

기능성 포장과 방출조절용 항균성 식품포장재의 개발

한 정 훈

퍼듀대학

Active Packaging and Controlled Release Antimicrobial Packaging

Jung-Hoon Han

Purdue University

Abstract

Antimicrobial packaging is one of the promising applications of active packaging. Besides antimicrobial packaging, there are several other available applications such as O₂ scavenger, CO₂ emitter/absorber, ethylene absorber, ethanol emitter and extra. Mass transfer model in multilayer transfer media was established by modification of heat transfer model to predict the controlled release mass transfer profile of active substances. An overall diffusion model for the preservative release in a plastic film/cheese packaging system was suggested and simulated by computer programming for predicting the shelf-life of cheese. The low density polyethylene (LDPE) film containing antimicrobial substance was produced by using a single screw extruder after mixing LDPE powder and potassium sorbate powder. It released the preservative and inhibited the yeast growth on agar plates. Therefore, it is possible that the antimicrobial polymer could prevent microbial spoilage of food products and prolong the shelf life of the products when it is used as a packaging material during food packaging. Step-by-step development processes of an overall project for the antimicrobial packaging and the required background knowledge were suggested.

Key words: mathematical modeling, mass transfer, antimicrobial packaging, food packaging, active packaging

서 론

기능성 포장(active packaging)

식품포장의 본래 목적은 식품을 외부미생물이나 기타오염으로부터 방어하는 것이다. 오염을 일으키는 물질로는 미생물 이외에도 산패를 일으키는 산소, 물 또는 수분(water vapor), 빛, 벌레 및 기타 동물류 등이 있다. 이같은 오염원으로부터 효과적으로 식품을 보호하기 위하여 기존의 식품포장에 특수한 기능을 수행할수 있도록 개발된 것이 기능성 포장(active packaging)이다. 기능성 포장은 식품의 영양학적 품질과 안전성을 유지하면서 기능성 포장재 또는 기능성 포장 보조제가 적극적으로 포장물질과 식품간의 상호작용을 일으키게 하거나 포장 내부의 공기조성을 조절하여 최적의 저장조건을 유지하게 한다(Labuzza & Breene, 1988). 대표적인 기능성 포장으로는 Table 1에

서 보여주는 것과 같이 특정기체의 농도를 방출 또는 흡착으로 조절하는 기능, 항균물질이나 항산화제 등의 첨가제를 이용하는 기술등이 있다(Floros 등., 1997). 그러나 이와같은 저장학적 의미의 기능성포장이외에도 최근에는 소비자의 편리성, 품질관리의 용이성 그리고 환경보호의 개념이 추가되어 쉽게 열리는 포장용기(easy peeling/opening)의 디자인, 열처리 또는 산소흡수 여부를 알려주는 표시(indicator), 포장재의 생분해성(biodegradation), 포장공정중의 용이성을 위한 정전기방지(anti-sticking)재질 등 새로운 기능성 포장재가 개발되고 있다.

기능성포장중에서 오랜 연구가 진행되어 가장 많은 제품과 특허가 있는 것이 탈산소포장(oxygen scavenging packaging)이다. 탈산소포장은 주로 탈산소제가 산소투과성 소포장(sachet)내에 들어있어 내포장 공간(head space)의 산소를 흡수함으로써 주로 곰팡이류의 성장억제와 지방의 산패를 방지한다(Rice, 1988). Table 2는 미국과 유럽에서 특허를 획득한 탈산소 포장제품을 소개하고 있다. 산소흡수 반응기작은 주로

Corresponding author: Jung Hoon Han, Department of Food Science, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-1160 USA

Table 1. Types of active packaging systems (Floros *et al.*, 1997)

System/action	Substance	Company
O ₂ absorbing	powdered iron oxide, ferrous carbonate, iron/sulphur, platinum catalyst, glucose/oxidase, alcohol oxidase, O ₂ absorbing sachet	Mitsubishi Gas Chem.Co (Ageless)
CO ₂ emitting/absorbing	powdered iron oxide/calcium hydroxide, ferrous carbonate/metal halide, sachet and tablet	Mitsubishi Gas Chem.Co
Ethylene absorbing	active carbon/potassium permanganate	Kuraray/Nippon Greener
Ethanol emitting	alcohol spray, encapsulated ethanol	
Moisture absorbing	polyvinyl alcohol blanket, silica gel	W.R. Grace & Co
Antimicrobial releasing	sorbates, benzoates, propionates, Zeomic, Mitsubishi Gas Chem, sulphur & mercury compounds, bacteriocins, zeolite system, submicrometer cell wall penetrants	Mircoban Products Co
Antioxidant releasing	BHA/BHT, TBHQ, vitamin C or E	
Flavor absorbing	baking soda	
Flavor releasing	many food flavor	
Anti-sticking/Anti-fogging	compression rolled oriented HDPE	Tredegard Film Products
UV-blocking/Light regulating	hydroxybenzophenone	
Stabilizing	tocopherol, food stabilizers	Hoffman la Roche
Temperature sensitive	non-woven & microperforated plastics, polyethylene terephthalate containers	
Temperature sensing	time/temperature indicators	3M, Lifeline, I-point

철의 산화, 황산화제의 산화, 효소를 이용한 산화반응 등이 이용되고 있다. 이산화탄소 흡수제는 커피포장의 팽창 방지를 위해 사용되었으며 이산화탄소 방출포장은 호기성 미생물의 성장억제, 과일 채소 등 신선농산물의 호흡억제 그리고 축산 및 수산식품 포장내의 기체 조성을 조절할때 사용될수 있다(Sacharow, 1990). 에틸렌 흡수제로는 주로 과망간산 칼륨을 사용하여 과일 채소류의 숙성을 지연시키는데 MA/CA 포장(modified/controlled atmosphere packaging)에 첨가제로 사용되던 과일 채소류 저장에 큰 효과를 볼수 있다(Floros, 1990). 에탄올은 치즈류 및 제빵, 제과산업에서 때때로 내포장공간(head space)에 분무된 후 포장되는데 에탄올은 미생물의 생육을 억제할 뿐 아니라 소비자가 포장을 개봉했을때 식품의 향기성분을 증강시킨다. 에탄올방출제는 소포장(sachet)내에서 에탄올이 휘발되게하여 식품보존제의 역할을 하게한다

(Labuza & Breene, 1988). Table 3은 이산화탄소 흡수/방출, 에틸렌 흡수, 에탄올 방출용 기능성포장으로 특허를 획득한 제품을 보여주고 있다.

