해결해야 할 사항은 HPCD 처리의 원리를 이해하고 공정변수를 최적화하기 위한 필수적인 불활성 속도론(inactivation kinetics)의 수학적 모델링과 메커니즘에 대한 충분한 연구이며, 안전하고 저렴하며 시간도 절약되는 기술을 개발해야 하는 것이다. 게다가 분명한 것은 HPCD 처리에 의한 병원체 및 미생물의 불활성화 메커니즘과 식품 matrix가 불활성화를 어떻게 방해하는지에 대해 연구하고 이해해야 한다는 것이다.

지금까지 발표된 과학적 연구의 개요를 살펴보면 고체식품에 적용한 HPCD 처리 효과에 대한 결과는 대부분 정성적이다. HPCD 처리에 의한 화학적, 물리적 효과를 연구하기 위해 체계적이거나 정량적인 분석을 수행한 것은 거의 없으며 정량적 관점에서 그 처리법의 잠재력을 확인하기 위해서는 더 많은 과학적인 증거들이 필요하다.

이러한 측면에서 HPCD 처리에 적용 가능한 제품들을 선택할 수 있게 하기 위해서는 다양한 제품 유형에 대해 스크리닝 테스트(screening test)를 수행하여 그 처리에 적합한 식품의 정의가 필수적이다. 다양한 공정 조건에서 미생물 및 효소의 불활성 속도론을 확립하기 위해서는 식품에서 발생할 수 있는 정형적인 병원균뿐만 아니라 자연적인 미생물에 대해서도 실험실 규모에서의 테스트가 필요하다. 또한 HPCD 처리에 적용 가능한 제품들의 유통기한 및 장기적인 안전성 평가에 대한 광범위한 연구가 이루어져야 한다. 이런 부족한 정보가 모두 충족되고 나면 다음 단계는 식품 matrix에 맞게 규모를 확대한 후 생산 공정(적합한 장비와 공정 변수 선별 계획을 포함)에서 그와 같은 신규 기술이 평가되어야 한다.

과학적인 결과, 신뢰성 있는 데이터, 객관적이고

공정한 정보, 기술의 제약점 그리고 기술의 단점에 대한 정보가 제공될 때 비로소 HPCD 처리 기술은 고체식품에 적용되는 가장 유용한 신기술 중 하나가 될 수 있을 것이다.

and future outlooks, Trends Food Sci Technol, **22**(8), 427-441, 2011

● 자료출처 ●

Giovanna F, Sara S, High pressure carbon dioxide pasteurization of solid foods: Current knowledge

김 종 찬 농학석사

소 속 : 한국식품연구원 우수식품인증센터

전문분야 : 식품 표준화연구, 식품가공

E-mail : jckim@kfri.re.kr

T E L : 031-780-9155