

신선편이 농산물의 갈변제어 기술 동향

- 천연갈변억제소재 중심으로 -

정 문 철

한국식품연구원 안전유통연구단

■ 신선편이식품 정의

- 미국 전미 신선농산물협회(United Fresh Produce Association)에서는 '신선농산물에 물리적 변화를 가한 것으로서 신선함을 유지하면서도 소비자에게 편의성과 영양 가치를 제공하는 것' 이라고 정의함
- 국내 신선편이농산물협회에서는 '신선한 상태로 다듬거나 절단되어 세척과정을 거친 과일, 채소, 나물, 버섯류로 본래의 식품적 특성을 갖고 있으며 위생적으로 포장되어 있어 편리하게 이용할 수 있는 농산물'로 정의함
- 신선 편이라는 용어는 국내에서 반가공, 전처리, 1차가공 이라고도 불리우고 있으며, 외국에서는 minimally processed 등 몇 가지 용어가 있으나 이제는 Fresh-cut이라는 용어를 주로 사용하고 있다.

■ 신선편이식품 시장현황 및 발전가능성

- 1990년 후반부터 급증하여 온 국내 신선편이 식품 시장은 약 5,500~6,800억원의 추정치와 1조원 이상의 추정치가 혼용되고 있으나, 최근 소비자의 합성첨가물에 대한 안전성 우려로 인하여 소비자 시장으로까지 확대되지 못하고 비교적 유통관리가 용이한 외식산업 및 단체 급식산업에 한하여 대부분의 시장이 형성되어 있다.
- 미국의 신선편이 농산물 판매액은 2007년 기준 155억달러(약 14조원)로 전체 농산물의 약 10%수준에서, 1990년대 이후 판매증가율이 연 10% 이상 기록하고 있는 추세이며, 미국 농무부 경제연구소 발표에 따르면 2022년에는 약 26%까지 시장규모가 증가할 것으로 전망하고 있다.



미국의 소비자용 신선편이식품 종류

- 미국의 신선편이식품 시장은 외식산업뿐만 아니라 소비자 시장에서도 활성화 되어 있는 데, 국내실정과 비교시 다양한 품목과 포장방법으로 유통기한 및 영양성분 표시 등 품질관리가 보다 철저하며, 소비자 또한 월 1회 이상 구매 경험(76%)속에 편리(83%)하고 영양가가 풍부(76%)한 식품으로 인식하고 있는 것으로 나타났다(2006년 미국신선편이농산물협회 설문조사결과)

■ 신선편이식품의 문제점

- 신선편이식품은 박피, 절단, 제심, 분할 등의 가공처리를 거치면서 수분손실, 조직연화 및 미생물 오염 등의 품질저하와 함께 호흡작용, 에틸렌발생 및 갈변작용을 촉진시킴으로써 원료 농산물에 비하여 저장성 및 안정성이 현저하게 저하되는 문제가 있다
- 신선편이식품의 저장성 저하는 필수제조공정인 박피, 절단공정에서 발생하는 세포조직 손상이 주요 원인으로, 일반적으로 MAP(Modified Atmospheric Packaging)상태에서 품질저하현상은 갈변현상이 가장 먼저 발생한 다음 이취, 연화 및 부패 등의 순으로 진행된다.
- 특히 갈변현상은 소비자의 신선도 판단기준과 함께 구매행위의 선택기준으로 작용하여, 신선편이식품의 유통 중 폐기율 발생의 주요인이 되고 있으며, 실제 약 25%수준의 높은 유통손실율을 나타내는 것으로 조사되고 있다. 따라서 신선편이식품 제조시 발생하는 갈변작용은 생산자 및 유통업 등을 포함한 식품산업의 중요 issue로 부각되어 지금까지 수많은 연구와 방법들이 시행되어 왔다.