그 외에도 항균성 포장, 향기성분 방출포장, 식용색소 함유포장, 황산화제 방출포장, 자외선 차단제 함유포장, 효소 저해제(inhibitor)함유포장, 정전기 방지포장재, 서리방지용(anti-fogging) 투명포장재, 개폐형(resalable)포장, 품질표시(indicator) 포장, 이물질투입방지(temper proof)포장, 어린이 보호(child resistant)포장, 생분해성 포장재 등이 있다.

항균성 포장(antimicrobial packaging)

대부분의 부패가능한 식품은 살균공정을 거치거나 화학보존제가 첨가되고 오염을 최소화하기 위해 포장되어 저장, 유통된다. 따라서 대부분의 오염은 포장후 저장, 유통중에 외부로부터 침입한 부패 미생물에 의

Table 2. US and European patents for oxygen scavenging systems (Floros *et al.*, 1997)

Company	Substance	Patent number
Freund Industrial Co Ltd	metal powder (+ethanol vapor generating agent)	1989 US 4820442
Mitsubishi Gas Chemical Co	unsaturated FA+oil containing PUFA+metal (for dry foods)	1990 US 4908151
Mitsubishi Gas Chemical Co	metal powder+Fe salts+reducing compounds	1988 US 4756436
Mitsubishi Gas Chemical Co	deoxidant (+CO ₂ generating agent)	1988 US 4762722
Multiform Desiccants Inc	O ₂ attracting compound+aqueous electrolyte compound+H ₂ O attracting compound	1991 US 4992410
Oleofina SA	oxidase (eg. glucose, oxalate or lactate)+catalase+superoxide dismutase	1990 US 4957749
Oxyrace Inc	(for alcohol and acid foods)	1991 US 4996073
Philips Petroleum Co	alcohol oxidase+ethanol	1990 US 4954354
Pillsbury Co	metal+radical O ₂ scavenger	1994 US 5284871
Toppan Printing Co Ltd	Mn-salt+metal+alkali compound+sulphite	1983 US 4384972
William Wrigley Jr. Co	polymeric beads with antioxidant/O ₂ scavenger	1991 US 5064698
W.R Grace & Co	oxidizable organic compound+metal catalyst	1994 US 5310497
W.R Grace & Co	organic compound+metal catalyst	1993 US 5211875
Ernst	glucose oxidase	1990 DE 3902921A1
Freund Industrialmetal Co Ltd	powder+alkali metal+polyallylamine	1987 EP 0229380A1
Gist-Brocades NV	immobilized yeast	1989 EP 0305005A1
Mitsubishi Gas Chemical Co	organic nitrogen compounds+metal+phosphoric compounds	1993 EP 0542512A1
Mitsubishi Gas Chemical Co	O ₂ absorber (eg. iron powder/ascorbic acid) (+ethanol emitter and acetaldehyde remover)	1992 EP 0505726A1
Nippon Steel Corp, Suntory Ltd	metal	1990 EP 0349662A1
Phillips Petroleum Co	alcohol oxidase	1989 EP 0345812A2
Pillsbury Co	metal (Cu or Fe)+radical O ₂ scavenger	1989 WO 89/02709A1
Soken Co Ltd	rice extract (for ground fish & sweet beverage)	1993 EP 0542398A1
Toray Industry Inc, Kirin Brewery Co Ltd	O ₂ absorbent between an O ₂ permeable film and an asymmetric porous membrane	1991 EP 0466515A2
Yhtyneet paperitehtaat OY, Stabra AG	an oxidase (eg. glucose oxidase)	1991 WO 91/13556

Table 3. Patents on CO₂ absorbers/emitters, ethylene absorbers, and ethanol generators (Floros *et al.*, 1997)

Company	Function & substance	Patent number
Freund Industrial Co Ltd	ethanol-vapor generator: several different substances mentioned (+O ₂ scavenger)	1989 US 4820442
J. Velasco Perez	ethylene absorber/CO ₂ generator: sepiolite and KMnO ₄	1990 US 4906398
K.K. Nasa (Japan)	ethylene absorber: far-IR radiating ceramics	1990 US 4927651
Kyoei Co Ltd	ethylene absorber: zeolite (for apple) (+O ₂ scavenger)	1988 US 4759935
Mitsubishi Gas Chemical Co	ethanol emitter: eg. active carbon, SiO ₂ , clay, celite, zeolite, paper, cotton, +acetaldehyde remover (+O ₂ absorber)	1992 EP 0505726A1
Mitsubishi Gas Chemical Co	CO ₂ generator/O ₂ scavenger	1988 US 4762722
Mitsubishi Gas Chemical Co	CO ₂ absorber/O ₂ scavenger: hydrous alkali (eg. Ca(OH) ₂)	1982 US 4366179
Toppan Printing Co Ltd	CO ₂ generator/O ₂ scavenger: Mn-salt+metal+alkali compound+sulphite	1983 US 4384972
Toppan Printing Co Ltd	ethylene absorber: zeolite+bentonite+active carbon	1982 US 4337276

해 식품표면에서부터 일어난다. 항균성포장은 기능성 포장의 일부분으로 항균물질을 포장재로부터 식품표면으로 서서히 방출시켜 이같은 미생물에 의한 식품

의 표면오염을 막아줌으로 최종적으로 식품의 저장수명(shelf-life)를 연장한다.

항균성 수지의 경우 포장재이외에도 주방용품, 주방

가구설비(Rice, 1995), 쓰레기통, 식품저장 운반용기, 목욕설비, 건축자재, 벽지, 커튼 등에 광범위하게 사용될 수 있다. 일반적으로 식품보존제가 항균물질로 사용되는데 항균물질은 포장재속에 물리적으로 혼합되거나 화학적으로 결합되어 있다가 포장후 저장중에 그 항균능력을 발휘한다. 식품보존제로서 항균성포장에 사용될 수 있는 항균물질로는 에탄올, 기타 알코올류, 소르빈산류(sorbates), 벤젠산류(benzoates), 프로피온산류(propionate), 항세균물질(bacteriocins), 황산화물(sulphur)이 있다(Floros, 1997). 그중에서 소르빈산류가 식품용 항균성포장에 가장 유망한 식품보존제인데 소르빈산류중 소르빈산 칼륨(potassium sorbate)이 벤젠산나트륨(sodium benzoate) 및 파라벤젠산(paraben)과 함께 가장 많이 쓰이는 식품보존제이다. 1945년 미국 특허로 허가된 이후로 주로 곰팡이와 효모의 성장억제와 포자발아 방지용으로 쓰이고 있다. 소르빈산(sorbic acid)과 소르빈산 칼륨은 미국내에서 일반적으로 안전성이 인정된 화합물(GRAS)로 인체내에서 지방산 대사경로를 통해 완전분해 된다(Sofos, 1989). 아직 정확한 기작은 밝혀져 있지 않으나 주로 곰팡이 성장억제, 진균류 독성물질(mycotoxin)의 생성억제, 곰팡이 포자발아억제 능력이 뛰어나며 이들 억제능력이 세균류와 효모류 성장억제 능력보다 훨씬 강하다. 소르빈산 칼륨은 주로 미생물 사멸작용(cidal)보다는 성장억제작용(static)이 있으며 생명유지에 반드시 필요한 곰팡이와 효모내 각종효소작용을 다양한 기작으로 억제한다. Han (1996)은 제빵용 효모를 이용하여 소르빈산 칼륨의 종합적인 성장억제반응 기작을 연구하였는데 소르빈산 칼륨은 영양성분의 세포막투과를 방해하기보다는 영양성분이 흡수된후 효모의 성장에 억제작용을 하는 무경쟁적 효소반응억제(uncompetitive inhibition)를 하는 것으로 나타났으며 페니실린계 항생물질과 같이 세포벽형성을 방해하는 기작이 효모성장을 억제하는 중요기작이라고 제시하였다. 소르빈산류는 가공치즈류에 0.2% (w/w)까지 사용 허가가 되어 있으며 주로 0.1%~0.2%가 여러식품류에 포함되어 항균능력을 나타낸다(Davidson와 Juneja, 1990).

소르빈산류가 치즈에 사용되기 시작하면서 여러 가지 다양한 방법으로 이용하려는 시도가 있었다. Melnick과 Luckmann (1954a, 1954b)은 소르빈산 분말을 치즈 표면에 도포하고 포장하거나 왁스코팅하여 소르빈산을 치즈제조공정중 첨가하지 않고 포장공정중에 적용한 최초의 시도를 하였다. 그후 소르빈산이 표면으로부터 치즈내부로 침투해 가는 것을 관찰한 후 (Melnick 등, 1954) 같은 연구팀내의 Smith와 Rollin

(1954)에 의해 열가소성수지 코팅방법을 이용하여 소르빈산이 도포된 방습셀로판에 왁스코팅을 함으로 최초로 치즈용 항균성 포장재를 제조하였다. 소르빈산류를 고분자와 함께 섞은후 포장재를 만든 최초의 시도는 1970년대 들어와서 소르빈산 칼슘(calcium sorbate)과 카복시메틸셀룰로스를 혼합하여 코팅용액을 만든 후 연속적인 자동코팅기계를 사용하여 종이위에 코팅함으로 최초의 산업용 규모의 항균성 포장재가 제조되었다(Ghosh 등, 1973, 1977). 포장용 필름이외에도 소르빈산 칼륨과 소수성 옥수수단백질(corn zein)을 혼합하여 중간수분식품(intermediate moisture food)에 분무코팅하여 식품에 항균능력을 부여한 실험이 있다(Torres 등, 1985). 소르빈산 이외에도 항진균성 화합물인 imazalil을 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에 혼합하여 필름을 제조한 후 피망류의 저장(Miller 등, 1984)과 치즈 저장(Weng와 Hotchkiss, 1992)으로 사용한 예가 있으며 imazalil을 아이오노머(ionomer)필름에 공유결합시켜 항진균성 포장재를 개발하기도 하였다(Halek와 Garg, 1989).

물질전달(mass transfer)

포장재로부터 식품쪽으로 서서히 방출되는 항균성 화합물의 물질전달 특성을 위하여서는 주로 확산현상을 이용하여 알아볼수 있는데 확산은 이동물질이 한 매개체내에서 농도의 차이로 인하여 이동하는 현상이다. 이동물질의 확산현상을 설명하는 물질전달계수는 확산계수(diffusion coefficient 또는 diffusivity)로 한매개체내에서 이동속도를 알려준다. 그러나 때로는 단순한 확산계수의 이용만으로는 포장재와 식품과 같은 두개의 다른 매개체사이의 불연속면(interface)에서 일어나는 전달현상을 설명하기에 부족하다. 두가지 다른 매개물질이 접촉되어 있는 경우 한쪽면의 물질전달특성은 다른 한 매개체속에서의 물질전달에 영향을 준다. 물질전달의 특성을 나타낼수 있는 상수로는 확산계수 이외에도 한매개체로의 용해도(solubility), 두매개체 사이에서의 분획계수(partition coefficient), 친화도(affinity), 계면에서의 물질전달저항(interfacial resistant) 등을 생각 해볼 수 있다. 분압의 차이(Δp)로 전달현상을 일으키는 기체의 경우 두께 l 의 매개체를 통과할때 우선 매개체의 표면과 기체와의 친화도에 의해 용해도가 결정된다. 공기중의 기체의 분압(p)와 매개체표면에 흡착된 기체의 농도(C)와는 일반적인 대기조건에서 헨리(Henry)의 법칙을 따라 직선관계를 가지며 이때 직선의 기울기를 나타내는 헨리의 상수(H)의 역수가 용해도가 된다. 따라서 투과도(P), 확산

계수(D), 용해도(S), 단위면적당 물질전달속도(flux, J) 간에 식(1)의 관계가 성립되며 투과도는 확산계수와 용해도의 곱이 된다.