■ 갈변억제기술

- 대부분의 신선편이식품에서의 갈변작용은 과·채류에 함유된 페놀성 화합물이 polyphenol

oxidase(이하 PPO로 표기)에 의해 quinone 및 quinone 유도체로 산화되어 발생하는 효소적 갈변과 PPO의 관여없이 polyphenol화합물이 산화되어 발생하는 비효소적 갈변반응으로 구분됨.

- 신선편이 과·채류의 갈변억제를 위한 물리·화학적 방법들이 과거 몇 년 사이 집중 연구되어 왔으며, 저온유통과 MAP의 가장 기본적인 조건 속에서 thermal treatment와 edible coating 등이 산업적으로 활용되게 되었고, 최근에는 high-pressure treatment, 초음계 탄산가스처리 등의 방법이 실험실 수준에서 제안되고 있는 실정이나, 갈변억제를 위한 가장 중요하고 직접적인 방법은 갈변억제제의 사용이다.
- 신선편이 과·채류에서 갈변억제제의 사용은 피처리물의 생명력 즉 신선도를 유지하면서 제품 특유의 향과 색을 변화시키지 않아야 하는 조건에서 제한적인 상태가 되며, 따라서 아래와 같은 생산에서 부터 제조, 유통환경에 이르기까지 관여하는 모든 이화학적인 변수들을 종합하여 적용할 필요가 있음
 - 원료관리 : 저온환경에서 신선도 유지필수 (부패균 감염 및 스트레스 최소화)
 - 절단공정 : 칼날 재질과 두께(예리성)에 의존, 세라믹 소재 우수하나 내구성 문제발생
 - 세척공정 : 세척수의 수질, 수온, 버블 등에 의한 갈변억제기술 다수 진행 중. 증온수에 의한 열처리 기술 권장, 갈변억제제 처리 포인트
 - 탈수공정 : 탈수공정에서 조직손상 우려 및 위해균의 2차 감염높음. 신속 완전 탈수 및 안전관리 시스템 개발 필요, 현재 연구 미진행
 - 코팅기술 : 효과적, 제조비용 추가 문제발생
 - 포장공정 : 환경가스 중 산소농도 조절기술이 관건, 현 진공포장이 대세이나 마케팅 측면

면에서 결정될 사항임

- 수송 및 유통환경: 빙결점 및 저온장해 근접 온도에서 생리적 변화 최소화 요구

■ 합성첨가물에 의한 국내외 갈변억제기술

- 화학적인 갈변억제방법은 1986년 이전 미국 FDA에 의해 사용금지된 sulfiting agents의 대체 물질 발굴을 위한 수많은 연구가 진행되어 왔으며, 그 결과 효소적 갈변을 억제하기 위한 PPO inhibitor(갈변억제제)와 비효소적 갈변을 억제하기 위한 항산화제 즉, 환원제를 사용하는 것이 가장 중요하고 기본적인 방법으로 인식되고 있다.
- Chemicals에 의한 신선편이식품의 갈변억제는 반응산물, 기질 및 PPO에 미치는 영향에 따라 3가지의 기작으로 구분될 수 있으며, 첨가물의 특성에 따라 reducing agents(환원제), acidulants(산미제), enzyme inhibitor, chelating agents 및 complexion(축염제)의 사용 등으로 정리·구분되고 있다.
- 이들 chemical은 단독사용보다는 최근 상기 작용기작별 혼합사용이 일반화되어 신선식품의 갈변억제에 대한 상승효과를 초래하고 있으며, 실제 미국 USDA에서 reducing agents인 isoascorbic acid과 N-acetylcysteine, enzyme inhibitor인 4-hexylresorcinol 및 acidulants인 calcium propionate의 혼합물로 Red Delicious사과절편을 dipping처리시 4~5 주 동안 갈변이 발생하지 않으면서 미생물에 의한 부패 지연 효과와 당·산비 등의 품질변화도 억제시킬 수 있음을 보고한 바 있다.
- 본 연구팀에서도 2003년도에 사과를 1-MCP로 처리한 다음 박피절단 후 ascorbic acid, cysteine-HCl, 4-hexylresorcinol의 혼합억제제와 동시 열처리한 후 MAP저장할 경우 1개월 이상 표면색의 변화없이 초기상태의 사과의 맛

과 조직감을 유지할 수 있음을 확인한 바 있다.