$$J = \frac{DAC}{l} = \frac{DS\Delta p}{l} = \frac{P\Delta p}{l} \quad (1)$$

확산현상에서 농도구배(dC)는 시간(t)와 이동거리(x)에 따라 식(2)의 편미분방정식 (Crank, 1975)으로 설명되며 식(2)는 Fick의 제2법칙이라 불린다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

본 연구논문에서는 두매개체에서의 물질전달 현상을 모델링한 후 컴퓨터 시뮬레이션과 기존의 실험에서 밝혀진 확산현상자료를 이용하여 항균물질의 방출현상과 농도분포를 알아보았다. 또한 범용플라스틱 필름을 이용하여 치즈포장을 했을 경우를 가정하여 미생물 오염으로부터 안전성을 보장할수 있는 저장기간을 산출하였다. 또한 항균성포장재의 이용가능성을 증명하기 위해 실제 항균성 포장재를 제조한 후 한천배지상에서 효모의 생육저해 현상을 확인하여 보았다.

재료 및 방법

항균물질의 농도분포를 위한 물질전달 모델링과 시뮬레이션

복합다층필름에서 전달물질의 농도분포 및 이동상황은 각각의 필름층의 확산계수들의 영향을 동시에 받는다. 따라서 단순한 식품/포장재의 2층 구조의 경우에도 양쪽 모두의 확산계수가 전체 항균물질의 방출 농도분포에 동시에 영향을 주어 두층 모두를 같이 설명해 줄수있는 두개의 연립방정식 형태의 모델이 필요하다.

식(5)의 경계조건을 반쪽 무한평판모델을 가정하여 식(4)의 초기조건하에서 식(3)의 편미분방정식을 수립하였다(Fig. 1).

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad | \quad x < l \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad | \quad l < x \quad (3.2)$$

$$0 \leq x \leq l, C(x, 0) = C_0 \quad (4.1)$$

$$l \leq x \leq \infty, C(x, 0) = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \text{ all } t \geq 0 \quad (5.1)$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=l} = m C_1(l, t) \text{ at } t > 0 \quad (5.2)$$

여기에서 l은 필름의 두께이며 C₀, C₁, C₂는 각각 필름내 초기항균물질의 농도, 필름내 항균물질의 농도, 식품내 항균물질의 농도이다. D1과 D2는 각각 필름내에서와 식품내에서의 확산계수이고 m은 필름과 식품의 접촉면에서의 항균물질의 분획계수인데 1로 가정하였다.

물질전달모델은 Luicov (1968)의 이중구조에서의 열전달모델을 바탕으로 물질전달에 맞도록 개량하여 식(6)와 같이 구하였다.

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{1}{1+K} \sum_{n=1}^{\infty} (-h)^{n-1} \left[\operatorname{erfc} \frac{(2n-1)l-x}{2(D_1t)^{1/2}} + \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)l+x}{2(D_1t)^{1/2}} \right] \quad (6.1)$$

$$\frac{C_2}{C_0} = \frac{K}{1+K} \operatorname{erfc} \frac{x-l}{2(D_2t)^{1/2}} - \frac{K(1+h)}{1+K} \sum_{n=1}^{\infty} (-h)^{n-1} \operatorname{erfc} \left(\frac{x-l+2nl(D_2D_1)^{1/2}}{2(D_2t)^{1/2}} \right) \quad (6.2)$$

여기에서 $K=(D_1/D_2)^{1/2}$, $h=(1-K)/(1+K)$ 이고 erfc 함수는 식(7)과 같이 정의된다.

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (7)$$

식 (6)에 의하면 항균물질의 방출은 포장재와 식품 모두에서의 확산계수(D₁, D₂)뿐만아니라 포장재의 두께(l)에 의해서도 영향을 받는다. 필름의 두께를 30 m로 하고 확산계수(D₁, D₂)를 바꾸어가며 식 (6)을 FORTRAN 프로그램을 이용하여 시뮬레이션하였다.

$J(0, t) = 0$

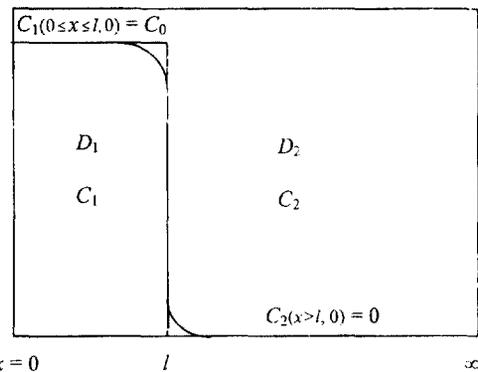


Fig. 1. Structure of a composite semi-infinite model for a homogenous material.

항균성 포장재의 제조

무색 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)분말과 분쇄기를 통과한 소르빈산 칼륨을 혼합한후 실험실용 단일 스크루 압출기(single screw extruder)로 LDPE필름을 만들었다. 항균성 LDPE필름내 소르빈산 칼륨의 농도는 1% (w/w)로 조절하였다. Fig. 2는 항균성 LDPE필름의 제조공정을 보여주고 있다. 대조실험용으로 같은 제작 조건에서 소르빈산 칼륨을 포함하지 않은 투명 LDPE필름을 만들어 사용하였다. 압출기 작동 조건으로는 압출기내 온도 90°C, 압출기 출구(die) 온도 85°C, 스크루 속도 70 rpm, 냉각물 회전속도 17 rpm, 압출기 통과 속도 150초 였다.

항균성 포장재의 항균능력검증

소르빈산 칼륨은 일반적으로 효모나 세균류보다 곰팡이의 성장을 저해하는 효과가 크다(Sofos, 1989). 따라서 효모를 이용하여 항균능력검증 실험을 하면 곰팡이에 대한 항균능력의 검증을 대신 할수 있다. 실험에 쓰인 효모는 제빵용 건조 효모(Saccharomyces cerevisiae)로 YM (yeast extract-malt extract)배지안에서 12시간동안 일차 활성화 시킨후 사용하였다. 활성화된 효모를 10⁶~10⁸ 정도로 살균수에 희석한후 YM 한천배지위에 1 mL 접종한후 직경 2.5 cm, 평균두께 0.04 cm의 원반형 항균성 LDPE필름을 덮었다. 항균성필름은 소르빈산 칼륨을 1% (w/w) 포함하고 있는 것을 사용하였으며 대조실험으로 항균물질이 포함되어 있지않은 같은크기의 LDPE필름을 사용하였다 (Fig. 3).