- 또한 carboxylic acids, ascorbic acid 및 그 유도체, sulfur함유 아미노산, phenolic acids 및 기타 inhibitor별 36종의 첨가물을 선별하여 박피 절단사과에 대한 갈변억제효과를 조사하여 갈변억제 우수물질과 그 농도를 조사한 바(S.M. Son 등, Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. Food Chem., 73(2001) 23-30) 있으며,
- 또한 국·내외의 발표논문이나 산업체에서 일부 이용되고 있는 유기산, ascorbic acid 유도체, 함황 아미노산, phenolic acid 및 당류 등 32종의 합성화합물을 기질의 종류에 따른 PPO 활성저해력을 농도별로 조사하고 IC50 값을 토대로 갈변억제활성을 보유한 합성첨가물의 효소활성 억제능력을 순위별로 정리·보고한 바 있다(정문철, 김동만외. 2002, 신선편이식품의 제조시스템 구축을 위한 관련기술개발. 한국식품연구원 보고서 E02302)

■ 합성첨가물에 의한 갈변억제기술의 문제점

- 그러나 90년 후반과 2000년 초기까지의 국내 신선편이식품에 대한 활발한 연구와 산업체의 시장진입노력에도 불구하고 소비자들의 화학적 식품첨가물에 대한 기피경향으로 인하여 국내외 신선편이식품의 시장확대가 정체되어 있는 실정이며, 규모도 비교적 품질 및 유통관리가 용이한 catering 업체에 한정적으로 사용될 뿐 국내 소비시장에 대한 접근은 현재까지 초보적인 수준에 불과한 실정이다.

■ 국내외 천연물 소재의 갈변억제제 연구개발 동향

- 따라서 신선편이식품의 소비시장 확대와 소비

자 보급을 위한 천연 갈변억제제의 발굴을 위한 연구가 최근 국내외에서 박차를 가하여 천문동과 계피, 양파, 리치 씨, 망고 씨, 대황, 녹차, 계피, 감초+녹차+ascorbic acid, 양상추 phenol, 파인애플주스, A, danielli, 메일라드 반응산물, 카라멜 반응산물, gallic acid와 ester산물(gallate, propyl, octyl, dodecyl-)등에 대한 연구가 속속 보고되고 있으나, 신선식품에 대한 산업적 이용은 아직 요원한 실정이다.

부 선택된 한약재나 과·채류 등을 열수(熱水) 및 ethanol 추출한 다음 박피절단사과나 감자 등에 직접 처리한 다음 상호 비교하여 천연물의 갈변억제효과를 보고하는 식으로 진행되고 있을 뿐 추출액의 항갈변 활성 증대를 위한 정제과정, 혼합기술의 최적화 및 상업적 유통을 위한 추출액의 제형, 환경조건별 안정성 등과 관련된 연구는 전무한 실정임