필름이 덮여 있는 한천배지는 30°C에서 배양하면서 수시로 효모의 성장에 의한 단일 집락군(colony)의 직

경을 측정하였다. 이때 하나의 한천배지상에서 필름이 덮혀있지 않은곳(무처리군)과 소르빈산 칼륨이 포함되어 있지 않은 필름으로 덮혀 있는 곳(대조실험군)과 항균성 필름으로 덮혀 있는 곳(항균처리군)에서 각각 3~5개의 집락을 선택하여 그 성장을 측정하였다.

효모의 성장속도(growth rate)는 대수적 성장기때 식 8에 의하여 효모집락군직경(X)의 대수값과 시간(t)에 대한 기울기 값으로 구하였으며 초기 성장지체기(lag period)는 성장이 일어나지 않고 원점과 같은 상태를 유지하는 시간으로 구하였다. 따라서 성장속도는 대수적 성장기때 기울기로부터 초기 성장 지체기는 x절편으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = \mu t \quad \mu = \frac{\Delta \ln X}{\Delta t} \tag{8}$$

통계적 방법

효모성장 실험의 결과는 일반 선형 모델(general linear model)을 이용하여 SAS (Littell et al., 1991) 프로그램을 사용하여 분석하였다. 성장속도의 차이는 SNK (Student-Newman-Keuls) 다중범위검정을 이용하였다. 식 9는 효모성장분석에 사용한 일반선형모델로 Y는 성장속도 μ , x_i은 세 종류의 다른 처리군에 대한 정수부호(integer code)이고 는 실험오차이다.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \epsilon_i \tag{9}$$

다른 세개의 한천배지상에서 한처리군당 3~5개씩 측정할때 생기는 배치간 차이와 동일 처리군내에서의 효모집락간 차이는 위 통계적 모델에 의해 모두 반복 실험으로 간주되어 실험오차로 포함되었다.

결과 및 고찰

물질전달 모델의 시뮬레이션

일반적으로 항균물질은 포장재보다는 식품내에서 빠른 확산현상을 가진다. 소르빈산 칼륨의 확산계수

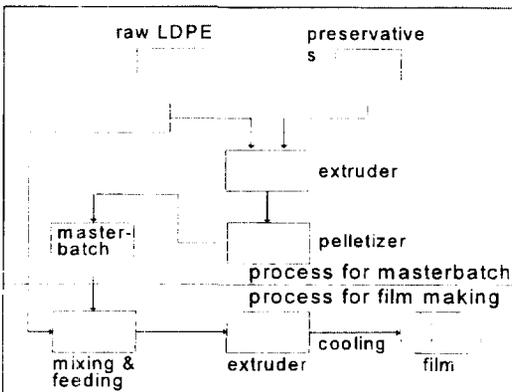


Fig. 2. Scheme for a proposed for manufacturing the matrix layer of a preservative-releasing film.

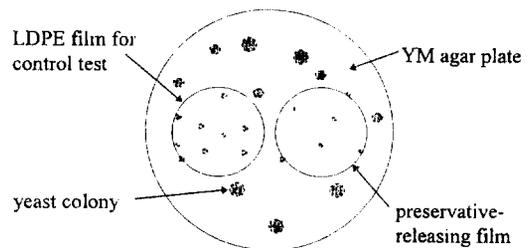


Fig. 3. Growth of yeast with and without a preservative releasing film.

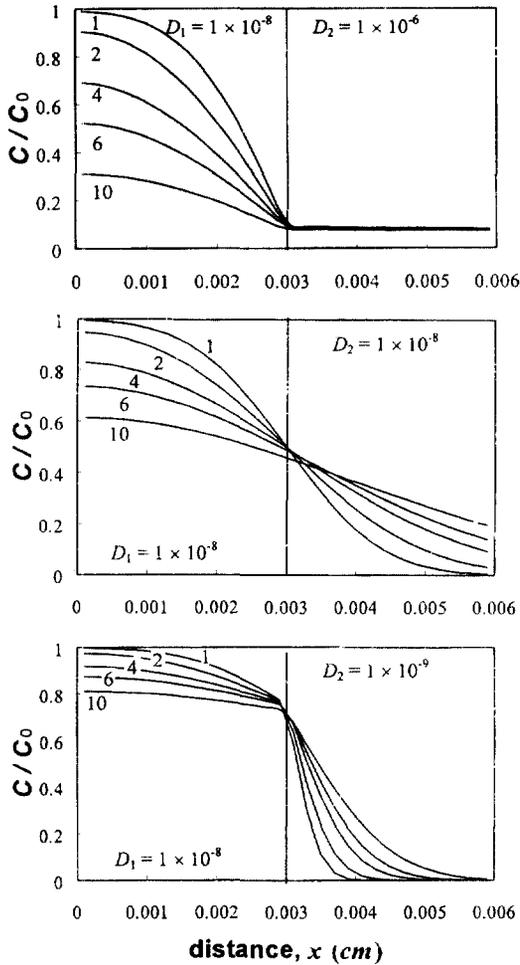


Fig. 4. Releasing profile with various diffusivities and time. The unit of diffusivity is cm^2/sec , numbers on lines represent time (min), and l_1 is $30 \mu\text{m}$.