■ 천연 갈변억제제의 활용 연구현황 및 문제점

- 국내외 천연갈변억제제에 대한 연구의 대부분은
 - 항갈변 활성물질의 screening 대상의 제한 : herbal plants, fruits & vegetables 등과 같이 천연물의 종류별로 대량 탐색한 연구는 국내외 거의 보고되고 있지 않으며, 또한 소재의 선택근거도 없이 일부 선택된 물질에 대한 항갈변 효과를 제시한 논문이나 특허가 대부분임 (ScienceDirect에서 antibrowning & natural로 검색시 총 161건에서 13건 유효논문 검출 결과)
 - 천연 갈변억제제의 개발 및 상품화를 위한 체계적인 연구부족 : 소재탐색 및 발굴, 천연소재의 갈변억제특성을 파악하기 위한 kinetics연구, 천연물 내 갈변억제인자 확인을 위한 identification연구, 갈변억제기작별 원료 혼합 최적화의 연구가 연계되어 수행되어야 chemicals와 같은 산업적인 항갈변 효과를 발휘할 가능성이 있을 것으로 판단되나, 대부분의 연구가 단편적인 분야에서만 보고되고 있음 (ScienceDirect에서 browning & kinetic, antibrowning & identification 및 antibrowning & (combin or mix)로 검색시 각각 총 118건에서 5건, 202건에서 5건, 145건에서 6건의 유효논문 검출 결과)
 - 미미한 갈변억제효과와 산업적 연구미비 : 일

■ 국내 연구팀의 천연소재를 활용한 연구개발 실적

- 본 연구팀에서도 신선편이식품의 활성화를 위하여 천연물 소재의 갈변억제제를 개발하기 위하여 2000년부터 준비하여 왔으나, 기초연구에 대한 연구지원의 부족으로 체계적인 연구결과를 도출하지는 못하였다.
- 현재 국내 연구팀에서 수행한 천연소재 활용 갈변억제연구로서는
 - 한국식품연구원 : 항산화력 및 약리효과를 근거로 49종의 한약재를 선별하여 추출방법에 따른 기질종류별 PPO 활성저해률을 농도에 따라 조사하고 효소활성 억제능력을 순위별로 정리·보고(정문철, 김동만외, 2002, 신선편이식품의 제조시스템 구축을 위한 관련기술개발. 한국식품연구원 보고서 E02302, 정문철, 김동만외, 2003, 감자 당근, 양송이의 최소가공기술개발. 한국식품연구원 보고서 E036001-0278)
 - 경북대학교 : 감초추출물과 ascorbic acid처리로 박피절단감자의 유통기한을 7일 이상 연장하는 갈변억제효과를 보고(문광덕 외, 2006, 천연 갈변저해제를 처리한 신선절단감자의 저장 중 품질특성. 한국식품과학회지. 38: 183-187)
 - 덕성여자대학교 : 식품영양학과에서 천연물

약 20여종에서 중에서 녹차, 민들레, 감국, 양파, 사과 및 감귤의 과피추출물에 의한 갈변억제효과를 보고함

- 장민선, 김건희 외, 2012, 녹차 추출물 및 프로폴리스의 항산화 및 갈변억제 효과. 한국식품조리과학회지, 28(3), 319-326
- 장민선, 김건희외 외, 2011, 천연 갈변저해제로서의 민들레 및 감국 추출물의 항산화 및 갈변억제 효과. 한국식품저장유통학회지, 18(4), 584-589
- 장민선, 김건희 외, 2011, 천연 갈변 억제제 개발을 위한 양파,사과 및 감귤 과피 추출물의 항산화 및 갈변 저해 효과. 한국식품영양과학회지, 24(3), 406-413
- 호서대학교 : 신선편이 사과 제조시 루바브 주스에 의한 갈변억제효과를 발굴하고 그 원인물질(oxalic acid)과 작용기작을 추정 (S.M.Son외, 2000. Rhubarb juice as a natural antibrowning agent, J. Food Sci., Vol.65(7), 1288-1289)한 바 있음

■ 연구개발의 필요성

- 국내 연구진에서 각기 수행한 연구들은 연속성이 부족하여 산업적 단계까지 접근하지 못하는 단편적인 연구수준에 머물고 있는 반면 국내 식문화 패턴은 가공식품 대비 신선식품에 대한 소비성향이 급신장하면서 고품질, 안전성, 편의성을 추구하는 소비경향에 따라 신선편이 식품산업의 발전근간은 현재 거의 구축된 상태라 할 수 있다.
- 그럼에도 불구하고 현재 신선편이식품의 시장 성장속도가 지체되는 현상은 시중 유통품에 대한 소비자들의 안전성 우려에 기인된 것이 주원인으로 작용하기 때문이며, 선진외국처럼 신선식품의 산업발전을 도모하기 위해서는, 국내 소비자들이 민감한 반응을 나타내는 합성첨가물을 대체할 수 있는 천연물 유래의 갈변억제 소재 개발과 적용기술의 개발이 절실히 요청되고 있다.