는 플라스틱내에서 $1 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{sec}$ 인데 비하여 치즈 내에서는 1×10^{-6} 에서 $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이다(Han, 1996). Fig. 4와 5는 식 (6)을 시뮬레이션한 결과인데 매개체 1에서 2로 확산에 의한 물질전달이 일어날 경우 두매개체 각각의 확산계수가 동시에 농도분포에 영향을 준다. 매개체 1의 확산계수 D_1 을 $1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 고정하였을때 매개체 2에서의 확산계수 D_2 에 따라 매개체 1에서의 농도분포(C_1)가 크게 변하는 것을 알 수 있다(Fig. 4). 반면에 매개체 2를 식품이라 간주하고 확산계수 D_2 를 아메리칸 프로세스 치즈의 값인 $1.3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 고정하였을때 매개체 1에서의 농도분포(C_1)는 확산계수 D_1 의 영향을 받으며 실제 식품표면($l=30 \mu\text{m}$) 및 식품내에서의 농도분포(C_2)도 확산계수 D_1 의 영향을 같이 받는 것으로 나타났으나 포장재에 비하

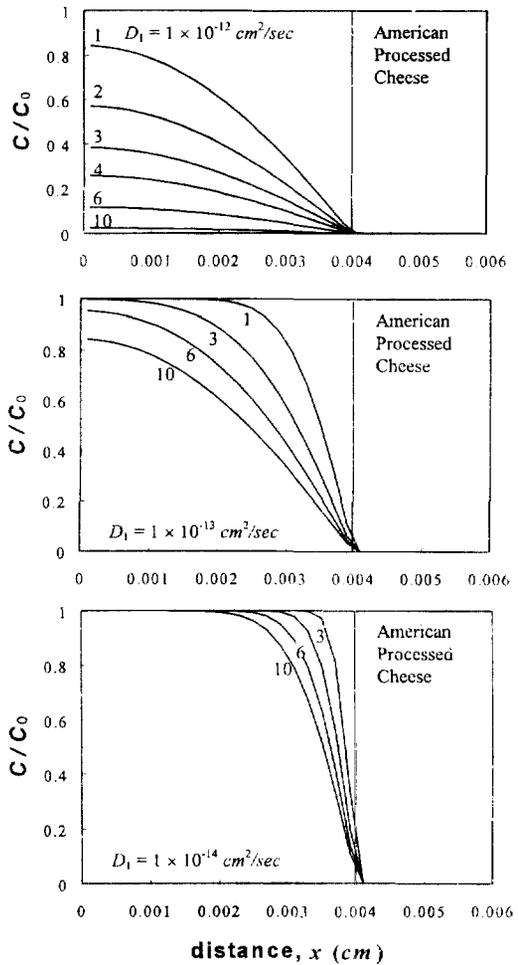


Fig. 5. Simulation of the releasing profile of potassium sorbate into American processed cheese from packaging materials of various diffusivities. l_1 is $40 \mu\text{m}$ and the numbers on the lines are time in months.

여 워낙 빠른 확산으로 인해 식품내의 농도구배는 심하지 않았다(Fig. 5). 물질이 매개체 1에서 2로 이동할 경우 매개체 2가 확산물질에 대해 빠른 물질이동조건을 제공한다면 매개체 1과 2사이 계면에서 확산물질은 아무런 저항없이 매개체 2로 이동될것이나 반대로 매개체 2가 매개체 1보다 느린 물질이동조건을 제공한다면 확산물질은 계면에서 큰저항을 받고 매개체 1에 머물러 있게 된다. 따라서 Fig. 4에서와같이 같은 확산계수 D_1 을 가지더라도 확산계수 D_2 가 매우 높아 빠른 확산이 일어나면 매개체 1안에서 커다란 농도구배를 가지게 되며, 확산계수 D_2 가 매우 낮아 느린 확산이 일어난다면 매개체 1 안에서 매우 작은 농도구배분포를 가지게 된다.

치즈의 저장기간 예측

곰팡이에 대한 소르빈산 칼륨의 성장억제 임계농도는 약 0.1% (w/w)이다. 따라서 식품표면에서 0.1% 이상의 농도를 유지시켜 줄 수 있는 기간을 미생물의 오염으로부터 보호할수 있는 저장기간이라 가정하였다. Table 4는 포장재내에서 소르빈산 칼륨의 초기농도 10%, 필름 두께 40 μm로 가정하고 각종 플라스틱 포장재로 아메리칸 프로세스 치즈를 포장했을때 식 6으로부터 계산된 저장기간을 보여주고 있다. 이때 치즈 내에서의 소르빈산 칼륨의 확산계수로 $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 사용하였으며 그외 플라스틱에서의 확산계수는 Table 4에 나타나 있는데 이 값들은 Han (1996)의 실험에서부터 구한 것이다. 소르빈산 칼륨의 화학적인 변성이 일어나지 않는다는 가정하에서 HDPE필름을 이용하였을때 최대 6개월동안 냉장저장이 아닌 상온에서 항균성 포장재가 곰팡이의 증식을 억제하며 저장할수 있음을 보여주고 있다.

항균성포장재의 항균능력 검증

항균성 LDPE필름은 한천배지위에서 Fig. 6과 같이 효모의 성장을 억제한다. 그러나 대조실험으로 사용한

Table 4. Predicted shelf-life of American processed cheese

Reservoir Matrix	LDPE	HDPE	PP	PET
Diffusivity (cm ² /sec)	1.83×10^{-8}	4.26×10^{-13}	4.65×10^{-13}	5.47×10^{-13}
Predicted Shelf life	< 10 min	6 month	5.3 month	4.5 month

* Thickness of film is 40 μm, diffusivities are for potassium sorbate at room temperature and shelf life is estimated by simulation of models (Eq. 6) until 0.01 of fractional concentration of potassium sorbate on the surface of cheese.

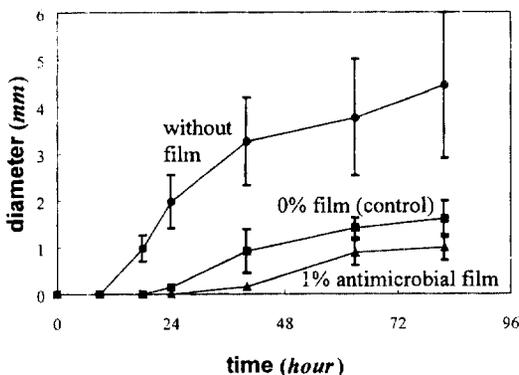


Fig. 6. The effect of a preservative releasing film on the growth of yeast on agar plates.

일반 LDPE필름도 효모의 성장을 일부 억제하는 것을 알 수 있다. 따라서 효모가 발아와 성장은 일반 플라스틱 필름에 의해서도 억제받을수 있다. 또한 세가지 처리군의 성장속도가 각각 다른 것이 관찰되는데 아무처리하지 않은 한천배지위에 노출되어 있는 효모의 성장속도 및 최대성장지 colony 크기가 다른 두가지 처리군에 비해 큰 것으로 나타났으며, 1% 소르빈산 칼륨을 포함한 항균성 필름은 효모의 성장을 억제하여 가장 느린 성장속도와 가장 낮은 최대 성장량을 보여주고 있다. 따라서 항균성 포장재는 효모의 성장속도를 늦출뿐 아니라 최대 성장량도 낮추는 것을 알수 있다. 초기 성장지체는 무처리군 ($x_1=0$)과 대조실험군 ($x_2=1$), 항균성 필름 처리군 ($x_3=2$)에서 각각 9.0시간, 25.1시간, 36.3시간으로 계산되었다. 따라서 항균성 필름은 효모의 초기성장지체기도 연장함을 알수 있다.

통계분석의 결과도 일반 선형 모델 (식 9)이 매우 유의성이 있음 ($P < 0.0001$)을 보여주며 (Table 5-1) 각각 처리군에 대하여 상당한 차이가 있음을 보여주고 있다 (Table 5-2). 이상의 결과로부터 세가지 처리조건하에서 효모의 성장속도는 각기 다르며 무처리군에서 가장 빠르고 항균성 필름 처리군에서 가장 느리며 대조실험군에서는 그중간 값을 가진다고 말할 수 있다. 항균물질을 포함하고 있지않은 대조실험군에서 효모의 성장속도가 무처리군에 비해 낮은 이유는 산소의 부족 때문이라고 여겨진다. 효모는 호기적 조건과 혐기적 조건에서 모두 자랄수 있는 통성호기성 미생물 (facultative aerobe)이나 산소의 존재하에서 성장이 훨씬 빠른 것을 알 수 있다.

결론

항균성 필름으로 식품을 포장했을때 일어나는 항균

Table 5. Statistical analysis results for verification of antimicrobial activity

5-1. Analysis of Variance ($r^2=0.6464$)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr>F
Model	2	5.5469036	2.7734518	25.59	0.0001
Error	28	3.0347185	0.1083828		
Corrected Total	30	8.5816221			

5-2. SNK Multiple Range Test

Variable	Average Growth Rate	Grouping*
$x_1=0$ (without film)	1.7829	A
$x_1=1$ (0% sorbate film)	1.1639	B
$x_1=2$ (1% sorbate film)	0.7618	C

*Same letter means the same group

물질의 물질전달현상을 알아보기 위하여 두가지 다른 매개체에서 일어나는 열전달식을 변형하여 물질전달 모델을 구하였다. **FORTRAN** 프로그램을 이용하여 확산계수 그리고 저장기간을 변경시키며 물질전달모델을 시뮬레이션한 결과 다층복합체계(multilayer system)에서 방출조절용 물질전달에 가장 큰 영향을 주는 요소로는 확산계수가 가장 작아 가장 늦은 이동현상을 보이는 층으로 나타났다. 다층구조에서 가장 늦은 물질전달을 보이는 층이 전체 모든 구조내의 물질전달에 큰 영향을 주어 전체이동현상을 느리게 한다. 또한 물질전달 모델을 이용하여 각종 플라스틱재질로 제조된 항균성 필름으로 포장된 치즈의 미생물적 저장 안전 수명을 계산하였다. 그결과 소르빈산 칼륨의 확산계수가 가장 낮은 **HDPE** 필름으로 포장 하였을때 치즈표면에서 곰팡이의 임계항균농도 이상이 가장 오래 유지 되는 것을 알수 있었다. 계산에 사용된 조건(항균성 포장재내에서 초기 농도 10%, 필름 두께 40 μm , 임계항균농도 0.1%, 상온저장)하에서 **HDPE**로 제작된 항균성 포장재는 6개월, **PP** 필름은 5.3개월, **PET** 필름은 4.5개월 **LDPE** 필름은 10분의 저장수명을 아메리칸 프로세스 치즈에 부여하는 것으로 나타났다. 실제 항균성포장재를 **LDPE**를 사용하여 단일 스크루 압출기를 통해 제조하고 한천배지위에서 효모의 증식억제를 살펴본 결과 항균성 포장재는 효모의 성장속도를 낮추고 초기 성장지체기를 연장시키어 효모의 성장을 억제하는 것으로 나타났다. 이상의 결과로 항균성 포장재는 포함된 항균물질을 식품쪽으로 전이시켜 미생물의 생육을 억제하여 식품의 저장수명을 연장시켜주는 것을 알 수 있었다.

항균성포장재를 개발하기 위하여서는 먼저 적절한 항균물질이 선정되어야 하며 그 항균물질의 항균능력과 항균기작을 기초적으로 알아야한다. 항균물질이 선택된후에는 그항균물질을 포장재에 포함시키는 방법이 정해져야 한다. 단순 함유(incorporation), 미세캡슐화(microencapsulation), 포장재와 화학적으로 결합시키는 방법등 여러 가지가 가능하나 각각의 공정중에서 항균능력의 소실을 가져오는 공정이 있는지 주의해서 살펴야 하며 만일 항균능력의 소실이 불가피할 경우 최소화 하여야 한다. 또한 잔류항균능력을 예측할수 있도록 공정조건들과 잔류 항균능력간의 함수관계를 밝혀야 한다. 항균물질을 전달시키는데에는 여러 가지 원리를 이용할수 있는데 확산현상, 휘발 및 증발현상, 함유매개체의 구조붕괴로 인한 방출현상, 단순 흡탈착 현상 등 여러 가지 현상이 식품 및 항균물질, 포장재의 특성에 따라 가능하다. 일단 물질전달

기작이 선정되었으면 그 이동현상의 물질전달계수들을 구해야 하는데 확산현상의 경우 포장재뿐 아니라 식품에서의 항균물질의 확산계수, 휘(증)발현상의 경우 휘(증)발속도, 구조붕괴의 경우 붕괴속도, 흡탈착의 경우 흡탈착계수등을 알아야 물질전달모델을 이용할 수 있다. 항균물질의 이동현상은 물질전달모델을 세움으로 수학적으로 그농도분포를 알수 있으며 또한 식품의 저장 수명을 계산할수 있다. 그러나 이과정중에 포장재와 식품사이 계면에서의 물질전달 현상에 대하여서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다. 계면에서의 물질전달은 양쪽 매개체 사이의 친화도를 설명할 수 있는 특징적인 상수를 도입하여 모델을 세우는 방법을 이용해야 할 것이다.