첨부 1. 대분류 기술별 주요 특허리스트 중 핵심특허 선별기준

[표 1] 핵심특허 선별기준

	0점	1점	2점	3점	5점	7점	9점	14점
패밀리 국가수	-	1개국 이상	3개국 이상	5개국 이상	10개국 이상	20개국 이상	-	-
피인용(Forward citation) 건수	0건	1건이상	2건이상	6건 이상	15건 이상	20건 이상	30건 이상	-
특허등록 여부	-	미등록	등록	-	-	-	-	-
기술과제 연관성 ¹⁾	×	-	-	-	-	△	-	○

○ 핵심 특허 선별²⁾: 요지리스트 작성대상으로서, 1차 필터링으로 선별된 특허에서 선별 → 총 30건

- 1) 상기 3가지 조건(패밀리국가수, 피인용건수, 등록 여부) 에서는 점수가 낮지만, 내용상 본 과제에 대한 적합성을 고려하여 가산점을 추가하였음.
- 2) 선별된 169개의 중요특허 중에서 총점 기준으로 30개의 핵심 특허로 선별함.

별첨 2. 핵심 특허 리스트

[표 7] 핵심특허리스트

순번	기술 분류	국가	출원번호	출원일	대표화된 출원인명	명칭
1	BA	US	1991-733951	1991-03-14	Basic American Foods	Compositions and methods for inhibiting browning of processed produce
2	BA	US	1991-749347	1991-08-23	The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture	Inhibition of enzymatic browning of raw fruit and/or vegetable juice
3	BA	JP	1992-294361	1992-11-02	SOC PROD NESTLE SA	갈변하지 않는 식품 및 식품의 갈변 방지 방법
4	BA	KR	1998-0051189	1998-11-27	해태제과 주식회사, 박인배	티로시나제 저해제로서의 포도씨 추출물
5	BA	US	1986-938461	1986-12-05	Pepperidge Farm, Incorporated	method and preserved fruit or vegetable product, using citric acid, sodium and calcium chloride-containing preservative composition
6	BNF	CN	2009-1007066	2009-09-28	SHANGHAI ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES	Inhibitor for preventing browning of cut vegetable
7	BNF	KR	2000-0073847	2000-12-06	주식회사 제노마인, 남홍길 정해영 최재수	티로시나제 저해제로서의 프로토크테큐익 알데히드 및이를 포함하는 식물 추출물 (Protocatechuic aldehyde as a tyrosinase inhibitor and herb extract containing the compound)
8	BNF	KR	2002-0008315	2002-02-16	이광현	홍화씨로부터 추출된 세로토닌계 화합물 및 이를 함유하는 조성물 (Serotonin compounds extracted from Carthamus tinctorius and compositions containing the same)
9	BNF	KR	2003-0006912	2003-02-04	경북대학교 산학협력단	갈변 저해제 및 그의 제조방법 (BROWNING INHIBITOR AND ITS PRODUCING METHOD)
10	BNF	KR	2005-0000470	2005-01-04	씨제이 주식회사	다진마늘의 갈변 저해용 조성물 (A composition for preventing browning of ground garlic)

순번	기술 분류	국가	출원번호	출원일	대표화된 출원인명	명칭
11	BNN	US	1988-141857	1988-01-11	The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture	Process for preserving raw fruit and vegetable juices using cyclodextrins and compositions thereof
12	BNN	KR	2000-0048430	2000-08-21	손석민	루바브 추출물을 함유하는 폴리페놀옥시다제 활성 저해제 조성물 및 이를 이용한 갈변방지방법 (Polyphenol oxidase activity inhibition composite containing rhubarb juice and antibrowning method)
13	BNN	KR	2002-0071784	2002-11-18	태영영농조합법인	마늘의 녹변 및 갈변현상 방지 방법 (Methode for preventing brown and green stools the present state of garlic)
14	BPF	US	2003-383278	2003-03-07	Thomas R. Hankinson	System for maintaining fresh quality and safe food attributes of minimally processed produce
15	BPF	KR	2002-0028661	2002-05-23	주식회사 오뚜기	갈변을 억제시킨 과일 또는 곡류의 식초의 제조방법 및 그방법에 의해 얻어진 적합한 식초 (A process for preparing vinegars of fruits or cereals having browning inhibition and suitable vinegars which are obtained by the said process)
16	BPF	KR	2010-0034517	2010-04-14	도명재	고구마 갈변방지용 코팅액 조성물 (The coating composition for prevention of browning of sweetpotato)
17	BPF	KR	2011-0030498	2011-04-04	나광출 김월수	배 가공 부산물 슬러지를 이용한 배 페이스트 및 그의 제조방법 (Pear paste using by-product sludge from pear processing and manufacturing process thereof)
18	BPF	KR	1990-0010330	1990-07-09	(주)미원, 김채방	저 칼로리 기능성 분말 젤라틴 디저트의 갈변 방지 방법
19	BPN	US	1990-537361	1990-06-13	Enzytech, Inc.	Compositions and methods for inhibiting browning in foods using resorcinol derivatives
20	BPN	US	1991-712794	1991-06-10	McEvily; Arthur J. Iyengar; Radha Gross; Akiva	Compositions and methods for inhibiting browning in foods and beverages

순번	기술 분류	국가	출원번호	출원일	대표화된 출원인명	명칭
21	BPN	US	1991-780721	1991-10-21	Opta Food Ingredients, Inc.	Compositions and methods for inhibiting browning in foods
22	BPN	US	1989-416014	1989-10-02	Enzytech, Inc.	Method of preventing browning in foods utilizing protease free latex extracts particularly from figs
23	BPN	US	2000-626039	2000-07-27	Red Arrow Products Co., LLC	Article for browning and flavoring foodstuffs
24	BPF	US	1999-378986	1999-08-23	Oregon State University	Natural antibrowning and antioxidant compositions and methods for making the same
25	BPN	KR	2007-0025811	2007-03-16	뉴트라팜주식회사 / 함평군	저장성이 개선된 식품 제조용 감 펄프의 제조방법 및 이의감 펄프를 함유한 감 가공 식품 (Method for preparing persimmon pulp enhanced storage stability and persimmon food containing the same)
26	BPN	US	2005-064516	2005-02-24	San-Ei Gen F.F.I., Inc	Sucralose-containing composition and edible products containing the composition
27	BPN	US	1994-287013	1994-08-08	The Procter & Gamble Company	Process for making a stable green tea extract and product
28	BPN	KR	2009-0103495	2009-10-29	재단법인나주시천연염색문화재단 허복구 박용서	배 최소 가공절편의 갈변 방지 및 저장성 향상방법 (preventing browning of pear minimally processed and Zhejiang province improvement method)
29	BPN	KR	2003-0008083	2003-02-10	주식회사 담양한과명진식품 목포대학교산학협력단	열충격을 이용한 연근의 갈변방지법 및 그 방법에 의해열충격처리된 연근 (Method for preventing browning of Lotus root by heat-shock treatment and Lotus root treated by the same)
30	BPN	KR	2007-0015813	2007-02-15	한국과학기술원	트레할로스 생합성에 관여하는 유전자로 형질전환된 균주를 이용한 트레할로스의 제조방법 (Trehalose Biosynthetic Gene and Transformed bacterial strain using thereof)