항균성 포장재를 제조할때는 제조공정중의 각조건을 최적화하여야 하는데 이때 사용되는 목적함수로 포장재의 물리적 성질, 광학적 성질 또는 물질전달 현상등이 이용될수 있다. 특히 물리적 성질로는 인장강도 시험이 중요한데 이는 항균성포장재가 실제 산업에 사용될때 포장기계와의 적합성 및 내부식품의 물리적 보호 여부를 확인하기 위하여 반드시 필요하다.

항균성 포장재를 제조한후 이포장재의 항균능력을 실제식품이나 모델식품등을 이용한 미생물실험을 통해 검증하여 항균성 포장재의 실제 사용 가능성을 증명하여야 한다. 이외에도 항균물질을 포장재에 사용할수 있도록 법적 근거를 갖추어야 하는데 현재 식품내에서 항균물질의 최대 허용량을 정하는 법규는 존재하나 그항균물질을 포장재에 함유시킬 경우 적용받는 법규가 없으며 식품법규를 유추하여 사용하기에는 최대허용량의 근거가 불명확해진다. 항균물질의 최대 허용량을 포장재의 총중량을 기준으로 구한다면 식품 총중량에 비할수 없을 정도로 작은 포장재 총중량을 감안할때 그항균능력을 전혀 기대할 수 없는 극소량의 항균물질만을 이용할 수밖에 없어진다.

이상의 연구결과로 항균성포장재의 사용은 식품에 포함되어있던 보존제의 양을 줄이거나 또는 무보존제 상태로 미생물에 의한 식품의 품질저하를 막고 저장수명을 연장시킬수 있으나 그항균능력을 확증하고 산업적으로 이용하기 위하여서는 식품공학, 미생물학, 반응공학, 물질전달, 재료공학 등의 전문분야가 협조적으로 공동연구하여야 할 것이다.

문 헌

Crank, J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press. London.
Davidson, P.M. and V.K. Juncja. 1990. Antimicrobial agent.

- in *Food Additives* (A. L. Branene *et al.* Ed.). Marcel Dekker, Inc. New York. pp.83-137.
- Floros, J. 1990. Controlled and modified atmospheres in food packaging and storage. *Chemical Engineering Progress*. **86**(6): 25-32.
- Floros, J.D., L.L. Dock and J.H. Han. 1997. Active packaging technologies and applications. *Food Cosmetics and Drug Packaging*. **20**(1): 10-17.
- Ghosh, K.G., A.N. Srivatsava, N. Nirmala and T.R. Sharma. 1973. Development and application of fungistatic wrappers in food preservation. PartI. Wrappers obtained by impregnation method. *J. Food Sci. Technol.* **10**(4): 105-110.
- Ghosh, K.G., A.N. Srivatsava, N. Nirmala and T.R. Sharma. 1977. Development and application of fungistatic wrappers in food preservation. PartII. Wrappers made by coating process. *J. Food Sci. Technol.* **14**(6): 261-264.
- Halek, G.W. and A. Garg. 1989. Fungal inhibition by a fungicide coupled to an ionomeric film. *J. Food Safety*. **9**: 215-222.
- Han, J.H. 1996. Modeling the inhibition kinetics and the mass transfer of controlled releasing potassium sorbate to develop an antimicrobial copolymer for food packaging. *Ph.D. thesis*. Purdue University. West Lafayette. Indiana.
- Labuza, T.P. and W.M. Breene. 1988. Applications of Active Packaging for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. *Journal of Food Processing and Preservation*. **13**: 1-69.
- Littell, R.C., R.J. Freund and P.C. Spector. 1991. *SAS[®] Systems for Linear Models*. 3rd Edition. SAS Institute Inc., North Carolina.
- Luicov, A.V. 1968. *Analytical Heat Diffusion Theory* (J.P. Harnett, Ed.) Academic Press, New York.
- Melnick, D. and F.H. Luckmann. 1954a. Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. III. Spectrophotometric determination of sorbic acid in cheese and in cheese wrappers. *Food Research*. **19**: 20-27.
- Melnick, D. and F.H. Luckmann. 1954b. Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. IV. Migration of sorbic acid from wrapper into cheese. *Food Research*. **19**: 28-32.
- Melnick, D., F.H. Luckmann and C.M. Gooding. 1954. Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. VI. Metabolic degradation of sorbic acid in cheese by molds and the metabolism of mold inhibition. *Food Research*. **19**: 44-57.
- Miller, W.R., D.H. Spalding, L.A. Risse and V. Chew. 1984. The effects of an imazalil-impregnated film with chlorine and imazalil to control decay of bell peppers. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* **97**: 108-111.
- Rice, J. 1988. Oxygen eliminators. *Food Processing*. **49**(6): 58-59.
- Rice, J. 1995. Antimicrobial polymer food packaging. *Food Processing*. **56**(4): 56-58.
- Sacharow, S. 1988. Freshness enhancers: the control in controlled atmosphere packaging. *Preserved Foods*. **157**(5): 121-122.
- Smith, D.P. and N.J. Rollin. 1954. Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. VII. Effectiveness of sorbic acid in protecting cheese. *Food Research*. **19**: 50-65.
- Sofos, J.N. 1989. *Sorbate Food Preservatives*. CRC Press Inc. Florida. pp.111-129.
- Torres, J.A., J.O. Bouzas and M. Karel. 1985. Microbial stabilization of intermediate moisture food surface. III. Effectiveness of surface preservative concentration and surface pH control on microbial stability of an intermediate moisture cheese analog. *J. Food Process. Preserv.* **9**: 107-119.
- Weng, Y.M. and J.H. Hotchkiss. 1992. Inhibition of surface molds on cheese by polyethylene film containing the antimycotic imazalil. *J. Food Protection*. **55**(5): 367-369.